

# Farbindikatoren in protonenfreien Lösungen, 1. Mitt.<sup>1</sup>:

Indikatoren der Sulfonphthaleinklasse  
in Phosphoroxychlorid

Von

**V. Gutmann und H. Hubacek**

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen  
Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 4. September 1963)

Lösungen von Kresolrot, Xylenolblau, Bromphenolblau, Bromphenolrot und Bromthymolblau in Phosphoroxychlorid werden in Gegenwart von einerseits Chloridionenakzeptoren (Säuren), andererseits Chloridionendonoren (Basen) spektrophotometrisch untersucht. Die bei bestimmten  $p_{Cl^-}$ -Werten erfolgenden Farbänderungen sind reversibel und unabhängig von der Natur der Säure bzw. Base. Präparative und IR-spektrographische Untersuchungen zeigen, daß die Indikatoren mit Phosphoroxychlorid reagieren: Im basischen Bereich ist ein phenolisches H-Atom durch eine  $[POCl_2]$ -Gruppe ersetzt, im sauren Bereich sind zwei  $[POCl_2]$ -Einheiten am phenolischen Sauerstoff gebunden. Der Reaktionsmechanismus der Farbumschläge wird diskutiert und die Reihung der Acidität der untersuchten Indikatoren in Phosphoroxychlorid angegeben.

## 1. Einleitung

Verschiedene Farbindikatoren geben in Thionylchlorid<sup>2, 3</sup>, Phosphoroxychlorid<sup>4</sup> und Acetylchlorid<sup>5</sup> bei Zusatz von Chloridionendonoren (Basen) bzw. Chloridionenakzeptoren (Säuren) reversible Farbumschläge.

<sup>1</sup> Zugleich 28. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“; 27. Mitt.: M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, F. Mairinger und T. S. West, Z. anorg. Chem. **311**, 302 (1961).

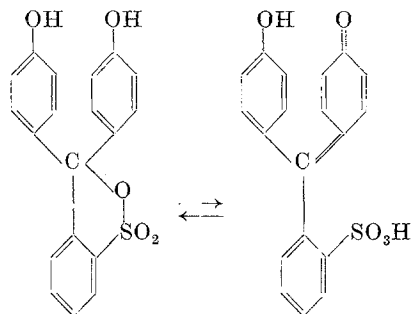
<sup>2</sup> H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. Chem. **270**, 208 (1952).

<sup>3</sup> R. V. Rice, S. Zuffanti und W. F. Luder, Anal. Chem. **24**, 1022 (1952).

<sup>4</sup> V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. Chem. **289**, 279 (1957).

<sup>5</sup> J. Singh, R. C. Paul und S. S. Sandhu, J. chem. Soc. [London] **1959**, 845.

Über die Wirkungsweise der Indikatoren lagen bisher keine Hinweise vor. Indikatoren der Sulfonylphthaleinklasse, welche das Grundgerüst der Triphenylmethanfarbstoffe besitzen,



wurden nun in Phosphoroxychlorid näher untersucht; dieses Lösungsmittel dürfte im reinen Zustand durch Eigendissoziation<sup>6</sup>



über eine — wenn auch sehr geringe — Chloridionenkonzentration verfügen. Da die Indikatoren als konjugierte Mehrfachbindungssysteme im sichtbaren Gebiet und nahen Ultraviolett Absorptionsbanden zeigen, die unmittelbar von der Elektronenstruktur der Molekel abhängen, wurden zunächst spektrophotometrische Untersuchungen ausgeführt. Als Chloridionenakzeptoren (Säuren) wurden Zinn(IV)- und Antimon(V)-chlorid, als Chloridionendonoren (Basen) Tetraäthyl- und Tetrabutylammoniumchlorid verwendet.

## 2. Absorptionsspektren und Farbumschläge

Kresolrot (Löslichkeit in  $\text{POCl}_3 < 1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) gibt eine orangerote bis hellrote Lösung (Abb. 1, Kurve 1). Auf Zusatz von Säuren wie Antimon(V)- oder Zinn(IV)-chlorid entsteht eine leuchtend rote Lösung (Abb. 1, Kurve 2 und 5) mit Maxima bei 363 und 528  $\mu$ . Die Spektren der beiden sauren Lösungen sind gleich. Mit überschüssigem Antimon(V)-chlorid steigt die Intensität der Bande beim kurzwelligen Maximum stark an (Abb. 1, Kurve 4). Die rote Lösung wird durch Tetraäthyl- oder Tetrabutylammoniumchlorid reversibel praktisch entfärbt (schwach gelbstichig) (Abb. 1, Kurve 6). Das Maximum beider Lösungen liegt bei 356  $\mu$ .

