

182. Über die Redoxpotentiale von einigen Polyoxyanthrachinonen und Küpenfarbstoffen

von Hans W. Meyer und W. D. Treadwell.

(6. V. 52.)

Wie vor allem durch die grundlegenden Arbeiten von *Clark*¹⁾ und *Michaelis*²⁾ gezeigt worden ist, bilden die Küpenfarbstoffe Redoxsysteme, deren Potentiale sich an einer blanken Platinelektrode rasch zum Gleichgewicht einstellen. Da sich Wasserstoffionen am Reduktionsvorgang beteiligen, erscheinen die Potentiale in charakteristischer Weise von der Azidität der Lösung abhängig. In allgemeiner Form kann dies durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Oxt)}{(Ret)} + \frac{RT}{nF} \ln [f((H\cdot), K_1, K_2, \dots)] \quad (1)$$

Hierin bedeuten (Oxt) und (Ret) die totalen Konzentrationen der oxydierten und der reduzierten Form des Farbstoffs in der Lösung. Im letzten Glied der Gleichung (1) kommt der Einfluss der Wasserstoffionen auf das Redoxpotential zum Ausdruck, wobei K_1 , K_2 usw. die Dissoziationskonstanten der sauren bzw. basischen Gruppen des Farbstoffes bedeuten.

ϵ^0 bedeutet das Normalpotential des Redoxsystems, welches erhalten wird, wenn die Logarithmen der beiden folgenden Glieder den Wert 1 annehmen.

Das Normalpotential ϵ^0 ist in empfindlicher Weise von der Konstitution des Farbstoffes abhängig und zeigt, je nach den Werten der Dissoziationskonstanten K_1 , K_2 usw., eine charakteristische Abhängigkeit von der Azidität.

Zur potentiometrischen Charakterisierung einer Küpe wurden daher systematische oxydimetrische bzw. reduktometrische Titrationskurven aufgenommen und aus diesen die sog. Indexpotentiale:

$$\epsilon_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(Oxt)}{(Ret)} = 75 \quad (2)$$

abgelesen, welche in sehr einfacher Weise eine allfällige Semichinonbildung im Verlauf der Oxydation der Küpe erkennen lassen. Ist nämlich in einem Redoxsystem mit $n = 2$ das Indexpotential ϵ_1 grösser als 14 mV, so besagt dies, dass eine messbare Semichinonbildung stattgefunden hat, worauf insbesondere von *Michaelis*³⁾ hingewiesen

¹⁾ U. S. Publ. Health Service, Hyg. Lab. Bull. 151 (1928).

²⁾ Oxydations-Reduktions-Potentiale, Berlin 1933.

³⁾ In *Weissberger*, Physical Methods of Organic Chemistry II, New York 1946.

worden ist. Von besonderem Interesse für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus ist das dritte Glied von Gl. (1), welches den Einfluss der H-Ionen zum Ausdruck bringt. Hierbei sind für die zu besprechenden Beispiele die folgenden drei Fälle, welche von *Clark*¹⁾ theoretisch untersucht worden sind, von besonderem Interesse:

a) Der Farbstoff ist im oxydierten Zustand ein Neutralkörper und geht bei der Reduktion in ein zweiwertiges Anion über, wie z. B. Indigo und Anthrachinon. Für die Abhängigkeit des Potentials von der Azidität erhält man in diesem Falle das Aziditätsglied von Gl. (1) in der Form:

$$-0,0296 \log \frac{K_{r_1} \cdot K_{r_2}}{K_{r_1} K_{r_2} + K_{r_2} (H^{\cdot}) + (H^{\cdot})^2}. \quad (3)$$

Daraus folgt:

$$\frac{de}{dpH} = -0,0296 \frac{K_{r_1} (H^{\cdot}) + 2 (H^{\cdot})^2}{K_{r_1} K_{r_2} + K_{r_2} (H^{\cdot}) + (H^{\cdot})^2}. \quad (4)$$

Der Index r gibt an, dass es sich um Dissoziationskonstanten der reduzierten Form des Farbstoffes handelt. Die Dissoziationskonstanten K_{r_1} und K_{r_2} sind durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$K_{r_1} = \frac{(HR') \cdot (H^{\cdot})}{(HRH)} \quad (5) \qquad K_{r_2} = \frac{(R'') \cdot (H^{\cdot})}{(RH')}, \quad (6)$$

wobei HRH die undissoziierte Küpe darstellt.

Sofern nun $(H^{\cdot}) \gg K_{r_1}$, so können in Gl. (3) die Glieder mit K vernachlässigt werden, und das Potential zeigt eine Abhängigkeit von $-0,0592 \text{ V/pH}$.

Gilt $K_{r_1} > (H^{\cdot}) > K_{r_2}$, so wird die Abhängigkeit des Potentials von $pH = -0,0296 \text{ V/pH}$.

Ist $(H^{\cdot}) \ll K_{r_2}$, so wird das Potential von der Azidität unabhängig.

Die Übergänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Neigungen der Geraden $\epsilon^0 = f(pH)$ bestehen aus kurzen runden Kurvenstücken. Die Schnittpunkte der verlängerten Geraden entsprechen den Werten von pK_{r_1} und pK_{r_2} , welche auf diese Weise ermittelt werden können.

b) Ein weiterer wichtiger Fall liegt vor, wenn der Farbstoff eine zweibasische, die Küpe dementsprechend eine vierbasische Säure darstellt, wie z. B. bei den Dioxyanthrachinonen. Bezeichnet man die Dissoziationskonstanten, welche sich auf die oxydierte Form beziehen, mit dem Index o, und die Dissoziationskonstanten, welche sich auf die reduzierte Form beziehen, mit dem Index r, so nimmt das säureempfindliche Glied von Gl. (1) folgende Form an:

$$+ \log \left[\frac{K_{o_1} \cdot K_{o_2}}{K_{o_1} K_{o_2} + K_{o_1} (H^{\cdot}) + (H^{\cdot})^2} \right. \\ \left. - \frac{K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} K_{r_4} + K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} (H^{\cdot}) + K_{r_1} K_{r_2} (H^{\cdot})^2 + K_{r_1} (H^{\cdot})^3 + (H^{\cdot})^4}{K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} K_{r_4} + K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} (H^{\cdot}) + K_{r_1} K_{r_2} (H^{\cdot})^2 + K_{r_1} (H^{\cdot})^3 + (H^{\cdot})^4} \right]. \quad (7)$$

¹⁾ U. S. Publ. Health Repts., 38, 443 (1923).

