

Über Alkaliempfindlichkeit und Alkalifestigkeit bei Phthaleinen und Sulphonphthaleinen¹

Von

A. Thiel

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

R. Wegscheider ist wohl der erste gewesen, der auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz farbloser, also laktoid gebauter, sekundärer Anionen des Phenolphthaleins hingewiesen hat². Aber erst kürzlich³ ist durch eine systematische Untersuchung an Phenolphthalein und seinen Halogenderivaten der Nachweis erbracht worden, daß diese Art von Ionen eine wichtige Rolle spielt und bei manchen Phthaleinen sogar vorherrscht. Bald danach wurde über Versuchsergebnisse berichtet⁴, die sich am zwanglosesten durch die schon früher gelegentlich geäußerte Annahme erklären lassen, daß die Empfindlichkeit der Phthaleine gegen die entfärbende Wirkung größerer Alkaliüberschüsse (Bildung des tertiären Karbinolkarbonations) auf dem Vorhandensein jener sekundären laktoiden Anionen beruht. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die Abblaugeschwindigkeit (auf gleiche „Basenstufe“ bezogen) und die Lage des Entfärbungsgleichgewichtes (gemessen durch die Halbwertstufe $p'_{H^{1/2}}$) unverkennbar von konstitutiven Einflüssen abhängig sind. So vermindert eine zum Hydroxyl *o*- oder *m*-ständige Methylgruppe in jedem der beiden Seitenringe des Phenolphthaleins die Alkaliempfindlichkeit, gemessen durch die Geschwindigkeitskonstante der Entfärbung, auf etwa ein Zehntel des beim Phenolphthalein beobachteten Wertes, und fast genau den gleichen Einfluß hat Dimethylierung in den beiden Seitenringen, falls die Methylgruppen jedes Ringes *p*-Stellung zueinander einnehmen.

Mißt man die Alkaliempfindlichkeit jedoch durch die Lage des Entfärbungsgleichgewichtes, so zeigt sich, daß die Alkaliempfindlichkeit in der Reihenfolge *o*-Methyl \rightarrow *m*-Methyl \rightarrow (*o*- und *m*-) Dimethyl abnimmt ($\Delta p'_{H^{1/2}} = 1.05 : 1.26 : 2.13$). Die vermeintliche Diskrepanz dieser beiden Ergebnisse verschwindet, wenn man die Beeinflussung der Rückfärbungs-

¹ 16. Mitteilung der „Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde“ (15. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. 178, 1929, S. 49).

² Z. Elektrochem. 14, 1908, S. 512.

³ A. Thiel und R. Diehl, Marburger Sitzungsber. 62, 1927, S. 471.

⁴ A. Thiel und L. Jungfer, Z. anorg. u. allg. Chem. 178, 1929, S. 49.

geschwindigkeit durch die Methylierung in Rechnung stellt. Eine weitere Abnahme der Alkaliempfindlichkeit tritt ein, wenn eine der Methylgruppen des Dimethylderivats in jedem der Seitenringe durch eine Isopropylgruppe ersetzt wird (Thymolphthalein):

Zu einem praktisch vollkommen alkalifesten Indikator gelangt man, wenn zwei zueinander *o*-ständige Methylgruppen in jeden der Seitenringe eingeführt werden, so daß *vic*-Stellung zum Hydroxyl resultiert (*o*-Xylenol-phthalein nach W. Csányi⁵). Eine theoretische Deutung dieser „Sperrwirkung“ ist vorläufig noch nicht möglich; jedoch ist zu erwarten, daß diese Erscheinung von besonderer Wichtigkeit für eine künftige molekular-theoretische Erklärung der Alkaliempfindlichkeit der Phthaleine sein wird.

In diesem Zusammenhange ist von Interesse, daß sich auch das α -Naphthol-phthalein (es wurde ein Originalpräparat von Sörensen benutzt) als praktisch alkalifest erwiesen hat. In diesem nach W. Schulenburg⁶ allerdings als *o*-Derivat aufzufassenden Phthalein sind ja ebenfalls zwei benachbarte Kohlenstoffatome in *vic*-Stellung zum Hydroxyl besetzt (durch Bildung des Naphthalinringes).

