

Farbindikatoren in protonenfreien Lösungen, 3. Mitt.¹

Kristallviolett in Phosphoroxychlorid*

Von

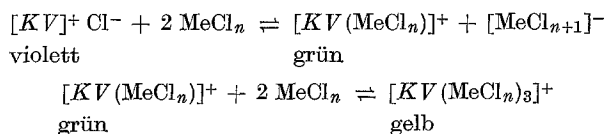
V. Gutmann, H. Hubacek und A. Steininger

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Februar 1964)

Die violette Lösung von Kristallviolett in POCl_3 reagiert reversibel unter Farbänderung mit Lewis-Säuren, z. B. Antimon(V)-chlorid, wobei nach Durchlaufen des Spektrums des Malachitgrüns dasjenige des Triphenylcarboniumions erreicht wird. Die schwache Indikatorbase Kristallviolett (KV) koordiniert stufenweise das Akzeptorchlorid an seine Dimethylamino-stickstoffatome:



Die Akzeptorstärken gegenüber Kristallviolett nehmen in folgender Reihenfolge ab: $\text{SbCl}_5 > \text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{InCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{PCl}_5 > \text{HgCl}_2$.

1. Einleitung

Paul, Singh und Sandhu^{2, 3} beobachteten qualitativ, daß Kristallviolett in Phosphoroxychlorid und Acetylchlorid reversible Farbumschläge gibt. Außerdem wurden Säure—Basentitrationsen mit Kristallviolett

* Herrn Professor Dr. Erich Hayek zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 2. Mitt.: V. Gutmann und H. Hubacek, *Mh. Chem.* **94**, 1098 (1963).

² R. Ch. Paul, J. Singh und S. S. Sandhu, *J. Indian Chem. Soc.* **36**, 365; *Chem. Abstr.* **54**, 5323 h (1960).

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

(KV) ausgeführt. Im Anschluß an die Untersuchungen über das Verhalten der Sulfonphthaleinindikatoren in wasserfreien Säurechloriden war es interessant, die Acidität verschiedener *Lewis*-Säuren gegenüber KV zu untersuchen.

2. Zusatz von Akzeptorchloriden

Unter absolut wasserfreien Bedingungen gibt KV in Phosphoroxychlorid eine violette Lösung, deren Spektrum dem der wäßrigen Lösung

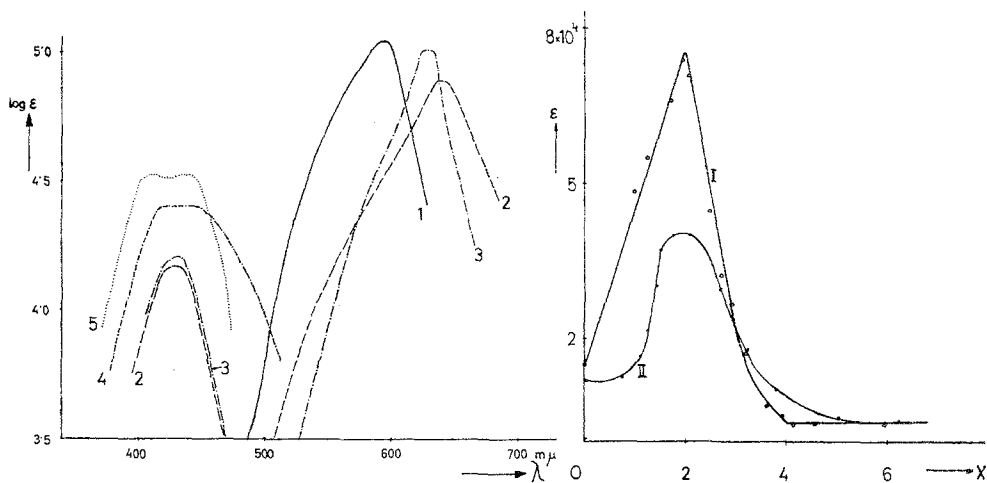


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Vergleich der Absorptionsspektren von Kristallviolett, Malachitgrün und Triphenylchloromethan

