

Polarographische Untersuchung des Verhaltens von Phloxin und Rose bengale in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten

Von

A. M. Hindawey *, M. M. Ghoneim, I. M. Issa** und R. M. Issa

Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University,
Alexandria, A. R. Egypt

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1975;
in endgültiger Form am 25. August 1975)

Polarographic Study of the Behaviour of Phloxin and Rose-bengal in Solutions of Varying pH

The polarographic behaviour of phloxin and rose-bengal is studied in solutions of varying pH. The effect of pH and organic solvents is explained. The waves observed are ascribed to the reduction of the furan and pyrone rings of phloxin at $\text{pH} \leq 8$ and rose-bengal at $\text{pH} 4-11$. The nature of the waves and the electrode reaction are also investigated. The kinetic parameters are as well determined and discussed.

Einleitung

Polarographische Studien an Fluorescein und dessen Halogenderivaten waren Gegenstand einiger interessanter Untersuchungen¹⁻⁹; aus diesen ging hervor, daß Fluorescein das einfachste Verhalten zeigt, während seine Derivate kompliziertere Polarogramme ergeben. Dies wurde der Adsorption und der erhöhten Anzahl von, an der Elektrodenreaktion teilnehmenden, Elektronen zugeschrieben^{8, 9}.

*Cardinalli*⁶ hat bereits früher polarographische Untersuchungen von Phloxin und Rose bengale durchgeführt, jedoch nur in Lösungen mit einem pH-Wert ≥ 11 . Daher scheint den Autoren eine eingehende Untersuchung des Verhaltens von Phloxin und Rose bengale von Interesse zu sein.

* Faculty of Science (Alexandria University).

** Faculty of Science (Assiut University).

Experimenteller Teil

Es wurden $10^{-2}M$ -Lösungen von Phloxin und Rose bengale hergestellt, indem man die gewogene Menge des Feststoffes (B.D.H.) in dem entsprechenden Volumen $0,02M$ -NaOH löste. Als Trägerelektrolyt wurden die Universalpuffer von Britton und Robinson¹⁰ verwendet. Man verwendete entweder wäßr. Medien oder solche mit einem Gehalt von 5–40 Vol% Äthanol oder Methanol.

Als Arbeitsverfahren wurde das bereits früher beschriebene¹¹ angewendet; die Elektrolytcharakteristiken waren: $m = 2,061 \text{ mg sec}^{-1}$ und $t = 4,24 \text{ sec}$ bei $h = 40 \text{ cm Hg}$.

Ergebnisse und Diskussion

A. Polarogramme von Phloxin

Diese Verbindung ist in wäßr. Medien bei pH-Werten $\leq 3,5$ unlöslich; eine $4,49 \times 10^{-4}M$ -Phloxinlösung ist bei einem pH-Wert ≈ 4 leicht trüb und der Reduktionsstrom ist niedriger, als bei höheren pH-Werten.

Die Polarogramme in wäßr. Medien werden in Abb. 1 gezeigt. Bei Lösungen mit den pH-Werten 5–7 sind die Polarogramme aus zwei Wellen zusammengesetzt, wobei die zweite Welle mit steigenden pH-Werten an Höhe abnimmt, bis sie bei pH 8 mehr oder minder vollständig verschwindet. In diesem Medium umfaßt das Polarogramm eine Welle mit $E_{1/2}$ bei $-0,945 \text{ V}^*$. Bei höheren pH-Werten spaltet sich die Welle in zwei Tochterwellen von ungleicher Höhe auf. Gleichzeitig nimmt der Gesamtstrom mit steigenden pH-Werten leicht ab, infolge des veränderten effektiven Diffusionskoeffizienten des Depolarisators.

Das allgemeine polarographische Verhalten von Phloxin erinnert an jenes von Eosin¹², jedoch mit dem Unterschied, daß bei Phloxin die Adsorptionswelle die Hauptwelle stark beeinflußt. Die Einführung zweier Chloratome in den Phthaleinring scheint somit die Hauptwelle stärker nach weniger negativen Potentialen zu verschieben, als die Adsorptionswelle.

Die Gegenwart organischer Lösungsmittel in dem Medium bringt deutliche Veränderungen der Polarogramme hervor. Die Polarogramme von Phloxin in Gegenwart eines hohen Anteiles an organischem Lösungsmittel (beispielsweise 40% Methanol in Abb. 2) zeigen, daß in alkalischen Medien nur geringe Veränderungen zu beobachten sind. Wohl aber wird der pH-Wert, bei welchem die Aufspaltung der Hauptwelle beginnt, mit steigendem Anteil des organischen Lösungsmittels nach niedrigeren Werten verschoben. Andererseits zeigen die Polarogramme in sauren Lösungen mit zunehmendem Anteil des organischen Lösungsmittels ein allmähliches Verschwinden der zweiten Welle, die der Reduktion des Pyronringes entspricht⁹. Währenddessen wird $E_{1/2}$ der ersten Welle nach weniger negativen Werten verschoben. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß der erhöhte Anteil an organischem Lösungsmittel die Adsorption der Depolarisatorspecies hemmt, und infolgedessen kommt es nicht mehr zu der erhöhten Reduk-

* Gegen die gesättigte Kalomelektrode.

tion des Pyronrings. Für die geringere Adsorptionstendenz spricht auch die geringere Höhe der Vorwelle.