Xylenolblau ist in  $\text{POCl}_3$  ähnlich löslich wie Kresolrot. Die Maxima der violetten Indikatorlösung liegen bei 394  $\mu$  und 553  $\mu$  (Abb. 2, Kurve 1), wobei geringe Spuren Feuchtigkeit das kurzwellige Maximum bathochrom nach 410 bis 420  $\mu$  verschieben. Bei Zugabe von Chloridionenakzeptoren ändert sich das Spektrum kaum (Abb. 2, Kurve 2—4), lediglich bei großem Überschuß an Säure steigt die Bande beim kurzwelligen Maximum ähnlich

<sup>6</sup> V. Gutmann und M. Baaz, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).

wie beim Kresolrot stark an (Abb. 2, Kurve 3). Die Spektren der fast farblosen basischen Lösungen sind unabhängig vom Chloridionendonator (Abb. 2, Kurve 5 und 6) und zeigen ein Maximum bei 364 m $\mu$ . Der Farbumschlag mit Säuren erfolgt augenblicklich, während die Ausbildung der basischen Form einige Min. beansprucht.

Bromphenolblau gibt in POCl<sub>3</sub> (Löslichkeit etwa 8 · 10<sup>-1</sup> Mol/l) farblose bis schwach gelbliche Lösungen (Abb. 3, Kurve 1). Mit Säuren entstehen sofort rote Lösungen, deren Spektren identisch sind und Maxima bei 408 und 537 m $\mu$  haben (Abb. 3,

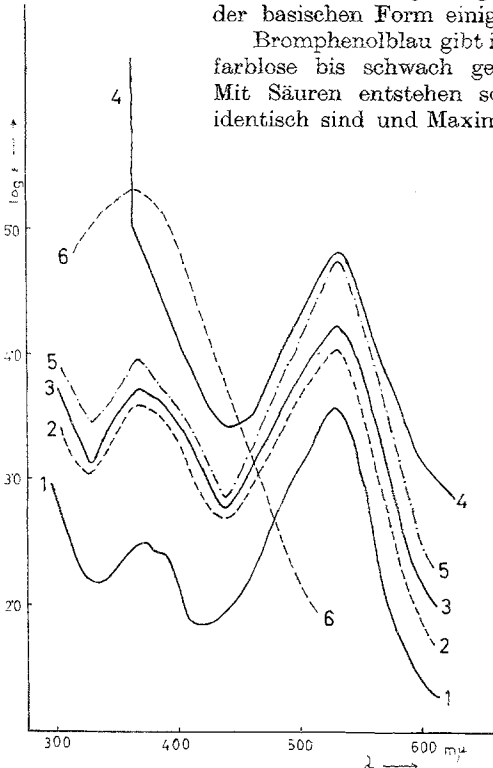


Abb. 1. Absorptionsspektren von Kresolrot in POCl<sub>3</sub>

- 1: KR + POCl<sub>3</sub>;  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l
- 2: KR ( $c = 3,3 \cdot 10^{-4}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub> = 1:1
- 3: KR ( $c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub> = 1:2
- 4: KR ( $c = 6 \cdot 10^{-5}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub> (Überschuß)
- 5: KR ( $c = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ) + SnCl<sub>4</sub> · (POCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 6: KR ( $c = 6 \cdot 10^{-5}$ ) + Bu<sub>4</sub>NCl

