

85. Molekulare Resonanzsysteme IV¹⁾.

Die Absorptionsspektren einiger Sulfon-phtaleine

von H. Mohler, H. Forster und G. Schwarzenbach.

(22. V. 37)

In den vorangegangenen Abhandlungen dieser Artikelserie ist mit Hilfe der modernen Valenzvorstellungen eine neue Indikatortheorie entwickelt worden. Nach dieser ist eine Säure oder Base dann ein Indikator, wenn der Aus- oder Eintritt eines Protons in der Molekel eine besonders grosse elektronische Änderung hervorruft. Dies ist immer dann der Fall, wenn die saure oder basische Gruppe an einem sogenannten Resonanzsystem teilnimmt, d. h. wenn ihre Elektronen einem besondern Verband der nichtlokalisierten Bindungen von konjugierten Doppelbindungssystemen angehören. Diese Theorie kann die ungefähre Lage der Umschlagspunkte der Sulfon-phtaleine vorhersagen und zugleich angeben, ob der Austritt bzw. Eintritt des Protons eine bathochrome oder hypsochrome Wirkung auf die Färbung der Substanz ausübt.

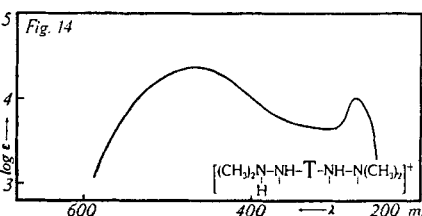
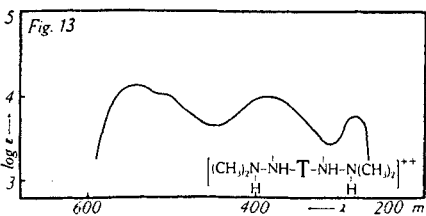
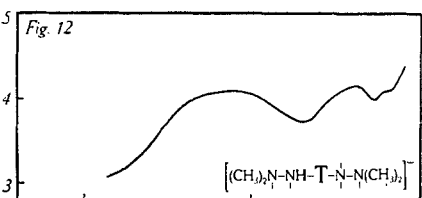
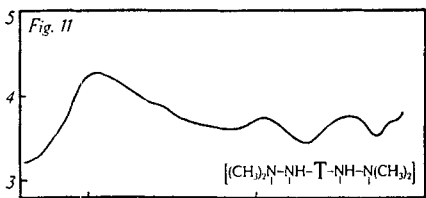
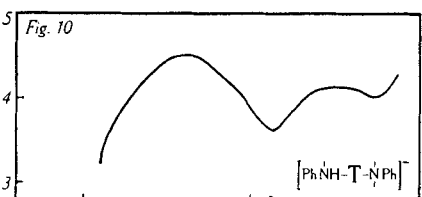
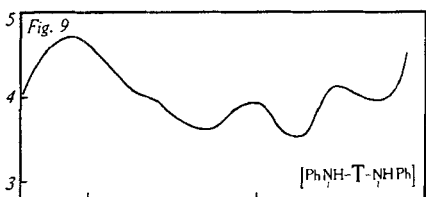
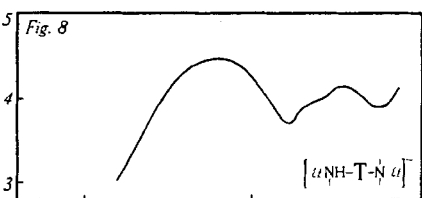
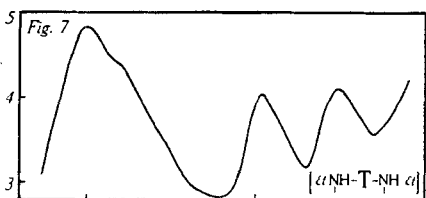
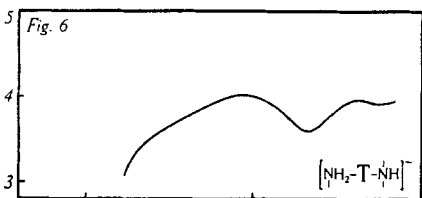
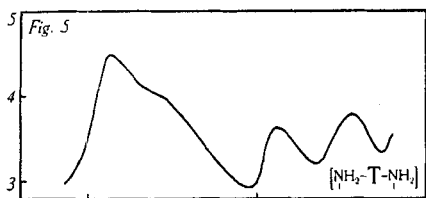
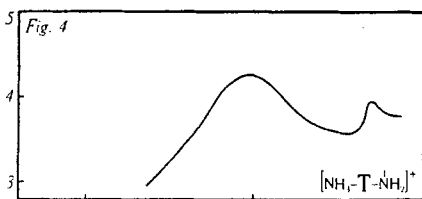
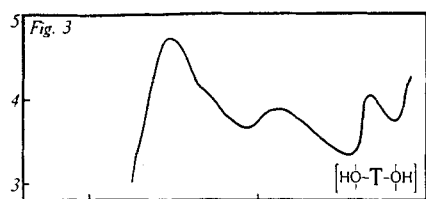
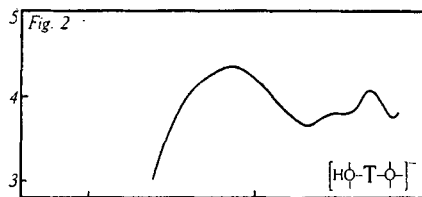
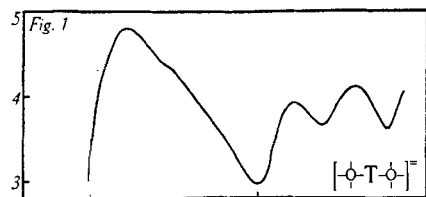
Bei der Beurteilung der Färbung der Substanz ist die Frage der Symmetrie der Molekel von Bedeutung. Gehen wir von einem Körper der allgemeinen Formel $H_a X - \text{T} - X H_a$ aus, in welcher T für das sulfurierte Triphenylcarbonium steht, und $X H_a$ die auxochromen Gruppen bedeuten, von denen wir nun eines nach dem andern der Wasserstoffionen entfernen, so gelangen wir abwechselnd von einem symmetrischen zu einem unsymmetrischen und wieder zu einem symmetrischen System. Wir erwarten nun, weil die freien Elektronenpaare der Auxochrome mit den π -Elektronen der Benzolkerne am Resonanzsystem, welches für die Färbung verantwortlich gemacht wird, teilnehmen, ein ähnliches spektrales Verhalten aller symmetrischen Formen einerseits und aller unsymmetrischen Formen andererseits. Die hier mitgeteilten Messungen sollen dies experimentell belegen.