- Kurve 1: Kristallviolett sowohl in POCl_3 , als auch in H_2O
- Kurve 2: 1 Mol Kristallviolett + 2 Mol Antimon(V)-chlorid in POCl_3
- Kurve 3: Malachitgrün in POCl_3
- Kurve 4: 1 Mol Kristallviolett + 4 Mol Antimon(V)-chlorid in POCl_3
- Kurve 5: Triphenylchloromethan in SO_2

Abb. 2. Titrationskurven von Kristallviolett mit Säuren $x = \frac{[\text{MeCl}_2]}{[\text{KV}]}$

- Kurve I: Kristallviolett + Antimon(V)-chlorid bei $\lambda = 640 \text{ m}\mu$
- Kurve II: Kristallviolett + Zinn(IV)-chlorid bei $\lambda = 640 \text{ m}\mu$

bei $\text{pH} \sim 5$ entspricht⁴ (Abb. 1); das *Lambert—Beersche* Gesetz wird erfüllt. Bei Zusatz steigender Mengen Antimon(V)-chlorid treten die in Tab. 1 beschriebenen Farbänderungen auf.

Antimon(V)-chlorid koordiniert bei $x = 2$ gleichzeitig einerseits an einem Dimethylamino-Stickstoffatom, andererseits am Chloridion, wodurch $[\text{KV}(\text{SbCl}_5)] + [\text{SbCl}_6]^-$ entsteht. Damit ist die Ausbildung des dem Malachitgrün entsprechenden Spektrums abgeschlossen (Abb. 1).

Bei $x > 2$ erfolgt Koordination an den beiden übrigen Dimethylamino-Stickstoffatomen:

⁴ Th. Foerster, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939).

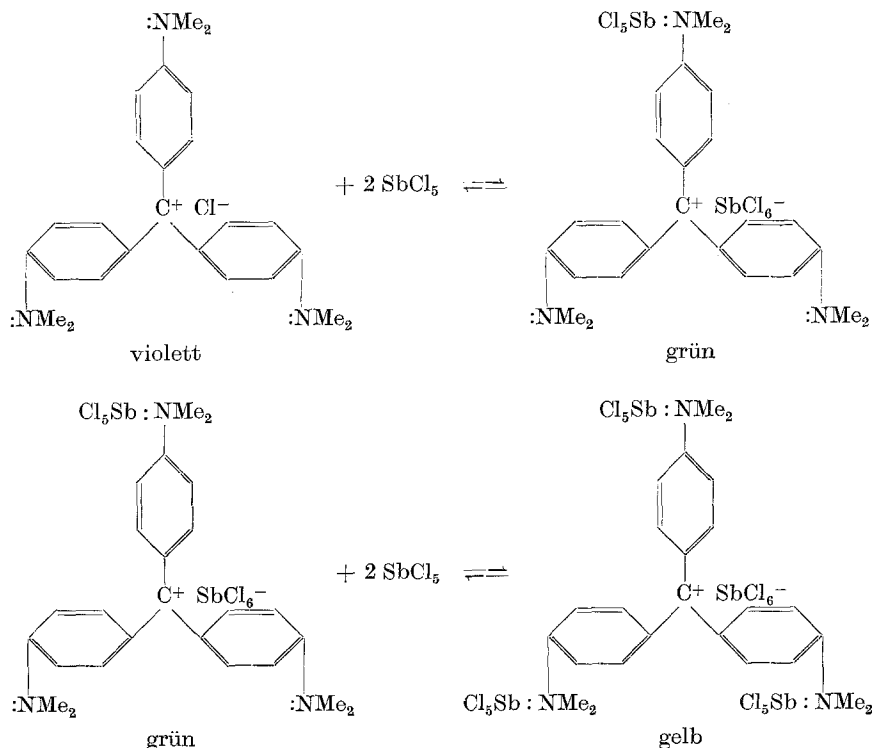


Nur zu einem geringen Teil liegt der Komplex $[KV(SbCl_5)_2]^+$ vor, was sich aus dem nicht geradlinigen Verlauf des absteigenden Astes in Abb. 2,

