

148. Das Redoxgleichgewicht Purpureat \rightleftharpoons Dibarbiturylaminvon **G. Schwarzenbach** und **H. Gysling**.

(21. III. 49.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen des Murexides als Erdalkaliindikator¹⁾ haben wir den Farbstoff auch reduziert, um aus dem Einfluss eines Zusatzes von Ca^{+2} auf das Redoxpotential die Bildungskonstante des Farbkomplexes zu bekommen. Dieses Ziel wurde zwar nicht erreicht, weil sich das Calciumsalz des Reduktionsproduktes als schwerlöslich erwies; wir können jedoch als Resultat dieser Versuche hier erstmals gute Werte für das Redoxgleichgewicht bei verschiedenen p_H -Werten mitteilen.

Dasselbe Redoxsystem ist bereits von *R. Kuhn* und *J. C. Lyman*²⁾ untersucht worden. Diese Autoren haben den Farbstoff mit Dithionit oder Ti(III)-chlorid reduziert und fanden, dass sich die Potential-einstellung an einer Edelmetall-Elektrode sehr langsam vollzieht. Einzig in Acetatpuffer war der Vorgang einigermaßen reversibel, so dass nur ein mit einem grossen Fehler behafteter Wert, nämlich $E = -0,094 \pm 0,01$ Volt (bei $\text{p}_\text{H} = 4,7$, gegen ges. Calomelektrode), für das Redoxpotential zu erhalten war. ein Resultat, das wir leider nicht bestätigen können.

1. Bei unseren Messungen haben wir keine reduktometrischen, sondern oxydimetrische Titrationskurven aufgenommen.

Die gepufferte Lösung von ca. 30 mg (ca. 0,1 Millimol) Kaliumpurpureat³⁾ in 150 cm³ wurde in einer speziellen Birne mit Pd-Norit versetzt, mit H_2 reduziert und mit Hilfe des Wasserstoffgases durch eine angeschmolzene Glasfritte in das Titriergefäss hinübergedrückt. Nun wurde mit einer Pt, H_2 -Elektrode das p_H gemessen, der Wasserstoff durch sorgfältig gereinigten Stickstoff verdrängt und anschliessend mit Cyanoferrat(III) titriert. Die Reduktion konnte deshalb nicht im Titrationsgefäss selbst erfolgen, weil der Katalysator erhebliche Mengen H_2 zurückhält und diese bei der nachfolgenden Oxydation nur langsam wieder an die Lösung abgibt, was Unsicherheiten im Anfangspunkt der Titrationskurve ergab.

Bei der Zugabe von Cyanoferrat zur aushydrierten, farblosen Lösung entsteht augenblicklich das Violett des Purpureats. Eine Indikatorelektrode aus Platin reagiert aber merkwürdig träge auf den Vorgang und benötigt etwa eine Viertelstunde, bis sie ein einigermaßen konstantes Potential annimmt. Um uns über die wirklichen Gleichgewichtspotentiale Gewissheit zu verschaffen, bauten wir zwei Indikatorelektroden in das Gefäss ein, die eine aus blankem Platin und die andere aus blankem, poliertem Gold. Es zeigte sich bald, dass

¹⁾ *G. Schwarzenbach* und Mitarbeiter, *Helv.* **29**, 812 (1946).

²⁾ *R. Kuhn* und *J. C. Lyman*, *B.* **69**, 1547 (1936).

³⁾ Herstellung und Reinigung siehe nächste Abhandlung.

die Au-Elektrode rascher ein konstantes Potential annimmt. Nun wurde auf die beiden Elektroden während eines kurzen Moments eine Spannung von ca. 2 Volt gelegt und dann der Abfall des positiven bzw. negativen Polarisationspotentials verfolgt.

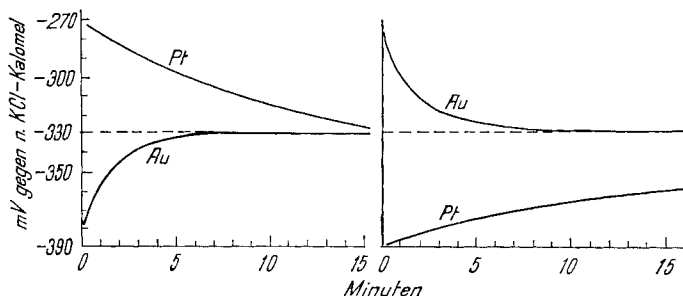


Fig. 1.