Im Gegensatz zu dem Verhalten von Eosin¹² wird im Falle von Phloxin die auf die Reduktion des Pyronrings zurückzuführende Welle nicht voll-

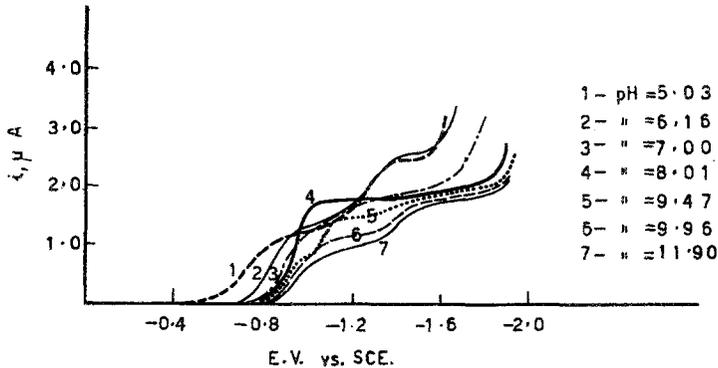


Abb. 1. Polarogramme von $4,49 \times 10^{-4}M$ -Phloxin in wässr. Universalpufferlösung

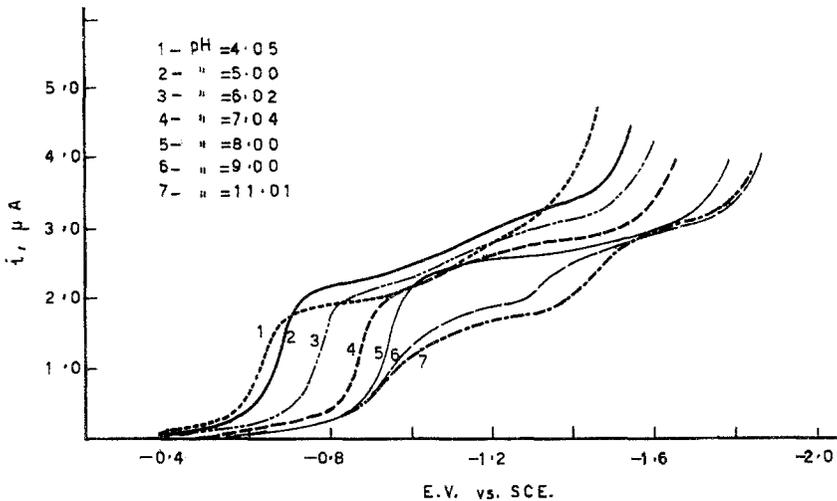
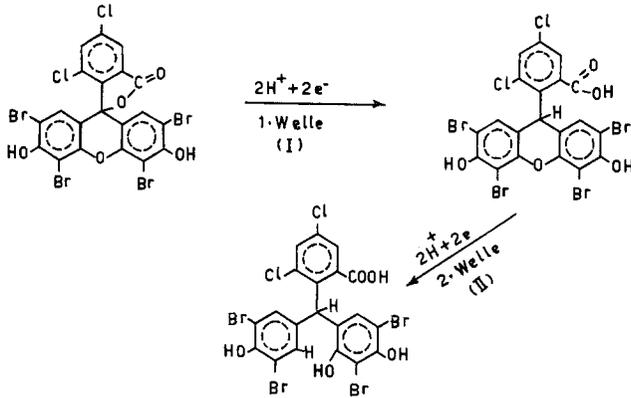


Abb. 2. Polarogramme von $5,4 \times 10^{-4}M$ -Phloxin in wässr. Universalpufferlösung mit 40% Methanol

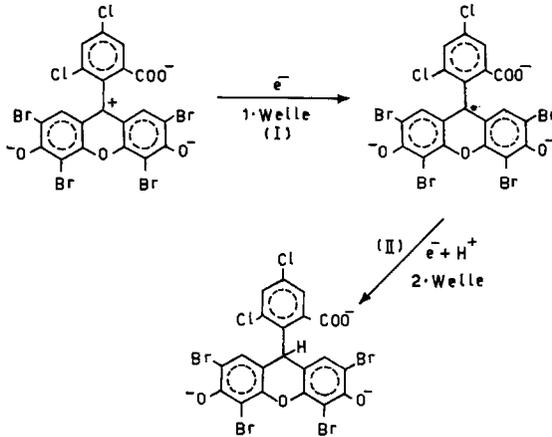
ständig eliminiert. Dies läßt eine höhere Adsorptionsfähigkeit des Phloxins erkennen, deren Ursache möglicherweise die erhöhte Anzahl von Halogenatomen in dem Molekül ist. Ein ähnlicher Schluß wurde beim Vergleich des Verhaltens von Dibromfluorescein⁸ und Eosin⁹ erzielt.

