

Farbindikatoren in protonenfreien Lösungen, 2. Mitt.¹

Indikatoren der Sulfonphthaleinklasse in Thionylchlorid und Acetylchlorid

Von

V. Gutmann und H. Hubacek

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1963)

Absorptionsspektren und Farbumschläge von Kresolrot, Xylenolblau, Bromphenolblau, Bromphenolrot und Bromthymolblau werden in Thionylchlorid und Acetylchlorid in Abhängigkeit vom p_{C1} -Wert untersucht. Die Charakteristik der Absorptionsbanden ist dieselbe wie in Phosphoroxychlorid und in Wasser; die Absorptionsmaxima sind in den einzelnen Lösungsmitteln von der Natur der zugesetzten Chloridionenakzeptoren bzw. Chloridionendonoren unabhängig, die Farbumschläge reversibel. Die Aciditätsskala der Indikatoren und der Reaktionsmechanismus für den Farbumschlag der Sulfonphthalein-Indikatoren in chloridotropen Lösungsmitteln werden diskutiert.

Die Untersuchungen an Sulfonphthalein-Indikatoren in Phosphoroxychlorid¹ wurden auf Thionylchlorid und Acetylchlorid ausgedehnt, wo reversible Farbumschläge schon beschrieben wurden^{2, 3}.

1. Absorptionsspektren und Farbumschläge

Die Löslichkeit der untersuchten Sulfonphthalein-Indikatoren (Kresolrot, Xylenolblau, Bromphenolblau, Bromphenolrot und Bromthymolblau) ist in Thionylchlorid ungefähr um eine Zehnerpotenz kleiner als in Phosphoroxychlorid. Wie auch in Phosphoroxychlorid sind die sauren Lö-

¹ 1. Mitt.: V. Gutmann und H. Hubacek, Mh. Chem. **94**, 1019 (1963).

² H. Spandau und E. Brunneck, Z. anorg. allgem. Chem. **270**, 208 (1952).

³ J. Singh, R. C. Paul und S. S. Sandhu, J. chem. Soc. [London] **1959**, 845.

sungen rot und die basischen gelb gefärbt (Abb. 1), doch sind die Absorptionsmaxima der Indikatoren in Thionylchlorid oft nicht so deutlich ausgeprägt wie in Phosphoroxychlorid. Kresolrot und Xylenolblau sind in Thionylchlorid orangegelb bzw. gelb gegenüber einer roten bzw. violetten Lösung in Phosphoroxychlorid. Xylenolblau und Bromphenolrot

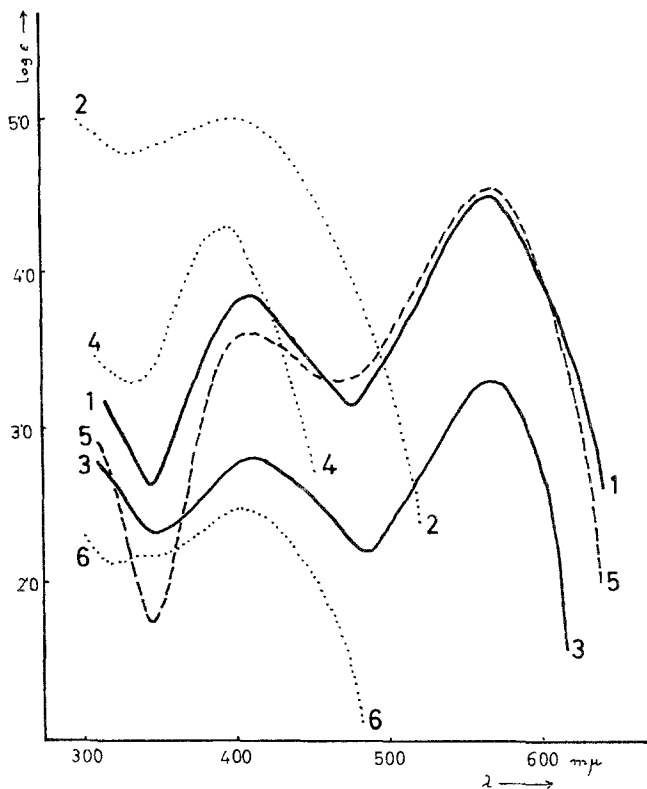


Abb. 1. Absorptionsspektren von Bromthymolblau in verschiedenen chloridotropen Lösungsmitteln

