

194. Molekulare Resonanzsysteme VI.  
Die Farberscheinungen bei den Phtaleinen

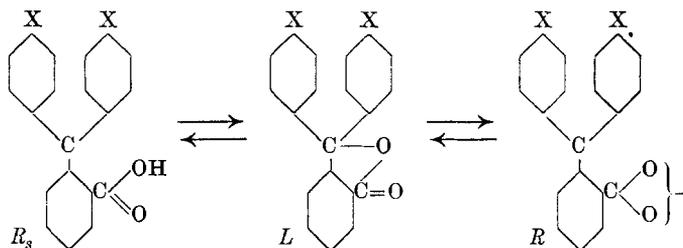
von G. Schwarzenbach und O. Hagger.

(27. X. 37.)

1. Die farblosen Phtaleine *L* können unter geeigneten Bedingungen in gefärbte Salze übergehen. Diesen Prozess haben wir an Hand der folgenden Stoffe studiert:

1. Diphenyl-phtalid (X = H)<sup>1)</sup>
2. 4, 4'-Dichlor-diphenyl-phalid (X = Cl)<sup>1)</sup>
3. Phenol-phtalein (X = OH)
4. Dithiophenol-phtalein (X = SH)<sup>2)</sup>
5. Dithiophenol-phtalein-dimethyläther (X = SCH<sub>3</sub>)<sup>3)</sup>
6. Anilin-phtalein (X = NH<sub>2</sub>)<sup>2)</sup>
7. N-Dimethyl-anilin-phtalein (X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>4)</sup>
8. Acetanilid-phtalein (X = CH<sub>3</sub>-CO-NH)<sup>2)</sup>
9. Benzolsulf-anilid-phtalein (X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SO<sub>2</sub>-NH)<sup>2)</sup>
10. Diphenyl-phtalid-4, 4'-dicarbonsäure (X = COOH)<sup>2)</sup>

Von allen diesen Substanzen ist Phenol-phtalein (3) die einzige, deren alkalische Lösung gefärbt erscheint. Die Substanzen 1, 2, 3, 4, 5 und 9 bilden nur in konz. Schwefelsäure tiefgefärbte Salze, und zwar 1 und 2 gelb, 3 rot, 4 und 5 grün und 9 violett. Die Substanzen 6 und 7 sind sowohl in Säuren als auch in Alkali farblos, lösen sich hingegen mit schwacher Färbung in Eisessig. Diese Färbung wird beim Erwärmen der Lösung intensiver, um beim Abkühlen wieder abzubllassen. Sie sind auch in andern Lösungsmitteln mit schwachen Säuren hervorzurufen und entstehen auch mit Zinn(IV)chlorid und andern hydrolysierbaren Salzen. Die Substanzen 8 und 10 zeigen keinerlei Farberscheinungen.



2. Das Farbig-werden der Phtaleine beruht immer in der Ausbildung eines Resonanzsystems *R* durch Öffnen des Lactonringes.

<sup>1)</sup> A. von Baeyer, A. **202**, 36 (1880).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach und M. Brandenberger, Helv. **20**, 1253 (1937).

<sup>3)</sup> W. Knapp, M. **56**, 66 (1930).

<sup>4)</sup> E. Fischer, A. **209**, 446 (1882).

Es geht dies vor allem daraus hervor, dass die entstehenden Färbungen mit denjenigen der Sulfon-phtaleine und Benzaurin-Malachitgrün-Farbstoffe im betreffenden  $p_H$ -Gebiet übereinstimmen. Diese Farbstoffe besitzen dasselbe Resonanzsystem wie die farbigen Formen der Phtaleine, und dieses betrachten wir als Ursache der Färbung. So sind die alkalischen Lösungen von Phenol-phtalein, Phenol-sulfon-phtalein und Benzaurin in ihrer Farbe kaum voneinander zu unterscheiden. Die erwähnte violette Färbung einer heissen Lösung von Anilin-phtalein in Eisessig wird auch vom *Döbner'schen* Violett und vom Anilin-sulfon-phtalein in diesem Lösungsmittel gezeigt. Auch die Färbungen in konz. Schwefelsäure sind identisch.