Tabelle 1. Farbänderungen von Kristallviolett (KV) in $POCl_3$ durch Zusatz von $SbCl_5$

Molverhältnis $x = \frac{SbCl_5}{KV}$	Farbe	Spektrum entspricht
0	violett	Kristallviolett
1	blau	Mischspektrum
2	blaugrün	Malachitgrün
3	hellgrün	Mischspektrum
4	gelb	Triphenylcarboniumion
6	gelb	Triphenylcarboniumion

Kurve I ergibt. Für die geringe Stabilität dieses Komplexes gegenüber dem symmetrischen Komplex $[KV(SbCl_5)_3]^+$ sind die schlechteren Resonanzmöglichkeiten am unsymmetrischen Molekül ausschlaggebend.



Die Bildung von $[KV(SbCl_5)_3]^+[SbCl_6]^-$ ist beim Molverhältnis $KV : SbCl_5 = 1:4$ abgeschlossen. Weitere Zugabe von Antimon(V)-chlorid bewirkt keine Änderung des Spektrums mehr.

Mit Zinn(IV)-chlorid sind die Farbübergänge weniger scharf. Das Spektrum des Malachitgrüns (Blockierung eines Dimethylaminostickstoffatoms) tritt wesentlich weniger ausgeprägt als bei Zusatz von $SbCl_5$ auf (Abb. 2, Kurve II); die Einstellung der Gleichgewichte erfolgt langsamer. Das reine Spektrum des Triphenylcarboniumions entsteht erst bei einem Molverhältnis $KV : SnCl_4 = 1:5$.

Dies mag dadurch bedingt sein, daß gleichzeitig Wechselwirkung mit 2 Dimethylaminostickstoffen erfolgt:

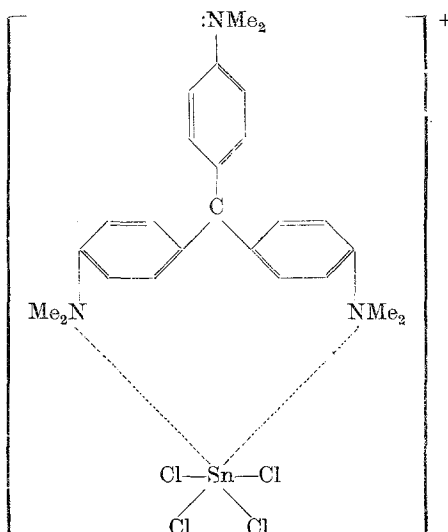


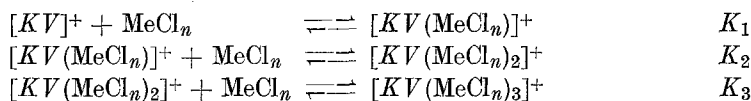
Tabelle 2. Verhalten einiger Akzeptorchloride gegenüber KV in $POCl_3$

MeX_n	Malachitgrün-Spektrum bei $x =$	$[Ph_3C]^+$ -Spektrum (Endfarbe) bei $x =$
$SbCl_5$	2,0	4
$SnCl_4$	2,0	5
$InCl_3$	3,5	7
$AlCl_3$	3,0	10
BCl_3	2,6	14
BF_3	2,5	13—14
$TiCl_4$	8,5	> 30
PCl_5	> 30	—
$HgCl_2$	—	—

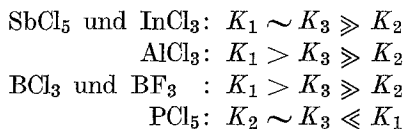
Beim Titan(IV)-chlorid wird das Spektrum des Triphenylcarboniumions auch bei $x = 30$ nicht erreicht. Analog verhalten sich Akzeptorfluoride, z. B. Bor(III)-fluorid, dessen Akzeptoreigenschaften denen des Bor(III)-chlorids sehr ähnlich sind (Tab. 2).