- Kurve 1: BTB ($c = 1,8 \cdot 10^{-6}$) + SnCl_4 in POCl_3
 Kurve 2: BTB ($c = 1,4 \cdot 10^{-6}$) + Et_4NCl in POCl_3
 Kurve 3: BTB ($c = 1 \cdot 10^{-4}$) + SnCl_4 in SOCl_2
 Kurve 4: BTB ($c = 5 \cdot 10^{-4}$) + Et_4NCl in SOCl_2
 Kurve 5: BTB ($c = 2 \cdot 10^{-4}$) + SnCl_4 in CH_2COCl
 Kurve 6: BTB ($c = 6,6 \cdot 10^{-4}$) + Et_4NCl in CH_2COCl

lösen sich zunächst mit violetter Farbe, welche nach wenigen Minuten in schwach Gelb übergeht. Alle Farbumschläge sind reversibel, allerdings beim Xylenolblau langsamer als in Phosphoroxychlorid. Die Absorptionsspektren sind von der Natur der zugesetzten Chloridionen-akzeptoren und Chloridionen-donoren unabhängig. Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu den sauren bzw. basischen Indikatorlösungen gibt die Spektren der wäßrig-schwefelsauren Indikatorlösungen. Dabei tritt der gleiche Farbumschlag wie bei Zugabe von Chloridionen-akzeptoren auf. Demnach

wird der chloridotrope Reaktionsmechanismus leicht durch den prototropen ersetzt. Die Absorptionsspektren gehorchen nicht streng dem *Lambert—Beerschen* Gesetz.

In Acetylchlorid sind die Löslichkeiten der Indikatoren ähnlich wie in Thionylchlorid. Auch die Farben der Lösungen sind analog. Nur die basischen Lösungen von Kresolrot und Xylenolblau sind in Acetylchlorid schwach violett, die sauren Lösungen von Bromphenolblau farblos. Bei Zugabe von Chloridionen-akzeptoren werden letztere zunächst rot, um sich aber nach wenigen Minuten zu entfärben. Mit Wasser entsteht die in wäßriger Lösung bekannte Indikatorfarbe. Eine Zerstörung des Farbstoffes durch die Chloridionen-akzeptoren ist demnach nicht die Ursache für die farblose Form, sondern vielmehr die Bildung einer Lactonform (Abschnitt 3). Im basischen Gebiet ist die Lösung wie in anderen chloridotropen Lösungsmitteln gelb. Ähnliche Entfärbungen treten beim Bromphenolrot auf. Auch hier sind wie beim Bromphenolblau die Farbumschläge unscharf. Die Absorptionsspektren sind von der Natur der zugesetzten Chloridionen-akzeptoren bzw. Chloridionen-donoren unabhängig, die Farbumschläge meist reversibel.

In Wasser wurde im stark sauren Gebiet (konz. Schwefelsäure) bei Bromphenolblau, Bromphenolrot und Bromthymolblau ein zweiter Umschlagspunkt, und zwar von Gelb nach Rot, aufgefunden. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Form der Spektren ist dieselbe wie in anderen chloridotropen sauren Lösungen; die langwelligen Maxima sind in letzteren regelmäßig, aber nicht stark, bathochrom, die kurzwelligen unregelmäßig hypsochrom und bathochrom gegenüber den wäßrigen Lösungen verschoben.

Somit bewirkt in chloridotropen Lösungsmitteln ein Protonenzusatz einen hypsochromen Effekt. Je nach der Konzentration der zugesetzten Protonen und der Säurestärke der Indikatoren ist die Maximaverschiebung verschieden stark.