Während aber die Sulfon-phtaleine ausserordentlich stabile Resonanzsysteme bilden, sind diejenigen der Phtaleine besonders leicht durch Schliessung des Lactonringes aufzuheben. Von der reichen Farbenskala, welche die Sulfon-phtaleine bei veränderlichem  $p_H$  zeigen<sup>1)</sup>, erscheinen beim entsprechenden Phtalein nur gewisse Stücke. Über weite  $p_H$ -Gebiete ist einzig das farblose Lacton beständig.

Dieser auffallende Unterschied zwischen Phtaleinen und Sulfon-phtaleinen beruht in der grössern Nucleophilie (Tendenz, einen Atomkern an ein freies Elektronenpaar anzulagern) der ionisierten Carboxyl-Gruppe gegenüber der ionisierten Sulfogruppe, die im Aciditätsunterschied der Carbonsäuren gegenüber den Sulfonsäuren demonstrierbar ist. Die Freigabe des Zentral-Kohlenstoffatoms durch die Säuregruppe beim Übergang von *L* in *R* geschieht bei der Sulfogruppe leichter, ähnlich wie bei der Aciditätsbetätigung die Sulfonsäuren das Proton leichter freigegeben als die Carbonsäuren.

In dieser Beziehung sind auch die Tetrachlor-phtaleine und die Phtalimide bemerkenswert. Erstere stehen in ihren Eigenschaften zwischen den gewöhnlichen Phtaleinen und den Sulfon-phtaleinen, wie auch die Tetrachlor-benzoessäure in ihrer Acidität zwischen der gewöhnlichen Benzoessäure und der Sulfonsäure steht. Die letzteren zeigen hingegen überhaupt keine Farberscheinungen, da ein Carbonsäure-amid praktisch keine sauren Eigenschaften besitzt.

Im Resonanzsystem übernehmen die auxochromen Gruppen X die Belieferung des Zentralatoms mit Elektronen<sup>2)</sup> gegenüber dem Ring-Sauerstoff in der farblosen Lactonform. Die Tendenz zur Öffnung des Lactonringes wird davon abhängen, ob das Zentralatom über die Resonanz oder im Lacton seinen Elektronenbedarf leichter befriedigen kann. Es handelt sich demnach um einen Wettbewerb der auxochromen Gruppen und des Ringsauerstoffes in der Belieferung des Zentralatoms mit Elektronen.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach und G. H. Ott, Helv. 20, 627 (1937).

<sup>2)</sup> S. vor allem Abhandlung I, Helv. 20, 490 (1937).

3. Das Gleichgewicht Farbig/Farblos ist vom  $p_H$  der Lösung abhängig. Es rührt dies davon her, dass sowohl die farblosen Lactonformen wie auch die Resonanzformen Protonen aufnehmen und verlieren können. Wir wollen diesen Prozess wiederum nicht nur im  $p_H$ -Bereich 0—14, sondern auch ausserhalb von diesem, vor allem in demjenigen der konzentrierten starken Säuren betrachten. Wir können dann angeben, in Form welcher Ionen und Molekeln die farblosen und die farbigen Formen vorkommen würden, wenn es uns gelänge, den Übergang Farblos  $\rightleftharpoons$  Farbig zu unterbinden.

a) Bei den Lactonformen würde sich vornehmlich die auxochrome Gruppe X verändern. Ihr Salzbildungsvermögen wäre sehr ähnlich demjenigen derselben Gruppe in der Verbindung  $C_6H_5X$ . Beim Phenol-phtalein etwa würden wir die ungeladene Molekel *L* im  $p_H$ -Bereich  $-8$  bis  $+9$  antreffen<sup>1)</sup>. In noch saureren Lösungen, etwa in Oleum, würde das Phenoxonium ( $PHOH_2^+$ ), und in alkalischeren Lösungen das Phenolat-Ion vorliegen. Dabei ist anzunehmen, dass die beiden auxochromen Gruppen der Molekel ihre Salzbildung fast gleichzeitig betätigen, da ihr räumlicher Abstand voneinander gross ist. In der Tat hat *Thiel*<sup>2)</sup> experimentell zeigen können, dass die erste und zweite Dissoziationskonstante der Lactonform nur etwa eine halbe  $p_H$ -Einheit auseinander liegen. Die unsymmetrischen Lactonformen können deshalb nur ein sehr kleines Existenzgebiet haben.