Die Acidität der Akzeptorchloride gegenüber Kristallviolett bezüglich der 1. Komplexstufe $[KV(\text{MeCl}_n)]^+$ nimmt folgendermaßen ab: $\text{SbCl}_5 > \text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{InCl}_3 > \text{TiCl}_4 > [\text{SnCl}_5]^- > \text{PCl}_5 > \text{HgCl}_2$. Bezüglich der 2. Komplexstufe $[KV(\text{MeCl}_n)_2]^+$ tauschen BCl_3 und InCl_3 die Plätze.

Das Verhältnis der individuellen Bildungskonstanten für die einzelnen Stufengleichgewichte



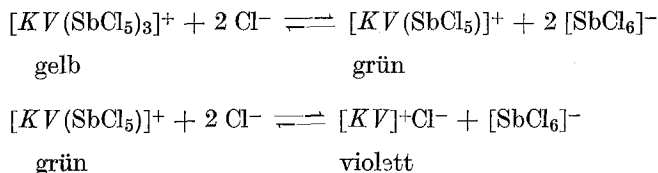
ergibt sich aus spektrophotometrischen Untersuchungen:



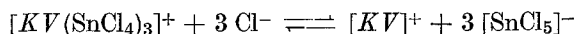
3. Zusatz von Basen zu sauren Lösungen

Bei Zusatz von Chloridionen zu Lösungen von KV und *Lewis*-Säuren tritt quantitativ Reaktion ein. Im Äquivalenzpunkt wird das Spektrum des unkoordinierten Kristallvioletts erreicht. Die dabei vor sich gehende schrittweise Entblößung der Dimethylaminostickstoffatome des KV bewirkt eine der Titration von KV mit *Lewis*-Säuren entgegengerichtete reversible Farbfolge.

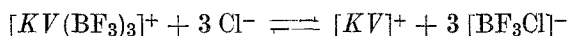
Für eine Antimon(V)-chlorid enthaltende gelbe KV -Lösung, mit Tetraäthylammoniumchlorid titriert, gilt:



Bei der Titration von KV + Zinn(IV)-chlorid mit Tetraäthylammoniumchlorid wird für jedes gebundene SnCl_4 ein Chloridion benötigt. Demnach entstehen Pentachlorostannationen:

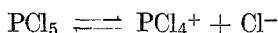


Bei der Bor(III)-fluoridhaltigen *KV*-Lösung findet mit Tetraäthylammoniumchlorid ebenfalls reversibler Farbumschlag statt:



Das Chloridion wirkt für die untersuchten Akzeptorchloride stärker koordinierend als die Dimethylaminostickstoffatome der Farbstoffmolekel, wodurch Rückbildung des Kristallvioletts mit Chloridionen reversibel und quantitativ stattfindet. Man benötigt ebensoviele Chloridionen als Akzeptormolekeln vorhanden sind. Da Tetraäthylammoniumchlorid bei $c \sim 10^{-3}$ in Phosphoroxychlorid praktisch vollkommen ionisiert ist, entspricht dies auch der Konzentration des Chloridionendonors.

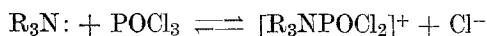
Als Chloridionendonor kann auch PCl_5 fungieren:



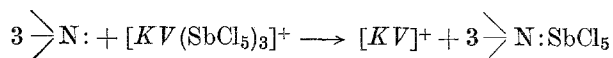
Das Chloridionenangebot ist allerdings so gering, daß bei der Titration einer SbCl_5 -haltigen *KV*-Lösung mit PCl_5 im Äquivalenzpunkt nur eine geringe Farbänderung erfolgt und das Spektrum des *KV* nicht einmal bei hohem PCl_5 -Überschuß erreicht wird.

Quecksilber(II)-chlorid verhält sich inert — es fungiert weder als *Lewis*-Säure, noch als Chloridionendonor im untersuchten System.

