

Konstitution und Indikatoreigenschaften.

(1. Mitteilung.)

Von

B. Glöckner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Jan. 1949.)

Über die systematische Erforschung des Einflusses verschiedener Substituenten auf die rein indikatormäßigen Eigenschaften einer chemischen Verbindung, wie Änderung der Breite und Verschiebung des Umschlagsintervalles, liegen bisher noch keine wesentlichen Arbeiten vor. Ein Grund hierfür mag wohl der sein, daß man bisher mit einem kleinen Bruchteil der nahezu verwirrenden Vielzahl der vorgeschlagenen, mehr oder minder geeigneten Indikatoren praktisch das Auslangen gefunden hat. Lediglich *A. Thiel*¹ machte im eingangs erwähnten Zusammenhange einige interessante Beobachtungen am mono-, di-, tri- und tetrachlorierten Phenolphthalein.

Es wäre nun sicher interessant, auch diese Zusammenhänge zu erforschen, um mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse Indikatoren für ganz bestimmte Zwecke darstellen zu können, denn die Eigenschaften, die man von einem Indikator verlangt, sind je nach seinem Verwendungszweck grundverschieden. So braucht man für Affinitätsmessungen, wobei es sich um kolorimetrische Vergleiche handelt, mehrfarbige Indikatoren, deren Farbänderung sich über einen möglichst breiten Umschlagsbereich erstreckt, wogegen für titrimetrische Zwecke gerade das Gegenteil erforderlich ist.

Ich nehme nun an, daß es durch ein eingehendes Studium möglich sein müßte, für maßanalytische Zwecke eine sich über den ganzen p_{H} -Bereich erstreckende Reihe von Indikatoren mit sehr raschen Farb-

¹ Z. physik. Chem. **100**, 479 (1922).

änderungen herzustellen, auf deren Wert schon *E. Salm*² in einer seiner Arbeiten hingewiesen hat. Würde man dann noch durch Einführung stark auxochromer Gruppen in das Molekül eine Farbvertiefung und eine Erhöhung der Farbtintensität herbeiführen, so brauchte nur eine sehr geringe Menge des Farbstoffes zur Anwendung gelangen. Dadurch würden Übergangsfarben, die bei größeren Indikatormengen oft störend wirken, weitgehend ausgeschaltet. Diese Übergangsfarben vermöchten dann nur mehr mit einer Intensität aufzutreten, die für das menschliche Auge kaum oder überhaupt nicht mehr wahrnehmbar wäre. Dadurch käme man in die wünschenswerte Lage, bis zu wohldefinierten p_H -Werten titrieren zu können, wobei auch hydrolytische Erscheinungen keine wesentlichen Fehler mehr verursachen könnten.

Nach diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß sich daraus bedeutende Verbesserungen in der Genauigkeit der azidimetrischen und alkalimetrischen Bestimmungsmethoden ergeben und neue Möglichkeiten in bezug auf die Titration sehr schwacher Säuren und Basen geschaffen werden könnten.

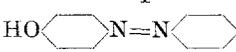
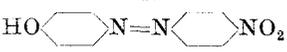
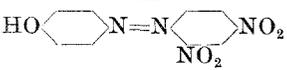
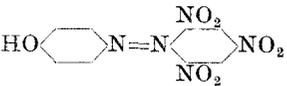
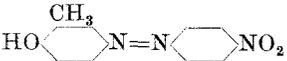
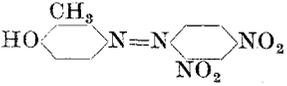
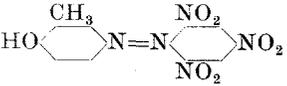
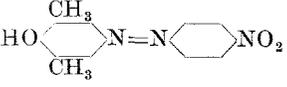
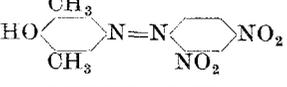
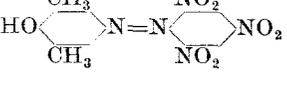
In der vorliegenden Arbeit habe ich zum Gegenstand meines Studiums folgende Reihe von Verbindungen gewählt, die sich vom p-Oxyazobenzol ableiten: 4-Oxyazobenzol (I), 4'-Nitro-4-oxyazobenzol (II), 4',6'-Dinitro-4-oxyazobenzol (III), 2',4',6'-Trinitro-4-oxyazobenzol (IV), 4'-Nitro-3-methyl-4-oxyazobenzol (V), 4',6'-Dinitro-3-methyl-4-oxyazobenzol (VI), 2',4',6'-Trinitro-3-methyl-4-oxyazobenzol (VII), 4'-Nitro-3,5-dimethyl-4-oxyazobenzol (VIII), 4',6'-Dinitro-3,5-dimethyl-4-oxyazobenzol (IX) und 2',4',6'-Trinitro-3,5-dimethyl-4-oxyazobenzol (X).