In den Figuren 1—14 sind die Absorptionsspektren der symmetrischen und unsymmetrischen Formen links und rechts übereinander angeordnet²⁾. Den Kurvenbildern sind die vereinfachten Formeln der zugehörigen Substanzen beigefügt³⁾. Die optische Ähnlichkeit aller symmetrischen Formen einerseits und aller unsymmetrischen Formen andererseits ist offensichtlich.

¹⁾ Abhandlung III siehe Helv. 20, 627 (1937).

²⁾ Die Aufnahmetechnik wurde früher beschrieben: H. Mohler und J. Pólya, Helv. 19, 283 (1936), H. Mohler und H. Forster, Z. anal. Ch. 108, 167 (1937).

³⁾ Dabei bedeutet jeder Strich ein Elektronenpaar.



log ε

log ε

600 400 200 cm^{-1}

600 400 200 cm^{-1}

Figg. 1—14.

- Fig. 1. Phenol-sulfon-phtalein 0,002% in 0,3-m. NaOH.
 „ 2. „ „ „ 0,002% „ Acetatpuffer.
 „ 3. „ „ „ 0,002% „ 0,3-m. HCl.
 „ 4. Anilin-sulfon-phtalein 0,002% „ 0,3-m. HCl¹⁾.
 „ 5. „ „ „ 0,002% „ Acetatpuffer.
 „ 6. „ „ „ 0,002% „ 0,3-m. NaOH¹⁾.
 „ 7. N-Äthyl-anilin-sulfon-phtalein 0,002% in Alkohol.
 „ 8. „ „ „ „ 0,002% in Alkohol unter Zusatz von 0,05-m. NaOH.
 „ 9. N-(Trimethyl-phenyl)-anilin-sulfon-phtalein in Alkohol.
 „ 10. N-(Trimethyl-phenyl)-anilin-sulfon-phtalein in Alkohol unter Zusatz von 0,05-m. NaOH.
 „ 11. (N'-Dimethyl-phenyl-hydrazin)-sulfon-phtalein 0,002% in Acetatpuffer.
 „ 12. (dito) in 0,05-m. NaOH.
 „ 13. (dito) in konz. Salzsäure.
 „ 14. (dito) in 0,05-m. HCl.

