

134. Die Tropfzeitabhängigkeit der polarographischen Halbstufenpotentiale von 2-Phenylchinoxalin

von M. Schellenberg

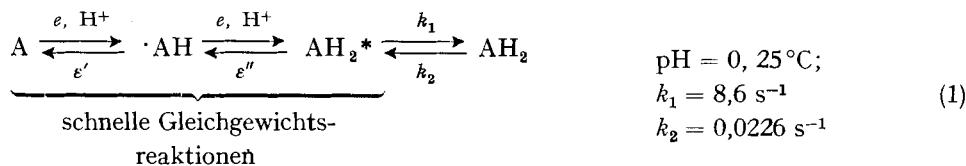
Forschungsabteilung der CIBA Photochemie AG, Fribourg

(14. V. 70)

Summary. Reversible redox reactions which are followed by irreversible steps give often polarographic waves with drop life dependent shapes. A mathematical model is proposed which is capable to describe the change of the polarographic waves of quinoxalines, even at short drop lives and slow reactions of the irreversible step.

Wie in der vorangehenden Arbeit [1] gezeigt worden ist, werden Chinoxaline (A) in stark saurer Lösung an der Quecksilberelektrode im allgemeinen in zwei separierten Stufen zu Radikalen ($\cdot\text{AH}$) bzw. zu Dihydrochinoxalinen reduziert. Je nach Substitution können alle drei Oxydationszustände zudem in verschiedenen Protonierungsgraden vorliegen.

2-Phenylchinoxalin (PC) wird beim Potential der 2. polarographischen Stufe zum 1,4-Dihydro-2-phenylchinoxalin (AH_2^*) reduziert, das sich in einer relativ langsamen Reaktion 1. Ordnung zum stabileren tautomeren 1,2-Dihydro-3-phenylchinoxalin (AH_2) umlagert. Die Umlagerung ist reversibel, aber die Rückreaktion ist etwa 400-mal langsamer als der Übergang von AH_2^* in AH_2 . Das schnelle reversible zweistufige Redoxgleichgewicht zwischen A und AH_2^* ist also gefolgt von einem langsamen, ebenfalls reversiblen, aber sehr einseitig liegenden Tautomeriegleichgewicht.



Da die Halbwertszeit des am Quecksilbertropfen entstehenden AH_2^* nur 80 ms, die Lebensdauer (t) eines einzelnen Hg-Tropfens in üblichen Polarographierzellen aber einige Sekunden beträgt, wird ein Teil des primär erzeugten AH_2^* innerhalb der Diffusionsschicht um den Hg-Tropfen zu AH_2 umgelagert. AH_2^* ist die potentialbestimmende reduzierte Form des PC-Redoxsystems, während AH_2 elektrochemisch inaktiv ist, also nicht direkt an der Elektrodenreaktion teilnimmt. Deshalb bewirkt die Umlagerung innerhalb der Diffusionsschicht eine Verschiebung des zweiten Halbwellenpotentials $E''_{1/2}$ gegenüber dem zweiten Redoxnormalpotential ϵ'' nach positiveren Potentialwerten.

Da AH im Gleichgewicht mit A und AH_2^* steht und letzteres sich umlagern kann, ist grundsätzlich auch das erste Halbstufenpotential tropfzeitabhängig. Dieser Einfluss macht sich aber in der Polarographie nicht bemerkbar, da die Bildung von AH_2 aus AH relativ langsam verläuft.

Praktisch macht sich die Tautomeriereaktion bei polarographischen Messungen in saurer Lösung durch eine deutliche Tropfzeitabhängigkeit des zweiten Halbwelленpotentials bemerkbar. Wie zu erwarten, geht bei sehr kleinen Tropfzeiten das korrigierte zweite Halbwelленpotential $E''_{1/2}$ gegen das reversible 2. Normalpotential ϵ'' , während bei langen Tropfzeiten $E''_{1/2}$ nach positiveren Werten verschoben wird.

Für den vorliegenden Spezialfall einer langsamem – infolge des ganz einseitig liegenden Tautomeriegleichgewichtes – praktisch irreversiblen Reaktion, die einem zweistufigen Redoxgleichgewicht nachgelagert ist, wurde die Tropfzeitabhängigkeit der polarographischen Wellen verschiedentlich allgemein behandelt (z. B. [2] [3]). Diese Modelle gelten aber nur für relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeiten der irreversiblen Folgereaktion und relativ lange Tropfzeiten. Sie können daher die Lage von Halbwelßenpotentialen bei sehr kleinen Tropfzeiten nicht beschreiben und erlauben keine Extrapolation von $E''_{1/2}$ auf $t = 0$. (Gemäß der z. B. von Heyrovský [2] angegebenen Funktion $E''_{1/2}(t)$ erhält man für $t = 0$ ein Halbwelßenpotential $E''_{1/2} = -\infty$.)