Auf Grund obiger Resultate kann die Reduktion von Phloxin wie folgt dargestellt werden:

A. Saure Lösungen



B. Alkalische Lösungen



B. Polarogramme von Rose bengale

Die Polarogramme von $4,41 \times 10^{-4} M$ -wäßr. Pufferlösungen von Rose bengale bei pH-Werten von 4—11 werden in Abb. 3 gezeigt. Die Lösung mit einem pH-Wert ≤ 4 war leicht trüb, jedoch zeigen die erhaltenen Polarogramme deutliche Wellen mit meßbaren Höhen. In diesem Medium wurden drei gut entwickelte Wellen beobachtet und außerdem eine kleine, schräge Vorwelle, die wahrscheinlich eine rudimentäre Adsorptionswelle ist, wie sie auch bei Eosin und Erythrosin beobachtet wurde⁹. Bei pH 5,15 trat auch, vor dem Einsetzen der Wasserstoffentwicklung, eine vierte Welle auf. Das Auftreten der letzteren ist deutlicher bei höheren Depolarisa-

torkonzentrationen und einem pH-Wert von 6—7. Die zweiten und dritten Wellen sind charakterisiert durch Maxima, die durch den Zusatz von $2,0 \times 10^{-3}\%$ Triton X-100 unterdrückt werden können.

Das Verhalten von Rose bengale ist weitgehend identisch mit dem von Erythrosin und kann auf derselben Grundlage erklärt werden^{8, 12}.

In der Lösung mit pH 6 sind die erste Hauptwelle und die Vorwelle schwächer entwickelt, während die zweite Welle nach weniger negativen

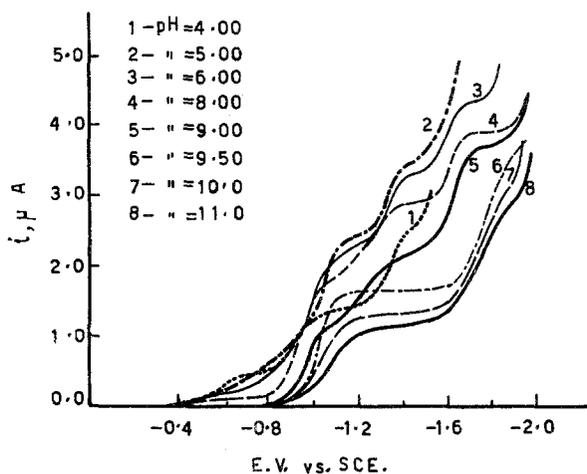


Abb. 3. Polarogramme von $4,41 \times 10^{-4}M$ -Rose bengale in wäßr. Universalpufferlösung

Potentialen verschoben ist und zur Vermischung mit der ersten Welle neigt. Bei einem pH-Wert 7—8 fließen die beiden Wellen in eine einzige, gut entwickelte Welle zusammen und auch die dritte und vierte Welle vermengen sich zu einer Welle. Dementsprechend besteht bei $pH \cong 9$ das Polarogramm aus zwei Wellen von fast gleicher Höhe. Die erste Welle ist auf die Reduktion des Furanringes oder des Triphenylcarboniumions zurückzuführen, während die zweite der Reduktion des Pyronringes entspricht und durch Adsorption verstärkt ist. In Lösungen von $pH > 9$ nimmt die Höhe der ersten Welle beträchtlich ab, während die zweite leicht verzerrt erscheint.

Die Polarogramme von $4,41 \times 10^{-4}M$ -Rose bengale in Pufferlösungen, die als organisches Lösungsmittel 5—40% Methanol oder Äthanol enthalten, zeigen einige interessante Veränderungen.

Mit 40proz. MeOH wurden Polarogramme in Lösungen mit den pH-Werten 4,03—11,0 aufgezeichnet (Abb. 4). Bei den pH-Werten 4,03 und 5,13 bestehen die Polarogramme aus zwei Wellen, während bei den pH-Werten 7,07—11,0 die Polarogramme drei Wellen auf-

weisen. Der gesamte Grenzstrom nimmt mit zunehmenden pH-Werten leicht ab. Mit zunehmenden pH-Werten nimmt die Höhe der ersten Welle ab, während die der zweiten und dritten zunimmt. Auch verschiebt sich das $E_{1/2}$ aller Wellen mit zunehmenden pH-Werten nach negativeren Potentialen.