Unentschieden bleibt vorläufig, ob die alkalifesten Phthaleine diese ihre Eigenschaft dem Mangel an sekundären Anionen von laktoidem Bau verdanken, oder ob dafür bestimmte konstitutive Einflüsse verantwortlich zu machen sind. Vielleicht bringt eine systematische spektroskopische Untersuchung, die bereits in Angriff genommen ist, Aufklärung.

Während die Phthaleine im freien Zustande (als feste Körper, in alkoholischer und in wässriger Lösung) im allgemeinen farblos sind, demnach hier vorwiegend als laktoiden Substanzen vorliegen⁷, geben die Sulfonphthaleine stark gelb gefärbte alkoholische und wässrige Lösungen und bilden (wenigstens die halogenfreien unter ihnen) farbige Kristalle. Ob und in welchem Umfange neben diesen Formen von zweifellos chinoidem Bau auch noch laktoiden, also farblosen Formen⁸ vorhanden sind, ist noch nicht ermittelt. Als Material für eine Untersuchung in dieser Richtung wird sicherlich die Feststellung von Analogien zwischen den Indikatoreigenschaften der Sulfonphthaleine und denen der ihnen konstitutiv entsprechenden Phthaleine von Bedeutung sein.

⁵ Z. Elektrochem. 27, 1921, S. 64.

⁶ Ber. D. ch. G. 53, 1920, S. 1445.

⁷ Das α -Naphtholphthalein macht insofern eine Ausnahme, als es, obwohl in festem Zustande — nach Schulenburg — farblos, doch tiefgelbe alkoholische Lösungen liefert.

⁸ Auf die Möglichkeit ihrer Existenz weisen bereits H. A. Lubs und S. F. Acree hin (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1916, S. 2774.)

Unter diesem Gesichtspunkte habe ich zunächst die Alkaliempfindlichkeit von Sulfonphthaleinen⁹ untersucht. Die Ergebnisse der (auf kolorimetrischem Wege ausgeführten) Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle vereinigt, zusammen mit den entsprechenden Daten für die analogen Phthaleine (soweit bekannt) und sonstigen Angaben über die Indikatoreigenschaften beider Gruppen von Farbstoffen¹⁰. Es sei erwähnt, daß man die Halbwertstufe des Entfärbungsintervalls und die Geschwindigkeitskonstante der Abbläßreaktion zu den typischen Indikatoreigenschaften zählen muß, und daß sie gelegentlich mit Nutzen zur Erkennung von Indikatoren herangezogen werden können, ja unter Umständen erst eine sichere Entscheidung ermöglichen¹¹.

Die Tabelle enthält jeweils untereinander die für Sulfonphthaleine (Spalten *S*) und die für die analogen Phthaleine (Spalten *P*) geltenden Daten, außer in den Fällen 9 und 10, in denen die entsprechenden Phthaleine nicht untersucht sind. $p_{H\ 1/2}$ ist die Halbwertstufe des Umschlagsintervalls, $p'_{H\ 1/2}$ diejenige des Entfärbungsintervalls. Die Geschwindigkeitskonstante der

Abbläßreaktion $k = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ gilt für Zimmertemperatur (18–20°)

und für 1 n. Natronlauge (Stufe 14).

Das bisher vorliegende Material gestattet folgende Aussagen über die Beziehungen zwischen den Indikatoreigenschaften der Sulfonphthaleine und der Phthaleine von analogem Bau (wobei mit Rücksicht auf den noch geringen Umfang des untersuchten Materials eine gewisse Reserve geboten erscheint):

1. Sulfonphthaleine sind bedeutend alkalifester als analoge Phthaleine; ihre Entfärbungsgeschwindigkeiten verhalten sich — nur größenordnungsmäßig! — wie 1:1000; die Halbwertstufen ihrer Entfärbungsintervalle liegen etwa 1½ Einheiten tiefer (Zahlenwerte sind um diesen Betrag größer).

2. In beiden Klassen von Indikatoren finden sich — zum wenigsten qualitativ — die gleichen Zusammenhänge zwischen den Halbwertstufen der beiden Farbänderungsintervalle und der Konstitution, soweit der Eintritt von Alkylgruppen und von Halogenatomen in die Seitenringe in Betracht kommt.