Tab. 1 zeigt, daß die sauren Lösungen in chloridotropen Lösungsmitteln rot bis violett, die basischen farblos bis gelb sind (Ausnahmen: Kresolrot und Xylenolblau sind in basischer Acetylchloridlösung schwach violett). Die Bandenform ist in allen drei Lösungsmitteln dieselbe. Die Absorptionsmaxima der Indikatorspektren sind von der Natur des Chloridionen-akzeptors [z. B. Zinn(IV)- oder Antimon(V)-chlorid] in allen drei Lösungsmitteln unabhängig (Tab. 2). Ebenso bewirkt ein Zusatz von verschiedenen Chloridionen-donoren die gleichen Absorptionsmaxima (Schwankungen $\pm 2 \text{ m}\mu$). Auf Grund der analytischen Ergebnisse (Auffinden von Antimon bzw. Zinn in den aus sauren Lösungen isolierten Reaktionsprodukten neben Chlor und Phosphor) ist eine Koordination der Akzeptoren über eine positive, vom Solvens herstammende Gruppe, wie $[\text{POCl}_2]^+$, $[\text{SOCl}]^+$ oder $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ wahrscheinlich.

2. Die Umsetzung mit den Lösungsmitteln

Bei der Umsetzung von Bromphenolblau mit Phosphoroxychlorid erfolgt ein weitergehender Ersatz der phenolischen Wasserstoffatome durch $[\text{POCl}_2]$ -Gruppen als beim Bromthymolblau. Werden die gleichen Indikatoren in Thionylchlorid umgesetzt, so ist der Ersatz der Wasserstoffatome durch $[\text{SOCl}]$ -Gruppen geringer als in Phosphoroxychlorid

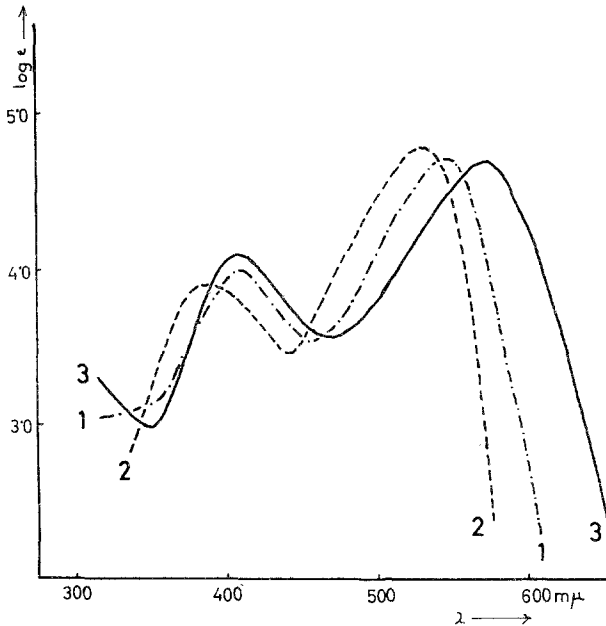


Abb. 2. Absorptionsspektren einiger Sulfonphthalein-Indikatoren in konzentrierter Schwefelsäure

Kurve 1: Bromphenolblau in konz. H_2SO_4
 Kurve 2: Bromphenolrot in konz. H_2SO_4
 Kurve 3: Bromthymolblau in konz. H_2SO_4

durch $[\text{POCl}_2]$ -Einheiten. Dies dürfte damit im Zusammenhang stehen, daß die Koordinationstendenz der $\text{S}=\text{O}$ -Gruppe geringer ist als die der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe. Dementsprechend sind POCl_3 -Solvate bekannt, solche des SOCl_2 aber unbekannt.

Aus der Untersuchung photometrischer Titrationsen ergeben sich qualitativ folgende Reihenungen der Indikatoren mit zunehmender Acidität:

In POCl_3 : Xylenolblau < Kresolrot < Bromphenolblau < Bromphenolrot < Bromthymolblau.

In SOCl_2 : Xylenolblau < Kresolrot < Bromthymolblau < Bromphenolrot < Bromphenolblau.

In CH_3COCl : Kresolrot < Xylenolblau < Bromthymolblau < Bromphenolrot < Bromphenolblau.