In 40proz. Äthanol wurden die pH-Werte von 3,8 bis 11 variiert. Das bei pH = 3,8 aufgenommene Polarogramm bestand aus zwei

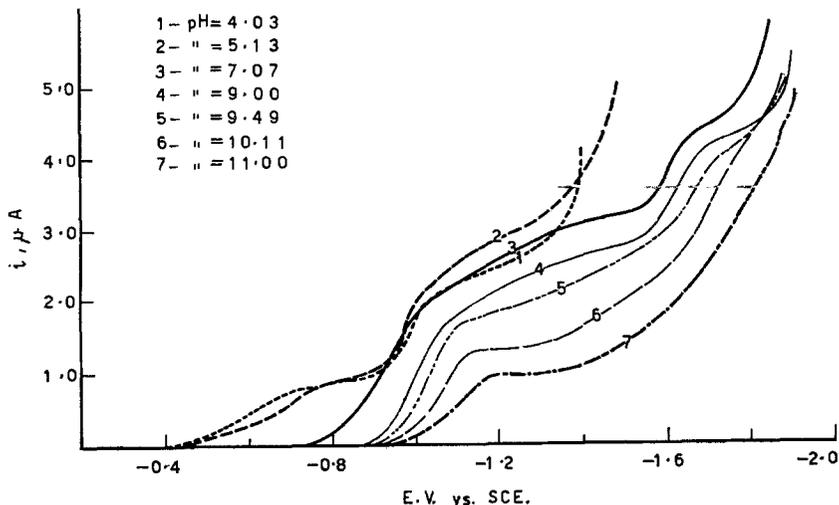


Abb. 4. Polarogramme von $4,41 \times 10^{-4} M$ -Rose bengale in wässr. Universalpufferlösung mit 40% Methanol

Wellen. Erhöhte man den pH-Wert auf 6—11, so entstanden drei Wellen. Die Höhe der ersten Welle nimmt mit steigendem pH-Wert ab, während die Höhen der zweiten und dritten Welle mehr/minder konstant bleiben. Die Gesamthöhe des Polarogramms nimmt mit zunehmenden pH-Werten sichtbar ab. Auch verschiebt sich mit steigenden pH-Werten das $E_{1/2}$ aller Wellen nach negativeren Potentialen.

In Gegenwart des organischen Lösungsmittels ist die in wässr. Lösungen auftretende Adsorptionswelle nicht mehr sichtbar. Das deutet darauf hin, daß die Gegenwart des organischen Lösungsmittels (Äthanol oder Methanol) die Adsorption der Depolarisator-Species hemmt; dieses Verhalten erinnert an das oben betrachtete Verhalten von Phloxin.

C. Die $E_{1/2}$ - vs. pH-Kurven

Allgemein verschieben sich die Reduktionswellen von Phloxin mit steigenden pH-Werten nach negativeren Potentialen, was darauf

hindeutet, daß an der Elektrodenreaktion H^+ -Ionen teilnehmen. Die $E_{1/2}$ - vs. pH-Kurven der ersten Welle bestehen innerhalb der pH-Bereiche 4—6,5 und 6,5—12 aus zwei Abschnitten (Abb. 5). Die Änderung der Neigung der Kurve offenbart entweder eine Veränderung der Art der Depolarisator-Species oder der Elektrodenreaktion. Die geringere Neigung des zweiten Segments deutet darauf hin, daß die Elektrodenreaktion bei der ersten Welle eine geringere Anzahl Protonen in alkalischem Medium verbraucht. Die Kurve der zweiten Welle zeigt zwei Segmente mit Knick bei $pH \approx 10$.

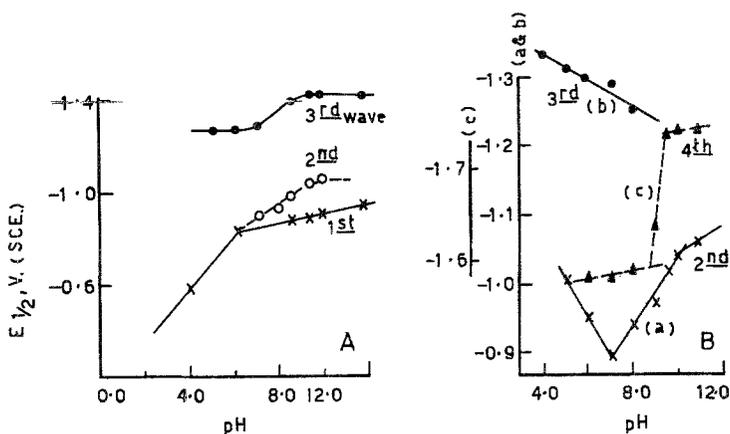


Abb. 5. Graphische Darstellung von $E_{1/2}$ gegen pH. A = Phloxin; B = Rose bengale

Bei Rose bengale bestehen die $E_{1/2}$ - vs. pH-Kurven der Furanwelle aus drei Segmenten. Das erste weist eine negative Neigung auf, da die Welle sich nach weniger negativen Potentialen verschiebt. Dieses Verhalten kann, wie im Falle von Erythrosin, durch die geringere Blockierung der Elektrodenoberfläche durch adsorbierte Species und die geringere Adsorptionstendenz mit steigendem pH-Wert des Mediums⁹ erklärt werden. Das zweite Segment weist eine Neigung von 50 mV und das dritte von 20 mV auf. Dieses Verhalten erinnert an dasjenige des Phloxins und kann in ähnlicher Weise erklärt werden.