Daraus folgt:

$$\frac{d\epsilon}{dpH} = +0,0296 \frac{K_{o_1}(H^+) + 2(H^+)^2}{K_{o_1}K_{o_2} + K_{o_1}(H^+) + (H^+)^2} - 0,0296 \frac{K_{r_1}K_{r_2}K_{r_3}(H^+) + 2K_{r_1}K_{r_2}K_{r_3}(H^+)^2 + 3K_{r_1}(H^+)^3 + 4(H^+)^4}{K_{r_1}K_{r_2}K_{r_3}K_{r_4} + K_{r_1}K_{r_2}K_{r_3}(H^+) + K_{r_1}K_{r_2}(H^+)^2 + K_{r_1}(H^+)^3 + (H^+)^4}, \quad (8)$$

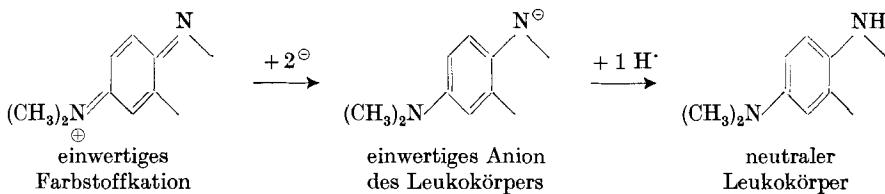
wie von *Clark* gezeigt worden ist.

Auch in diesem komplizierteren Falle zeigt sich, dass die Abhängigkeit des Potentials vom pH-Wert am häufigsten die Werte $-0,0592$, $-0,0296$ und $0,000$ V/pH annimmt. Aber auch die Werte $-0,1184$ und $-0,0888$ werden gelegentlich angetroffen.

Die Verbindung der geraden Kurventeile der Funktion $\epsilon^0 = f(pH)$ erfolgt durch kurze runde Kurventeile. Die Schnittpunkte der verlängerten Geraden ergeben die Werte für pK_{o_1} , pK_{o_2} , pK_{r_1} , pK_{r_2} usw.

Allgemein ergibt sich aus Gl. (8), dass die Dissoziationskonstanten des oxydierten Farbstoffes die Neigung von $\epsilon^0 = f(pH)$ vergrössern, während die Konstanten der reduzierten Form zur Verflachung der Potentialkurve $\epsilon^0 = f(pH)$ beitragen.

c) Bei den Azinen und damit verwandten Farbstoffen stellt die oxydierte Form ein einwertiges Kation, die reduzierte Form primär ein einwertiges Anion dar, welches durch Anlagerung eines Hydroxoniumions in den neutralen Leukokörper übergeht, gemäss dem folgenden Beispiel:



Beschränkt man sich auf das Gebiet positiver pH-Werte, so sind folgende Dissoziationskonstanten zu berücksichtigen:

$$K_{o_1} = \frac{(Ox^+)(OH^-)}{(OxOH)} = K_{ob} = \text{Basenkonstante} \quad (9)$$

$$K_{r_1} = \frac{(Red')(H^+)}{(H Red)} \quad (10); \quad K_{r_2} = \frac{(H Red)(H^+)}{(H_2 Red^+)} \quad (11); \quad K_{r_3} = \frac{(H_2 Red^+)(H^+)}{(H_3 Red^{++})}. \quad (12)$$

K_{ob} bezieht sich auf die polare Gruppe des Farbstoffs, K_{r_1} auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an den Brückenstickstoff des Leukokörpers. Da dieses dort fest gebunden ist, darf die Konstante K_{r_1} weggelassen werden. K_{r_2} und K_{r_3} beziehen sich auf die Anlagerung je eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen des Leukokörpers.

Nach *Clark*¹⁾ erhält das aziditätsempfindliche Glied der Gleichung (1) folgende Form:

$$0,0296 \log \left[\frac{K_{ob}(H^+)}{K_{ob}(H^+) + K_w} - \frac{K_{r_1}K_{r_2}K_{r_3}}{K_{r_1}K_{r_2}K_{r_3} + K_{r_1}K_{r_2}(H^+) + K_{r_1}(H^+)^2 + (H^+)^3} \right]. \quad (13)$$

¹⁾ l. c.

Daraus erhält man:

$$\frac{de}{dpH} = -0,0296 \left[K_{ob}(H^+) - K_{ob} + \frac{K_{r_1} K_{r_2}(H^+) + 2 K_{r_1}(H^+)^2 + 3(H^+)^3}{K_{r_1} K_{r_2} K_{r_3} + K_{r_1} K_{r_2}(H^+) + K_{r_1}(H^+)^2 + (H^+)^3} \right]. \quad (14)$$

Aus Gl. (14) ist ersichtlich, dass die am häufigsten vorkommenden Werte für de/dpH folgende sind:

$$-0,0888; -0,0592 \text{ und } -0,0296 \text{ V/pH.}$$

Die Geraden $\epsilon^0 = f(pH)$ sind durch kurze runde Kurventeile miteinander verbunden. Die Schnittpunkte der verlängerten Geraden ergeben die Werte für pK_{ob} , pK_{r_2} und pK_{r_3} . Die Dissoziationskonstante K_{ob} , die sich auf den Farbstoff bezieht, versteilert die Gerade $\epsilon^0 = f(pH)$, während die Konstanten K_{r_2} und K_{r_3} , die sich auf den Leukokörper beziehen, die Gerade $\epsilon^0 = f(pH)$ abflachen. Falls, wie dies häufig der Fall ist, K_{r_2} und K_{r_3} sehr nahe beieinander liegen, wird nur ein einziger Knick in der Geraden $\epsilon^0 = f(pH)$ beobachtet. Die Neigung $-0,0592 \text{ V/pH}$ ist dann nur rudimentär ausgebildet. Der Knickpunkt entspricht dem Mittelwert:

$$(pK_{r_2} + pK_{r_3})/2 = pH_{\text{Knickpunkt}}.$$

Fig. 1 zeigt ein theoretisches Beispiel einer Titrationskurve bei konstanter Azidität, sowie zwei theoretische Beispiele der Funktion $\epsilon^0 = f(pH)$.

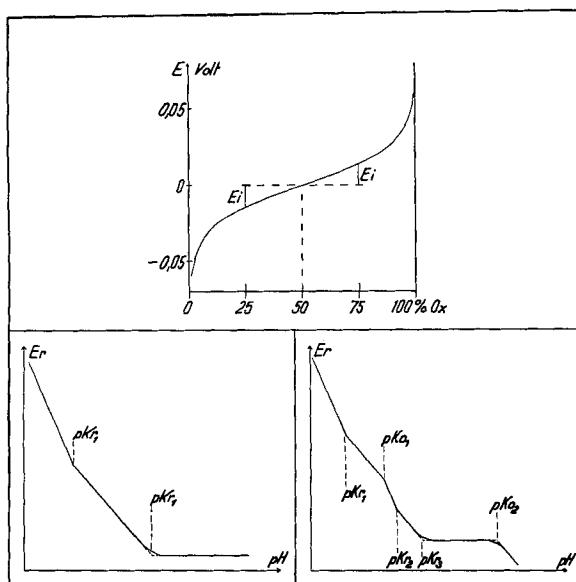


Fig. 1.