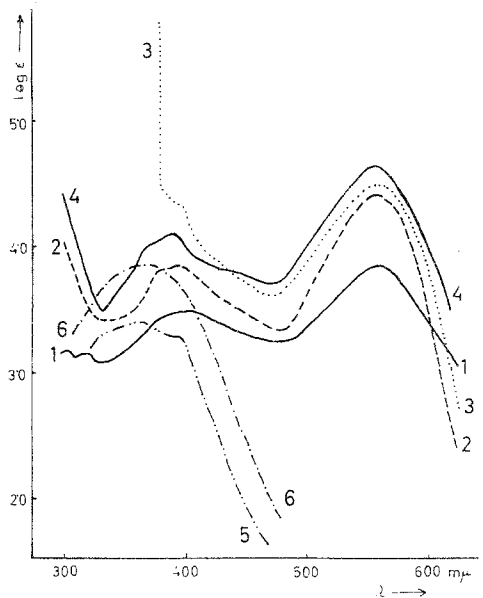


Abb. 2. Absorptionsspektren<sup>2</sup> von Xylenolblau in POCl<sub>3</sub>

- 1: XB in POCl<sub>3</sub>;  $c = 1,4 \cdot 10^{-4}$  Mol/l
- 2: XB ( $c = 1,7 \cdot 10^{-5}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub> = 1:1
- 3: XB ( $c = 1 \cdot 10^{-4}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub> (Überschuß)
- 4: XB ( $c = 2 \cdot 10^{-5}$ ) + SnCl<sub>4</sub> · (POCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 5: XB ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$ ) + Bu<sub>4</sub>NCl
- 6: XB ( $c = 6 \cdot 10^{-4}$ ) + Et<sub>4</sub>NCl

Kurve 2 und 3). Mit Basen erfolgt reversibler Farbumschlag nach Gelb (Abb. 3, Kurve 4 und 5).

Bromphenolrot gibt eine tiefgelbe Lösung mit Stich ins Orange; im Spektrum ist kein deutlich ausgeprägtes Maximum zu erkennen (Abb. 4, Kurve 1). Die Maxima der sauren roten Lösungen bei 378 und 520 m $\mu$  sind ebenfalls unabhängig von der Natur der Säure. Mit Basen erfolgt reversibler Farbumschlag zu einer gelben Lösung mit einem Maximum bei 361 m $\mu$  (Abb. 4, Kurve 2—4).

Bromthymolblau gibt in POCl<sub>3</sub> eine farblose bis schwach rötliche Lösung (Abb. 5, Kurve 1), die mit Chloridionenakzeptoren violett wird (Maxima bei 413 und 567 m $\mu$ ; Abb. 5, Kurve 2 und 3). Bei Zusatz von Basen entsteht reversibel eine gelbe Lösung mit einem Maximum bei 406 m $\mu$  (Abb. 5, Kurve 4).

Alle untersuchten Sulfonylphthalein-Indikatoren schlagen in Phosphoroxchlorid reversibel um. In manchen Fällen, z. B. beim Xylenolblau, erfolgt der Farbumschlag nicht augenblicklich. Die Spektren sind unabhängig von der Natur des Chloridionenakzeptors bzw. Chloridionendonors. Verschiedene Säuren oder Basen bewirken demnach bei bestimmten  $p_{Cl^-}$ -Werten die gleiche konstitutionelle Änderung im Molekül.

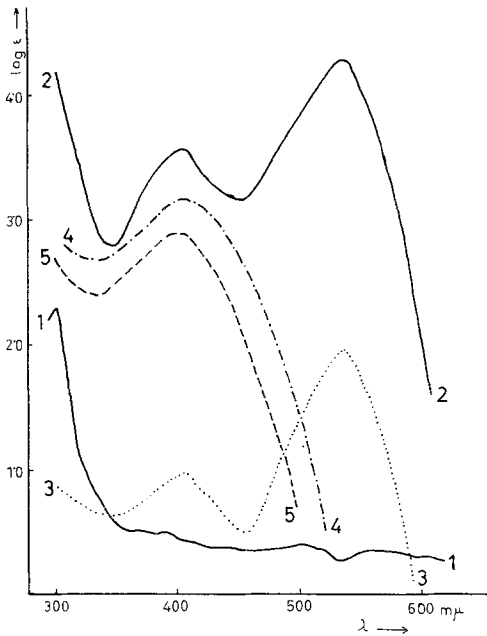


Abb. 3. Absorptionsspektren von Bromphenolblau in POCl<sub>3</sub>

- 1: BPB in POCl<sub>3</sub>;  $c = 8,2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l
- 2: BPB ( $c = 6 \cdot 10^{-6}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub> (Überschuß)
- 3: BPB ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$ ) + SnCl<sub>4</sub> · (POCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 4: BPB ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$ ) + Et<sub>3</sub>NCl
- 5: BPB ( $c = 3 \cdot 10^{-4}$ ) + Bu<sub>4</sub>NCl