Die Figur 1 zeigt, dass dabei die Gold-Elektrode auch diesmal sowohl von der einen als auch von der andern Seite aus rascher zum Gleichgewichtspotential kommt, welches auf diese Art und Weise mit Sicherheit festgelegt werden kann. Die Pt-Elektrode funktioniert besonders träge von der negativen Seite her. Derart wurde jeder Punkt der Titrationskurve bestimmt, d. h. die Elektroden stets sowohl positiv als auch negativ polarisiert, wobei die Gleichgewichtspotentiale mit einer Unsicherheit von nur 1 Millivolt erhalten wurden. Allerdings erforderte dadurch die Aufnahme der ganzen Kurve mehrere Stunden, wobei die Unstabilität des Purpureats störend wirkte. Der Farbstoff wird nämlich sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung mit messbarer Geschwindigkeit hydrolytisch gespalten, so dass während der Messung bis zu 10% des Murexides aus der Lösung verschwanden. Aus diesem Grunde kann keine Kurve erwartet werden, die mathematisch genau der *Peterschen* Gleichung entspricht. Immerhin weichen die Kurven, die durch Fig. 2 gezeigt werden, erstaunlich wenig von der klassischen Form ab. Die Potentiale im Mittelpunkt $E_{1/2} = E_0$ sind wahrscheinlich mit keinem grösseren Fehler behaftet als $\frac{1}{2}$ Millivolt. Die Kurven sind um diesen Mittelpunkt symmetrisch, indem die beiden Indexpotentiale $E_i = E_{1/2} - E_{1/4}$ und $E_{3/4} - E_{1/2}$ bei jeder Kurve gleich gross sind und zwischen 13 und 17 mV betragen, woraus man entnehmen kann, dass nirgends ein Semichinon als Zwischenstufe des Redoxprozesses in wesentlicher Menge auftritt, was ebenfalls den Befunden von *Kuhn* und *Lyman* widerspricht.

2. Das Redoxgebiet bei den beiden obersten Kurven der Fig. 2 ist besonders klein, obschon dieselben Einwaagen verwendet wurden. Nach dem Potentialsprung wurde ganz offensichtlich noch weiter Oxydationsmittel verbraucht. Die Untersuchung dieser Erscheinung

ergab, dass man das Murexid in neutraler und schwach saurer Lösung mit H_2 und Pd-Norit nicht nur bis zum Dibarbiturylamin, sondern bis zu Uramil und Barbitursäure reduzieren kann. In einer Hydrierapparatur nahmen 7,57 mg Kaliumpurpureat in Acetatpuffer ($p_H = 4,6$) innerhalb weniger Minuten $1,13 \text{ cm}^3 H_2$ (0° , 760 mm Hg) entsprechend 2 Mol. auf. Das Uramil fiel bei der Hydrierung gut kristallisiert, mit fast quantitativer Ausbeute aus. Die Lösungen für die Kurven bei p_H 4,6 und 7,2 enthielten wegen dieser teilweisen Reduktion zu Uramil weniger Leukofarbstoff, so dass sich ein kleineres Redoxgebiet ergab. Da Uramil ebenfalls Cyanoferrat(III) verschluckt, stieg das Potential nach dem Endsprung nicht zu positiveren Werten auf.

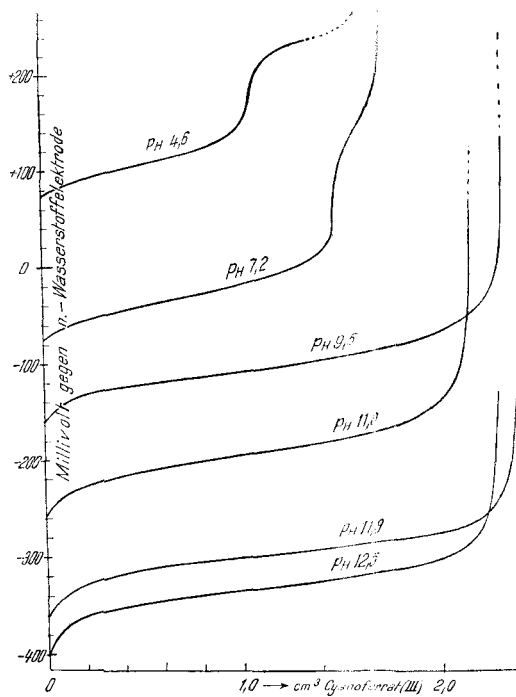


Fig. 2.

