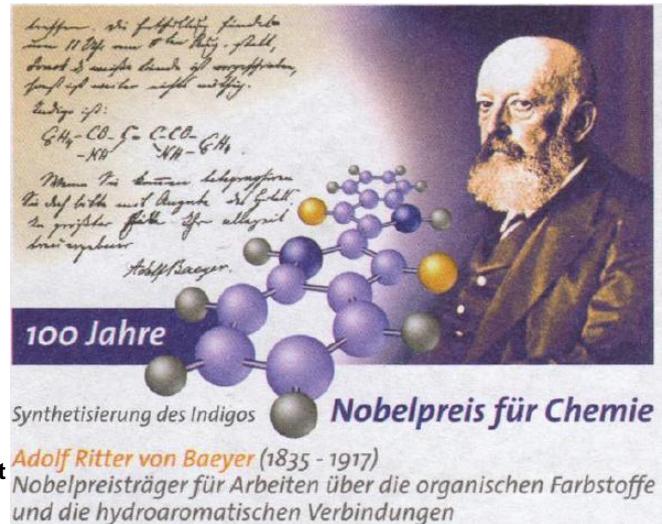


Phenolphthalein und dessen Bedeutung in der Philatelie

Dr. Michael Hampel,
Mitglied der Thematische Arbeitsgemeinschaft Technik und Naturwissenschaft e.V. und
Mitglied der Thematische Philatelisten Hessen e.V.

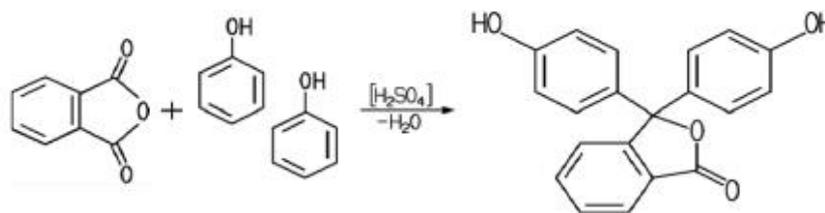
Wer jemals als Schüler eine Säure mit Natronlauge titriert hat, um die Menge der Säure zu bestimmen, erinnert sich bestimmt daran, dass an der Eintropfstelle stets eine rosaviolette Verfärbung auftrat, die sich beim Schütteln des meist verwendeten Erlenmeyerkolbens wieder auflöste. Und dann kam der Punkt – von einem Tropfen Natronlauge zum nächsten - dass die Verfärbung nicht mehr verschwand, sondern blieb und sich der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes rosaviolett verfärbte. Der Indikator des Endpunktes dieser Säure-Base-Titration ist Phenolphthalein.

Phenolphthalein wurde erstmals 1871 von dem berühmten Farbstoffchemiker Adolf Baeyer (ab 1885 Adolf von Baeyer) hergestellt. Baeyer ist insbesondere für seine Synthese des Indigos bekannt geworden.



Rechts: Ausschnitt aus dem Ganzsachenumschlag mit Justus von Liebig als Wertstempel

Der zungenbrechende Name Phenolphthalein enthält als Bestandteile Phenol und Phthalsäureanhydrid. Das sind auch die beiden Substanzen, die bei der Synthese von Phenolphthalein eingesetzt werden. Die Reaktion ist eine Friedel-Crafts-Acylierung von zwei Äquivalenten Phenol mit einem Äquivalent Phthalsäureanhydrid. Katalysiert wird diese Reaktion durch konzentrierte Schwefelsäure oder Zinkchlorid



Phthalsäureanhydrid

+

Phenol



Phenolphthalein (Derivat)



Für die weiteren Betrachtungen ist es wichtig, sich mit den Eigenschaften von Phenolphthalein zu beschäftigen. Bei Phenolphthalein handelt es sich um ein weißes Pulver, dass in Wasser nicht löslich ist. Dagegen ist es in Alkohol löslich und kann als 1%ige Lösung verwendet werden. Die Strukturen des Phenolphthaleins kann man einer Abbildung aus WIKIPEDIA entnehmen.

Im extrem sauren Bereich (pH<0) ist es einfach positiv geladen und rot.

Im sauren Bereich (0<pH<8,2) ist es ungeladen und farblos.