Im folgenden wird kurz die angewandte Messmethodik beschrieben.

Experimentelles.

Apparatives: Als Messgefäß diente ein Glasgefäß von 5 cm Ø und 20 cm Höhe. Dieses war oben durch einen Deckel mit fünf aufgesetzten Röhren verschlossen, in welchen die Elektroden und Zuleitungen mittels Gummistopfen befestigt waren.

Als Potentialsonde wurde ein blanker Platindraht verwendet. Die Ableitung erfolgte mittels eines Quecksilberkontaktees über einen Kupferdraht¹⁾.

Zur Aziditätsmessung diente eine abgeschirmte Kugelglaselektrode aus Corning-015-Glas, als Vergleichselektrode eine gesättigte Kalomeldurchflusselektrode. Ein Stromschlüssel aus gesättigtem Kaliumchlorid bietet nach *Michaelis* den Vorteil sehr geringer Diffusionspotentiale, welche daher hier nicht berücksichtigt wurden¹⁾.

Die Rührung der zu titrierenden Lösung erfolgte mit Stickstoff, der über Kupfer nach *Meyer & Ronge*²⁾ gereinigt worden war. Eine farblose Indigoküpe zeigte nach einer Std. keine Blaufärbung und eine Potentialänderung von höchstens 2 mV.

Die pH-Werte der Lösungen wurden von pH 3,5 bis 11 durch Pufferlösungen konstant gehalten. Ober- und unterhalb dieses Gebietes wurden die pH-Werte durch Kalilauge bzw. Schwefelsäure hergestellt.

Zur Spannungsmessung diente ein Röhrenvoltmeter mit einem Eingangswiderstand von ca. 10^{13} Ohm, wodurch eine praktisch stromlose und daher polarisationsfreie Spannungsmessung möglich war. Die Kontrolle des Röhrenvoltmeters, dessen Anzeigen innerhalb $\pm 0,5$ mV reproduzierbar waren, erfolgte mit einem *Weston-Normalelement*. Für automatische Registrierung der Potentiale konnte am Ausgang der Messröhren ein Registrierschreiber angeschlossen werden. Die Ableitungen der Elektroden zum Voltmeter erfolgten durch hochisolierte abgeschirmte Kabel.

Das Messgefäß war von einem Glasmantel umgeben, in welchem Wasser zirkulierte, das von einem Umläutthermostaten auf $25^\circ \pm 0,2^\circ$ C gehalten wurde.

Zur Aziditätsmessung wurden die verwendeten Glaselektroden mit Pufferlösungen geeicht und die gemessenen Potentiale als Punkte einer Eichgeraden verwendet. Als Eichpuffer dienten die folgenden Lösungen, die nach *MacInnes* u. Mitarb.³⁾ und *Hitchcock & Taylor*⁴⁾ bei 25° die untenstehenden pH-Werte besitzen:

0,1-n.	HCl	1,08
0,1-m.	Kaliumtetraoxalat	1,48
0,05-m.	Kaliumhydrogenophtalat	4,00
0,1-m.	Essigsäure + 0,1-m. Natriumacetat = „Standardacetat“ nach <i>Michaelis</i>	4,64
0,025-m.	KH_2PO_4 + 0,025-m. Na_2HPO_4 nach <i>Soerensen</i>	6,86
0,05-m.	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10aq nach <i>Soerensen</i>	9,18

Zur Aziditätsmessung dienten Ketten des Aufbaus:

[Hg, Hg_2Cl_2 , Phosphatpuffer, Glas] Testlösung [ges. KCl, Hg_2Cl_2 , Hg].

Zur Redoxpotentialbestimmung dienten Ketten des Aufbaus:

Pt_{blank}, Testlösung [ges. KCl, Hg_2Cl_2 , Hg].

Die in dieser Arbeit angegebenen Potentiale sind stets auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

¹⁾ *Michaelis* in: *Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry II*, 1066, New York 1946.

²⁾ Z. angew. Ch. **52**, 637 (1939).

³⁾ Am. Soc. **60**, 1094 (1938).

⁴⁾ Am. Soc. **60**, 2710 (1938).

Oxydationstitrationen: Zur Ausführung der Oxydationstitrationen wurden 10 cm³ der Lösung des Farbstoffes in einer Konzentration von 0,001-n. in der Form der reinen Küpe vorgelegt und mit Kaliumdichromat oder Kaliumferricyanid unter Messung der Gleichgewichtspotentiale bei 25° C titriert.

Zur Herstellung der Küpen wurde die Lösung des Farbstoffes bei 70° C durch ein Filter von elektrolytisch hergestellten Cadmiumflittern ablaufen gelassen, wobei ein einmaliger Durchlauf eine vollständige Reduktion zur Küpe bewirkte¹⁾. Das Filter wurde mit verdünnter Schwefelsäure oder Pufferlösung nachgespült und das Volumen im Messgefäß auf 70 cm³ ergänzt.

Bei der Titration der Oxyanthrachinone im alkalischen Gebiet konnte die Reduktion der Küpe mit einem Palladiumblech, das elektrolytisch mit Wasserstoff gesättigt worden war, erzielt werden.

Nach dem Einfüllen der Küpenlösung wurde das Cadmiumfilter durch eine Mikrobürette ersetzt, mit welcher die Küpe titriert wurde. Hierbei diente bis zu pH-Werten von 4,5 0,01-n. Kaliumdichromat. Bei höheren pH-Werten erwies sich 0,01-n. Kaliumferrocyanid als geeignet.

Die auftretenden Diffusionspotentiale konnten bei den Messungen gemäss den Erfahrungen von Michaelis²⁾ vernachlässigt werden.

Anfangs stellten sich die Potentiale sehr rasch ein. Gegen Ende der Titration verlangsamte sich indessen die Einstellung und benötigte oft von 90-proz. Oxydation an 2—30 Min. Als Ursache für die Verzögerung der Potentialeinstellung vermuten wir die Bildung von Deckschichten auf der Platinenelektrode, da die Oxydation in der wässrigen Phase mit normaler Geschwindigkeit verläuft. Im Oxydationsbereich von 20—80% erfolgte die Potentialeinstellung innerhalb von 1 Min. bei guter Reproduzierbarkeit der Potentiale.

Im Verlauf der Oxydationstitrationen wurde der pH-Wert der Lösung mit der Glaselektrode etwa sechsmal kontrolliert, wobei die Abweichungen vom Mittelwert unter 0,02 pH blieben.