Die symmetrischen Formen besitzen drei deutlich ausgeprägte Maxima, von welchen das vorderste im sichtbaren Teil des Spektrums liegt. Kurzwelliger ist regelmässig eine schwache Inflexion bemerkbar. Natürlich ist die Lage dieser Maxima von der Art der auxochromen Gruppe abhängig. Nach den entwickelten Anschauungen muss ihre Elektronenfreiheit (Nucleophilie) und die räumliche Ausdehnung des Resonanzbezirkes eine grosse Rolle spielen. Es ist jedoch schwierig, eine theoretische Aussage zu machen. Bemerkenswerterweise ist der Einfluss der Veränderung der auxochromen Gruppe bei den drei Maxima und der Inflexion nicht gleichartig, wenn auch ungefähr gleichsinnig. Die Lage des ersten Maximums ist dabei stärkeren Schwankungen unterworfen als die Lage der beiden Banden im Ultraviolett. Dies ist aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I.

Maxima und Minima der Absorptionsspektren der Sulfon-phtaleine.

Nr.	Symmetrische Maxima $m\mu$			Formen Minima $m\mu$			Unsymmetrische Maxima $m\mu$		Formen Minima $m\mu$		
							Nr.				
1	556	360	284	398	324	246	2	435	264	340	238
3	506	380	268	414	290	238	4	404	262	286	230
5	576	376	286	408	330	252	6	410	277	335	257
7	604	395	404	442	342	262	8	446	294	357	250
9	620	406	310	460	356	256	10	480	294	375	254
11	595	395	290	430	342	257	12	430	280	340	256
13	594	390	282	449	312		14	473	276	308	
15	603	392	300	440	338	259					
16	588	387	293	432	334	259					

¹⁾ In diesen Lösungen liegen immer noch etwa 10% des symmetrischen Farbstoffes des Bildes 5 vor (s. Dissoziationskonstanten der Abhandlung III), dessen Extinktionsanteil in den Kurvenbildern 4 und 6 rechnerisch eliminiert wurde.

Ebenso wie die symmetrischen sind auch die unsymmetrischen Formen untereinander optisch ähnlich. Hier beobachtet man nur zwei Maxima, deren Lage ebenfalls und in ähnlicher Weise von der Art der auxochromen Gruppe abhängt.

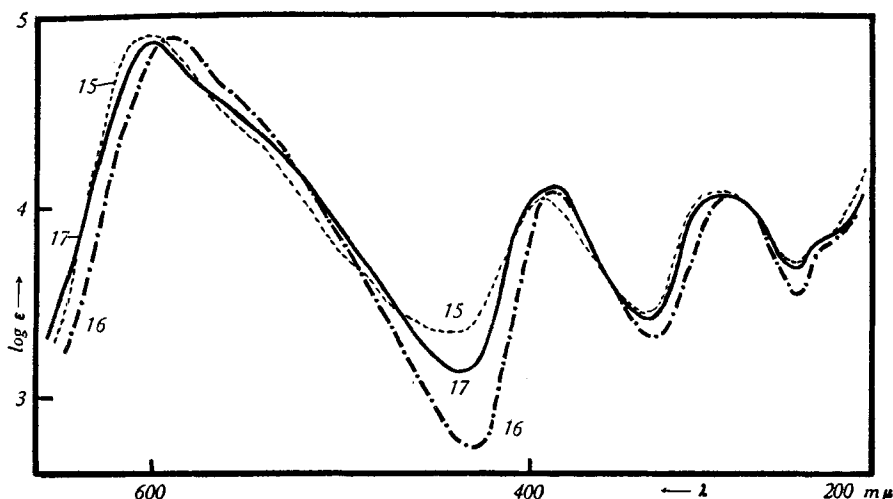
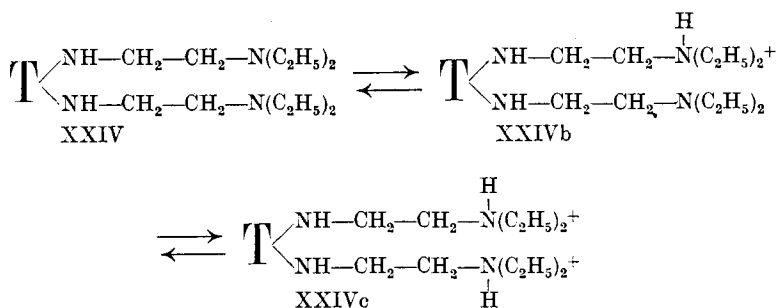