⁹ Diese Eigenschaft der Sulfonphthaleine ist nicht unbekannt (vgl. Lubs und Aree, l. c. S. 2778). Jedoch ist sie bisher wenig beachtet worden; in einzelnen Fällen wurden derartige Beobachtungen sogar auf ungenügende Reinheit des Präparats zurückgeführt (B. Cohen, Publ. Health Rep. 47, 1926, S. 3069). Jedenfalls ist das Vorhandensein von Beziehungen zu der analogen Erscheinung bei den Phthaleinen bisher nicht bemerkt worden.

¹⁰ Die Koordinaten der Grenzkurvenmaxima und der isosbestischen Punkte der Sulfonphthaleine sowie die Halbwertstufen dieser Indikatoren entstammen Messungen von R. Diehl, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird.

¹¹ Vgl. A. Thiel und R. Diehl, Marburger Sitzungsber. 64, 1929, Heft 4.

Vergleichende Zusammenstellung der Indikatoreigenschaften einiger Sulfonphthaleine (S) und Phthaleine (P) (λ in $m\mu$; ϵ in $cm^2/m\text{Mol}$).

N ^o	Name	Färbung	Substituent		Unt. Grenzkurve		Ob. Grenzkurve		Isobestischer Punkt		$p/H^{1/2}$	$10^4 k$ in St. 14	
			Art	Stellung	$\lambda_{\text{max.}}$	$10^{-5} \cdot \epsilon_{\text{max.}}$	$\lambda_{\text{max.}}$	$10^{-5} \cdot \epsilon_{\text{max.}}$	λ_i	$10^{-5} \cdot \epsilon_i$			
1	Phenolrot	S	—	—	558	0·676	430	0·240	480	0·111	7·74	13·05	3·6
2	Phenolphthalein	P	—	—	553	0·337	—	—	—	—	9·53	11·75	~2000
3	Kresolrot	S	CH ₃	5', 5''	572	0·692	433	0·236	485	0·104	8·08	14·2	0·45
4	o-Kresolphthalein	P	CH ₃	5', 5''	564	0·580	—	—	—	—	9·47	12·80	450
5	Thymolblau	S	CH ₃ C ₃ H ₇	2', 2'' 5', 5''	597	0·360	438	0·145	494	0·070	8·87	?	?
6	Thymolphthalein	P	CH ₃ C ₃ H ₇	2', 2'' 5', 5''	591	0·420	—	—	—	—	9·70	14·2	?
7	Bromphenolblau	S	Br	3', 5', 3'', 5''	591	0·79	438	0·26	496	0·080	3·87	12·0	~300
8	Tetrabrom-phenolphthalein Tetrachlor-phenolphthalein	P	Br	3', 5', 3'', 5''	580	0·0034	—	—	—	—	7·6(?)	?	?
		P	Cl	3', 5', 3'', 5''	580	0·0020	—	—	—	—	6, 8	10·45	?
9	Bromkresolpurpur	S	CH ₃ Br	5', 5'' 3', 3''	588	0·430	430	0·20	490	0·072	6·27	13·21	3·0
10	Bromthymolblau	S	CH ₃ C ₃ H ₇ Br	2', 2'' 5', 5'' 3', 3''	616	0·413	436	0·18	498	0·070	7·07	(15·1)	?

3. Die Farbtiefe ($\lambda_{\max.}$) der unteren Grenzformen ist bei den Sulfonphthaleinen etwas größer (um etwa 5–10 $m\mu$) als bei analogen Phthaleinen.

4. Das Maximum der oberen Grenzkurven liegt bei den Sulfonphthaleinen ziemlich genau an der gleichen Stelle (430 bis 440 $m\mu$), u. zw. dort, wo auch das Extinktionsmaximum chinoider, gelber Derivate des Phenolphthaleins liegt (Anion des Phenolphthalein-monomethyläthers: $\lambda_{\max.} = 445 m\mu^{12}$; chinoider Ester des Tetrabrom-phenolphthaleins in Alkohol: $\lambda_{\max.} = 435 m\mu^{13}$).

5. Die Farbtüchtigkeit ($\epsilon_{\max.}$) der Sulfonphthaleine ist zum Teil etwas geringer als die der analogen Phthaleine, zum Teil merklich höher (beim Phenolrot doppelt so groß wie beim Phenolphthalein). Eine auffällige Sonderstellung nimmt das Bromphenolblau ein mit ungewöhnlich hoher Maximalextinktion und gleichwohl besonders großer Alkaliempfindlichkeit.