Aus der graphischen Aufzeichnung der Potentialwerte wurde der Wendepunkt bei 50-proz. Oxydation graphisch ermittelt und ebenso die Werte der Indexpotentiale:

$$\epsilon_I = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{75}{25} \right).$$

Reduktionstitrationen: Mit vorgelegten Farbstofflösungen wurden auch noch einige Reduktionstitrationen ausgeführt unter Verwendung von 0,01-n. Natriumidithionit („Hydrosulfit“) als Reduktionsmittel, wobei die Farbstofflösungen in ähnlicher Konzentration verwendet werden sind wie bei den oxydativen Titrationen.

Durch den Anschluss eines Registrierschreibers am Ausgang der Messröhren des Röhrenvoltmeters konnten die Titrationen automatisch registriert werden, wobei sehr homogene Kurven erhalten wurden, die sich ohne Korrekturen für die Ermittlung der Normal- und Indexpotentiale eigneten³⁾.

Die untersuchten Farbstoffe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Tab. 2 enthält die aus den gross aufgezeichneten Fig. 2 und 3 abgelesenen Redoxpotentiale bei runden pH-Werten. Die gemessenen Werte zeigen vereinzelte Abweichungen von höchstens 6 mV von diesen Idealwerten. Die gemessenen Redoxpotentiale sind in Fig. 2 und 3 als Funktion der pH-Werte graphisch dargestellt. Aus den Knickpunkten sind die Dissoziationskonstanten der Farbstoffe und Küpen entnommen. Diese Konstanten sind in Tab. 3 zusammenge stellt. Tab. 4 enthält die charakteristische Steigmasse mit den zugehörigen pH-Bebieten.

¹⁾ Vgl. W. D. Treadwell, Helv. 4, 558 (1921).

²⁾ L. c.

³⁾ Für die näheren Einzelheiten der Messmethotik siehe Diss. H. Meyer, ETH. 1952.

Tabelle 1.
Untersuchte Farbstoffe.

 1. Thioindigodisulfonsäure	 2. Indigodisulfonsäure
 3. Anthrachinon- β -sulfonsäure	 4. 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonsäure
 5. 1,5-Dioxyanthrachinondisulfonsäure	 6. Alizarin-S
 7. Kresyblau	 8. Lauth'sches Violett
 9. Thiazinblau	 10. Methylenblau
 11. Neumethylenblau	 12. Safranin O
 13. Neutralrot	

Tabelle 2.
Normalpotentiale in mV der Farbstoffe 1–13 als Funktion der Azidität.

Farbst. Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 A	12 B	13
pH \	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12 A	12 B	13
0,50	318	264	155	129	94	45	533	518	492	480	413	307	182	187
1,00	288	235	125	99	64	14	496	474	448	436	365	262	137	142
1,50	259	205	96	70	35	-18	452	430	404	391	317	218	92	99
2,00	229	176	66	40	6	-50	408	386	360	347	269	173	48	55
2,50	200	146	37	11	-24	-79	363	341	316	303	220	129	3	11
3,00	170	117	8	-16	-52	-109	319	298	271	259	172	84	-41	-33
3,50	140	87	-21	-37	-81	-138	275	253	-227	215	125	40	-86	-76
4,00	110	58	-51	-53	-103	-167	230	209	183	170	93	-5	-130	-120
4,50	87	28	-80	-68	-117	-188	186	164	139	126	64	-46	-170	-162
5,00	72	-1	-109	-82	-132	-214	146	128	100	86	39	-76	-201	-208
5,50	58	-30	-138	-97	-146	-243	116	110	71	52	24	-100	-230	-251
6,00	43	-60	-168	-112	-160	-272	86	95	56	38	9	-118	-260	-281
6,50	28	-89	-197	-126	-174	-302	62	80	41	23	-6	-132	-276	-310
7,00	14	-116	-226	-140	-174	-331	48	56	27	8	-21	-147	-289	-329
7,50	-1	-140	-255	-155	-174	-360	33	50	12	-6	-36	-162	-304	-344
8,00	-16	-158	-282	-176	-174	-389	18	36	-3	-21	-50	-176	-318	-360
8,50	-30	-176	-303	-200	-174	-4	21	-18	-36	-65	-191	-333	-388	
9,00	-45	-190	-317	-229	-174	-12	6	-32	-50	-80	-206	-348	-418	
9,50	-59	-205	-325	-258	-174	-26	-9	-47	-65	-95	-220	-363	-448	
10,00	-74	-219	-325	-281	-188	-41	-23	-62	-80	-109	-109	-477		
10,50			-325	-298	-238	-56	-38	-76	-94	-125				
11,00			-325	-312	-268	-70	-53	-91	-109	-139				

Tabelle 3.

Dissoziationskonstanten, erhalten aus den Knickpunkten
der Kurven $\epsilon^0 = f(\text{pH})$ der Fig. 2 und 3.

Nr. des Farbst.	pK_{O_1} (K_{O_1})	pK_{ob} (K_{ob})	pK_{r_1} (K_{r_1})	pK_{r_2} (K_{r_2})	pK_{r_3} (K_{r_3})
1)			4,27 ($5,36 \cdot 10^{-5}$)		
2)			7,44 ($3,63 \cdot 10^{-8}$)		
3)			8,16 ($6,92 \cdot 10^{-9}$)	9,28 ($5,25 \cdot 10^{-10}$)	
4)	8,00 ($1 \cdot 10^{-8}$)		3,20 ($6,30 \cdot 10^{-4}$)	9,88 ($1,32 \cdot 10^{-10}$)	
5)	9,88 ($1,32 \cdot 10^{-10}$)		3,72 ($1,91 \cdot 10^{-4}$)	6,46 ($3,47 \cdot 10^{-7}$)	10,45 ($3,54 \cdot 10^{-11}$)
6)	4,55 ($5,82 \cdot 10^{-5}$)		4,14 ($7,25 \cdot 10^{-5}$)		
7)	0,62 ($2,40 \cdot 10^{-1}$)			4,88 ($1,32 \cdot 10^{-5}$)	6,30 ($5,00 \cdot 10^{-7}$)
8)		11,22 ($6,00 \cdot 10^{-12}$)		4,92 ($1,20 \cdot 10^{-5}$)	Mittel von 2 und 3
9)				5,15	"
10)				5,25	"
11)				3,54 ($2,88 \cdot 10^{-4}$)	4,82 ($1,53 \cdot 10^{-5}$)
12) A				4,40 ($3,98 \cdot 10^{-5}$)	5,40 ($3,98 \cdot 10^{-6}$)
B				4,38 ($4,17 \cdot 10^{-5}$)	5,97 ($1,07 \cdot 10^{-6}$)
13)		8,00 ($1 \cdot 10^{-8}$)		5,50 ($3,16 \cdot 10^{-6}$)	6,62 ($2,40 \cdot 10^{-7}$)

Das Verhalten der untersuchten Farbstoffe in bezug auf das Redoxpotential.