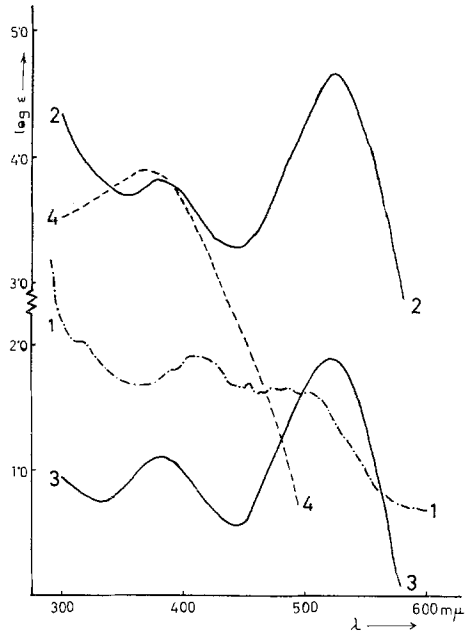


Abb. 4. Absorptionsspektren von Bromphenolrot in POCl<sub>3</sub>

- 1: BPR in POCl<sub>3</sub>;  $c = 4,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l
- 2: BPR ( $c = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ) + SbCl<sub>5</sub> · POCl<sub>3</sub>
- 3: BPR ( $c = 5,4 \cdot 10^{-3}$ ) + SnCl<sub>4</sub> · (POCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 4: BPR ( $c = 4,4 \cdot 10^{-3}$ ) + Bu<sub>4</sub>NCl

Die Absorptionsbanden gehorchen nicht streng dem *Lambert—Beer*-schen Gesetz, da sich der Indikator mit dem Lösungsmittel umsetzt. Der Extinktionskoeffizient der Absorptionsspektren ist demnach von der jeweiligen Indikatorkonzentration abhängig.

Aus photometrischen Titrationen und dem Vergleich der Spektren ergibt sich für die untersuchten Sulfonylphthaleine in POCl<sub>3</sub> folgende Reihung zunehmender Acidität: Xylenolblau < Kresolrot < Bromphenolblau < Bromphenolrot < Bromthymolblau.

Ähnlich wie in Wasser sind auch in POCl<sub>3</sub> die sauren Indikatorlösungen rot, die basischen gelb bzw. farblos. Allerdings wird in wäßrigen Lösun-

gen die rote saure Form bei Bromphenolblau, Bromphenolrot und Bromthymolblau erst in konz. Schwefelsäure erreicht. Es gibt demnach in wäßrigen Lösungen zwei tiefgefärbte Formen (rot), und zwar: die stark saure und die stark basische Form. Die langwelligen Maxima der roten Lösungen sind in  $\text{POCl}_3$  gegenüber den wäßrigen Lösungen regelmäßig, aber nicht stark bathochrom, die kurzwelligen unregelmäßig hypsochrom und bathochrom verschoben. Die Form der Spektren in  $\text{POCl}_3$  ist analog der in Wasser.

Somit dürfte die Rolle des Protons — verantwortlich für den Farbumschlag in wäßrigen Lösungen — in  $\text{POCl}_3$  von einem anderen Kation übernommen werden. Für dieses kommt das Lösungsmittelkation  $[\text{POCl}_2]^+$  in Betracht. Dabei muß ein Austausch zwischen Protonen und diesen Lösungsmittelkationen ziemlich leicht vor sich gehen können, da bei Zusatz von konz. Schwefelsäure zu den Phosphoroxchlorid-Lösungen, die entweder neutral, sauer oder

basisch vorliegen können, sogleich eine Farbänderung nach Rot eintritt. Die Absorptionsmaxima dieser schwefelsauren Phosphoroxchlorid-Lösungen nähern sich mit zunehmender Konzentration an Schwefelsäure immer mehr den Absorptionsmaxima der Lösungen in wäßriger konz. Schwefelsäure.

Wird den Indikatorlösungen in  $\text{POCl}_3$  tropfenweise Wasser zugegeben, wobei — um den Farbstoff nicht zu zerstören — die Temperatur  $45^\circ \text{C}$  nicht überstieg, so sind die Spektren mit denen in saurer wäßriger Lösung identisch. Bei Zugabe von  $\text{NaOH}$  verhält sich der Indikator so, als hätte er niemals mit  $\text{POCl}_3$  reagiert. Die Veränderung der Indikatoren mit  $\text{POCl}_3$  gestattet es, daß diese Farbstoffe auf die Chloridionenaktivität der Lösungen ansprechen, aber nach Protonenzusatz (z. B. durch Wasser) in ihre ursprüngliche Form in wäßrigen Lösungen zurückgeführt werden.