6. Bromphenolblau zeigt auch sonst Anomalien. Seine Abblaureaktion liefert Geschwindigkeitskonstanten, die zwar in den Stufen 11 und 12 proportional der Hydroxylionkonzentration sind ($k_{11} = 0.00013$ und $k_{12} = 0.0013$); dagegen ist die für Stufe 14 geltende Konstante über doppelt so groß, als zu erwarten ($k_{14} = 0.03$ gegen 0.013). Desgleichen ist die Lage der Entfärbungsgleichgewichte in tieferen Säurestufen nicht in Übereinstimmung mit dem in weniger stark alkalischer Lösung gemessenen Gleichgewichte: konzentriertere Laugen wirken unverhältnismäßig stärker entfärbend. Zu diesen Anomalien gesellt sich eine bisher unbekannte Abblaureaktion im sauren Gebiete¹⁴: in Stufe 1 sinkt die Farbintensität der gelben Lösung im Verlaufe von zwei Tagen (bei Zimmertemperatur) auf etwa 80% des Ausgangswertes (Gleichgewicht).

Erwähnt sei noch, daß das zum Vergleiche mit Bromphenolblau eigentlich heranzuziehende Tetrabrom-phenolphthalein bisher nicht so eingehend untersucht worden ist wie das entsprechende Chlorderivat. Die für letzteres geltenden Daten sind daher in der Spalte 8 mitaufgeführt, da anzunehmen ist, daß die Entfärbungs-Halbwertstufe beider Stoffe kaum merklich verschieden ist.

Daß Sulfonphthaleine überhaupt alkaliempfindlich sind, kann man im Sinne der eingangs erwähnten Anschauung¹⁵ als Zeichen für das Vorhandensein laktoider sekundärer Anionen ansehen. Dazu würde die Beobachtung passen, daß gerade die besonders alkaliempfindlichen Halogenderivate in festem Zu-

¹² Marburger Sitzungsber. 62, 1927, S. 492 und 501.

¹³ E. Vogt, Z. physikal. Chem. 132, 1928, S. 111.

¹⁴ Diese Reaktion hat wohl kaum etwas zu tun mit dem von B. Cohen beim Thymolblau beobachteten Abblauen in sehr stark saurer Lösung, in der bereits der „Säureumschlag“ dieses Indikators eingetreten ist (l. c. S. 3057).

¹⁵ Vgl. Z. anorg. Chem. 178, 1929, S. 62 und 70.

stande praktisch farblos, also zweifellos von laktoider Konstitution sind¹⁶.

Andererseits läßt sich angesichts der ganz anderen Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten (trotz analoger Konstitution) die Auffassung vertreten, daß bei den Sulfonphthaleinen der molekulare Mechanismus des Ablassens ein anderer ist als bei den Phthaleinen, so daß also z. B. vielleicht nicht nur ihre laktoiden, sondern auch ihre merichinoiden sekundären Anionen Hydroxylion addieren (wenn auch mit viel kleinerer Geschwindigkeit). Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist die systematische Analyse der Farbgleichgewichte und Ionengleichgewichte, in ähnlicher Weise, wie das bei den Phthaleinen geschehen ist¹⁷, unerläßlich. Hierbei wird die Heranziehung unzweifelhaft rein chinoid konstituierter Derivate (entsprechend dem chinoiden Ester des Tetrabrom-phenolphthaleins) eine entscheidende Rolle spielen. Untersuchungen dieser Art sind in Angriff genommen.

¹⁶ Auch hier macht das Bromphenolblau eine Ausnahme, indem es auch in reinsten Präparaten schwach rosafarbig ist. Im übrigen finden sich in Handelspräparaten gelegentlich merkliche Mengen nichthalogener Sulphonphthaleine, die eine dunklere Farbe bedingen. Solche Verunreinigungen verraten sich dann namentlich bei Entfärbungsversuchen durch den allmählich eintretenden Wechsel des Farbtons (siehe auch die Bemerkungen von B. C o h e n, l. c. S. 3061).

¹⁷ Marburger Sitzungsber. 62, 1927, S. 471.