Ganz ähnliche Verhältnisse sind etwa beim Anilin-phtalein zu erwarten. Die beiden Aminogruppen werden sich ungefähr so wie diejenige im Anilin verhalten. In saureren Lösungen als etwa  $p_H$  4 wird das Anilinium-Ion, und oberhalb  $p_H$  19 das Amid-ion vorliegen<sup>3)</sup>.

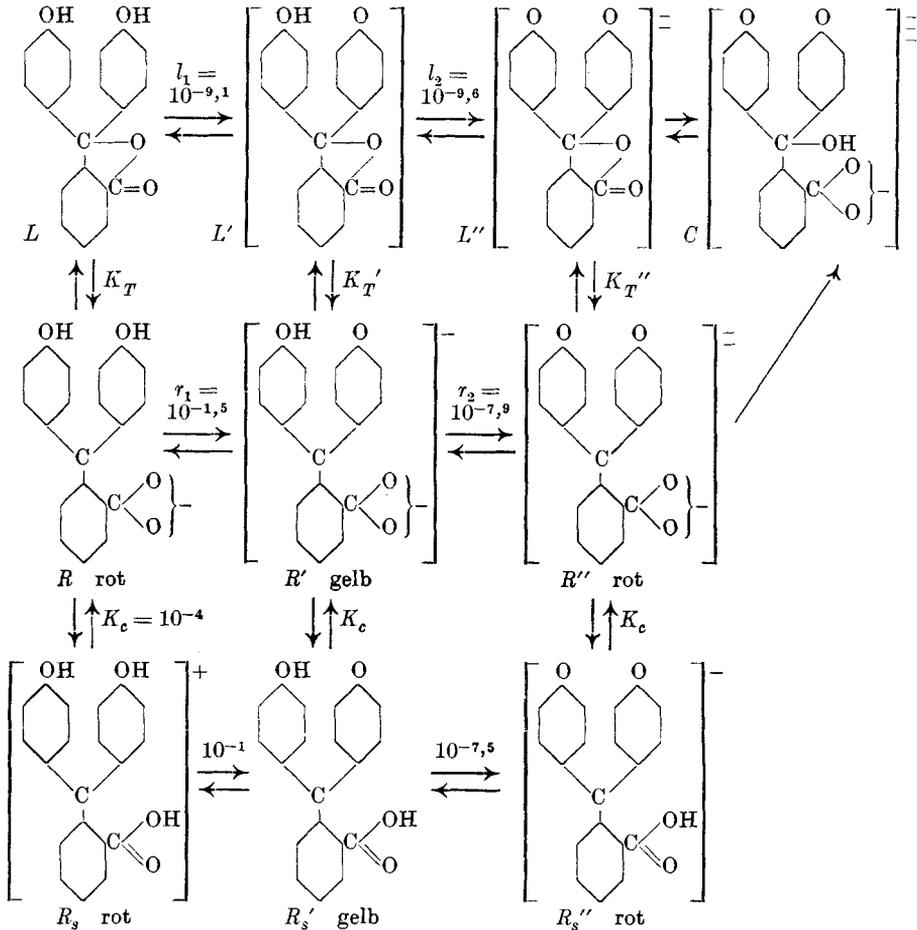
b) Bei den farbigen Formen sind die Verhältnisse wesentlich anders. Ihre Existenzbereiche werden, wie ihre Farbtöne, mit denen der entsprechenden Sulfon-phtaleine praktisch übereinstimmen. Sie können deshalb aus der Abhandlung III<sup>3)</sup> ersehen werden. Die unsymmetrischen gelben Formen haben hier erhebliche Existenzbereiche von etwa 6  $p_H$ -Einheiten. Könnten wir etwa, wie beim Phenolrot, die farbige Form des Phenol-phtaleins über die gesamte Aciditäts-Skala verfolgen, so würden wir zwischen  $-9$  und  $+1$  die symmetrische rote Form  $R_S$ , zwischen 2 und 7 eine unsymmetrische gelbe Resonanzform und oberhalb 8 wiederum eine symmetrische rote Form, diesmal  $R''$ , antreffen (Tabelle I).