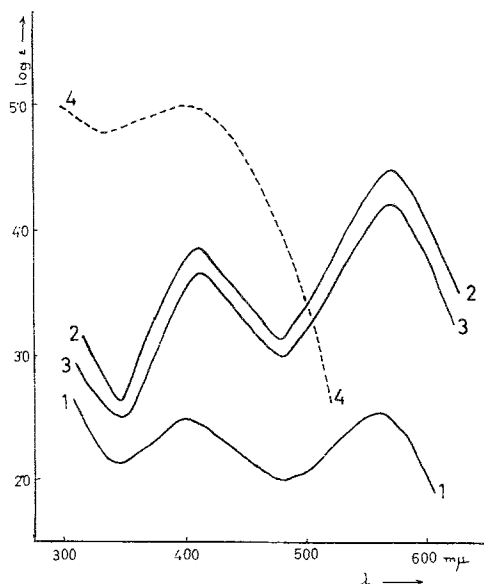


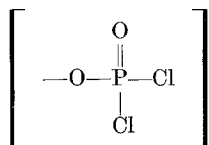
Abb. 5. Absorptionsspektren von Bromthymolblau in  $\text{POCl}_3$

- 1: BTB in  $\text{POCl}_3$ ;  $c = 9 \cdot 10^{-5}$  Mol/l  
 2: BTB ( $c = 7 \cdot 10^{-6}$ ) +  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$   
 3: BTR ( $c = 1,8 \cdot 10^{-6}$ ) +  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{POCl}_3)_2$   
 4: BTB ( $c = 1,4 \cdot 10^{-6}$ ) +  $\text{Bu}_4\text{NCl}$

## 3. Isolierung der Reaktionsprodukte aus Phosphoroxychlorid

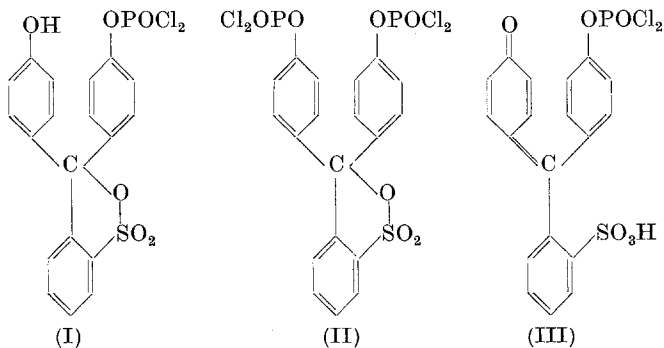
Um festzustellen, in welcher Weise die Indikatormolekeln mit  $\text{POCl}_3$  reagieren, wurden Reaktionsprodukte isoliert. Für die Umsetzungen eigneten sich vor allem die besser löslichen Indikatoren Bromphenolblau und Bromthymolblau. Die Reaktionsprodukte sind rot, kristallin und werden durch Wasser unter Bildung von Phosphorsäure in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt. Die analytischen Ergebnisse zeigen, daß die mit  $\text{POCl}_3$  umgesetzten Indikatoren bis zu zwei  $[\text{POCl}_2]$ -Gruppen enthalten („Indikator-phosphonylchlorid“). Die basische Form enthält quantitativ eine  $[\text{POCl}_2]$ -Gruppe, die saure zwei, doch wird die zweite  $[\text{POCl}_2]$ -Gruppe nicht quantitativ eingebaut.

Die Infrarotspektren des Indikators und seines Reaktionsproduktes mit  $\text{POCl}_3$  sind bis auf eine einzige Frequenz gleich (Abb. 6). Die im Reaktionsprodukt neu auftretende Bande bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  ist mit der  $\text{P}=\text{O}$ -Frequenz, wie sie auch in  $\text{POCl}_3$  angetroffen wird<sup>7</sup>, identisch und wird demnach auch der Gruppierung