1. Thioindigodisulfonat: Das Indexpotential $\epsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ ergab sich in dem weiten untersuchten Aziditätsgebiet von pH 0,5–10,5 durchwegs zu 14 mV. Es fand also bis zu den höchsten pH-Werten noch keine Semichinonbildung statt. Auffallend ist die beträchtliche Ionisation der einen Hydroxylgruppe der Küpe, entsprechend der Dissoziationskonstante $K_{r_1} = 10^{-4,27}$. Bei diesem pH-Wert erscheint dementsprechend ein Knickpunkt in der Geraden $\epsilon^0 = f(\text{pH})$, welche der Gl. (3) entspricht. Das Redoxpotential ϵ^0 liegt beim Thioindigodisulfonat im sauren Gebiet um 0,054 V edler

als beim Indigodisulfonat. Im alkalischen Gebiet erweitert sich der Abstand noch mehr zufolge der Verschiebung, welche die Unterschiede von K_{r_1} der beiden Farbstoffe verursachen. Für K_{r_2} ist keine Andeutung in der Kurve vorhanden. Das zweite Hydroxyl im sauren Salz der Küpe könnte durch Bildung einer Wasserstoffbrücke zu dem benachbarten, negativ geladenen Sauerstoff inaktiviert sein.

Tabelle 4.

Aziditätsgebiete in pH-Werten der charakteristischen Steigmasse $\Delta V/\Delta \text{pH}$.

Nr. des Farbst.	- 0,0888 V/pH	- 0,0592 V/pH	- 0,0296 V/pH	0,000 V/pH
1)		0,5 — 4,27	4,27—10	
2)		0,5 — 7,44	7,44—10	
3)		0,5 — 8,16	8,16—9,28	9,28—14
4)		0,5 — 3,20 8,00—9,88	3,20—8,00 9,88—11	
5)		0,5 — 3,72	3,72—6,46	6,46—9,88
6)		0,5 — 4,14 4,55—8	4,14—4,55	
7)	0,62—4,88	4,88—6,30	6,30—10,5 0,0 — 0,62	
8)	0,5 — 4,92	11,22—12,5	4,92—11,22	
9)	0,5 — 5,15		5,15—12	
10)	0,5 — 5,25		5,25—12	
11)	0,5 — 3,54	3,54—4,82	4,82—12	
12) A B	0,5 — 4,40 0,5 — 4,38	4,40—5,40 4,38—5,97	5,40—10 5,97—10	
13)	0,5 — 5,50	5,50—6,62 8,00—10	6,62—8,00	

2. Indigodisulfonat: Die verschiedenen Indigosulfonate sind von *Clark*¹⁾ bei 30° C gemessen worden, jedoch ohne gleichzeitige direkte Bestimmung der herrschenden pH-Werte. Wir haben daher unsere Messungen auf das saure Gebiet bei 25° beschränkt. Im Vergleich zu den Werten von *Clark* erscheinen unsere Potentiale im sauren Gebiet von pH 0,5—3,0 durchwegs um 8 mV edler. Für das alkalische Gebiet haben wir die Werte von *Clark* unter Berücksichtigung der Verschiebung um 8 mV übernommen.

Das Indexpotential $\epsilon_i = RT/2F \ln (75/25)$ betrug 14 mV von pH 0,5—3,0. Eine Semichinonbildung ist auch beim Indigosulfonat nicht beobachtet worden. K_{r_1} beträgt nach *Clark* $10^{-7,44}$, ist also um $\Delta \text{pH} = 3,17$ kleiner als bei der Thioverbindung.

¹⁾ Chem. Rev. 2, 127 (1925).

3. Anthrachinon- β -sulfonat: Das Redoxpotential $\varepsilon^0 = f(pH)$ wurde im Aziditätsbereich von 0,5—11,0 gemessen und der Gl. (3) entsprechend gefunden. Unsere ε^0 -Werte verlaufen bis pH = 8 parallel zu den früher von *J. B. Conant*¹⁾ gemessenen Potentialen, jedoch mit einer Verschiebung von 5 mV nach der edlen Seite. In unserer Kurve wurden 2 Knickpunkte bei pH = 8,16 und 9,28 beobachtet, welche den Dissoziationskonstanten der Hydroxyle von $K_{r_1} = 10^{-8,16}$ und $K_{r_2} = 10^{-9,28}$ entsprechen.

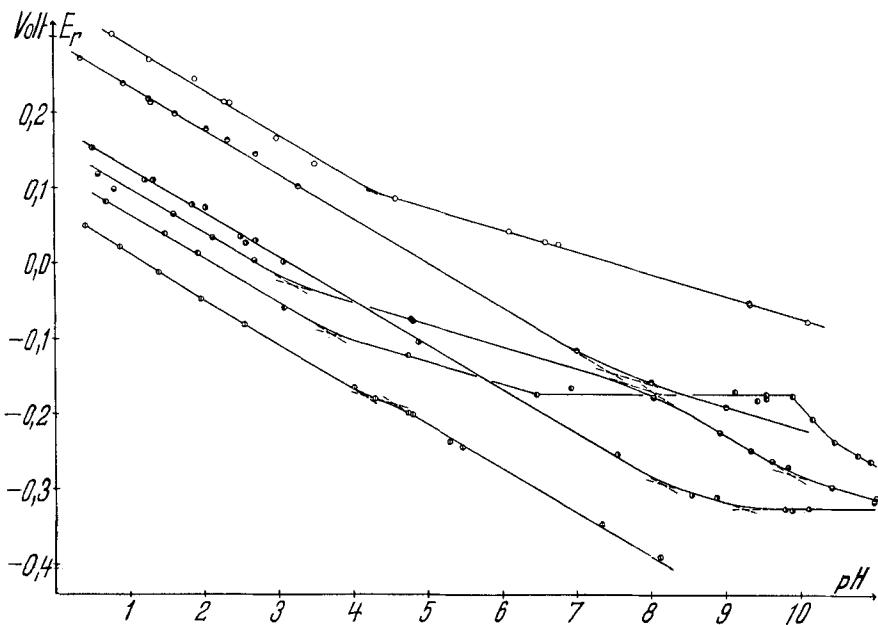


Fig. 2.

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| ○ Thioindigo | ○ 1, 8-Dioxy-2, 7-disulfoanthrachinon |
| ● Indigo | ● 1, 5-Dioxy-2, 6-disulfoanthrachinon |
| ■ Anthrachinon- β -sulfosäure | ○ Alizarinsulfosäure |

Eine Semichinonbildung wurde bis pH = 10,0 nicht beobachtet, entsprechend dem Indexpotential von $(RT/2F) \ln (75/25) = 14$ mV.