Tabelle 1. Farben einiger Sulphonphthalein-Indikatoren in wasserfr. Säurechloriden

Indikator	POCl ₃		SOCl ₂		CH ₃ COCl	
	sauer	basisch	sauer	basisch	sauer	basisch
Kresolrot	rot	farblos bis schwach gelblich	rot	farblos bis schwach gelblich	violett	schwach violett
Xylenolblau	violett	farblos bis schwach gelblich	violett	farblos bis schwach gelblich	rotorange	schwach violett
Bromphenolblau	rot	gelb	rot	gelb	(rot) farblos gelb bis gelborange	
Bromphenolrot	rot	gelb	rot	gelb	(rot) farblos gelb	
Bromthymolblau	violett	gelb	violett	gelb	violett	gelb bis gelborange

Tabelle 2. Absorptionsmaxima (m μ) einiger Sulphonphthalein-Indikatoren in wasserfr. Säurechloriden

Indikatoren	In POCl ₃			In SOCl ₂			In CH ₃ COCl		
	sauer SnCl ₄	SbCl ₅	basisch Et ₄ NCl Bu ₄ NCl	sauer SnCl ₄	SbCl ₅	basisch Et ₄ NCl Bu ₄ NCl	sauer SnCl ₄	SbCl ₅	basisch Et ₄ NCl Bu ₄ NCl
Kresolrot	363	363	356	375	375	367	375	375	523
	528	528	356	525	525	—	528	528	—
Xylenolblau	394	394	364	372	—	372	413	413	557
	553	553	364	537	—	—	557	557	—
Bromphenolblau	408	408	399	395	—	370	farb-	farb-	—
	537	537	399	400	—	370	los	los	—
Bromphenolrot	378	378	361	400	404	368	farb-	farb-	378
	520	520	362	405	517	—	los	los	—
Bromthymolblau	413	413	402	410	—	378	412	—	403
	567	567	406	570	—	—	567	—	—

Et₄NCl = Tetraäthylammoniumchlorid
 Bu₄NCl = Tetrabutylammoniumchlorid

3. Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbande

Trotz der verschiedenartigen Wechselwirkungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ist ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und der Verschiebung der Absorptionsmaxima innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereiches^{4, 5} feststellbar.

In chloridotropen Lösungsmitteln zeigen die Indikatoren innerhalb des sichtbaren Gebietes im basischen Bereich eine, im sauren zwei Absorptionsbanden, die sich ohne Änderung ihres Charakters in den einzelnen Lösungsmitteln mehr oder weniger stark verschieben.

Die durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge entstandenen Absorptionsbanden werden meist mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels langwellig verschoben^{6, 7} (positive Solvatochromie); außerdem tritt Intensitätserhöhung ein. Die intensivsten Absorptionen, die in den nicht-wäßrigen Lösungen der Sulfonphthaleine gefunden wurden, liegen ungefähr bei $\epsilon_{\max} \sim 10^4 - 10^5$. Sie entsprechen den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der größeren π -Elektronen-Konjugationssysteme und weisen positive Solvatochromie auf. Vergleicht man die längstwelligsten Absorptionsmaxima der sauren chloridotropen Lösungen (Tab. 3), so verschieben sich diese mit zunehmender Dielektrizitätskonstante bathochrom (positive Solvatochromie).

Tabelle 3. Solvatochromie der Sulfonphthalein-Indikatoren im Bereich von 520—620 m μ

Indikatoren	SOCl ₂ DK 9	POCl ₃ DK 14	CH ₂ COCl DK 15	H ₂ O DK 80
Kresolrot	525	528	528	570
Xylenolblau	537	553	557	589
Bromphenolblau	533	537	—	582
Bromphenolrot	517	520	—	570
Bromthymolblau	570	567	567	615

Die bathochrome Maximaverschiebung mit zunehmender Dielektrizitätskonstante beruht im Falle der Sulfonphthalein-Indikatoren auf der Bildung von zwitterionischen Grenzstrukturen⁸.

Für die langwellige Absorption ist die symmetrische Molekel, für die kurzwellige Absorption die unsymmetrische die Ursache. Die in der Molekel (A) angegebenen Grenzstrukturen (a) und (b) sind völlig gleichwertig (Abschnitt 4).

⁴ K. Dimroth, *Angew. Chem.* **60**, 70 (1948).

⁵ E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **61**, 962 (1957).

⁶ H. C. Longuet-Higgins und J. A. Pople, *J. chem. Physics* **27**, 192 (1957).