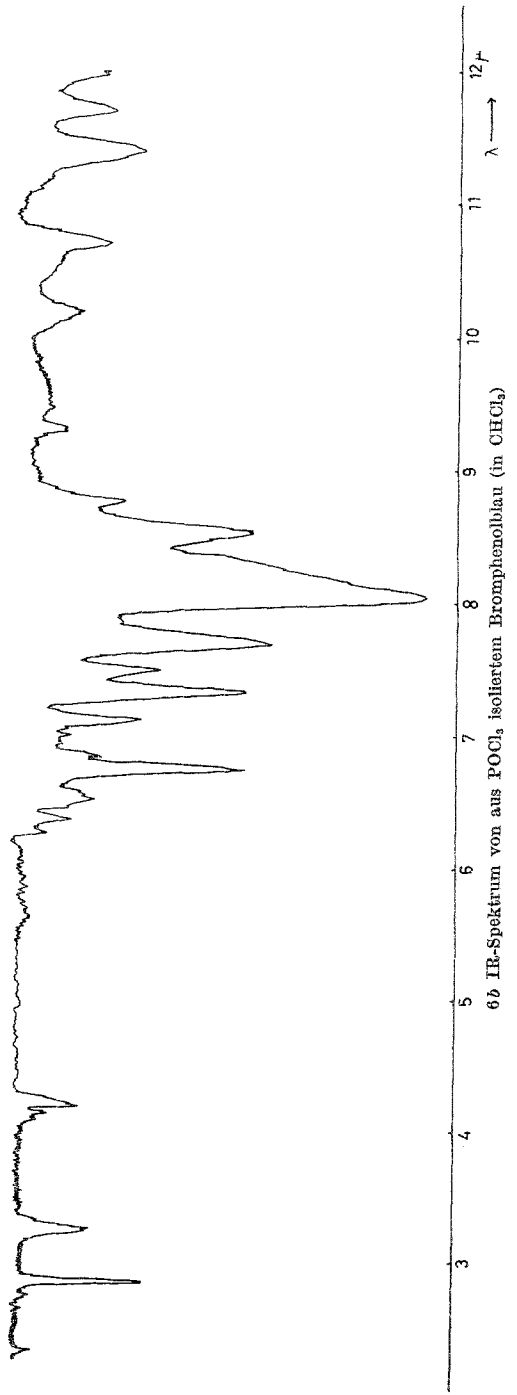
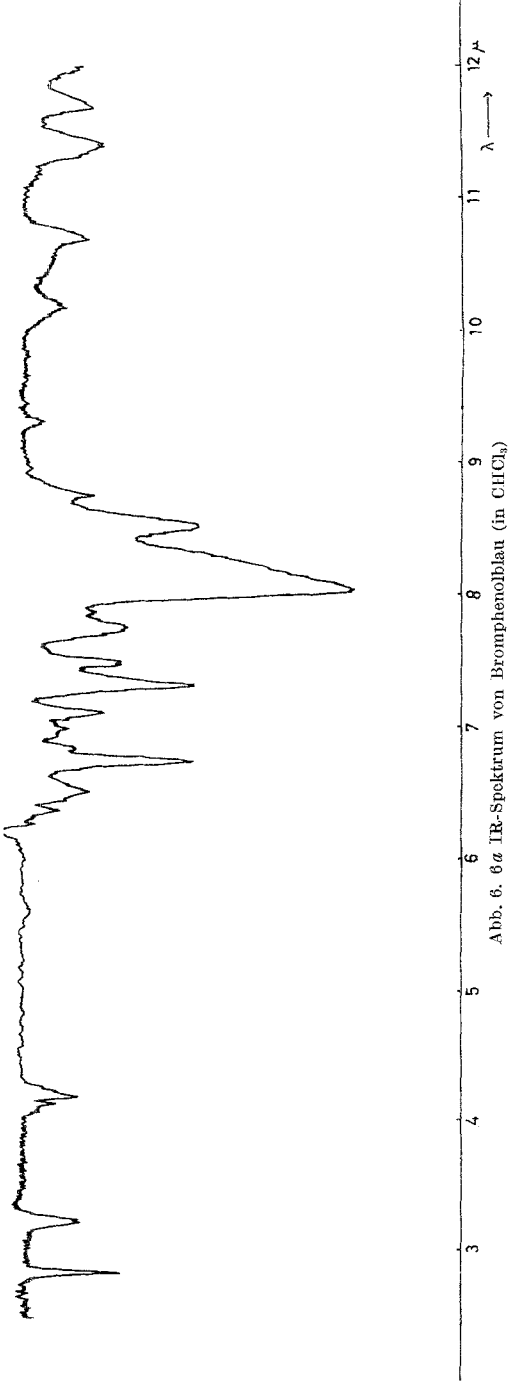


zukommen. Tiefgreifende Veränderungen sind an der Indikatormolekel durch die Behandlung mit  $\text{POCl}_3$  nicht festzustellen.

So wie im IR-Spektrum des Indikators sind auch bei seinem Reaktionsprodukt die einer  $-\text{SO}_3\text{H}$ - bzw.  $\text{SO}_2$ -Gruppe entsprechenden Schwingungen bei  $1174\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1174$  und  $1364\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Demnach dürfte das Reaktionsprodukt eines Sulfonphthalein-Indikators sowohl in der Sulfonylform (I) und (II) als auch in der Sulfonsäureform (III) vorliegen.