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach und G. H. Ott, Helv. 20, 627 (1937).

<sup>2)</sup> A. Thiel und R. Diehl, Sitzungsber. zur Beförd. der gesamten Naturwiss. Marburg 62, 472 (1927).

<sup>3)</sup> G. Schwarzenbach und G. H. Ott, Helv. 20, 627 (1937).

Tabelle I.



(Die Aciditätskonstanten der  $R_s$ -Formen ( $R_s \rightarrow R_s' \rightarrow R_s''$ ) sind etwas grösser angenommen worden als die entsprechenden Konstanten der  $R$ -Formen, da das an der Carboxyl-Gruppe hinzugekommene Proton etwas acidifizierend wirkt.

Da sich die Existenzgebiete der entsprechenden farbigen und farblosen Formen nicht decken, muss mit der Lactonöffnung häufig noch ein Aciditätsvorgang verbunden werden. Wollen wir etwa das Phenol-phthalein bei  $p_H$  5 farbig machen, so muss der Vorgang von  $L$  nach  $R'$  führen und liefert noch ein Proton. Zur eigentlichen Ringöffnungsenergie  $L' \rightleftharpoons R'$  kommt noch eine Dissoziationsenergie hinzu.

Neben der Veränderung der auxochromen Gruppen, und damit des Resonanzsystems, müssen wir bei den farbigen Formen beim Durchlaufen der  $p_H$ -Skala noch mit der Neutralisation der Carboxyl-

gruppe rechnen. Wir können ihre Dissoziationskonstante zu etwa  $10^{-4}$  annehmen<sup>1)</sup>. Oberhalb  $p_H$  4 wird deshalb die Öffnung des Lactonringes „einfach“ erfolgen, wobei die  $R$ -Formen entstehen, welche die negative Carboxylat-Gruppe tragen. Unterhalb 4 trägt die farbige Form hingegen die undissoziierte Carboxyl-Gruppe ( $R_s$ -Formen). Da die Dissoziation der Carboxyl-Gruppe die Resonanz nicht berührt, unterscheiden sich die  $R$ - und die  $R_s$ -Formen nicht in der Farbe. Aber die Neutralisation der Carboxyl-Gruppe in stark saurer Lösung liefert erhebliche Energiebeträge, die zu der Energie der einfachen Ringöffnung hinzukommen. Das Verhältnis Farbig-Farblos wird deshalb mit sinkendem  $p_H$  rasch grösser. So führt konz. Schwefelsäure die meisten Phtaleine in farbige Salze über. In solchen Lösungen sind wahrscheinlich noch weitere Neutralisations-Energien an der Carboxyl-Gruppe zu gewinnen, indem diese noch positiv zu der Gruppe  $-C(OH)_2^+$  aufgeladen werden kann.

4. Wir sind also über die Dissoziations- und Neutralisationsenergien in den Lacton- und farbigen Formen unterrichtet. Es fehlt uns noch die Kenntnis der Tautomerie-Gleichgewichte oder der Energien der einfachen Ringöffnung.

Dies sei am Phenol-phtalein erläutert. Von den verschiedenen denkbaren Formen der Tabelle 1 sind  $R$  und  $R_s''$  nicht existenzfähig. Wenn wir neben den Aciditätsgleichgewichten noch über die Tautomerie-Gleichgewichte  $R/L = K_T$ ,  $R'/L' = K_{T'}$  und  $R''/L'' = K_{T''}$  unterrichtet wären, könnten wir das Verhalten des Phenol-phtaleins bei jedem beliebigen  $p_H$  angeben. (Von der langsamen Entfärbung im alkalischen Gebiet unter Bildung der Carbinolform  $C$  wollen wir dabei absehen.)

Oberhalb  $p_H$  10 würde dann gelten:

$$\log(\text{Farbig/Farblos}) = \log(R''/L'') = \log(K_{T''}) \quad (1)$$

und zwischen  $p_H$  4 und 8:

$$\log(\text{Farbig/Farblos}) = \log(R'/L) = \log(K_{T'}) + \log(l_1) + p_H \quad (2)$$

wobei  $l_1$  die erste Dissoziationskonstante der Lactonform darstellt, und unterhalb  $p_H$  1 haben wir:

$$\log(\text{Farbig/Farblos}) = \log(R_s/L) = \log(K_T) - \log(K_c) - p_H \quad (3)$$

wobei  $K_c$  die Dissoziationskonstante der Carboxylgruppe in der farbigen Form bedeutet.