Die folgende Ableitung der polarographischen Stromspannungskurve eines Redoxsystems vom Typ (1) als Funktion der Tropfzeit (t) und der Umlagerungsgeschwindigkeitskonstanten (k_1) basiert auf denselben Annahmen und Grundüberlegungen wie jene Heyrovskýs. Die Gleichungen sind gültig unter den folgenden Voraussetzungen:

- Die Diffusionskoeffizienten der Teilchen A, ·AH und AH₂* besitzen beim pH des diskutierten Systems denselben Wert D .
- Die Tautomeriereaktion nach k_1 wird als irreversibel behandelt. (Diese Annahme ist zulässig, da das Tautomeriegleichgewicht sehr einseitig liegt.)
- Die Summe der Konzentrationen von A, AH, AH₂* und AH₂ bleibt an jedem Punkt innerhalb der Lösung konstant.
- Der Gesamtstrom setzt sich aus einem Diffusionsstrom und einem durch die Umlagerungskinetik kontrollierten Stromanteil zusammen.

Abkürzungen:

i = über das Tropfenleben gemittelter Strom beim Potential E ,

i_d = mittlerer Diffusionsstrom für die Reduktion zu den Dihydrostufen,

$K_R^* = [AH]^2/[A] \cdot [AH_2^*]$ (Radikalbildungskonstante),

$$P = \frac{[A]}{[AH^*]} = \exp \{ 2 F (E - \bar{\epsilon}) / RT \}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon' + \epsilon''}{2} \text{ (mittleres Redoxnormalpotential),}$$

$\propto = 0,627 \cdot 10^{-3} \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ (Ilković-Konstante für Konzentrationsangaben in Mol/l),

D = Diffusionskoeffizient (cm^2/s),

m = Ausflussgeschwindigkeit des Hg in g/s,

$q = 0,51 \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3}$ (mittlere Oberfläche eines Hg-Tropfens in cm^2),

$\mu = \sqrt{D/k_1}$ (sog. Reaktionsschichtdicke in cm; d. h. diejenige Schichtdicke, innerhalb welcher die irreversible Folgereaktion die Elektrodenreaktion beeinflussen wird).

Die in den Gleichungen auftretenden Konzentrationen beziehen sich auf die Verhältnisse an der Quecksilberoberfläche.

Für den über das Tropfenleben gemittelten polarographischen Strom eines zweistufigen Redoxsystems gemäss Reaktionsgleichung (1) bei einem beliebigen Kathodenpotential gelten die Gleichungen (2) und (3).

$$i = i_d - \kappa[AH] - 2\kappa[A]; \quad (2)$$

$$i = 2\kappa[AH_2^*] + \kappa[AH] + i_{kinetisch}. \quad (3)$$

Für den kinetisch kontrollierten Stromanteil gilt

$$i_{kinetisch} = 2F \frac{dN}{dt} \quad (4)$$

wobei dN/dt die Zahl Mole AH_2 angibt, die pro Zeiteinheit innerhalb der Reaktionsschicht um den Hg-Tropfen aus AH_2^* entsteht. Wird für $dN/dt = k_1[AH_2^*] \cdot q \cdot \mu \cdot 10^{-3}$ eingesetzt ($q \cdot \mu$ = Reaktionsvolumen), so folgt

$$i_{kinetisch} = 2 \cdot F \cdot k_1 \cdot [AH_2^*] \cdot q \cdot \mu \cdot 10^{-3}. \quad (5)$$

Aus (2), (3) und (5) erhält man

$$\frac{i}{i_d} = \frac{[AH] + 2[AH_2^*] \cdot (1 + 0,81 \sqrt{k_1 t})}{2 ([A] + [AH] + [AH_2^*] \cdot (1 + 0,81 \sqrt{k_1 t}))} \quad (6)$$

Setzt man $[A]/[AH_2^*] = P = \exp. \{2F(E - \bar{\epsilon})/RT\}$ ein und substituiert mit $K_R^* = [AH]^2/[A] \cdot [AH_2^*]$, so geht (6) in (7) über.

$$\frac{i}{i_d} = \frac{\sqrt{K_R P} + 2(1 + 0,81 k_1 t)}{2(P + \sqrt{K_R P} + 1 + 0,81 \sqrt{k_1 t})} \quad (7)$$

Diese Gleichung beschreibt den relativen, auf den Diffusionsstrom bezogenen polarographischen Strom des PC-Systems als Funktion der Radikalbildungskonstante K_R^* , der Tropfzeit t , der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und des Parameters P , der seinerseits eine Exponentialfunktion des Potentials E ist.