Für die der Reduktion des Pyronrings entsprechende Welle wird mit steigenden pH-Werten eine leichte Verschiebung von $E_{1/2}$ nach negativeren Potentialen beobachtet. Indessen wird bei $pH \approx 8$ eine plötzliche Verschiebung beobachtet, während bei pH-Werten ≥ 10 nur eine geringe Verschiebung der $E_{1/2}$ auftritt. Die scharfe Veränderung von $E_{1/2}$ tritt innerhalb des pH-Bereiches auf, in welchem die

Adsorption offenbar abnimmt, da die Reduktion des Depolarisators in nicht-adsorbiertem Zustand höhere Energie erfordert.

D. Die i_l - vs. pH-Kurven

Das Diagramm von i_l als Funktion des pH-Wertes (Abb. 6) für den Gesamtstrom der ersten und zweiten Wellen liefert in alkalischen Medien Z- oder S-förmige Kurven. Dieses Verhalten zeigt, daß die Elektrodenreaktion von der Geschwindigkeit der Protonenübertragung

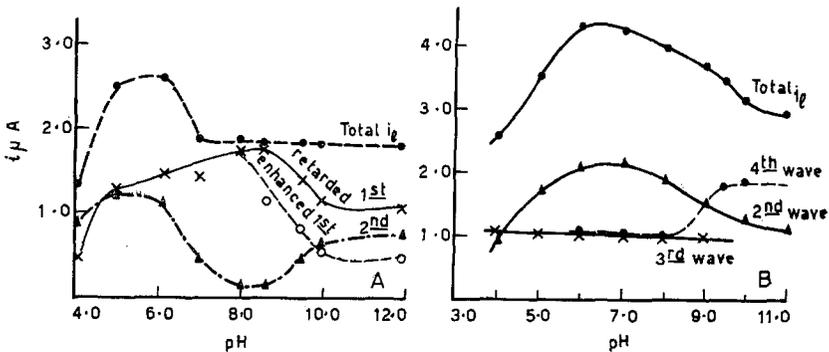


Abb. 6. Graphische Darstellung von i_l gegen pH. A = Phloxin; B = Rose bengale

bestimmt wird; diese nimmt mit höheren pH-Werten ab. Der absteigende oder ansteigende Teil der i_l - vs. pH-Kurve verschiebt sich in Gegenwart organischer Lösungsmittel nach niedrigeren pH-Werten, es wird also die Geschwindigkeit der Protonenübertragung in Gegenwart organischer Lösungsmittel geringer.

Bei Rose bengale bleibt innerhalb des pH-Bereiches 4—8 die Höhe der dritten und vierten Welle fast konstant. Bei höheren pH-Werten, wo sich die beiden Wellen zu einer einzigen Welle vermischen, nimmt der Grenzstrom etwas ab.

E. Untersuchung der Wellen

Der Einfluß des Hg-Drucks auf den Grenzstrom zeigt, daß die Reduktion von Phloxin hauptsächlich durch die Diffusion bestimmt wird, mit einem teilweisen Beitrag der Adsorption. Die Werte des Exponenten x in der Beziehung $i_l = kh^x$ betragen 0,5—0,6. Andererseits wurden für Rose bengale 0,5—0,83 als Werte für x gefunden; dies deutet darauf hin, daß die Adsorption im Falle von Rose bengale eine wichtigere Rolle spielt. Es scheint daher, daß bei den Jodver-

bindungen die Adsorption höher ist und dies steht mit dem Verhalten von Eosin und Erythrosin⁸ im Einklang.