4. 1, 8-Dioxyanthrachinon disulfonat: Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt im sauren Gebiet 14 mV. Mit zunehmenden pH-Werten steigt es kontinuierlich. Bei pH 10,00 hat ε_1 den Wert 35 mV. Dies entspricht einer Semichinonbildung. In dem untersuchten Aziditätsgebiet konnten jedoch zwei deutlich unterscheidbare Potentialsprünge noch nicht festgestellt werden. In einem anderen Zusammenhang konnte *W. E. Raths* in diesem Laboratorium bei der reduktometrischen Titration von 1,8-Dioxyanthrachinon-

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1382 (1922).

disulfonat mit Hexacyanomanganat-I bei pH ca. 11,5 zwei getrennte Potentialsprünge beobachten.

Der Verlauf der Kurve $\varepsilon^0 = f(pH)$ entspricht der Gl. (7). Gefunden wurden drei Knickpunkte: bei pH 3,20, 8,00 und 9,88. Der erste und der letzte Knickpunkt entsprechen den Dissoziationskonstanten $K_{r_1} = 10^{-3,20}$ und $K_{r_2} = 10^{-9,88}$ der beiden Hydroxyle des Hydrochinons. Der mittlere, nach unten gerichtete Knickpunkt muss einem der beiden Hydroxyle in 1- oder 8-Stellung mit einer Dissoziationskonstanten $K_{o_1} = 10^{-8,00}$ zugeschrieben werden.

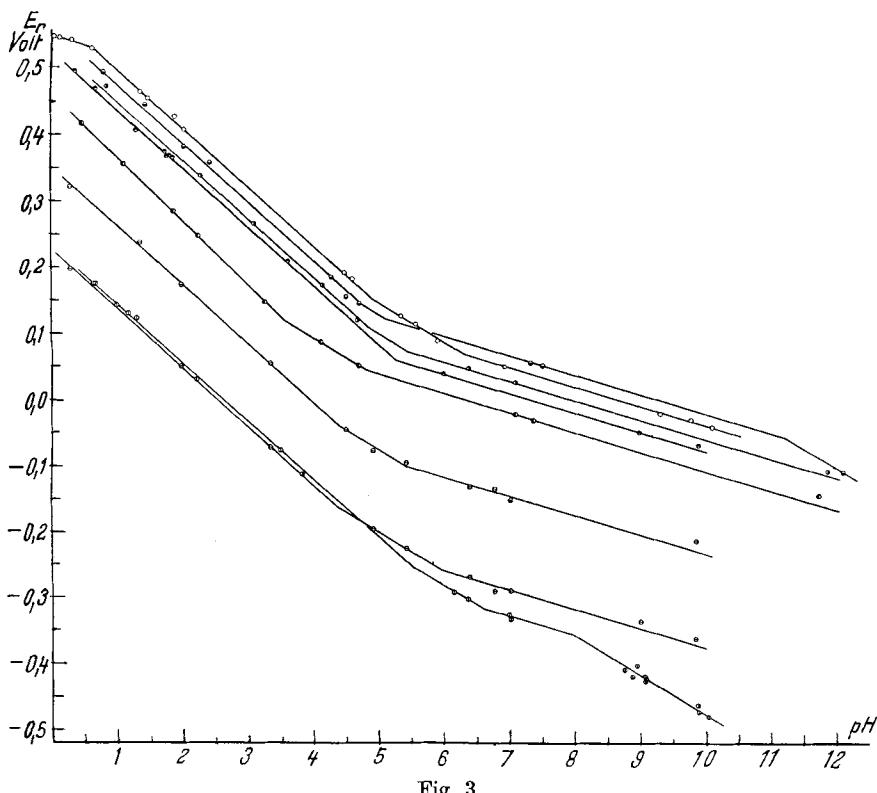


Fig. 3.

- Kresylblau ○ Thiazinblau ○ Neumethylenblau
- Lauth'sches Violett ● Methylenblau ○ Safranin ○ Neutralrot

5. 1, 5-Dioxyanthrachinondisulfonat: Das Indexpotential $\varepsilon_i = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt im ganzen untersuchten Aziditätsgebiet 14 mV. Eine Semichinonbildung findet also nicht statt, im Gegensatz zum 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonat. Der Verlauf der Kurve $\varepsilon^0 = f(pH)$ entspricht bis pH 9,88 der Gl. (7), dann folgt ein starker Abfall, anfänglich mit der Neigung $-0,1085 \text{ V/pH}$. Das hälf-tige Konzentrationsverhältnis des oxydierten und reduzierten Farb-

körpers wurde ab pH 7 durch Titration mit Natriumdithionit hergestellt, und es wurde angenommen, dass die beiden Farbkörper potentialbestimmend bleiben.

Das rapide Negativerwerden der Potentiale scheint mit der Neutralisation der vorhandenen Hydroxylgruppen der Molekel zusammenzuhängen, wobei offenbar eine Änderung des Reaktionsmechanismus eintritt.

Für die beiden Dissoziationskonstanten der Oxygruppen in 1- und 5-Stellung, K_{o_1} und K_{o_2} , ergibt sich der Mittelwert $(pK_{o_1} + pK_{o_2})/2 = 9,88$.

Die Knickpunkte bei pH 3,72 und 6,46 entsprechen den Dissoziationskonstanten $K_{r_1} = 10^{-3,72}$ und $K_{r_2} = 10^{-6,46}$ der beiden Hydroxyle des Hydrochinons. Die Andeutung eines Knickpunktes bei pH 10,45, entsprechend einer Dissoziationskonstanten von $K_{r_3} = 10^{-10,45}$, kann unter diesen Umständen noch keiner bestimmten Hydroxylgruppe des Systems zugeordnet werden.

6. 1,2-Dioxyanthrachinonsulfonat (Alizarin S): Das Indexpotential $\epsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt im untersuchten Aziditätsgebiet 14 mV. Eine Semichinonbildung liegt nicht vor. Im Gebiet von pH 0,5 bis 2,0 beträgt die Neigung der Geraden $\epsilon^0 = f(pH) - 0,0632 \text{ V/pH}$, was nicht der Gl. (7) entspricht. Von pH 2,0 bis 8,0 verläuft dann aber die Kurve $\epsilon^0 = f(pH)$ gemäss Gl. (7). Die beiden sehr nahe beieinanderliegenden Knickpunkte bei pH 4,14 und 4,55 entsprechen der Dissoziationskonstanten eines Hydroxyls des Hydrochinons $K_{r_1} = 10^{-4,14}$ und der Dissoziationskonstanten einer Oxygruppe in 1- oder 2-Stellung $K_{o_1} = 10^{-4,55}$. Dadurch dass pK_{r_1} und pK_{o_1} sehr nahe beieinander liegen, tritt nur eine geringe Parallelverschiebung der Geraden $\epsilon^0 = f(pH)$ nach pH 4,55 auf.