Im alkalischen Bereich (8,2<pH<12,0) ist es zweifach negativ geladen und rosa-violett.

Im stark alkalischen Bereich (pH>12,0) ist es dreifach negativ geladen und erneut farblos.

Die Strukturen des Phenolphthaleins

Spezies	H ₃ In ⁺	H ₂ In	In ²⁻	In(OH) ³⁻
Struktur				
pH	< 0	0 bis 8,2	8,2 bis 12,0	> 12,0
Farbe	rot	farblos	rosa-violett	farblos

Abbildung aus WIKIPEDIA

18 Jahre nach seiner ersten Synthese wurde Phenolphthalein ab 1889 bei der Krone/Adler-Ausgabe des deutschen Reiches als Schutzunterdruck eingesetzt. Der Schutzunterdruck wurde eingeführt, um Fälschungen von Briefmarken schnell zu erkennen. Bei der vor Krone/Adler herausgegebenen Serie „Pfennig“ hatte man lediglich durch gestrichenes Papier mit Albumin-Zusatz verhindern wollen, dass die Stempelfarbe entfernt wird und die Briefmarke ein zweites Mal verwendet wird. Mit Bekanntwerden der Barmer Postfälschung bei der „Pfennig“-Serie suchte man nach einem zusätzlichen Sicherungsverfahren.

Im Michel Deutschland Spezial-Katalog findet sich hierzu folgende kleingedruckte Aussage :

„Das Papier von Mi-Nr. 45-50 und 52 weist einen Schutzunterdruck auf, der bei Behandlung mit Salmiakgeist sichtbar wird. Dieser Unterdruck bestand zunächst aus breiten Linien, die rückseitig rot erscheinen; seit 1892 wurde der Unterdruck, jetzt bestehend aus einem tapetenartigen Muster aus Kaiserkrone, Reichsadler und Posthorn, vor dem Markendruck auf der Vorderseite angebracht.“



45

46

47

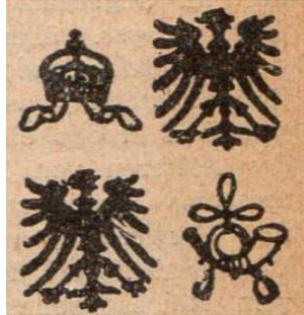
48

49

50

52

In Kohls Handbuch (11. Auflage) ist das Muster des Schutzunterdrucks abgebildet.