5. Von den Tautomerie-Gleichgewichten ist erst ein einziges bekannt geworden, nämlich  $R''/L''$ , welches nach *A. Thiel* und *R. Diehl*<sup>2)</sup> die Grösse von 0,843 besitzt. Die ionogene Sauerstoffgruppe, die stärkstbasische Gruppe, die wir im Bereich des Wassers

<sup>1)</sup> Das insgesamt positiv aufgeladene Resonanz-System erhöht die Acidität der Carboxylgruppe, die sonst ein  $p_k$  von etwa 5 besitzen würde.

<sup>2)</sup> *A. Thiel* und *R. Diehl*, Sitzungsber. zur Beförd. der gesamten Naturwiss. Marburg 62, 472 (1927).

als Auxochrom haben können, genügt demnach eben gerade, um das Lacton zu öffnen. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Ringöffnungs-Energien der Phtaleine mit andern Auxochromen wie  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{Cl}$  usw. stark negativ sein werden und die Tautomerie-Gleichgewichte also zugunsten der farblosen Form liegen. Alle diese Gruppen sind ja weit weniger basisch als die ionogene Sauerstoffgruppe. Es ist also vorauszusehen, dass Anilin-phtalein farblos ist und sich auch das farblose Dithio-phenol-phtalein farblos in Alkalien löst.

Einzig von dem Benzol-sulfanilid-phtalein könnte man den Übergang in ein Resonanzsystem im alkalischen Gebiet erwarten, denn die ionogene  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{—N}^-$ -Gruppe ist ähnlich stark basisch wie die ionogene Sauerstoffgruppe. Wir müssen aber bedenken, dass die nucleophile Tendenz für einen Kohlenstoffkern und zur Ausbildung einer Doppelbindung kaum streng parallel mit der Tendenz zur Anlagerung eines Protons laufen wird.

Wir haben in den frühern Abhandlungen dargelegt<sup>1)</sup>, dass die symmetrischen Resonanzsysteme immer stabiler sind als die entsprechenden unsymmetrischen. Da nun die Tautomerie-Gleichgewichte für die symmetrischen Formen alle kleiner als 1 zu erwarten sind, so gilt das erst recht für diejenigen der unsymmetrischen Formen. Es ist deshalb verständlich, dass bei den Phtaleinen überhaupt keine gelben Formen auftreten. So kann auch Phenol-phtalein erst oberhalb  $p_{\text{H}}$  8 umschlagen, da vorher die stabile rote symmetrische Form nicht existenzfähig ist.

Aus  $K_{\mathcal{T}}''$  und den in der Tabelle I angegebenen Konstanten  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $r_1$  und  $r_2$  der Aciditäts-Gleichgewichte lassen sich die Konstanten  $K_{\mathcal{T}}$  und  $K_{\mathcal{T}}'$  der Tautomerie-Gleichgewichte nach den folgenden Gleichungen berechnen:

$$K_{\mathcal{T}}' = R/L' = l_2 \cdot K_{\mathcal{T}}''/r_2 \quad (4)$$

$$K_{\mathcal{T}} = R/L = l_1 \cdot l_2 \cdot K_{\mathcal{T}}''/r_1 \cdot r_2 \quad (5)$$

Man erhält diese Gleichungen durch eine einfache Division der Massenwirkungs-Ausdrücke.

Wenn man numerische Werte einsetzt, so wird  $K_{\mathcal{T}}' = 1,6 \times 10^{-2}$  und  $K_{\mathcal{T}} = 4 \times 10^{-10}$ . Diese Zahlen belegen das oben Gesagte.

