

## Die Indikatoreigenschaften des vicinalen m-Xylenolphthaleins (3',5',3'',5''-Tetramethylphenolphthalein).

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.)

Die Bildung von 3',5',3'',5''-Tetramethylphenolphthalein aus vic. m-Xylenol und Phthalsäureanhydrid wird von *A. Thiel* und *L. Jungfer*<sup>1</sup> kurz erwähnt. Es wird darauf hingewiesen, daß das Studium dieser Verbindung Gegenstand einer späteren Arbeit werden soll. Ich konnte jedoch trotz eingehendster Durchsicht der Literatur keine diesbezügliche Abhandlung vorfinden, weshalb ich ein von *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*<sup>2</sup> hergestelltes vic. m-Xylenolphthalein einer Untersuchung in bezug auf seine Indikatoreigenschaften unterzog. Zur Verwendung gelangte ein analysenreines Präparat mit einem Schmelzpunkt von 256°. Die Arbeit führte zu folgendem Ergebnis:

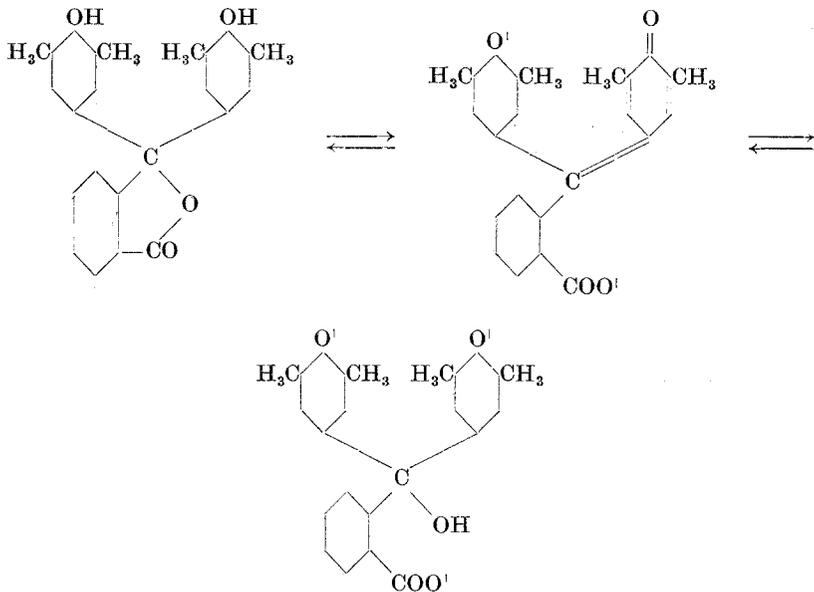
Der Farbumschlag vollzieht sich vom farblos nach violett bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert, der größer ist als 8,5. Der kolorimetrisch feststellbare Umschlagsintervall erstreckt sich vom  $p_{\text{H}}$  8,6 bis 9,9. Der Titrierexponent liegt für 6 Tropfen einer 0,1%igen alkohol. Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit bei  $p_{\text{H}}$  9,2. Die Farbe stellt bei dieser  $[\text{H}^{\cdot}]$  bereits ein sehr deutlich erkennbares Violett dar. Gegen Lauge ist die Verbindung nicht beständig. Es tritt nach längerer Einwirkungsdauer Aufhellung der Farbe ein.

Die kolorimetrische Messung des merichinoiden Anteiles bei verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Werten zwischen 8,5 und 9,9 ergab, wenn man die höchste

<sup>1</sup> Z. anorg. allg. Chem. 178, 49 (1929).

<sup>2</sup> *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Spaltungen mit Diazoniumverbindungen, 2. Mitteilung. Mh. Chem. 79, 371 (1948).

Farbintensität mit 100% und die Farblosigkeit mit 0% chinoid bezeichnet, die in der Tabelle 1 angeführten Werte. Diese sind jedoch nur als Verhältniszahlen zu betrachten, da ein Zustand, in welchem die gesamte vorhandene Indikatormenge in merichinoider Form vorliegt, infolge Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen carbinoloider und chinoider Form, nicht erreichbar ist.



Auf die Bildung eines Gleichgewichtes weist die Tatsache hin, daß bei Anwendung einer größeren Indikatormenge eine vollkommene Entfärbung auch durch starke Lauge nicht eintritt. Das Abblässen geht im Vergleich zu Phenolphthalein äußerst langsam vor sich, so daß eine 10%ige Natronlauge, die 0,3 ccm 0,1%ige Indikaturlösung enthielt, auch noch nach 10 Tagen eine deutlich violette Farbe aufwies. Ich verfolgte deshalb den weiteren Verlauf der Reaktion in diesem Gebiete nicht. Eine mit derselben Menge Phenolphthalein versetzte gleichstarke Lauge zeigte schon nach zirka 30 Sek. Farblosigkeit.

Wenn man nun die Prozente chinoider Form in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration in ein Koordinatensystem einträgt, so erhält man in graphischer Darstellung die Eigenschaften des Indikators in Form einer Kurve, die *A. Thiel*<sup>3</sup> als „Charakteristik“ bezeichnet (Abb. 1).