Organische Stickstoff-Basen, z. B. Pyridin oder Dimethylanilin, bilden durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Phosphoroxychlorid Chloridionen⁵:



Da das Spektrum des Malachitgrüns durch Zusatz der Stickstoffbasen rascher abfällt als durch Zugabe äquivalenter Mengen von Tetraäthylammoniumchlorid, erfolgt direkt die Koordination der Stickstoffbase an der Akzeptormolekel:



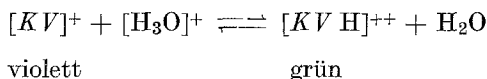
4. Einfluß der Feuchtigkeit

Bei Zutritt von Feuchtigkeit entsteht aus der violetten Lösung des Kristallvioletts in Phosphoroxychlorid die grüne Lösung. Durch Hydrolyse des Lösungsmittels entsteht Chlorwasserstoff, welcher bei Gegenwart von Wasser in Phosphoroxychlorid relativ gut dissoziiert⁶.

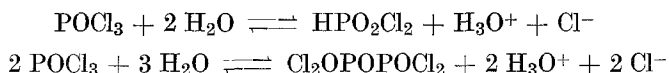
⁵ M. Baaz und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **90**, 276 (1959).

⁶ M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner und F. Jellinek, unpubliziert.

Die Protonen können sich nun an ein Dimethylaminostickstoffatom anlagern.



Diese Reaktion geht jedoch nicht mit trockenem Chlorwasserstoff, welcher in Phosphoroxychlorid nur wenig dissoziiert ist, vor sich. Ebenso gibt Wasser eine gut leitende Lösung in Phosphoroxychlorid, während trockener Chlorwasserstoff die Leitfähigkeit des Lösungsmittels kaum erhöht⁶. Offenbar erfolgt die Stabilisierung eines Protons in Phosphoroxychlorid nur durch Hydratation mit noch nicht umgesetztem Wasser:



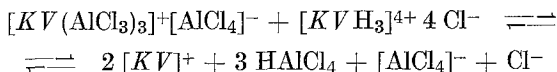
während die Dissoziation trockenen Chlorwasserstoffes



nur äußerst gering ist.

Geht man von gelben Lösungen des Bor(III)-chlorids oder Aluminium(III)-chlorids aus, so bewirkt Feuchtigkeit den Farbwechsel in entgegengesetzter Richtung: die Lösung wird violett. Erst bei Überschuß von Wasser geht die Farbe wieder in den sauren Bereich zurück. Der primär auftretende basische Einfluß der Feuchtigkeit auf die hochverdünnte saure Aluminiumchloridlösung ist besonders stark.

Man kann eine gelb gefärbte Lösung von $AlCl_3 + KV$ mit einer durch Zusatz von Wasser gelb gefärbten KV -Lösung zu einer violetten Lösung vereinigen (Indikatorkonzentration $\sim 6 \cdot 10^{-6}$) bzw. zu einer malachitgrünen Lösung weitertitrieren.

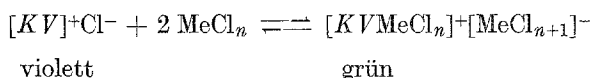


5. Diskussion

Sulfonphthaleinindikatoren sprechen in wasserfreien Säurechloriden^{1, 7} unmittelbar auf die Konzentration der positiven Solvensionen an, nachdem in ihnen ein oder zwei phenolische Wasserstoffatome durch die positive Solvensgruppe ersetzt worden sind. Hingegen findet beim Kristallviolett keine Koordination des Solvens oder von Solvensbestandteilen statt. Die Lösung ist violett und zeigt das Spektrum des Kristallvioletts analog dem in wäßrigen Lösungen bei $pH \sim 5$.

⁷ V. Gutmann und H. Hubacek, Mh. Chem. **94**, 1027 (1963).

Die schwache Indikatorbase *KV* reagiert mit Akzeptorhalogeniden unter schrittweiser Koordination an den Dimethylaminostickstoffatomen. Die erste Koordinationsstufe kann erst abgeschlossen sein, wenn mindestens zwei Akzeptormolekeln pro Indikatormolekel vorhanden sind, da eine Akzeptormolekel an das Chloridion des Kristallvioletts gebunden wird.



Durch die Anlagerung von zwei weiteren Akzeptorchloridmolekeln wird die Koordinationsfähigkeit des Kristallvioletts erschöpft. Auch Akzeptorfluoride — grundsätzlich alle *Lewis*-Säuren, soferne sie in Phosphoroxychlorid löslich und beständig sind — verhalten sich analog.

