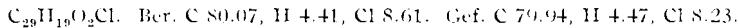


verfärbten und schmilzt zwischen 161° und 165° unter Gasentwicklung zu einer roten Masse. Halochromie in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot (später tritt Fluoreszenz auf).

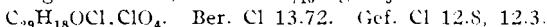
32.70 mg Sbst.: 96.11 mg CO<sub>2</sub>, 13.10 mg H<sub>2</sub>O. — 102.2 mg Sbst.: 2.37 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.



### *ms*-Chlorstyryl-1,2,7,8-dibenzo-xantheniumperchlorat (III).

2 g des rohen Carbinols werden in 100 ccm 50° warmem Eisessig im Dunkeln suspendiert. Man gibt 2 ccm 70-proz. Perchlorsäure hinzu, schüttelt kräftig durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Nach einigen Stunden krystallisiert das Perchlorat in roten, derben, grünglänzenden Krystallen. Es kann unter Lichtausschluß aus Eisessig umkrystallisiert werden und schmilzt zwischen 160° und 170° unter bisweilen explosiver Zersetzung und Gasentwicklung. Die Acetonlösung wird durch Wasser hydrolysiert.

100.0, 100.9 mg Sbst.: 3.60, 3.50 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

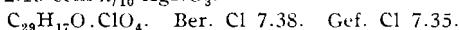


Die bei verschiedenen Präparaten schwankenden, zu tief liegenden Chlorwerte weisen darauf hin, daß die Substanz z. Tl. schon in den Dehydreniumkörper übergegangen war.

### Reaktion des *ms*-Chlorstyryl-dibenzo-xantheniumperchlorats (III) im Licht.

Der Ringschluß erfolgt nach der schon angegebenen Vorschrift durch Belichten in Nitrobenzol. Das mit Benzol krystallin ausgefällte Dehydreniumsalz wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Es zeigt den Schmelzpunkt (Mischprobe) und alle Eigenschaften des Dehydro-*ms*-styryl-dibenzo-xantheniumperchlorats II.

103.8 mg Sbst.: 2.15 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.



Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein, I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Hoechst, danken wir für die Überlassung von Präparaten.

## 101. Willy Bielenberg: Versuche zur Verwendung von Farbstoffen als „Indicatoren“ bei der bromometrischen Bestimmung organischer Stoffe.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Staatl. Braunkohlenforschungs-Instituts, Freiberg, Sa.]

(Eingegangen am 22. April 1942.)

Bei Versuchen zur bromometrischen Bestimmung von Oxybenzolen hatten wir u. a. folgenden Weg eingeschlagen<sup>1)</sup>: Zu der mit Salzsäure gut angesäuerten wäßrigen Lösung des betreffenden Oxybenzols wurde *n*/<sub>10</sub>-KBrO<sub>3</sub>-KBr-Lösung zugegeben, bis eine eben erkennbare Gelbfärbung auftrat. Der dadurch angezeigte geringfügige Bromüberschuß wurde mit *n*/<sub>10</sub>-Arseniger

<sup>1)</sup> Bielenberg, Goldhahn u. Zoff, Oel u. Kohle **37**, 496 [1941].

Säure zurückgenommen, wobei die Rücktitration als beendet galt, wenn zugetropfte Methylorange-Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Bei diesem Verfahren nehmen Phenol und *m*-Kresol drei, *p*- und *o*-Kresol zwei Br-Atome auf.