Der Vergleich von  $K_{\mathcal{T}}'$  und  $K_{\mathcal{T}}''$  ist besonders interessant, da er uns etwas über die Grösse der Resonanzenergien mitteilt.  $R'$  ist als unsymmetrische Resonanz dem Chinon sehr ähnlich, und  $RT \cdot \ln(K_{\mathcal{T}}')$  misst daher die Energie der Entstehung der üblichen chinoiden Form, während  $RT \cdot \ln(K_{\mathcal{T}}'')$  die Bildungsenergie derselben chinoiden Form im symmetrischen Resonanzzustand misst. Die Differenz dieser Energien ist zugleich ein Ausdruck für den

<sup>1)</sup> s. vor allem Abhandlung I, Helv. **20**, 490 (1937).

Stabilitäts-Unterschied eines symmetrischen und eines unsymmetrischen Resonanzzustandes.

6. Die meisten Phtaleine können erst unterhalb  $p_H$  4 farbig werden, wenn die Energie zur Neutralisation der Carboxyl-Gruppe die negative Ringöffnungsenergie kompensiert. In etwa 65-proz. Schwefelsäure wird Phenol-phtalein rot, bei einer Säure-Konzentration von 80 % der Dithiophenol-phtalein-dimethyläther grün und das Benzol-sulfanilid-phtalein violett, und in etwa 90-proz. Säure Diphenyl-phtalid und Dichlor-diphenyl-phtalid gelb.

Auch für so stark saure Lösungen muss der Farbumschlag dem Massenwirkungsgesetz (3) gehorchen, welches hier folgendermassen lautet:

$$(\text{Protonenaktivität}) (\text{Farblos})/(\text{Farbig}) = K \quad (3')$$

Wir haben bei den eben erwähnten 5 Stoffen das Verhältnis Farbig/Farblos in Säurelösungen verschiedener Konzentration gemessen. Wenn man nun die Protonenaktivitäten, die *Hammett*<sup>1)</sup> für solche Lösungen angibt, berücksichtigt, so wird in der Tat eine Konstante für  $K$  erhalten<sup>2)</sup>. Diese Konstanten sind in der folgenden Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II.

Dichlor-diphenyl-phtalid . . . . .	$K = 10^{+8,7}$
Diphenyl-phtalid . . . . .	$= 10^{+8,2}$
Benzolsulf-anilid-phtalein . . . . .	$= 10^{+7,0}$
Dithiophenol-phtalein-dimethyläther . . . . .	$= 10^{+6,9}$
Phenol-phtalein . . . . .	$= 10^{+5,0}$

Diese Zahlen sind charakteristisch für die Nucleophilie der auxochromen Gruppen; je stärker diese ist, desto kleiner fällt die Konstante aus. Auch hier steht die Sulfamid-Gruppe hinter der Hydroxyl-Gruppe zurück, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis in alkalischer Lösung.

Interessant ist auch die Beobachtung, dass Chlor-phenyl ein schlechterer Elektronen-Lieferant ist als unsubstituiertes Phenyl, was mit der üblichen Auffassung in der englischen Literatur über den elektromeren oder mesomeren Effekt nicht übereinstimmt<sup>3)</sup>.

Aus diesen experimentellen Zahlen kann man die Tautomerie-Gleichgewichtskonstanten, zum Beispiel bei Phenol-phtalein  $K_T$ , berechnen:

$$K_T = K_c/K \quad (6)$$

<sup>1)</sup> *P. Hammett* und *A. J. Deyrup*, *Am. Soc.* **54**, 2721 (1932).

<sup>2)</sup> *K. Ziegler* und *E. Boye*, *A.* **458**, 229 (1927), haben vergeblich versucht, das Massenwirkungsgesetz auf ähnliche Farbumschläge von Derivaten des Tri-phenyl-carbinols in konz. Schwefelsäure anzuwenden. Sie verwendeten dabei dieses in Form (Carbinol) (Säure)/Farbsalz) (Wasser) =  $K$ . Nach Kenntnis der modernen Aciditätslehre ist es verständlich, dass eine solche Gleichung versagen muss. Sie ist durch die Gleichung (3') zu ersetzen, deren Gültigkeit hier dargetan wird.

<sup>3)</sup> S. bei *W. A. Waters*, „Physical aspects of organic chemistry“, London 1937.

Diese Gleichung geht aus 3 und 3' hervor. Wenn man nun für  $K_c=10^{-4}$  und für  $K$  den in der Tabelle II angegebenen Wert einsetzt, so wird  $K_T=10^{-9}$ . Die Übereinstimmung mit dem früher berechneten Wert von  $10^{-9,4}$  kann nicht besser erwartet werden und bildet eine gute Stütze für die hier angenommenen Mechanismen der Farberscheinungen.