⁷ K. Dimroth, *Sitzungsber. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg* **76**, Heft 3, S. 1 (1953).

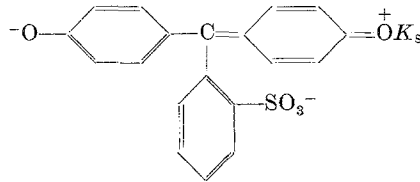
⁸ Th. Förster, *Z. Elektrochemie* **45**, 571 (1939).

Tabelle 4. Die verschiedenen Molekelformen der Sulfonphthalein-Indikatoren in chloridotropen Lösungsmitteln

Indikatoren	In POCl_3			In SOCl_2			In CH_3COCl		
	sauer	neutral	basisch	sauer	neutral	basisch	sauer	neutral	basisch
Kresolrot	$A + B$	$A + B$	B	$A + B$	$B + A$	B	$A + B$	$A + B$	$A + B$
Xylenolblau	$A + B$	$A + B$	B	$A + B$	$B + A$	B	$A + B$	$A + B$	$A + B$
Bromphenolblau	$A + B$	L	B	$A + B$	B	B	L	L	B
Bromphenolrot	$A + B$	$L + B$	B	$A + B$	B	B	L	L	B
Bromthymolblau	$A + B$	$A + B$	B	$A + B$	$B + A$	B	$A + B$	$A + B$	B

In Thionylchlorid sind bei den Molekelformen (A) und (B) die $[\text{POCl}_2]$ -Gruppen durch $[\text{SOCl}]$, in Acetylchlorid durch $[\text{CH}_3\text{CO}]$ -Gruppen ersetzt zu denken. Die in Klammer gesetzten Molekelformen sind nur kurze Zeit beständig.

In der Molekel (*B*) kommt allerdings eine symmetrische „Ladungs-mesomerie“ weniger in Betracht, da die chinoide Struktur eine Ladungstrennung in dem Ion erfordern würde:



K_s = Solvenskation: $[\text{POCl}_2]^+$, $[\text{SOCl}]^+$ oder $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$

Infolge der abnormen Ladungsverteilung ist diese Molekelform energetisch von der Normalform (*B*) so verschieden, daß sie kaum am Grundzustand anteilig ist.

Es wurden auch noch Absorptionskurven aufgenommen, die außer einem steilen Bandenanstieg bei ungefähr 300 $m\mu$ weder ein kurzwelliges noch langwelliges Maximum deutlich ausgeprägt zeigten. Spektren solcher Art finden sich analog im Chloroform, Äther und Dioxan⁹ und werden der Lactonform (*L*)¹ der Indikatormolekel zugeordnet. Die entsprechenden Lösungen sind farblos.

(*A*) absorbiert zwischen 517 und 570 $m\mu$ sowie zwischen 363 und 413 $m\mu$.

(*B*) absorbiert zwischen 356 und 407 $m\mu$.

(*L*) absorbiert im UV (bei ungef. 300 $m\mu$ starker Kurvenanstieg).

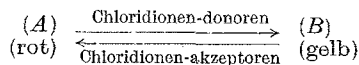
In Tab. 4 werden die verschiedenen Molekelformen der Sulfonphthalein-Indikatoren in den chloridotropen Lösungsmitteln Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Acetylchlorid zusammengestellt.