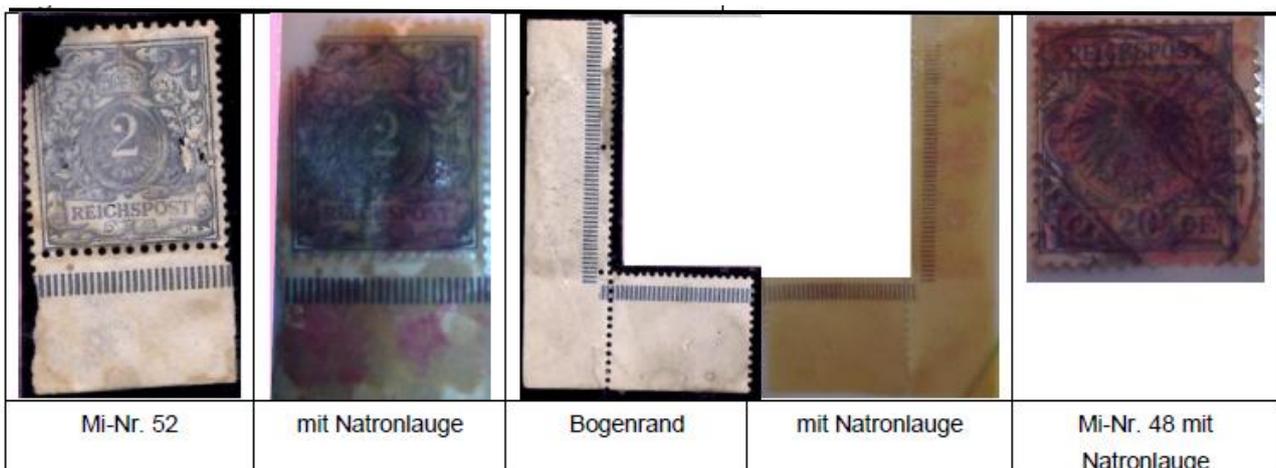


Michael Jäschke-Lantelme betont 2004 in seinem Buch „Pfennige, Pfennig und Krone/Adler, dass der Phenolphthalein-Aufdruck nicht der Fälschungssicherheit, sondern nur der Fälschungserkennung diene. Nach Bekanntwerden der Höchster Postfälschung bei Krone/Adler Mi-Nr. 47 wurde der zunächst verwendete Aufdruck paralleler Linien 1892 durch das oben gezeigte Muster ersetzt. Nach Jäschke-Lantelme wurde erst 1914 also im Germania-Zeitalter auf den Phenolphthalein-Aufdruck beim Druckpapier verzichtet.

Er schreibt: *„Nach längerer Lagerung verhärtet der Aufdruck, eine Reaktion mit Salmiakgeist findet nicht mehr statt. Eine Echtheitsprüfung ist somit kaum noch sicher möglich.“* In einer Fußnote ergänzt er: *„Aus dem gleichen Grunde dürften heutige Versuche, den Aufdruck sichtbar machen zu wollen, erst recht aussichtslos sein.“*

In meinen ersten Publikationen in der Mitgliederzeitschrift unserer Arbeitsgemeinschaft (Hefte 14 bis 17 der Jahre 1992-94) habe ich über chemische Versuche an Briefmarken und Briefen berichtet. Damals waren die Abbildungen noch Schwarz-Weiß und von schlechter Druckqualität. Ende der 90er Jahre habe ich auch Versuche unternommen, um die Phenolphthalein-Schutzunterdrucke chemisch sichtbar zu machen. Mir stand jedoch statt Ammoniak nur verdünnte Natronlauge zur Verfügung. Auch hatte ich keine Digitalkamera und man konnte das Foto erst nach der Entwicklung im Fotolabor begutachten. Zum Glück kannte ich auch die pessimistische Einschätzung von Jäschke-Lantelme nicht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden damals nicht publiziert. In den folgenden Abbildungen sieht man einige der damaligen Foto-Aufnahmen. Besonders auf Bogenrändern bei ungebrauchten Marken ist der Schutzunterdruck zu erkennen.



Nach über 20 Jahren wollte ich die Sichtbarmachung des Schutzunterdrucks nochmals angehen. Mittlerweile sind Digitalkameras oder Handykameras üblich, USB-Mikroskope verbreitet und die Möglichkeit des Scannens und der Bildbearbeitung leistungsfähiger. Auch wollte ich an Stelle der damals verwendeten Natronlauge mit Salmiaklösung oder Salmiakdämpfen operieren. Chemikalien bekommt man kaum noch in der Apotheke um die Ecke, aber man findet im Internet Lieferan-

ten der benötigten Chemikalien: Ätznatron kann man als Mittel zur Herstellung von Brezellaugen erhalten, Ammoniumchlorid ist Bestandteil von Salmiak-Lakritz und wird als Flussmittel in der Löttechnik verwendet, so dass es ebenfalls über das Internet beschafft werden kann.

Ferner muss man sich die Briefmarken der Krone-Adler-Ausgabe beschaffen. Bei gestempelten Briefmarken ist der 10Pf-Wert (Michel-Nr. 47) sehr häufig und günstig zu beschaffen.

Der Michel-Spezial unterscheidet die Farben rosa-rot, magenta, lebhaftrosarot, mittelkarminrot, lebhaftlilarot, rotkarmin, lilarot und dunkelrosa und bewertet sie mit Preisunterschieden bis zum Faktor 70. Große Farbunterschiede konnte ich mit meinen Augen, bei Lichte betrachtet, nicht erkennen. Bei UV-Licht betrachtet, findet man dagegen merkliche Unterschiede in der Fluoreszenz der Druckfarbe. Der Eindruck unter UV diente zur Trennung in drei Typen, die bei den chemischen Experimenten verglichen wurden.