7. Auch das Verhalten der beiden Basen 6 und 7 ist verständlich. Wir haben oben gesehen, dass die Aminogruppe zu wenig basisch ist, um in neutraler oder alkalischer Lösung den Lactonring zu öffnen. Sobald wir nun aber in die saure Lösung gehen, verwandeln wir die Aminogruppe in die Ammoniumgruppe, die nun keine Elektronen mehr liefern kann; Anilin-phtalein wird also auch in Schwefelsäure-Lösung farblos sein. Wenn es gelänge, in das saure Gebiet vorzustoßen, ohne die Amino-Gruppe zur Salzbildung zu veranlassen, würde sich der Lactonring wahrscheinlich schon wenig unterhalb  $p_H$  4 öffnen, denn die Aminogruppen sind doch recht stark basisch. Dass dem wirklich so ist, ersieht man an den schwachen Farberscheinungen, welche im Aciditätsgebiet um  $p_H$  3 auftreten und die man besonders schön in Eisessig-Lösung beobachten kann. Dass das Gleichgewicht temperaturempfindlich ist, ist nicht weiter verwunderlich.

8. Wie erwähnt, zeigen die Substanzen 8 und 10 keinerlei Farberscheinungen. Dass sich die Diphenyl-phtalid-4,4'-dicarbonsäure farblos in Schwefelsäure löst, ist zu erwarten, denn die Carboxylgruppe ist kein Elektronenlieferant, sondern wirkt Elektronensuchend. Die Acetamid-Gruppe sollte hingegen eher ein besserer Elektronenlieferant sein als die Sulfamid-Gruppe, denn sie ist basischer. Man darf aber nicht vergessen, dass ihre NH-Gruppe elektromer beansprucht ist gegenüber derjenigen der Sulfamid-Gruppe<sup>1)</sup>. Vielleicht ist das Ausbleiben der Färbung auch auf eine frühzeitige Salzbildung der Amid-Gruppe zurückzuführen, ähnlich wie beim Anilin-phtalein.

### Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung der Umschlagskonstanten  $K$  in saurer Lösung wurde das Phtalein in Schwefelsäure einer solchen Konzentration gelöst, dass der Umschlag in das Farbsalz nur teilweise erfolgte. Die Färbung ( $\epsilon$ ) dieser Lösung wurde dann mit derjenigen ( $\epsilon_0$ ) einer solchen verglichen, die das Phtalein in derselben Konzentration, aber in stärkerer Schwefelsäure enthielt, und die maximal mögliche Färbung zeigte. Aus den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und  $\epsilon_0$  berechnet sich dann die Indikator-Konstante nach der Gleichung (3'')

$$\log K = -p_H + \log (\epsilon_0 - \epsilon)/\epsilon \quad (3'')$$

<sup>1)</sup> F. Arndt und Mitarbeiter, A. 499, 228 (1932); 510, 62 (1934); 521, 95 (1935); Soc. 1935, 1.

Das  $p_H$  der Schwefelsäure/Wasser-Gemische wurde den Arbeiten von *Hammet* und Mitarbeitern<sup>1)</sup> entnommen. Die Extinktionskoeffizienten wurden mit Hilfe des Stufen-Photometers „Leifo“ von *Leitz* ermittelt.

Bei den Substanzen 3 und 5 war dieses Verfahren ohne weiteres anwendbar. Als Vergleichslösungen mit maximaler Färbung dienten solche in gewöhnlicher 96-proz. Schwefelsäure.

*Phenol-phtalein.*

Farbstoffkonzentration = 0,04 mg/cm<sup>3</sup>. Farbfilter 500 m $\mu$ .

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$p_H$	$\log (\epsilon_0 - \epsilon)/\epsilon$	$\log K$
62,5	- 4,4	+ 0,9	5,1
67,5	- 5,0	+ 0,05	5,05
70,0	- 5,2	- 0,12	5,1
73,0	- 5,7	- 0,9	4,8

*Dithio-phenol-phtalein-dimethyläther.*

Phtaleinkonzentration: 0,005 mg/cm<sup>3</sup>. Filter 666 m $\mu$ .