Für die Tropfzeitabhängigkeit des zweiten Halbwellenpotentials, für das i/i_d 0,75 beträgt, gilt:

$$\sqrt{\frac{K_R^2 + 12 K_R (1 + 0,81 \sqrt{k_1 t})}{36}} - \frac{K_R}{6} = \exp. \{F(E''_{1/2} - \epsilon'')/RT\} . \quad (8)$$

Fig. 1 stellt die nach Gleichung (7) berechnete polarographische Doppelwelle für $k_1 = 8,6 \text{ s}^{-1}$ und $K^* = 1680$ (Werte, die für PC bei pH 0 und 25° gelten) sowie die angegebenen Tropfzeiten von 0,01 bis 10 Sekunden dar. Der Mittelpunkt der Normalpotentiale $\bar{\epsilon}$ ist auf den Nullpunkt der Potentialachse gelegt worden. Kurve a) in Fig. 2 gibt die nach Gleichung (8) berechnete Abhängigkeit des zweiten Halbwellenpotentials $E''_{1/2}$ vom Logarithmus der Tropfzeit wieder. b) stellt vergleichsweise die nach dem Modell von Heyrovský [2] berechnete Kurve dar. Die beiden Funktionen unterscheiden sich nur für kürzere Tropfzeiten. Nach dem Modell b) müsste $E''_{1/2} - \epsilon''$ schon für $t = 0,1$ negativ werden.

In Fig. 2 sind auch die 7 experimentellen Werte für $E''_{1/2}$ aus der Tabelle eingezzeichnet. Alle Werte sind an derselben Lösung gemessen worden. Die angegebenen Zeiten

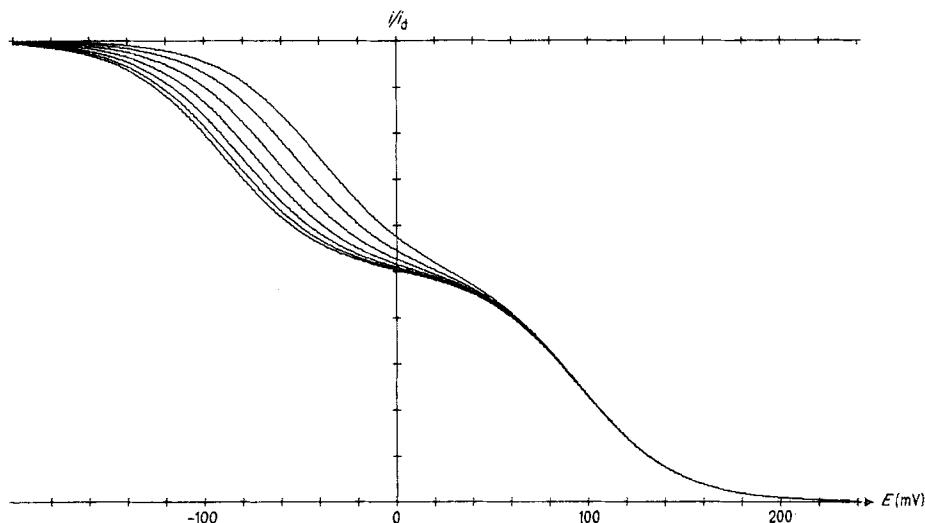


Fig. 1. Berechnete polarographische Doppelwelle für 2-Phenylchinoxalin bei den Tropfzeiten 0,01; 0,032; 0,1; 0,32; 1,0; 3,2 und 10 Sekunden (von links nach rechts)

überstrichen den gesamten Bereich der mit der Tropfkontrollvorrichtung des verwendeten Polarographen einstellbaren Tropfgeschwindigkeiten. Für die Darstellung wurden die Punkte entlang der Potentialachse so verschoben, dass eine optimale Übereinstimmung mit Kurve a) erreicht wurde. Der eingezeichneten Lage dieser Punkte würde ein $E''_{\frac{1}{2}}$ für die Tropfzeit 0 von ca. -315 mV/Ag, AgCl (gesättigt) oder -110 mV/Normalwasserstoffelektrode entsprechen.