4. Reaktionsmechanismus des Farbumschlages

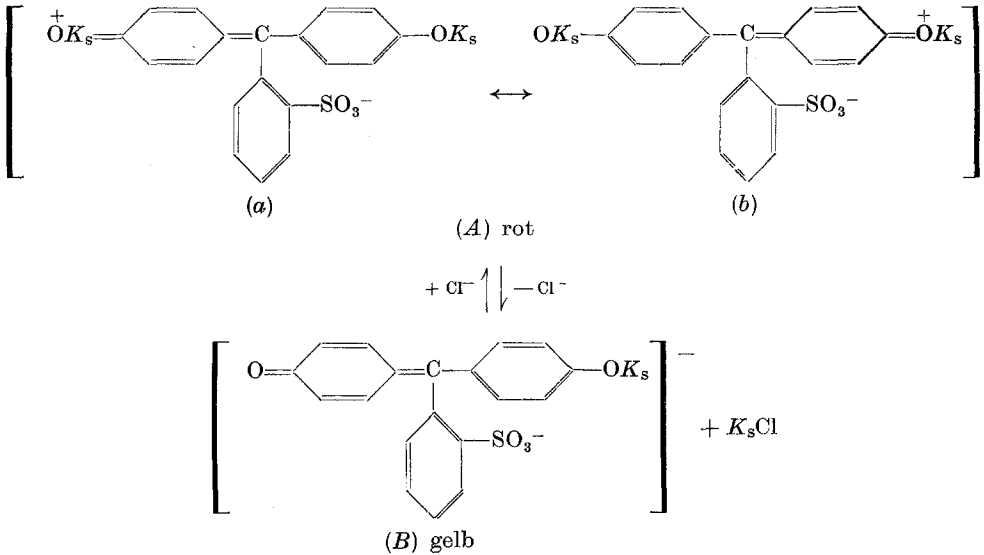
Analog dem Farbumschlag in Phosphoroxychlorid¹ gilt ganz allgemein für chloridotrope Lösungsmittel folgende Säuren—Basen-Reaktion (siehe nächste Seite).

Durch Zusatz von Chloridionen-akzeptoren bzw. Chloridionen-donoren wird die Chloridionenaktivität geändert. Das Gleichgewicht verlagert sich dabei durch Säuren nach links, durch Basen nach rechts.

Will man diese Säuren und Basen in obige Gleichung einbeziehen, so gilt schematisch folgendes Gleichgewicht:



⁹ P. Ramart-Lucas, Compt. rend. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **213**, 245 (1941).



Die Molekelform (A) ist symmetrisch (2 Maxima im Sichtbaren und eines im nahen UV), die Molekelform (B) unsymmetrisch (ein Maximum im Sichtbaren und eines im UV)¹⁰.

Experimenteller Teil

Thionylchlorid (Fluka) wurde zweimal fraktioniert destilliert, dann über Leinöl^{2, 11} fraktioniert und schließlich unter Zusatz von P_2O_5 destilliert ($\kappa = 5,6 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 22° ; Sdp.₇₆₀ $78,8^\circ$).

Acetylchlorid p. a. (Merck) wurde einen Tag lang unter Rückfluß im getrockneten N_2 -Strom gekocht und viermal bei einem Rücklaufverhältnis von 20:1 fraktioniert destilliert. Der Vorlauf betrug ungefähr 20% der angesetzten Menge ($\kappa = 7,0 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 22° , Sdp.₇₆₀ $51,0^\circ$).

Bei den spektrophotometrischen Aufnahmen in Acetylchlorid wurde bei den sauren Lösungen gegen ein chloridionenakzeptorhaltiges Acetylchlorid als Vergleichslösung gemessen, da diese Lösungen schwach gelb gefärbt sind. Die Absorptionsspektren wurden unmittelbar nach Herstellung der Lösungen aufgenommen.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden an einem Beckman DU G 4700 ausgeführt.

Bromphenolblau wurde mit Thionylchlorid unter N_2 umgesetzt. Aus der rötlichen Lösung fällt beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein hellorange-rotes Reaktionsprodukt aus, welches im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz (mehrere Stunden) belassen wurde.

¹⁰ H. Mohler, H. Forster und G. Schwarzenbach, *Helv. chem. Acta* **20**, 654 (1937).

¹¹ H. Mayer und K. Schlegel, *Mh. Chem.* **34**, 569 (1913).

Bromphenolblau nicht umgesetzt: Gef. S 4,79. Ber. S 4,79%.
Bromphenolblau-Reaktionsprodukt:

Gef. gesamter S 5,29. Gef. Cl 0,59%.

Bromthymolblau wird aus Thionylchlorid isoliert; das rotviolette Reaktionsprodukt mit angenehm aromatischem Geruch wurde auf die gleiche Weise, wie vorher beschrieben, gewonnen.

Bromthymolblau nicht umgesetzt: Gef.: S 5,12. Ber. S 5,14%.
Bromthymolblau-Reaktionsprodukt:

Gef. gesamter S 7,57. Gef. Cl 2,88%.