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$p_H$	$\log (\epsilon_0 - \epsilon)/\epsilon$	$\log K$
79,0*)	- 6,4	+ 0,3	6,7
85,7	- 7,4	- 0,4	7,0
88,6	- 7,8	- 0,7	6,9

\*) Bei kleineren Schwefelsäurekonzentrationen flockt das Phtalein aus.

Beim Benzolsulf-anilid-phtalein beobachteten wir, wohl infolge Hydrolyse zu Anilin-phtalein und Benzolsulfosäure, im Zeitraum von etwa 5 Minuten ein Ausbleichen der Lösungen. Es wurde nun eine recht konzentrierte Lösung des Phtaleins in Alkohol als Standardlösung verwendet. Diese wurde in ganz kleine Glaskügelchen von etwa 0,1 cm<sup>3</sup> Inhalt abgefüllt und abgewogen. Diese Kügelchen wurden dann jeweils direkt vor der Messung im Schwefelsäure-Wasser-Gemisch aufgebrochen.

*Benzolsulf-anilid-phtalein.*

Farbstoffkonzentration 0,04 mg/cm<sup>3</sup>.  
Durchlässigkeit des Farbfilters bei 530 m $\mu$ .

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$p_H$	$\log (\epsilon_0 - \epsilon)$	$\log K$
75	- 5,9	+ 1,2	7,1
77,6	- 6,3	+ 0,6	6,9

<sup>1)</sup> *P. Hammet* und *A. J. Deyrup*, *Am. Soc.* **54**, 2721 (1932)

4,4'-Dichlor-diphenyl-phtalid zeigt in 96-proz. Schwefelsäure noch nicht die maximale Färbung. Diese kann durch Zusatz von Oleum noch weiter erhöht werden. Zur Bestimmung des  $\epsilon_0$  diente deshalb eine rauchende Schwefelsäure mit etwa 10%  $\text{SO}_3$ . Da dieses Lösungsmittel eine geringe Eigenfärbung aufwies, wurde die Phtalein-Konzentration sehr hoch gewählt (0,1 mg/cm<sup>3</sup>) und dafür mit sehr kleinen Schichtdicken operiert. Die Mikrokuvette des Leifoapparates, die es gestattet, die Schichtdicken noch auf Hundertstelmillimeter anzugeben, leistet dabei ausgezeichnete Dienste. Auch diese gelben Lösungen bleichen langsam aus, und diesem Prozess wurde Rechnung getragen.

*Dichlor-diphenyl-phtalid.*

Phtaleinkonz. 0,1 mg/cm<sup>3</sup>. Durchlässigkeit des Filters bei 470 m $\mu$ .

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p <sub>H</sub>	log ( $\epsilon_0 - \epsilon$ )/ $\epsilon$	log K
87,0	- 7,5	+ 1,1	8,6
94,0	- 8,4	+ 0,25	8,7
94,6	- 8,5	+ 0,18	8,7

Beim Diphenyl-phtalid konnte  $\epsilon_0$  nicht direkt gemessen werden. Auch hier ist die Maximalfärbung in 96-proz. Schwefelsäure noch nicht erreicht. Wenn man aber zu rauchenden Schwefelsäurelösungen übergeht, so zersetzt sich das Phtalid sehr schnell, wobei eine violette Färbung auftritt. Das  $\epsilon_0$  wurde deshalb aus der Veränderung der  $\epsilon$ -Werte mit dem p<sub>H</sub> der Lösung rechnerisch ermittelt. Die K-Werte der folgenden Tabelle sind darum nicht unabhängig voneinander.

*Diphenyl-phtalid.*

Phtaleinkonz. 0,04 mg/cm<sup>3</sup>. Durchlässigkeit des Lichtfilters 445 m $\mu$ .

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	p <sub>H</sub>	log ( $\epsilon_0 - \epsilon$ )/ $\epsilon$	log K
82,7	7,0	+ 1,4	8,4
85,0	7,3	+ 0,7	8,0
87,6	7,6	+ 0,4	8,0
94,6	8,4	- 0,6	7,8

Zürich, Chem. Institut der Universität.