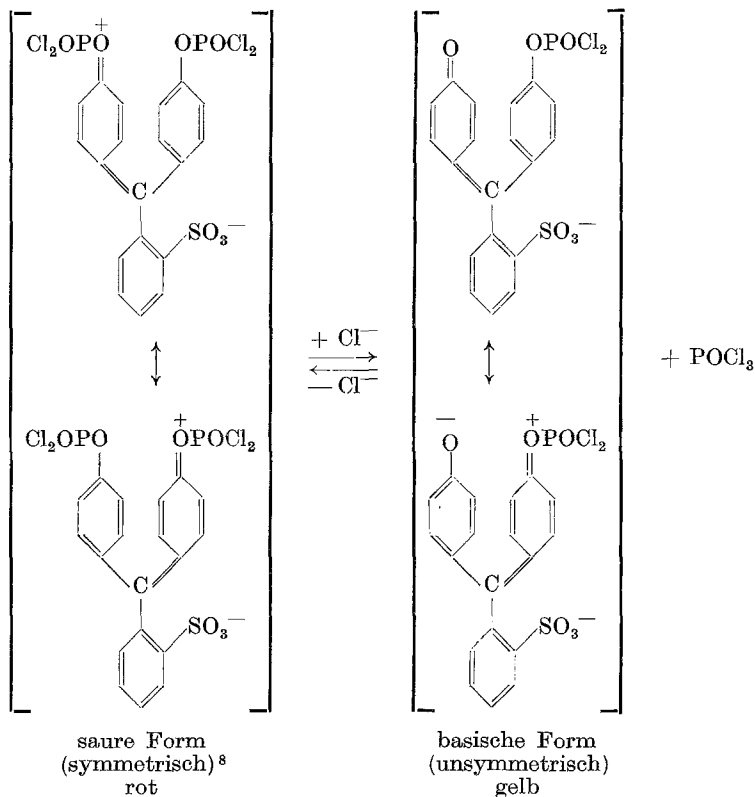
<sup>7</sup> J. C. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4775 (1958).



Diese drei Molekelformen liegen je nach der Acidität des Indikators und der Chloridionenaktivität der Phosphoroxchlorid-Lösung in wechselnden Mengen vor.

#### 4. Diskussion

Da die Charakteristik der Spektren in Wasser und in  $\text{POCl}_3$  erhalten bleibt, wird auch der Reaktionsmechanismus in beiden Lösungsmitteln ähnlich sein. Während in Wasser die Farbübergänge auf Protonenübergängen und den dadurch bedingten konstitutionellen Änderungen innerhalb der Indikatormolekel beruhen, handelt es sich in  $\text{POCl}_3$  um die Addition einer  $[\text{POCl}_2]$ -Gruppe beim Übergang von der basischen in die saure Form. Damit ist die Existenz von  $[\text{POCl}_2]$ -Gruppen vor allem in sauren Phosphoroxchloridlösungen gezeigt, welche vor kurzem angezweifelt



<sup>8</sup> G. Schwarzenbach, M. Brandenberger, G. H. Ott und O. Hagger, *Helv. chim. Acta* **20**, 490 (1937); G. Schwarzenbach und G. H. Ott, *Helv. chim. Acta* **20**, 627 (1937); H. Mohler, H. Forster und G. Schwarzenbach, *Helv. chim. Acta* **20**, 654 (1935).



wurde<sup>9</sup>. Allerdings wird der Übergang von der sauren in die basische Form nicht durch eine direkte Abspaltung der  $[\text{POCl}_2]$ -Gruppe erfolgen, sondern durch Umsetzung mit den im basischen Bereich reichlich vorhandenen Chloridionen.

### Experimenteller Teil

Die Reinigung von  $\text{POCl}_3$  erfolgte wie früher beschrieben<sup>6</sup>. Die Indikatoren (Merck) wurden ca. 3 Stdn. bei  $105^\circ$  getrocknet (Gewichtsverlust etwa 2—3%).  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SnCl}_4$  wurden mit  $\text{POCl}_3$  zu den kristallisierbaren  $\text{POCl}_3$ -Solvaten umgesetzt. Tetraäthylammoniumchlorid (Fluka) wurde im Vak. bei  $60^\circ$  entwässert und zweimal aus wasserfreiem Aceton p. A. umkristallisiert. Die langen farblosen Nadeln wurden für polarographisch rein befunden (Stufenfußpotential  $E_F = -2,74$  Volt). Tetra-*n*-butyl-ammoniumjodid (Fluka) wurde in absol. Alkohol mit frisch gefälltem  $\text{AgCl}$  unter Lichtabschluß 2 Tage lang gerührt, vom Niederschlag ( $\text{AgJ}—\text{AgCl}$ ) in der Trockenkammer abfiltriert und im Vak. eingengt, bis eine stark viskose, braunrote Flüssigkeit zurückblieb. Hierauf wurde über Nacht im Eisschrank auskristallisiert, im Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  zwei Tage getrocknet und zweimal aus wasserfreiem Aceton p. A. umkristallisiert. Das hygroskopische  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$  wurde polarographisch geprüft und zeigte keinerlei Verunreinigungen (Stufenfußpotential  $E_F = -2,92$  Volt).