Die Analyse der Wellen unter Anwendung der fundamentalen Gleichung für polarographische Wellen ergab, daß der Reduktionsprozeß, mit Ausnahme der Lösungen mit pH-Werten ≥ 11 , irreversibel

Tabelle 1. *Kinetische Parameter für Phloxin in Methylalkohol*

| Lösungs- mittel- konz., V/V | pH- Wert | $K_0 \cdot 10^{-3}$ | ΔG° kcal | $K_a D^{-1/2}$ | α ($n_a = 1$) | Anmerkung |
|--------------------------------------|-------------|---------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|-----------|
| 40% | 4,05 | 23,19 | 38,90 | 10,9387 | 0,804 | 1. Welle |
| 40% | 6,02 | 22,93 | 38,95 | 10,7453 | 0,660 | |
| 40% | 8,00 | 8,70 | 41,38 | 4,1038 | 0,948 | |
| 40% | 10,01 | 15,23 | 39,96 | 7,1840 | 0,288 | |
| 40% | 4,05 | 4,71 | 42,90 | 2,2231 | 0,320 | 2. Welle |
| 40% | 6,02 | 4,76 | 42,88 | 2,2445 | 0,336 | |
| 40% | 8,00 | 4,37 | 43,09 | 2,0627 | 0,468 | |
| 40% | 10,01 | 1,479 | 40,05 | 0,6976 | 0,564 | |
| 40% | 8,00 | 3,83 | 43,42 | 1,8076 | 0,780 | 3. Welle |
| 40% | 10,01 | 4,03 | 43,29 | 1,9000 | 0,816 | |
| 30% | 11,00 | 16,70 | 39,73 | 7,8800 | 0,386 | 1. Welle |
| 10% | 11,00 | 23,33 | 38,89 | 11,0100 | 0,386 | |
| 0% | 11,00 | 23,97 | 38,83 | 11,3100 | 0,384 | |
| 30% | 11,00 | 11,28 | 40,71 | 5,3200 | 0,540 | 2. Welle |
| 10% | 11,00 | 13,54 | 40,25 | 6,3800 | 0,492 | |
| 0% | 11,00 | 19,48 | 39,36 | 9,1800 | 0,420 | |
| 40% | 5,05 | 25,15 | 38,69 | 11,8600 | 0,420 | 1. Welle |
| 20% | 5,05 | 18,67 | 39,44 | 8,8000 | 0,516 | |
| 0% | 5,05 | 68,00 | 36,20 | 32,0700 | 0,420 | |
| 40% | 5,05 | 5,29 | 42,60 | 2,4900 | 0,264 | 2. Welle |
| 20% | 5,05 | 7,35 | 41,78 | 3,4600 | 0,288 | |
| 0% | 5,05 | 52,93 | 36,83 | 24,9600 | 0,338 | |

verläuft. Bei negativeren Potentialen sind die Wellen stärker irreversibel, als bei weniger negativen Werten. Die aus der Beziehung

$$E_{d. c.} = E_{1/2} + \frac{0,059}{\alpha n_a} \log \left(\frac{i}{i_l - i} \right)$$

bestimmten Werte des αn_a -Parameters sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt. Die wahrscheinlichsten α -Werte wurden für $n_a = 1$ erhalten und daher betrifft der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein Elektron.

Setzt man die wahrscheinlichsten α -Werte in die Beziehung

$$\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} = \frac{0,059 (x_{\text{H}^+})}{\alpha \quad n_a}$$

ein, so findet man, daß die Anzahl der Protonen in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gleich der Anzahl der Elektronen ist. Daher nehmen an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Elektron und ein Proton teil.

Tabelle 2. *Kinetische Parameter für Rose bengale*

| pH | $K_0 \cdot 10^3$ | ΔG° kcal | $KD^{-1/2}$ | α ($n_a = 1$) | Anmerkung |
|---------------------|------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-----------|
| A. 40proz. Äthanol | | | | | |
| 6,00 | 4,16 | 43,17 | 2,42 | 0,930 | 1. Welle |
| 9,05 | 23,76 | 38,85 | 13,81 | 0,824 | |
| 10,10 | 7,36 | 41,79 | 4,28 | 0,782 | |
| 6,00 | 7,65 | 41,64 | 4,44 | 0,510 | 2. Welle |
| 9,05 | 8,69 | 41,38 | 5,05 | 0,480 | |
| 10,10 | 8,57 | 44,41 | 4,98 | 0,522 | |
| 6,00 | 6,72 | 41,95 | 3,93 | 0,432 | 3. Welle |
| 9,05 | 22,65 | 44,75 | 13,17 | 0,672 | |
| 10,10 | 11,97 | 40,57 | 6,95 | 0,648 | |
| B. 40proz. Methanol | | | | | |
| 5,13 | 23,34 | 38,89 | 13,56 | 0,396 | 1. Welle |
| 9,00 | 13,59 | 40,24 | 7,90 | 0,996 | |
| 10,11 | 11,28 | 40,71 | 6,55 | 0,672 | |
| 5,13 | 8,61 | 41,40 | 5,00 | 0,408 | 2. Welle |
| 9,00 | 4,18 | 43,20 | 2,43 | 0,576 | |
| 9,00 | 8,60 | 41,39 | 5,00 | 0,636 | 3. Welle |
| 10,11 | 1,64 | 39,77 | 0,95 | 0,708 | |