7. Kresylblau: Das Indexpotential $\epsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt unabhängig von der Azidität 25 bis 26 mV. Hieraus errechnet sich nach Michaelis¹⁾ der Anteil an Semichinon bei hälftiger Titration zu 45 %. Die Gerade $\epsilon^0 = f(pH)$ verläuft gemäss Gl. (13). Bei pH 0,62 tritt ein erster Knick auf, entsprechend der Konstanten $K_{o_1} = 10^{-0,62}$, welche wahrscheinlich der Anlagerung eines Wasserstoffions an den Brückensteinstickstoff entspricht. (Im Absorptionsspektrum ist dafür eine Andeutung vorhanden.) Die Knickpunkte bei pH 4,88 und 6,30 entsprechen den Dissoziationskonstanten $K_{r_2} = 10^{-4,88}$ und $K_{r_3} = 10^{-6,30}$, welche sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die beiden Aminogruppen des Leukokörpers beziehen.

8. Lauth'sches Violett: Für diesen Körper wurde die Funktion $\epsilon^0 = f(pH)$ bereits von Clark²⁾ bei 30° bestimmt, jedoch ohne gleichzeitige direkte Messung der pH-Werte. Unsere Potentialwerte

¹⁾ Michaelis in: Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry II, 1066, New York 1946.

²⁾ Clark, U. S. Publ. Health Repts. **40**, 1131 (1925).

sind durchwegs um 5 mV edler als diejenigen von *Clark*. Die Funktion $\varepsilon^0 = f(pH)$ verläuft gemäß der Gl. (13). Der Wert bei pH 12,10 ist wegen der bekannten Unsicherheit der Glaselektrode im stark alkalischen Gebiet etwas weniger sicher. Der Knickpunkt bei pH 4,92 (*Clark*: 4,84) entspricht dem Mittel $(pK_{r_1} + pK_{r_2})/2 = 4,92$ der beiden Konstanten K_{r_1} und K_{r_2} , welche sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen des Leukokörpers beziehen. Der Knickpunkt bei pH 11,22 entspricht der Konstanten $K'_{ob} = 10^{-11,22}$, welche sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die Aminogruppe des Farbstoffes bezieht. (*Clark* fand: $K'_{ob} = 10^{-11}$). Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt 14 mV und zeigt, dass keine Semichinonbildung vorliegt.

9. Thiazinblau: Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt 14 mV. Es liegt keine Semichinonbildung vor. Der Verlauf der Geraden $\varepsilon^0 = f(pH)$ entspricht der Gl. (13). Der Knickpunkt bei pH 5,15 entspricht dem Mittelwert $(pK_{r_1} + pK_{r_2})/2 = 5,15$ der beiden Dissoziationskonstanten K_{r_1} und K_{r_2} , welche sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen des Leukokörpers beziehen.

10. Methylenblau: Dieser Körper wurde von *Clark*¹⁾ bei 30° untersucht. Wir beschränkten unsere Redoxpotentialbestimmungen daher auf das saure Gebiet von pH 0,5—3,0 bei 25°. Im Vergleich zu den Werten von *Clark* erscheinen unsere Potentialwerte um 5 mV unedler. Für das alkalische Gebiet haben wir für Methylenblau die Werte von *Clark* unter Berücksichtigung der Verschiebung um 5 mV übernommen.

Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt 14 mV. Es liegt keine Semichinonbildung vor. Die Gerade $\varepsilon^0 = f(pH)$ verläuft gemäß der Gl. (13). Der Knickpunkt bei pH 5,25 entspricht dem Mittelwert $(pK_{r_1} + pK_{r_2})/2 = 5,25$ der beiden Dissoziationskonstanten K_{r_1} und K_{r_2} , die sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen des Leukokörpers beziehen.

Das Thiazinblau erscheint im sauren Gebiet um 12 mV, im alkalischen Gebiet um 18 mV edler als das Methylenblau. Wegen der sehr ähnlichen Konstitution von Methylenblau und Thiazinblau verläuft die Gerade $\varepsilon^0 = f(pH)$ bei beiden Farbstoffen fast gleich.

11. Neumethylenblau: Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt 12 mV. Es liegt keine Semichinonbildung vor. Auffallend ist die Neigung der Geraden $\varepsilon^0 = f(pH)$ zwischen pH 0,5 und 3,54, welche mit $-0,0963 \text{ V/pH}$ beträchtlich vom theoretischen Wert $-0,0888 \text{ V/pH}$ (gemäß Gl. (13)) abweicht. Von pH 3,54 bis 11,0 verläuft dann die Gerade $\varepsilon^0 = f(pH)$ gemäß der Gl. (13).

¹⁾ L. c.

Die beiden Knickpunkte bei pH 3,54 und 4,82 entsprechen den Konstanten $K_{r_2} = 10^{-3,54}$ und $K_{r_3} = 10^{-4,82}$, welche sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen des Leukokörpers beziehen.

12. Safranin O: Wie aus dem Kurvenverlauf in Fig. 4 zu sehen ist, bestand das verwendete Präparat aus zwei verschiedenen Körpern. Es wurde die Anwesenheit eines zweiten Körpers, hier mit Safranin B bezeichnet, festgestellt. Auf die mutmassliche Natur von B soll hier nicht näher eingetreten werden.

Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt für beide Körper 14 mV. Eine Semichinonbildung liegt nicht vor. Die Kurve $\varepsilon^0 = f(pH)$ verläuft für beide Körper gemäss Gl. (13). Das Auftreten von je zwei Knickpunkten bei pH 4,40 und 5,40 für A, und 4,38 und 5,97 für B entspricht den beiden Dissoziationskonstanten $K_{r_2} = 10^{-4,40}$ und $K_{r_3} = 10^{-5,40}$ für A, und $K_{r_2} = 10^{-4,38}$ und $K_{r_3} = 10^{-5,97}$ für B. Diese Konstanten beziehen sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen.

13. Neutralrot: Das Indexpotential $\varepsilon_1 = RT/2F \ln (75/25)$ beträgt 14 mV. Eine Semichinonbildung liegt nicht vor. Die Gerade $\varepsilon^0 = f(pH)$ verläuft gemäss Gl. (13). Die beiden Knickpunkte bei pH 5,50 und 6,62 entsprechen den Konstanten $K_{r_2} = 10^{-5,50}$ und $K_{r_3} = 10^{-6,62}$, die sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an die endständigen Aminogruppen des Leukokörpers beziehen. Der nach unten gerichtete Knickpunkt bei pH 8,00 entspricht der scheinbaren basischen Dissoziationskonstanten $K'_{ob} = 10^{-8,00}$, die sich auf die Anlagerung eines Wasserstoffions an eine endständige Aminogruppe des Farbstoffes bezieht. Diese Basenkonstante ist hier auffallend gross, im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Azinen, wo sie wegen ihrer Kleinheit nicht beobachtet wurde.