<sup>3</sup> Über die Indikatoreigenschaften der Phthaleine und über die Verwendung der Säurestufenmethode zu klinischen Zwecken. S.-B. med. naturwiss. Ges., Münster i. W., Bonn, 1913.

Tabelle I.

| pH  | Puffer                  |           |            | Farbe nach ca. 10 Min.           | % chinoide Form |
|-----|-------------------------|-----------|------------|----------------------------------|-----------------|
|     | Borat<br>19,1 g Borax/L | HCl 0,1 n | NaOH 0,1 n |                                  |                 |
|     |                         |           |            |                                  |                 |
|     |                         | ccm       |            |                                  |                 |
| 8,5 | 65,0                    | 35,0      | —          | farblos                          | 0               |
| 8,6 | 67,5                    | 32,5      | —          | violetter Stich                  | 3               |
| 8,8 | 75,0                    | 25,0      | —          | schwach violett                  | 16              |
| 9,0 | 85,0                    | 15,0      | —          | deutlich violett                 | 35              |
| 9,2 | 96,3                    | 3,7       | —          | Farb-                            | 55              |
| 9,4 | 87,0                    | —         | 13,0       | ver-                             | 75              |
| 9,6 | 74,0                    | —         | 26,0       | tie-                             | 92              |
| 9,8 | 65,0                    | —         | 35,0       | fung                             | 98              |
| 9,9 | 62,0                    | —         | 38,0       | höchste Farbtintensität erreicht | 100             |

Der verhältnismäßig enge Bereich, in dem die Hauptfarbänderung vor sich geht, erstreckt sich nur über 1,3 Zehnerpotenzen der  $[H^+]$  und spricht für die Brauchbarkeit dieses Indikators. Einen gewissen Nachteil stellt jedoch, im Gegensatz zum vic. o-Xylenolphthalein, seine Unbeständigkeit gegen Lauge dar. Nach *W. Czány*<sup>4</sup> ist die Alkalibeständigkeit des letzteren auf die sterische Hinderung der Bildung der karbinoloiden Form durch die o-Stellung der Methylengruppen bedingt.

Die Verbindung zeigt, ebenso wie *A. Thiel*<sup>5</sup> bei anderen Phthaleinen fand, Zweifarbigkeit. Diese läßt sich sehr deutlich in alkohol. Lösung durch vorsichtigen Zusatz sehr verd. Lauge beobachten, wobei zuerst ein Farbumschlag nach Gelb erfolgt, der sich auf weiteren Laugezusatz über Gelbgrün, Schmutziggrün, Rot, nach Violett erstreckt.

Das vic. m-Xylenolphthalein eignet sich ausgezeichnet zur Bestimmung schwacher Säuren, wie aus den weiter unten folgenden Titrationsbeispielen klar ersichtlich ist. Selbstverständlich ist es auch bei der Titration starker Säuren verwendbar.

#### Experimenteller Teil.

Zur Bestimmung der p<sub>H</sub>-Werte wurden Standardpufferlösungen nach *Sørensen* verwendet, deren Überprüfung mit Hilfe eines Präzisions-Ionometers nach *Lautenschläger* geschah. Gemessen wurde mit einer Platin-Wasserstoff-Elektrode, bezogen auf eine gesättigte Kalomelelektrode.

<sup>4</sup> Z. Elektrochem. 27, 64 (1929).

<sup>5</sup> Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband, S. 351—356 (1931).

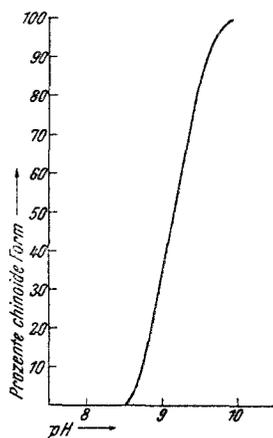


Abb. 1.

Der merichinoide Anteil bei verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Werten wurde kolorimetrisch bestimmt. Als Bezugslösung, die für jede Bestimmung frisch hergestellt wurde, um einen Fehler durch Abblässen möglichst zu vermeiden, diente 0,1 n NaOH, die auf 100 ccm 0,3 ccm 0,1%ige alkohol. Indikatorlösung enthielt. Dieselbe Menge Indikator wurde der zu vergleichenden Pufferlösung zugesetzt.

Tabelle 2. Titrationsbeispiele.

| Säure                  | Angewendete<br>Menge | Gefunden | Verbrauchte<br>ccm 0,1 n KOH |
|------------------------|----------------------|----------|------------------------------|
|                        | g                    |          |                              |
| Salicylsäure . . . . . | 0,3410               | 0,3408   | 24,70                        |
| Benzoessäure . . . . . | 0,4514               | 0,4520   | 37,05                        |
| Essigsäure . . . . .   | 0,2925               | 0,2922   | 49,81                        |

Die Indikatorkonzentration betrug 6 Tropfen 0,1%ige alkohol. Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit. Titriert wurde bis zur deutlichen Violettfärbung.