F. Wirkung der Konzentration des Depolarisators

Bei einem gegebenen pH-Wert und in Gegenwart einer konstanten Menge des organischen Lösungsmittels ändert sich der für den Reststrom korrigierte Reduktionsstrom der Furanwelle linear mit der Konzentration des Depolarisators. Bei pH-Werten ≥ 7 gehen die Kurven durch den Nullpunkt, wodurch die Gültigkeit der Ilković-Gleichung gezeigt wird, während bei niedrigeren pH-Werten die Linien nicht durch den Nullpunkt gehen. Die Abweichung vom Nullpunkt kann durch die Adsorption des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche erklärt werden¹¹. Die Nettohöhe der Furanwelle, nach Sub-

traktion des durch die Adsorptionsschicht verursachten Stromes, ändert sich linear mit der Depolarisatorkonzentration und geht durch den Nullpunkt. Ein ähnliches Verhalten wird bei hohen Anteilen des organischen Lösungsmittels beobachtet, wobei die Adsorption des Depolarisators weitgehend gehemmt ist.

G. Die Elektrodenreaktion

Das Verhalten von Phloxin und Rose bengale zeigt, daß beide Verbindungen zu jener Verbindungsgruppe gehören, deren $E_{1/2}$ und i_l pH-abhängig sind. Diese Verbindungsgruppe weist nachstehende drei Charakteristica auf¹³:

1. Das Vorliegen eines durch den pH-Wert beeinflussten Säure—Basen-Gleichgewichtes. Für das Gleichgewicht



wird die Änderung des Stromes mit dem pH-Wert durch die *Koutecky*-Beziehung¹⁴ ausgedrückt, die wie folgt modifiziert wurde:

$$\text{pH} = \log \left(\frac{i_l - i_{HB}}{i_{HB}} \right) + \log 0,886 \sqrt{\frac{kt}{K}}$$

Trägt man in einem Koordinatensystem

$$\log \left(\frac{i_l - i_{HB}}{i_{HB}} \right)$$

als Funktion des pH-Wertes auf, wobei man den Strom der zweiten Tochterwelle für i_{B^-} setzt, so erhält man eine lineare Beziehung, wodurch angezeigt wird, daß die Elektrodenreaktion ein Säure—Basen-Gleichgewicht mit sich bringt.

2. Die Existenz zweier elektro-aktiver Formen, die sich durch die Anzahl der verbrauchten Elektronen unterscheiden. Für diesen Fall wird die Wellenhöhe durch die Beziehung

$$\text{pH} = \log \frac{2(i_{\text{max.}} - i)}{(2i - i_{\text{max.}})} + \log 1,772 \sqrt{\frac{kt}{K}}$$

bestimmt.

$i_{\text{max.}}$ = Grenzwert bei niedrigem pH-Wert und

i = Strom entlang des absteigenden Astes der i_l vs. pH-Kurve.

Trägt man

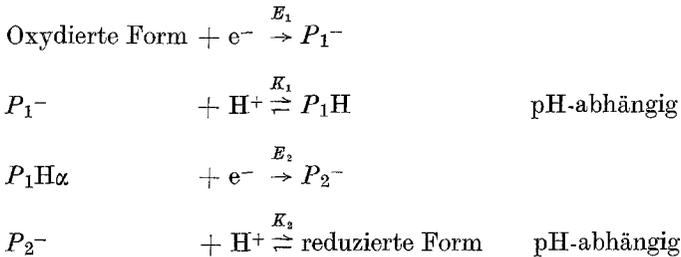
$$\log \frac{2(i_{\text{max.}} - i)}{(2i - i_{\text{max.}})}$$

als Funktion des pH-Wertes auf, so erhält man keine lineare Beziehung. Dies zeigt, daß an der Elektrodenreaktion nicht zwei Arten des De-

polarisators teilnehmen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß Phloxin oder Rose bengale in Lösungen mit pH-Werten ≥ 6 als bivalente Anionen vorliegen (für Phloxin ist $pK_1 = 3,69$, für Rose bengale $3,72$)¹⁶.

3. Chemische Umwandlung, die zu einer Stromänderung führt; dies ist jedoch im Falle von Fluorescein und dessen Derivaten nicht wahrscheinlich.

Betrachtet man die für die Elektrodenreaktion erhaltenen Informationen, so wäre die Reihenfolge des Hauptprozesses an der Elektrode (Elektron, Proton, Elektron, Proton) wie folgt darzustellen:



In Medien mit ausreichend hoher H^+ -Ionenkonzentration ist die Geschwindigkeit der Protonierung (K_1) hoch, was zu einer geringen Stabilität des intermediären P_1^- führt. So würden die beiden Stufen des Elektronenüberganges mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen und daher E_1 von E_2 nicht stark verschieden sein. Polarogramme unter solchen Bedingungen umfassen dann eine Welle mit einer zwei Elektroden entsprechenden Höhe.