Dieser Befund zeigte, daß die genannten Oxybenzole die ersten zwei bzw. drei Halogenatome offenbar außerordentlich rasch aufnehmen, weitere aber sehr viel langsamer, so daß bei fortgesetzter Bromatzugabe schließlich freies Brom in erkennbarer Menge in der Lösung auftritt. Es lag deshalb nahe, die bromometrische Bestimmung dieser Oxybenzole so durchzuführen, wie z. B. die der Arsenigen Säure, d. h. die zu untersuchende Lösung von vornherein mit einem Farbstoff (z. B. Methylorange) zu versetzen und Bromatlösung bis zur Entfärbung zuzugeben. Dabei wurde erwartet, daß die Entfärbung eben dann eintreten würde, wenn sich — wie bei dem zunächst verwendeten Verfahren — die Halogenaufnahme des betreffenden Oxybenzols so verlangsamt, daß freies Brom in merklicher Menge in der Lösung vorhanden ist. Überraschenderweise trat aber die Entfärbung viel früher ein, nämlich bereits bei einem Bromatverbrauch, der einer Halogenaufnahme des Phenols von 1.3, des *o*- und *p*-Kresols von je 1.5 und des *m*-Kresols von 2.2 Atomen je Mol. entsprach. Aus diesem Ergebnis war zu schließen, daß die Halogenaufnahme durch die genannten Oxybenzole zwar anfänglich sehr schnell erfolgt, aber doch nicht rasch genug, um eine gleichzeitige Veränderung des anwesenden Farbstoffs völlig auszuschließen; vielmehr konkurrieren offenbar von Anfang an Oxybenzol und Farbstoff um das zugegebene Bromat bzw. das daraus entstehende Halogen. War diese Deutung richtig, dann mußte das Titrationsergebnis von verschiedenen Faktoren abhängig sein, nämlich von der Umsetzungsgeschwindigkeit sowohl des Oxybenzols als auch des Farbstoffs mit Bromat bzw. dem daraus entstehenden Halogen, von dem Konzentrationsverhältnis beider und schließlich von der Geschwindigkeit der Bromatzugabe. In der Tat konnten diese Abhängigkeiten durch entsprechende Versuche bestätigt werden.

So tritt die Entfärbung der Versuchslösung um so früher ein, je rascher die Bromatzugabe erfolgt; und zwar verschiebt sich das Ergebnis bei einer Verlangsamung der Bromatzugabe über ein gewisses Maß hinaus erwartungsgemäß nur noch wenig, während umgekehrt eine Erhöhung der Zutropfgeschwindigkeit von steigendem Einfluß ist. Als zweckmäßigste Zugabegeschwindigkeit ergab sich bei unseren Versuchen 1 Tropfen/3—4 Sek. Sie ermöglicht einerseits eine einigermaßen rasche Titration; andererseits sind unter diesen Verhältnissen die unvermeidlichen kleinen Schwankungen der Zugabegeschwindigkeit ohne merklichen Einfluß auf das Ergebnis.

Um die Abhängigkeit der Ergebnisse vom Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten des Oxybenzols und des Farbstoffs zu prüfen, wurden Titrationen unter sonst gleichen Bedingungen mit verschiedenen Oxybenzolen und Farbstoffen durchgeführt; zu diesem Zweck wurden jeweils 20 mg des betreffenden Oxybenzols in wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von 3 ccm 0.1-proz. Farbstofflösung und 10 ccm Salzsäure (d 1.19) mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Zu dieser Lösung gab man unter ständigem Umschwenken tropfenweise (1 Tropfen/3—4 Sek.)  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>-KBr-Lösung bis zur Entfärbung bzw. bis zum Farbumschlag. Die so erhaltenen Ergebnisse sind — auf von 1 Mol. Oxybenzol aufgenommene Halogenatome umgerechnet —

in der Tafel zusammengestellt. Man erkennt daraus deutlich die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Art sowohl des Oxybenzols als auch des Farbstoffs.

Tafel.

Anzahl der bis zur Entfärbung des „Indicators“ aufgenommenen Halogenatome/Mol. Oxybenzol.