Da Phenolphthalein in Wasser nicht löslich ist, bestand die Hoffnung, dass man die Schutzunterdrucke auch bei gestempelten und abgelösten Briefmarken der Krone-Adler-Ausgabe entdecken kann. Da jedoch ein rosaroter Unterdruck bei Briefmarken bei roter Druckfarbe schwer sichtbar sein dürfte, wurden auch gestempelte Briefmarken des 20Pf-Wertes (Michel-Nr. 48) in blau untersucht.



Im Licht



Unter UV-Lampe

Die postfrischen oder ungebrauchten Briefmarken der Krone-Adler-Ausgabe haben ihren Preis und sind für chemische Experimente zu schade. Lediglich der Nachzügler aus dem Jahr 1900, der 2Pf-Wert (Michel-Nr. 52) ist für wenig Geld oft auch als Bogenrandstück zu erwerben. Diese dienten deshalb als weitere „Versuchskaninchen“

Die Vorgehensweise der Untersuchung war zunächst derart, dass die vom Tageslicht beleuchteten Untersuchungsobjekte zunehmend drastischen Versuchsbedingungen unterworfen wurden und die Veränderungen unter den Versuchsbedingungen durch kurz hintereinander folgende fotografische Aufnahmen festgehalten wurden. Das USB-Mikroskop hat sich dabei nicht bewährt, weil es die Aufnahmen durch Kunstlicht eher verfälschte und das Handling zu lange dauerte.

In der **1. Versuchsreihe** wurden sechs Exemplare von 10Pf (Mi-Nr. 47) und zwei Exemplare von 20Pf (Mi-Nr. 48) untersucht. Je eine der drei unter UV unterschiedenen Typen der 10Pf und eine der 20Pf wurde vorderseitig, die anderen drei 10Pf- und die zweite 20Pf-Briefmarke wurden rückseitig untersucht. Die Versuchsbedingungen waren 1.) Ammoniakdämpfe, ca. 3 min, 2.) Bad in 0,1n Natronlauge, ca. 1 min, 3.) Bad in 1n Natronlauge, ca. 3 min.

Ergebnisse: Bei keiner der untersuchten gestempelten Briefmarken, war eine rosarote Verfärbung oder gar die Struktur des Phenolphthalein-Unterdrucks zu erkennen. Einige der untersuchten Briefmarken waren nach der Behandlung mit Natronlauge stark ausgebleicht, bei anderen erkannte man kaum Unterschiede.

In der **2. Versuchsreihe** wurden sechs Exemplare von 10Pf (Mi-Nr. 47) und sechs Exemplare von 20Pf (Mi-Nr. 48) mit 1n NaOH-Lösung betropft und untersucht.

Ergebnisse: bei den sechs 10Pf (Mi-Nr. 47) konnte erneut kein Effekt erkannt werden. Bei zwei von sechs 20Pf (Mi-Nr. 48) konnte zumindest eine stellenweise schwache rosarote Verfärbung festgestellt werden, eindeutige Strukturen waren jedoch nicht ersichtlich



In der **3. Versuchsreihe** wurden vier Exemplare von 20Pf (Mi-Nr. 48) und 5 postfrische Einheiten von 2Pf (Mi-Nr. 52) untersucht. Zwei der gestempelten 20Pf-Werte zeigten einen schwachen und alle 2Pf-Einheiten einen deutlichen Befund. Dabei ist festzustellen, dass die Struktur unmittelbar nach dem Benetzen mit der alkalischen Lösung am deutlichsten zu erkennen ist und innerhalb weniger Minutenbruchteile zerfließt. Im Folgenden sind Fotos von drei der fünf Einheiten vor und nach dem Kontakt mit 1n NaOH-Lösung abgebildet.



Nochmals kurz zusammengefasst. Phenolphthalein ist ein Säure-Base-Indikator, der in der Philatelie für Schutzunterdrucke bei der Ausgabe Krone/Adler von 1889 verwendet wurde. Der Schutzunterdruck lässt sich auch heute noch nach rund 130 Jahren sichtbar machen, allerdings bevorzugt an postfrischen Briefmarken und mit 1-normaler Natronlauge statt Salmiakgeist. Die Struktur des Unterdrucks lässt sich nur kurzzeitig erkennen und zerfließt rasch.

Der Artikel erschien: "Thematik-Kurier" Nr. 91 2020 / 2