Wenn die H^+ -Ionenkonzentration für die Protonierung des intermediären P_1^- nicht ausreicht, erfolgt die zweite Reduktionsstufe nur bei höheren Energien, d. h. bei negativeren Potentialen. Das führt zum Auftreten zweier Wellen, wobei jede einem Elektron entspricht, wie z. B. im Falle von Phloxin in Medien mit pH-Werten ≥ 9 . Die Abnahme der Höhe der ursprünglichen Welle ist auf die geringere Protonierungsgeschwindigkeit des intermediären Radikalanions (P_1^-) zurückzuführen¹². Dies wird gestützt durch die Tatsache, daß die i_t - vs. pH-Diagramme typische Dissoziations- oder Assoziationskurven aufweisen. Dieses Verhalten kann zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Protonierung (K_1)



dienen, für welche

$$K_1 = \frac{[P_1H]}{[P_1^-][H^+]}$$

ist.

Der Wert von K_1 kann durch Analyse der i_t - vs. pH-Kurven, wie früher angegeben³, berechnet werden.

Die erhaltenen pK_1 -Werte sind in Tab. 3 aufgeführt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die pK_1 -Werte sowohl durch die Molekularstruktur, als auch durch das verwendete Medium beeinflusst werden.

Tabelle 3. Protonierungskonstanten für Rose bengale und Phloxin

| Verfahren | Rose bengale | | | Phloxin | | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | wäßr. Lösung | 40proz. MeOH | 40proz. EtOH | wäßr. Lösung | 40proz. MeOH | 40proz. EtOH |
| 1. $pH = pK_1 + \log \frac{2(i_{\max.} - i)}{(2i - i_{\max.})}$ | — | 6,55 | 10,1 | — | 4,1 | — |
| 2. $pH = pK_1 + \log \frac{i}{i_{\max.} - i}$ | 8,68 | 7,15 | — | 9,17 | 6,95 | — |
| 3. $pH = pK_1 + \log \frac{2i}{i_1 - i_2}$ | — | — | — | 9,47 | 6,9 | — |

H. Kinetische Parameter der Elektrodenreaktion

Die kinetischen Parameter der Elektrodenreaktionen wurden sowohl durch Anwendung des Verfahrens von Koutecky¹⁴, als auch der vereinfachten, von Issa und Tharwat¹⁵ angegebenen, Form desselben bestimmt. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte sind durchaus vergleichbar. Repräsentative Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt.

Die erhaltenen Werte deuten darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, die Aktivierungsenergie und $KD^{-1/2}$ durch den pH-Wert der Lösung, die Art des organischen Lösungsmittels und dessen Anteil in dem Medium beeinflusst werden.

Literatur

- ¹ P. Delahay, Bull. Soc. Chim. Fr. **15**, 348 (1948).
- ² P. A. Gollmick und H. Berg, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **69**, 196 (1965).
- ³ R. M. Issa, F. M. Abdel Halim und A. A. Hassanein, Electrochim. Acta **14**, 561 (1969).
- ⁴ S. K. Vig und N. N. Bannerjee, Electrochim. Acta **16**, 157 (1971).
- ⁵ I. M. Issa, Extr. Assiut Sci. & Technol. Bull. **2**, 41 (1959).
- ⁶ M. Cardinalli, L. Rampozza und A. Trazza, (Univ. Rome) Ric. Sci. Rend. Sez. **AB 6**, 1361 (1965).

- ⁷ P. W. Board, D. Britz und R. V. Holland, *Electrochim. Acta* **13**, 1575 (1968).
- ⁸ I. M. Issa, A. A. El-Samahey, R. M. Issa und M. M. Ghoneim, *Electrochim. Acta* **17**, 1195 (1972).
- ⁹ I. M. Issa, R. M. Issa, M. M. Ghoneim und Y. M. Temerk, *Electrochim. Acta* **18**, 265 (1973).
- ¹⁰ H. T. S. Britton, *Hydrogen Ions*, Vol. I, 4. Aufl., S. 313. London: Chapman & Hall. 1952.
- ¹¹ R. M. Issa, B. A. Abd-El-Nabey und H. Sadek, *Electrochim. Acta* **13**, 1827 (1968).
- ¹² T. M. Salem, R. M. Issa und A. M. Hindawey, *Annali di Chimica* **64**, 735 (1974).
- ¹³ P. Zuman, *Elucidation of Organic Electrode Process*. New York: Interscience. (1969.)
- ¹⁴ J. Koutecky, *Chem. Listy* **47**, 323 (1953); *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* **18**, 597 (1955).
- ¹⁵ I. M. Issa und M. Tharwat, *Electrochim. Acta* **17**, 343 (1972).
- ¹⁶ I. M. Issa, R. M. Issa und M. M. Ghoneim, *Z. phys. Chem.* **250**, 161 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. A. M. Hindawey
Chemistry Department
Faculty of Science
Alexandria University
Alexandria
A. R. Egypt*