Indicator	Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
Echtrot V .....	0.91	1.11	1.60	0.91
Ponceau 2 R .....	1.19	1.25	2.03	1.21
Methylorange .....	1.27	1.53	2.19	1.49
Azofuchsin 6 B .....	2.13	2.03	2.81	2.05
Neutralrot .....	2.37	-	2.88	2.41
Alizarin-Saphirol .....	2.49	2.16	3.07	2.90
Crocein-Scharlach .....	2.97	2.30	3.13	2.87

Wenn auch die aufgeführten Zahlen Mittelwerte aus 3—4 wenig streuenden Parallelbestimmungen sind, so möchte ich doch vorerst darauf verzichten, die Dezimalen zur Kennzeichnung feinerer Unterschiede der Oxybenzole hinsichtlich ihrer Halogenempfindlichkeit in den einzelnen Bromierungsstufen heranzuziehen. Die Entfärbung bzw. der Farbumschlag vollzieht sich nämlich sehr allmählich; deshalb ist ihre Erkennung sehr stark von der Farbtüchtigkeit des beobachtenden Auges abhängig und wird z. Tl. obendrein noch durch das Auftreten von Niederschlägen erschwert.

Um zu weniger stark subjektiv beeinflußten Ergebnissen zu kommen, wurden die Vorgänge photometrisch verfolgt, wozu insbesondere die Beobachtung anregte, daß in manchen Fällen die Farbänderung anfänglich langsam und von einer gewissen Bromatzugabe ab offensichtlich erheblich schneller vor sich ging. Die entsprechenden Versuche wurden mit dem Pulfrich-Photometer (Zeiss) unter Vorschaltung von Spektralfiltern (S-Filtern) durchgeführt, und zwar in Form von Relativmessungen. Zu diesem Zweck wurden beide Cuvetten mit der gleichen Lösung gefüllt (Menge und Zusammensetzung wie oben) und in die eine der beiden aus einer Bürette Bromatlösung unter Einhaltung der oben angegebenen Tropfgeschwindigkeit zugegeben, wobei ein schnell laufender Rührer für gute Durchmischung sorgte. Alle 0.2 bzw. 0.5 ccm wurde der Bürettenhahn geschlossen und die relative Lichtdurchlässigkeit  $D_r$  der unveränderten Lösung gegen die veränderte an verschiedenen Filtern gemessen. Trägt man die daraus errechneten relativen Extinktionen ( $\epsilon_r = \frac{100}{D_r}$ ) über den entsprechenden Kubikzentimeter Bromatverbrauch auf, so kommt man zu den Kurven der Abbild. 1, welche also das Abnehmen der Lichtdurchlässigkeit der unveränderten gegenüber der mit Bromat behandelten Lösung und damit die Aufhellung der letzteren wiedergeben.

Die Art des Anstiegs der  $\epsilon_r$ -Kurve gibt dabei ein Maß für die Geschwindigkeit der Farbstoffumwandlung. Änderungen im Verlauf zeigen, daß sich das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten von Oxybenzol und Farbstoff ändert; sehr allmäßlicher Anstieg deutet auf das Vorherrschen der Umsetzung des Oxybenzols, ein steiler werdender auf eine Verlangsamung derselben gegenüber der des Farbstoffs. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, läßt die Abbild. 1 erkennen, daß das Echtrot wesentlich „bromat-

empfindlicher“ ist als Ponceau (welche Umsetzungen die angewandten Farbstoffe im einzelnen erleiden, kann hier vorerst unberücksichtigt bleiben) und dieses wieder empfindlicher als Azofuchsin. Die bei Verwendung des letztgenannten Farbstoffs erhaltene Kurve ist besonders eindrucksvoll. Sie zeigt bis etwa 4 ccm Bromatzugabe einen allmählichen und nahezu geradlinigen Anstieg, der dann ziemlich scharf in einen deutlich steileren übergeht. Da eine Bromatzugabe von 4.25 ccm bei den angewandten Phenolmengen der Aufnahme eines Halogenatoms je Mol. Phenol entspricht, so ist dem Kurvenverlauf zu entnehmen, daß der Eintritt des zweiten Halogenatoms merklich langsamer verläuft als der des vorangehenden. Es gelingt also offenbar mit Hilfe von Azofuchsin, die erste Bromierungsstufe des Phenols titrimetrisch recht genau zu erfassen. Der nochmalige Knick der Kurve hat mit der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit des Phenols nichts zu tun. Er ist vielmehr dadurch hervorgerufen, daß die Umwandlung des Farbstoffs beendet ist. Daß dieser zweite Knickpunkt bei einer Bromatzugabe von etwa 8 ccm liegt (was dem Eintritt von 2 Halogenatomen/Mol. Phenol entspricht), ist lediglich eine zufällige, durch die angewandten Mengen Phenol und Farbstoff bedingte Erscheinung. Dies geht auch schon daraus hervor, daß ja aus dem weiteren nahezu horizontalen Verlauf der Kurve auf eine plötzlich gesteigerte Umsetzungsgeschwindigkeit des Phenols während des Eintritts des dritten Halogenatoms geschlossen werden müßte. Eine solche Steigerung ist aber unwahrscheinlich; viel eher ist anzunehmen, daß sich der Eintritt des dritten Halogenatoms langsamer vollzieht als der des zweiten.