Tabelle 3. Relative Akzeptorstärken in $POCl_3$ (von oben nach unten abnehmend)

Potentiometrisch gegen Et_4NCl	Spektrophotometrisch		gegen <i>KV</i> (1. Stufe)
	gegen Ph_3CCl	gegen $[FeCl_4]^-$	
$SbCl_5$	$SbCl_5$	$SbCl_5$	$SbCl_5$
BCl_3	BCl_3	BCl_3	BCl_3
PCl_5	$SnCl_4$	$SnCl_4$	$AlCl_3$
$TiCl_4$	$TiCl_4$	$AlCl_3$	$InCl_3$
$AuCl_3$	$AlCl_3$	$AuCl_3$	$TiCl_4$
$AlCl_3$	$ZnCl_2$	$TiCl_4$	PCl_5
$ZnCl_2$	$HgCl_2$		$HgCl_2$
	$SbCl_3$		
	PCl_5		

Die Rückbildung des Kristallvioletts erfolgt durch Zusatz entweder von Chloridionen unter gleichzeitiger Bildung der Chlorometallationen oder von starken *Lewis*-Basen (z. B. Stickstoffbasen) unter Bildung entsprechender Koordinationsverbindungen.

Die relative Koordinationstendenz der Akzeptorchloride in Phosphoroxychlorid gegenüber Chloridionen wurde früher potentiometrisch gegenüber Tetraäthylammoniumchlorid⁸ und spektrophotometrisch gegenüber Triphenylchloromethan⁹ sowie gegenüber Tetrachloroferrat¹⁰ festgelegt. Die nun aufgefundene Reihung gegenüber Kristallviolett zeigt einen ähnlichen Gang, wenn man die erste Koordinationsstufe in Betracht zieht (Tab. 3). Die vorhandenen Abweichungen können auf die verschiedenen Bezugszustände zurückgeführt werden.

⁸ V. Gutmann und F. Mairinger, Z. anorg. allgem. Chem. **289**, 279 (1957).

⁹ M. Baaz, V. Gutmann und J. R. Masquer, Mh. Chem. **92**, 590 (1961).

¹⁰ M. Baaz, V. Gutmann und L. Hübner, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 276 (1961).

Alle Untersuchungen sind unabhängig von der Eigendissoziation des Lösungsmittels. Demnach kann Kristallviolett zum Studium von Reaktionen zwischen *Lewis*-Säuren und *Lewis*-Basen auch in verschiedensten Lösungsmitteln, z. B. Aceton oder Acetonitril, herangezogen werden. Entsprechende Versuche sind im Gange.

Experimenteller Teil

Die Reinigung von POCl_3 erfolgte wie früher beschrieben, KV wurde aus Wasser umkristallisiert¹¹ (goldbraunes Hydrat) und zuerst bei 80°C , dann zwei Wochen im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Grün gefärbte Kristalle (Cl gef. 8,63%; ber. 8,70%).

SbCl_5 , SnCl_4 , TiCl_4 und BCl_3 wurden in Form der Solvate $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{SnCl}_4(\text{POCl}_3)_2$, $\text{TiCl}_4(\text{POCl}_3)_2$ und $\text{BCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ eingesetzt.

AlCl_3 wurde durch Sublimation gereinigt, InCl_3 aus den Elementen gewonnen. PCl_5 und HgCl_2 wurden nach Sublimation im trockenen Chlorstrom verwendet. Der Chlorgehalt aller Chloride wurde potentiometrisch bestimmt.

Herstellung und Reinheitsprüfung von Tetraäthylammoniumchlorid erfolgte wie früher beschrieben⁷. Chromatographisch reines Pyridin und Dimethylanilin wurden ohne Reinigung verwendet.

Alle Gefäße und Küvetten wurden einige Stunden lang im Vak. bei Gegenwart von P_2O_5 getrocknet und in der Trockenkammer mit der zu messenden Lösung ausgespült.

¹¹ A. Hantzsch und G. Osswald, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 299 (1900).