Fig. 15.

- Nr. 15. N-(Diäthyl-amino-äthyl)-anilin-sulfon-phtalein 0,002% in Glykokoll-Puffer p_H 11,0.
 „ 16. (dito) 0,002% in Phosphat-Puffer p_H 7,0.
 „ 17. (dito) 0,002% in Borat-Puffer p_H 9,2.

Die Figur 15 enthält in den Kurven 15 und 16 die Spektren der Substanzen XXIV und XXIVc der Abhandlung II (S. 505), welche bei etwa p_H 9,2 ineinander übergehen.



Es handelt sich um normale symmetrische Resonanzsysteme mit den drei Maxima und der Inflexion. Durch die beiden Ionenladungen von XXIVc wird das Spektrum von XXIV nur wenig verändert. Das Maximum im sichtbaren Spektralteil erfährt lediglich eine kleine hypsochrome Verschiebung um 15 $m\mu$.

Die Kurve 17 zeigt das Spektrum der Substanz in einer Pufferlösung vom p_H 9,2, in welcher annähernd gleiche Teile vom XXIV und XXIVc anwesend sind, und auch das Ion XXIVb vorhanden sein muss, denn die beiden Dissoziationskonstanten einer zwei-protonigen Säure¹⁾ unterscheiden sich nie um weniger als 0,6 p_K -Einheiten²⁾. Die Dissoziation kann also nicht direkt von XXIV nach XXIVc führen. Es geht aus der Kurve 17 der Figur 15 eindeutig hervor, dass wirklich noch ein neues Ion in der Lösung sein muss, denn diese liegt nicht einfach zwischen 15 und 16. Das Spektrum von XXIVb muss ein Maximum oder eine Inflexion um $520 m\mu$ besitzen, aber im Ganzen scheint sich diese unsymmetrische Form spektral nicht sehr von den symmetrischen Formen zu unterscheiden. Es müssen deshalb Übergänge zwischen dem rein symmetrischen und dem unsymmetrischen Spektraltyp existieren, entsprechend einer mehr oder weniger ausgeprägten Asymmetrie.

Diese Messungen werfen auch auf die Frage nach der Veränderung eines Spektrums irgendeines farbigen Ions bei Zusatz von Elektrolyten zu seiner Lösung ein Licht. Man hat mit *Debye* und *Hückel* wohl anzunehmen, dass die Ionen des zugesetzten Elektrolyten sich symmetrisch um den Ladungsschwerpunkt des farbigen Ions gruppieren. Wenn nun dieser Symmetriepunkt der Ionenwolke, wie bei den meisten Farbstoffen, nicht mit dem Symmetriepunkt des Resonanzsystems zusammenfällt, müssen wir sehr komplizierte Verhältnisse erwarten. In diesem Falle stören nämlich die Fremdionen das Farbzentrum besonders stark. Es dürfte deshalb recht gewagt sein, aus solchen Messungen über die Struktur der Elektrolytlösungen und die Natur der zwischenionischen Kräfte etwas auszusagen. Unsere Kurven 11 bis 16 zeigen den Einfluss einzelner Ionenladungen, deren Position in der Molekel genau bekannt ist.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.
Chemisches Institut der Universität Zürich.

¹⁾ *G. Schwarzenbach*, Z. physikal. Ch. **176**, 133 (1936).

²⁾ Es ist dies der rein statistisch zu erwartende Unterschied nach *Wegscheider*, M. **16**, 153 (1895).