Da sich die Sulfonylphthalein-Indikatoren in  $\text{POCl}_3$  mehr oder weniger rasch zersetzen, wurden nur frisch hergestellte Lösungen untersucht. Herstellung und Verdünnung der Lösungen wurden mittels einer hahnfreien Schwenkapparatur<sup>10</sup> vorgenommen. Die Küvetten wurden in einer Trockenkammer mit den Lösungen nur zu  $2/3$  ihres Gesamtvolumens gefüllt und mit Teflonstopfen verschlossen. Zum Füllen der Küvetten wurde eine Injektionspritze verwendet, um die Schliffstopfenöffnungen vom Lösungsmittel sauber zu halten.

Für die spektrophotometrischen Messungen wurde ein Spektrometer der Type DU G 4700 von der Firma Beckman, für die IR-Spektren ein Doppelstrahlenspektrometer (Beckman IR-4) mit Natriumchloridoptik verwendet.

Etwa 1 g Bromphenolblau wurde in 30 cm reinstem  $\text{POCl}_3$  bei Zimmertemp. gelöst und das Lösungsmittel im Vak. (10 Torr) unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert, wobei die gelbliche Farbe der Lösung in Gelb mit Stich ins Orange überging; beim Verdampfen der letzten Spuren von  $\text{POCl}_3$  wurde das Reaktionsprodukt rot. Dieses Produkt wurde im Hochvak. 24 Stdn. bei etwa  $35^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz belassen. Das rote, kristalline Reaktionsprodukt ist nicht hygroskopisch und schmilzt zwischen  $254$  und  $256^\circ$ .

Gef. P 4,07 bis 4,12, Cl 9,34 bis 9,46%.

P : Cl = 1 : 2,0 bis 2,05.

Bromphenolblau wurde mit Tetrabutylammoniumchlorid im Verhältnis 1:1 in  $\text{POCl}_3$  gelöst und das Lösungsmittel am Hochvak. abgedampft; die ursprünglich stark gelborange gefärbte Flüssigkeit hellt sich während des

<sup>9</sup> D. W. Meek, D. K. Staub und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6013 (1960).

<sup>10</sup> M. Baaz, V. Gutmann, M. Y. A. Talaat und T. S. West, Mh. chem. **92**, 150 (1961).

Abdestillierens des Lösungsmittels auf, bis schließlich eine gelbe, feste Masse zurückbleibt, welche aus Äther umkristallisiert wurde.

Gef. P 3,95, Cl 9,14%.  
P : Cl = 1 : 2,02

Bromthymolblau wurde in  $\text{POCl}_3$  gelöst; während des Abdestillierens von  $\text{POCl}_3$  im Hochvak. wird die Farbe der Lösung stärker rot, bis schließlich rotviolette Kristalle zurückbleiben. Nach 24stdg. Belassen im Hochvak. bis zur Gewichtskonstanz ist das Reaktionsprodukt nicht hygroskopisch und schmilzt zwischen 205 und 207°.

Gef. P 0,49 bis 0,53, Cl 1,17 bis 1,18%.  
P : Cl = 1,98 bis 2,08.

Phosphor wurde nach der Methode von *H. Lieb*<sup>11</sup> und *N. V. Lorenz*<sup>12, 13</sup> als Phosphorammonmolybdat nach Aufschluß der organischen Substanz mit Schwefel- und Salpetersäure bestimmt, Chlor potentiometrisch mit Silbernitratlösung.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchung danken wir der Regierung der USA.

---

<sup>11</sup> *H. Lieb* und *O. Wintersteiner*, *Mikrochem.* **2**, 78 (1924).

<sup>12</sup> *H. Neubauer* und *F. Lückner*, *Z. analyt. Chem.* **51**, 161 (1912).

<sup>13</sup> *R. Kuhn*, *Z. physiol. Chem.* **129**, 64 (1923).