Um auch den Eintritt des dritten Halogenatoms messend verfolgen zu können, war offenbar die Verwendung eines weniger „bromatenempfindlichen“ Farbstoffs erforderlich. Als solcher erwies sich Crocein-Scharlach. Die entsprechenden Versuche konnten aber nicht in wäßriger Lösung durchgeführt werden, da das hierbei ausfallende Tribromphenol die Farbmessung unmöglich macht. Die Bildung des Niederschlags ließ sich durch Essigsäure verhindern; letztere wird unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht merklich angegriffen. Die Durchführung der entsprechenden Versuche gestaltete sich wie folgt: 20 mg Oxybenzol in 20 ccm  $H_2O$  gelöst, mit 3 ccm wäßr. 0.1-proz. Farbstofflösung und 10 ccm Salzsäure ( $d = 1.19$ ) versetzt, wurden mit Eisessig auf 100 ccm aufgefüllt; Titration und photometrische

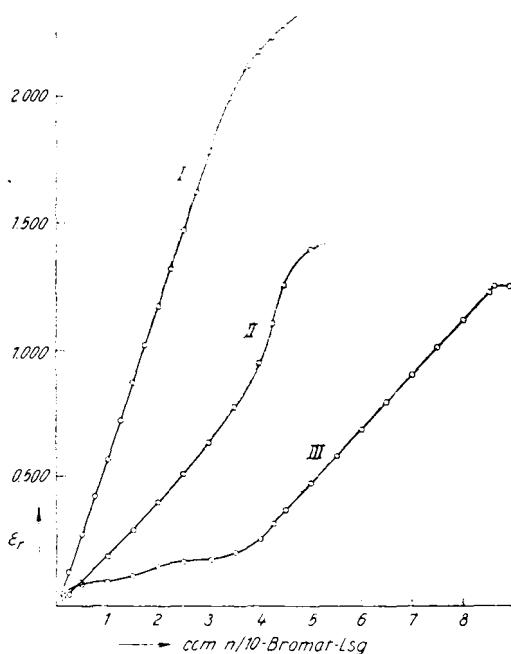


Abbildung 1. Relative Extinktionen von mit Echtrot (I), Ponceau (II) und Azofuchsin (III) angefärbter Phenollösung gegenüber einer eben solchen mit  $n_{10}$ -KBrO<sub>3</sub>-KBr-Lösung versetzten (Lösungsmittel f. Phenol: Wasser)

Untersuchung erfolgten in der oben angegebenen Weise. Zunächst kamen wieder Echtrot, Ponceau und Azofuchsin zur Verwendung, um zu prüfen, ob die Änderung des Mediums einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat.

Wie die Abbild. 2 zeigt, ist das auch in erheblichem Umfang der Fall. Die  $\epsilon_r$ -Kurven steigen deutlich langsamer an als früher, was nach dem oben Gesagten nichts anderes bedeutet, als daß die Farbstoffe jetzt merklich weniger „bromatempfindlich“ sind als in wäsr. Lösung, bzw. daß das Phenol jetzt mehr vom Bromat oder seinen Unisetzungsprodukten angegriffen wird als vorher. Im einzelnen erkennt man, daß die beim Arbeiten mit Echtrot bzw. Ponceau erhaltenen Kurven von etwa 4 ccm Bromatzugabe ab einen deutlich steileren Verlauf zeigen die mit Azofuchsin erhaltene läßt diesmal sogar die erwarteten zwei deutlichen Knickpunkte erkennen, die