Im Gegensatz hierzu führt die Hydrierung bei p_H -Werten von über 8 nur bis zum Dibarbiturylamin.

3. In der Tabelle 1 sind die aus den Kurven abgelesenen Werte der Redoxpotentiale E_0 sowie die entsprechenden Indexpotentiale E_i zusammengestellt. Die Fig. 3 gibt schliesslich E_0 als Funktion des p_H wieder. Der Verlauf dieser Kurve lässt sich mit Hilfe der Aciditätskonstanten K_1^0 , K_2^0 , K_3^0 der Purpursäure sowie derjenigen des Barbiturylamins K_1^r , K_2^r berechnen.

Tabelle 1.

Puffer	p _H	ion. Stärke	E ₀	E ₁	m
Acetat . . .	4,6	ca. 0,05	+ 107	13,5	- 2,0
Veronal . . .	7,2	ca. 0,05	- 30	15	- 1,40
Ammoniak . .	9,4	ca. 0,02	- 107	16	- 1,67
Piperidin . .	11,0	ca. 0,02	- 193	17	- 2,95
Glykokoll . .	12,0	ca. 0,05	- 295	14	- 3,0
NaOH . . .	12,5	ca. 0,05	- 332	15	- 3,0

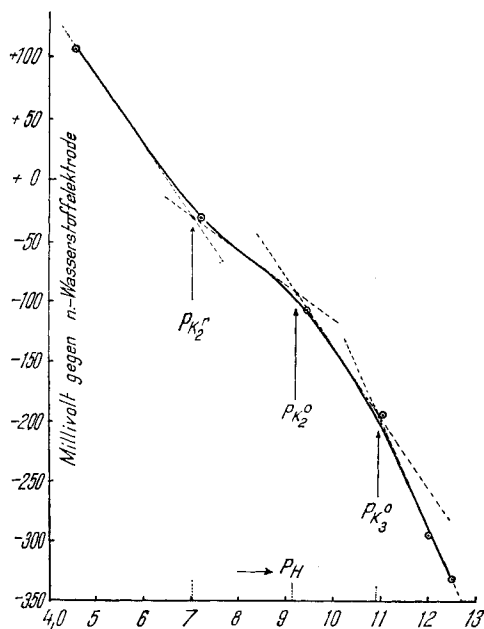
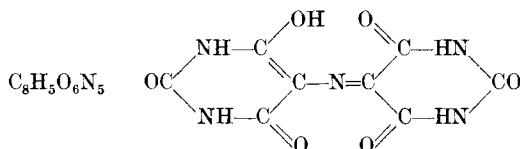


Fig. 3.

3a. Die Purpursäure



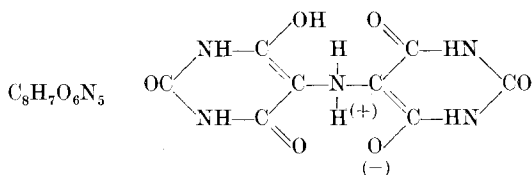
ist fast so stark wie eine Mineralsäure. Der Wert für $p_{K_1}^0$ beträgt etwa 0, so dass bereits oberhalb $p_H = 1$ der Farbstoff als Purpuration ($C_8H_4O_6N_5$)⁻¹ vorliegt. Dieses ist ein symmetrisch gebautes Resonanzsystem, dessen Ladung von den vier zentralen Sauerstoffatomen ge-

meinsam getragen wird. Gibt man zur rotviolettten Lösung, welche dieses Ion enthält, genügend Lauge, so schlägt die Farbe nach blauviolett um. Eine alkalimetrische Titration mit Hilfe der Glaselektrode hat gezeigt, dass dabei 2 Protonen von den Iminogruppen abgegeben werden. Die aus dieser Titrationskurve berechneten p_K^0 -Werte sind nicht sehr genau, da der Farbstoff in alkalischer Lösung ziemlich rasch hydrolytisch gespalten wird und ausserdem die Glaselektrode nicht mehr linear auf das p_H anspricht.

Es wurde gefunden:

$$p_{K_2}^0 = 9,2 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad p_{K_3}^0 = 10,9 \pm 0,1$$

3b. Vom Dibarbiturylamin



haben wir ebenfalls elektrometrische Titrationskurven, diesmal an der Wasserstoffelektrode, aufgenommen und die folgenden Aciditätskonstanten bestimmt:

$$p_{K_1}^r = 3,4; \quad p_{K_2}^r = 7,02; \quad p_{K_3}^r > 12$$

Offenbar liegt im Dibarbiturylamin ein Betain mit einer einzigen acidifizierten Barbitursäuregruppe ($p_K = 3,4$) und einer Ammoniumgruppe ($p_K = 7,02$) vor.