Die aus nachstehender Tabelle 1 und aus den durch kolorimetrische Messungen ermittelten Charakteristiken (Abb. 1) resultierenden Ergebnisse gewähren vielleicht schon einen kleinen Einblick in die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Indikatoreigenschaft, obwohl sie noch keinesfalls Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben können.

Während 4-Oxyazobenzol, das ungefähr zwischen p_H 6 bis 10 von einem hellen Gelb in ein etwas dunkleres Gelb übergeht, als Indikator noch völlig unbrauchbar ist, zeigt das 4'-Nitro-4-oxyazobenzol bereits einen deutlichen Farbumschlag von Gelb nach Orangerot. Auf die Breite des Umschlagsintervalles üben die Nitrogruppen in den untersuchten Verbindungen keinen nennenswerten Einfluß aus. Die Farbtiefe der ionoiden Form nimmt, wie zu erwarten ist, mit der Einführung von NO_2 -Gruppen in den nichtchinoiden Ring mit jeder Gruppe wesentlich zu. Jedoch zeigen die alkohol. Lösungen sämtlicher angeführter Substanzen und auch die sauren oder nichtionoiden Formen keine besonderen Farbunterschiede. Eine wesentliche Verschiebung des Um-

² Z. physik. Chem. 57, 471 (1907).

Tabelle 1.

Verbindung	Farbumschlag	Kolorimetrisch beobachtbarer Umschlagsbereich (pH)	Absorption der sauren Form in %	Absorption der alk. Form in %
I 	hellgelb dunkelgelb	zirka 6—10	4,0	8,5
II 	gelb orangerot	7,0—8,8	4,5	19,0
III 	gelb rot	6,4—8,2	5,0	33,5
IV 	gelb rotviolett	5,3—7,8	4,5	42,5
V 	gelb rot	6,8—8,8	4,5	30,0
VI 	gelb rotviolett	6,6—8,8	5,0	49,0
VII 	gelb blauviolett	5,3—7,5	5,5	52,0
VIII 	gelb rot	6,6—9,0	5,0	42,0
IX 	gelb violettblau	7,8—9,2	5,5	54,0
X 	gelb blauviolett	5,3—7,0	5,5	56,0