Auffallend ist die starke Streuung des Redoxpotentials im Gebiet von pH = 9.

Aus den Fig. 2 und 3, welche die Funktionen $\varepsilon^0 = f(pH)$ darstellen, ist zu ersehen, dass bei geeigneter Wahl des Aziditätsgebietes sich verschiedene der hier untersuchten Farbstoffe oxydimetrisch oder reduktometrisch nebeneinander titrieren lassen. Beispiele: 1,5- und 1,8-Dioxyanthrachinondisulfonat, Methylenblau und Neu-methylenblau, Safranin und Neutralrot. Die Leukokörper lassen sich ähnlich wie etwa *Tillmans-Reagens*¹⁾ zur Bestimmung biologischer Redoxsysteme verwenden.

¹⁾ Dichlorphenol-indophenol

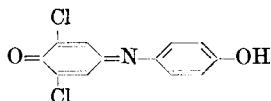


Fig. 4 zeigt eine Auswahl der aufgenommenen Titrationskurven:

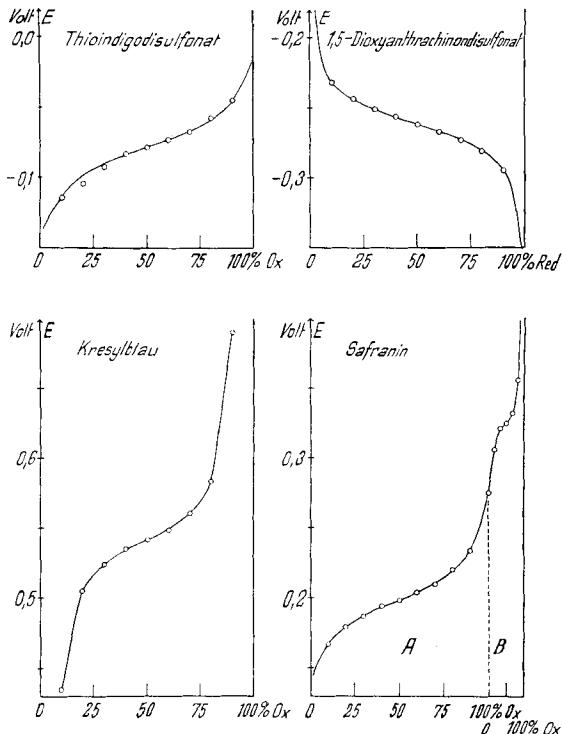


Fig. 4.

1. Eine oxydative Titration von Leukotheioindigodisulfonat mit $0,982 \cdot 10^{-2}$ -n. Kaliumferricyanid. pH = 10,00, $\epsilon^0 = -0,078$ V.
2. Eine reduktive Titration von 1,5-Dioxyanthrachinondisulfonat mit $0,33 \cdot 10^{-2}$ -n. Natriumdithionit. Potentialregistrierung automatisch. pH = 10,93, $\epsilon^0 = -0,262$ V.
3. Eine oxydative Titration von Leukokresylblau mit $0,25 \cdot 10^{-2}$ -n. Kaliumdichromat. Potentialregistrierung automatisch. Die Anfangs- und Endpotentiale liegen je etwa 0,2 V ausserhalb des dargestellten Bereiches. pH = 0,31, $\epsilon^0 = 0,541$ V.
4. Eine oxydative Titration von Leukosafranin mit $0,918 \cdot 10^{-2}$ -n. Kaliumdichromat. Nach jedem Reagenszusatz wurden stabile Potentiale abgewartet. pH = 0,29, $\epsilon_A^0 = 0,197$ V, $\epsilon_B^0 = 0,321$ V.

Die übrigen Titrationskurven sehen ähnlich aus. Das Indexpotential, das charakteristisch für eine solche Kurve ist, wurde oben jeweils erwähnt.

Zusammenfassung.

Die Redoxpotentiale einer Reihe von Küpenfarbstoffen aus der Gruppe des Indigos, der Azine und von einigen Polyoxyanthrachinonen wurden in Funktion der genau bestimmten Azidität vom

stark sauren bis ins alkalische Gebiet gemessen und in Tabellen und graphischen Darstellungen der Aziditäts-Potentialkurven mitgeteilt.

Säurekonstanten K_r und K_o von reduzierten und oxydierten Formen wurden aus den beobachteten Knickpunkten in den Aziditäts-Potentialkurven abgelesen, und es wurden die Aziditätsgebiete bestimmt, in welchen die charakteristischen Steigwerte des Potentials mit der Azidität von $-0,0888$, $-0,0592$, $-0,0296$ und $0,000$ Volt pro pH vorkommen.

Aus den von der Norm abweichenden Titrationskurven wurde auf die Semichinonbildung bei Kresylblau und 1,8-Dioxyanthra-chinondisulfonat geschlossen.

Der Direktion der *CIBA Aktiengesellschaft* Basel möchten wir auch an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten reinen Farbstoffe bestens danken.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

183. Einfluss der Azidität auf das Absorptionsspektrum einiger Küpenfarbstoffe und Beziehungen zum Redoxpotential

von Hans W. Meyer und W. D. Treadwell.

(6. V. 52.)

Durch die Salzbildung an den Hydroxylen von Polyoxyanthra-chinon-Derivaten im alkalischen Gebiet und die Kationenbildung am Brückensteinstickstoff von Azinen werden die Absorptionsspektren des sichtbaren Gebietes in charakteristischer Weise beeinflusst. Die eintretenden Verschiebungen in den Spektren lassen sich mit Hilfe der Absorptionstheorie von *H. Kuhn*¹⁾ von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachten, wobei in zahlreichen Fällen quantitativ richtige Aussagen über die Grösse der eintretenden Verschiebungen der Absorptionsmaxima gemacht werden können. Auch die Frage nach der ortho- oder parachinoiden Struktur der gelösten Farbstoffe scheint sich in einigen Fällen durch die *Kuhn*'sche Theorie beantworten zu lassen. Im Lichte dieser Theorie ist auch neues Interesse für die Frage nach den Beziehungen zwischen der Lage des Absorptionsmaximums und dem Wert des Redoxpotentials der Küpenfarbstoffe entstanden.

H. Kuhn fasst das System der konjugierten Doppelbindungen des Farbkörpers als ein π -Elektronengas auf, dem die Achse der Bindungen als Bewegungsraum zur Verfügung steht. Die wellenmechanisch möglichen Anregungszustände lassen sich nun für ein solches

¹⁾ Helv. **31**, 1441 (1948); Z. El. Ch. **53**, 165 (1949).