4. Für den Verlauf der Kurve von E_0 als Funktion des p_H ist die Zahl m massgebend, welche angibt, um wieviel Protonen sich bei einem bestimmten p_H -Wert das Purpureat vom Dibarbiturylamin unterscheidet. Im p_H -Gebiet um 5 liegen sowohl die oxydierte als auch die reduzierte Form des Redoxsystems als einfach geladene Anionen vor, so dass bei der Reduktion neben zwei Elektronen auch zwei Protonen aufgenommen werden. Sowohl die Zahl n als auch die Zahl m beträgt demnach 2.



Da die Gleichung¹⁾ gilt:

$$\frac{dE_0}{dp_H} = - \frac{m}{n} \cdot \frac{R \cdot T}{F \cdot 0,434} \quad (1)$$

so muss E_0 im p_H -Gebiet von 5 um 58 mV pro p_H -Einheit abnehmen. Bei $p_H = 8$ trägt das Farbstoffion immer noch dieselbe Ladung, wäh-

¹⁾ *W. M. Clark*, U.S. Public Health Service Hyg. Lab. Bull. **151** (Feb. 1928).

rend die Leukoverbindung hier bereits das zweite Proton abgegeben hat, so dass nun ($m = 1$) die Neigung der Kurve -29 mV pro p_H beträgt. Das Dibarbiturylamin verliert nun keine weiteren Protonen mehr, während die Purpursäure zwischen p_H 8,5 und 10 ein zweites und oberhalb $p_H = 10$ ein drittes Proton abgibt. Dementsprechend durchläuft dE_0/dp_H bei $p_H = 10$ noch einmal den Wert -58 mV, um dann oberhalb $p_H = 11,5$ den Grenzwert -87 mV zu erreichen. Innerhalb der Puffergebiete nimmt m auch gebrochene Werte an (s. Tabelle 1), was die Gültigkeit der Gleichung (1) keineswegs beeinträchtigt.

Die Abhängigkeit des Redoxpotentials (gegen n.-Wasserstoffelektrode) von der Wasserstoffionen-Konzentration oberhalb $p_H = 1$ lässt sich durch die folgende Gleichung wiedergeben:

$$E_0 \text{ (in Volt)} = 0,375 - 0,058 \cdot p_H + 0,029 \cdot \lg \frac{10^{-(3p_H - p_{K_1}^r)} + 10^{-2p_H} + 10^{-(p_H + p_{K_2}^r)}}{10^{-2p_H} + 10^{-(p_H + p_{K_2}^0)} + 10^{-(p_{K_2}^0 + p_{K_3}^0)}} \quad (2)$$

$$(p_{K_1}^r = 3,4; p_{K_2}^r = 7,02; p_{K_2}^0 = 9,2; p_{K_3}^0 = 10,9)$$

Diese Funktion ist in Fig. 3 als ausgezogene Kurve dargestellt, und man erkennt, dass sie wirklich mit nur kleinen Abweichungen durch die gemessenen Punkte verläuft. Die voneinander ganz unabhängigen Messungen der Redoxpotentiale und der p_K -Werte sind also untereinander in Übereinstimmung, was beweist, dass bei den einzelnen Bestimmungen wirklich Gleichgewichtspotentiale erreicht worden sind.

Zusammenfassung.

Purpureate (Murexid) gehen bei der Hydrierung mit Pd-Norit und Wasserstoff oberhalb $p_H = 8$ glatt in Dibarbiturylamin über. Unterhalb $p_H = 8$ geht die Reaktion jedoch weiter, indem unter Hydrogenolyse Uramil und Barbitursäure entstehen. Die negativen Logarithmen der Aciditätskonstanten der Purpursäure sind: $p_{K_1}^0 = 0$, $p_{K_2}^0 = 9,2$, $p_{K_3}^0 = 10,9$. Dibarbiturylamin hat die Konstitution eines Betains und besitzt als Säure die folgenden Konstanten: $p_{K_1}^r = 3,4$, $p_{K_2}^r = 7,0$. Das Redoxpotential gegen die Normalwasserstoffelektrode des Purpureations ist mit Hilfe der Gleichung (2), berechenbar. Die Potentialeinstellung erfolgt an einer blanken Goldelektrode rascher als an einer Platinelektrode, erfordert aber einige Minuten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.