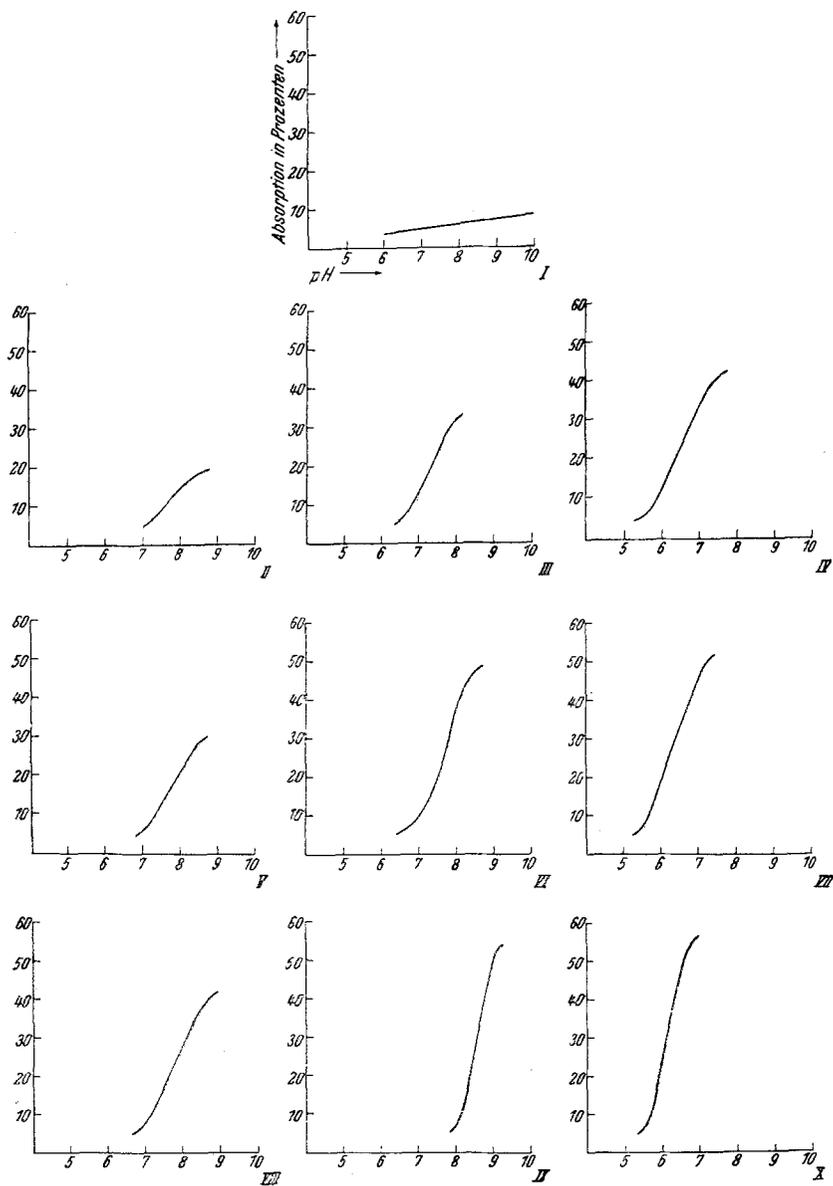


Abb. 1.

schlagsbereiches tritt bei Einführung einer zweiten NO_2 -Gruppe nicht ein, doch bewirkt eine dritte NO_2 -Gruppe eine Verschiebung des Umschlages nach der sauren Seite um mehr als eine Zehnerpotenz der $[\text{H}^+]$.

Durch Einführung einer Methylgruppe in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl wird bei den Mono-, Di- und Trinitrokörpern nur eine merklich bathochrome Wirkung ausgelöst. Eine zweite CH_3 -Gruppe in o-Stellung zum Hydroxyl bewirkt jedoch außerdem bei den Di- und Trinitroverbindungen eine Einengung des Umschlagsgebietes um ungefähr eine Zehnerpotenz der $[\text{H}^+]$.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit nicht angeführten, in o-Stellung zum Hydroxyl gekuppelten Körper mit ihren paragekuppelten Isomeren zeigt, daß die letzteren ein wesentlich engeres Umschlagsintervall besitzen als die ersteren. Eine intensivere Farbe besitzen jedoch die in o-Stellung gekuppelten Produkte.

Die für titrimetrische Zwecke maßgebende Hauptfarbänderung vollzieht sich bei den untersuchten Verbindungen, wie aus den Charakteristiken ersichtlich ist, in einem verhältnismäßig engen Bereich der $[\text{H}^+]$. Diese Tatsache und die leicht beobachtbare starke Farbänderung läßt die Körper als Indikatoren brauchbar erscheinen.

Über die praktische Verwendbarkeit wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte:

I aus diazotiertem Anilin und Phenol (*G. Oddo* und *E. Puxeddu*³).

II aus diazotiertem p-Nitroanilin und Phenol (*Meldola*⁴).

III aus diazotiertem 2,4-Dinitroanilin und Phenol (*Noelting*⁵).

IV nach *H. A. J. Schoutissen*.⁶

V nach *Bamberger*.⁷

VI wie *III* aus diazotiertem 2,4-Dinitroanilin und o-Kresol.

Die bisher noch nicht bekannten Substanzen wurden folgendermaßen hergestellt:

VII nach einer Methode von *Misslin*⁸ durch Kuppeln von diazotiertem Trinitroanilin mit o-Kresol. Rotbraune Täfelchen aus Eisessig. Schmp. 195 bis 196°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Toluol und Aceton.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_5$. Ber. N 20,18. Gef. N 19,61.

VIII wie *II* aus diazotiertem p-Nitroanilin und vic. o-Xylenol. Orangerote Nadeln aus Eisessig. Schmp. 173°.

IX wie *III* aus diazotiertem 2,4-Dinitroanilin und vic. o-Xylenol. Orange-farbene Nadeln aus Eisessig oder Toluol. Schmp. 218°.

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2755 (1905).

⁴ J. chem. Soc. London **47**, 658 (1885).

⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2998 (1887).

⁶ J. Amer. chem. Soc. **55**, 4531 (1933).

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 846, 847 (1895).

⁸ Helv. chim. Acta **3**, 626 (1920); Chem. Zbl. **1921 I**, 22.

X wie VII durch Kuppeln von diazotiertem Trinitroanilin mit vic. o-Xylenol. Orangerote, verfilzte Nadeln aus Eisessig. Schmp. 218 bis 219°. Bei 180° beginnt sich die Substanz dunkler zu färben. Löslich in Eisessig, Alkohol, Toluol und Aceton.



Die kolorimetrischen Messungen wurden mit Hilfe eines lichtelektrischen Kolorimeters nach Dr. *B. Lange* durchgeführt. Als Vergleichslösung (0% Absorption) diente reines Wasser. Die verwendete Indikatormenge auf 50 ccm Lösung betrug jeweils 0,2 ccm einer 0,1%igen Farbstofflösung in 95%igem Alkohol. Für die Messungen wurden Standard-Pufferlösungen nach *Sørensen* verwendet.