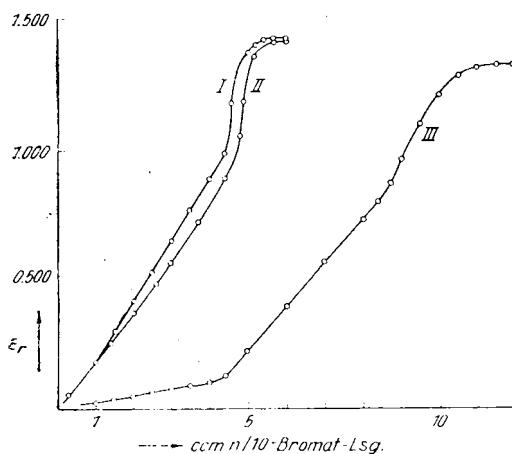


Abbildung 2. Relative Extinktionen von mit Echtrot (I), Ponceau (II) und Azofuchsin (III) angefärbter Phenollösung gegenüber einer ebensolchen mit  $n/10\text{-KBrO}_3\text{-KBr}$ -Lösung versetzten (Lösungsmittel f. Phenol: Wasser-Eisessig 2:3)

bei etwa 4.2 und 8.4 ccm Bromatzugabe liegen, was der Aufnahme von 1 bzw. 2 Halogenatomen/Mol. Phenol entspricht.

Bei Verwendung des nach den früheren Befunden (vergl. Tafel) noch weniger „bromatempfindlichen“ Crocein-Scharlachs ließ sich die Halogenaufnahme des Phenols über den Eintritt des zweiten Halogenatoms verfolgen (Abbildung 3). Der Verlauf der einzelnen Kurven zeigt, daß die Kresole (insbesondere *o*- und *p*-Kresol) von etwa 7 ccm Bromatzugabe ab merklich langsamer reagieren (bei 20 mg angewandten Kresols entsprechen je 3.7 ccm verbrauchtes Bromat einem aufgenommenen Halogenatom), und die Kurve des *m*-Kresols deutet eine nochmalige Verlangsamung der Halogenaufnahme durch das Kresol nach Eintritt des dritten Halogenatoms an.

Neben der unterschiedlichen Geschwindigkeit des Eintritts der

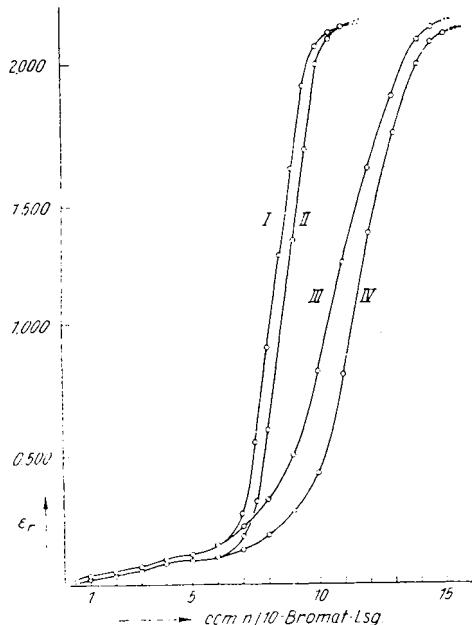


Abbildung 3. Relative Extinktionen von mit Crocein-Scharlach angefärbten Lösungen von *p*-Kresol (I), *o*-Kresol (II), Phenol (III) und *m*-Kresol (IV) gegenüber ebensolchen mit  $n/10\text{-KBrO}_3\text{-KBr}$ -Lösung versetzten (Lösungsmittel f. die Phenole: Wasser-Eisessig 2:3)

einzelnen Halogenatome in ein Oxybenzol geht aus Abbild. 3 auch noch eine verschiedene Halogenempfindlichkeit der angewandten Oxybenzole und ihrer Halogenderivate hervor; beide finden aber noch keinen zahlenmäßigen Ausdruck. Man könnte einen solchen gewinnen, wenn man aus der Änderung von  $\epsilon_r / \text{ccm}$  zugegebene Bromatlösung die prozentische Abnahme der Konzentration des ursprünglichen Farbstoffs errechnet, die sich aus der folgenden Gleichung ergibt<sup>2)</sup>:

$$1 - c = \frac{(\epsilon_a - \epsilon_e) - \epsilon_r}{(\epsilon_a - \epsilon_e)}$$

$1 =$  Ausgangskonzentration des ursprünglichen Farbstoffs,  $c =$  jeweilige Konzentration des umgewandelten Farbstoffs,  $\epsilon_a =$  Extinktion der ursprünglichen Lösung,  $\epsilon_e =$  Extinktion der Lösung des vollständig umgewandelten Farbstoffs und  $\epsilon_r =$  jeweilige relative Extinktion der ursprünglichen Lösung gegenüber der veränderten.

Solche Berechnungen könnten aber vorerst nur näherungsweise durchgeführt werden; für exakte Bestimmungen wäre die Ermittlung einwandfreier  $\epsilon_e$ -Werte erforderlich; Versuche hierzu sind noch im Gange.

Man wird dann mit dem Verfahren eine Möglichkeit gewinnen, in recht einfacher Weise die relative Halogenempfindlichkeit nicht nur der Oxybenzole und ihrer Halogenderivate festzulegen, sondern — unter Einbeziehung weiterer geeigneter Farbstoffe — auch die zahlreicher anderer organischer Stoffe.

Das ursprünglich verfolgte Ziel, eine bromometrische Bestimmung organischer Stoffe auf diesem Wege zu ermöglichen, ist hingegen vorläufig noch nicht erreicht. Denn aus der Tatsache, daß sowohl der zu prüfende Stoff als auch der Farbstoff von Beginn der Titration gleichzeitig (wenn auch in verschiedenem Maß) von dem zugegebenen Bromat verbrauchen, geht ja hervor, daß die Entfärbung bzw. der Farbumschlag nicht ausschließlich von der Menge des zu bestimmenden Stoffs abhängt, sondern auch von der vorhandenen Farbstoffmenge. Tatsächlich ergaben auch Versuche mit erhöhten Einwaagen an Phenol, aber unveränderten Mengen Farbstoff, daß der bis zur Entfärbung bzw. bis zum Farbumschlag erforderliche Bromatverbrauch in Kubikzentimeter je Milligramm angewandten Phenols abnahm, bis schließlich (z. B. bei Anwendung von Echtrot) die Entfärbung schon eintrat, ehe überhaupt das vorhandene Phenol vollständig in Monohalogenphenol übergeführt war. Man wird also die Farbstoffmenge irgendwie der Menge des zu bestimmenden Stoffs anpassen müssen. Wahrscheinlich wird man dies am einfachsten dadurch erreichen, daß man zu einer angesäuerten Lösung des zu bestimmenden Stoffs angefärbte Bromatlösung gibt. Dann wird bei geeigneter Konzentration des Farbstoffs anfänglich die Menge unveränderten Farbstoffs in der zu titrierenden Lösung so lange zunehmen, bis die Bromierungsgeschwindigkeit des Stoffs nach Erreichen einer bestimmten Bromierungsstufe abnimmt, und damit ein erhöhter Farbstoffverbrauch einsetzt; dieser wird in einem plötzlich verlangsamten Anstieg der Extinktion oder — bei geeigneten Versuchsbedingungen — sogar in einem Absinken derselben seinen Ausdruck finden. Die Bestimmung dieses Punktes dürfte dann aller Voraussicht nach von der Stoffmenge unabhängig sein und somit eine wirkliche titrimetrische Bestimmung ermöglichen. Versuche hierzu sind im Gange.

<sup>2)</sup> Nach einer mir bei anderer Gelegenheit von Hrn. Dr. Sauer (Zeiss) gemachten privaten Mitteilung.