$E''_{\frac{1}{2}}$ als Funktion der Tropfzeit

PC: 10^{-3} M, $T = 25^\circ$

Lösungsmittel: 1M H_2SO_4 in 50-Vol. proz. Alkohol

$t(s)$	5	1,395	0,3155	0,238	0,159	0,0993	0,0718
- $E_{\frac{1}{2}}$ in mV/Ag, AgCl (ges. an KCl) unkorrig.	260	285	295	295	299	300	300

Die Darstellung zeigt, dass man kaum von einer experimentellen Bestätigung der berechneten Funktion a sprechen kann, weil sich die Tropfzeiten der Quecksilbertropfelektrode in einem viel zu kleinen Bereich variieren liessen. Immerhin ist die minimisierte Summe der Fehlerquadrate bei der Darstellung der experimentellen Punkte durch Kurve a (Fig. 2) weniger als halb so gross als bei der Darstellung durch Kurve b. Auch wenn man die Funktion a als gültig voraussetzt, ist die Extrapolation des 2. Halbstufenpotentials auf die Tropfzeit Null ein ungeeignetes Verfahren zur Ermittlung eines präzisen Redoxpotentials, da polarographische Potentialmessungen im allgemeinen verschiedene, z. T. schwer abzuschätzende Fehler enthalten. In der vorangehenden Arbeit [1] ist ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung der Normalpotentiale bei Chinoxalinen beschrieben worden.

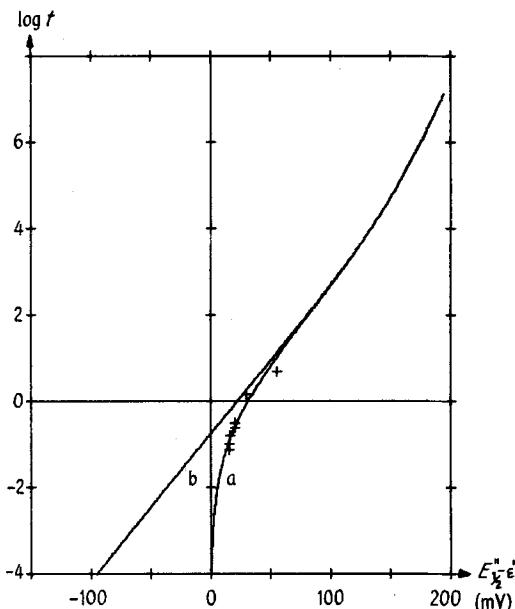


Fig. 2. Logarithmus der Tropfzeit als Funktion der relativen Verschiebung des 2. Halbstufenpotentials von 2-Phenylchinoxalin

a) nach Gleichung (8) berechnet, b) nach Modell von Heyrovský

Experimentelles. – Die Potentiale der Tabelle sind mit einem *Metrohm*-Polarographen (Polarecord E 261) ohne iR-Kompensation ermittelt worden. Der synchronisierte Potential- und Papierzuschub des verwendeten Gerätes war ungenau und schlecht reproduzierbar. Das Diaphragma zwischen der Bezugselektrode und dem Polarographiergefäß war sehr klein und hatte die Tendenz, sich zu verstopfen, wodurch ein relativ hoher und variabler Widerstand in den Messkreis kam. In diesen experimentellen Unzulänglichkeiten liegt die Begründung für die Streuung der Messwerte und den zu negativen Wert für das durch Extrapolation auf $t = 0$ gefundene Normalpotential $\epsilon'' = -315 \text{ mV/Ag, AgCl}$. (Der zuverlässigste Wert von ϵ'' für das PC-System beträgt $-71 \text{ mV/Normalwasserstoffelektrode}$ oder -271 mV/Ag, AgCl [1], liegt also um 44 mV positiver).

2-Phenylchinoxalin wurde nach *Figueras* [4] hergestellt und gereinigt. Die Konzentration in der polarographisch untersuchten Lösung betrug 10^{-3} M . Lösungsmittel: Eine Mischung gleicher Volumen Alkohol und 2 M wässriger Schwefelsäure mit 0,05% Gelatine als Maximumdämpfer.

Die Kurven der Fig. 1 und 2 sind nach den Gleichungen (7) und (8) und unter Verwendung der Werte $K_R^* = 1680$ und $k_1 = 8,6 \text{ s}^{-1}$ [1] auf einer IBM 1130 berechnet worden. Die Figuren zeigen den Plotteroutput des Computers.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schellenberg, Helv. 53, 1151 (1970).
- [2] J. Heyrovský & J. Kuta, «Grundlagen der Polarographie», Akademie Verlag, Berlin 1965.
- [3] D. M. H. Kern, J. Amer. chem. Soc. 75, 2473 (1953); 76, 1011 (1954).
- [4] J. Figueras, J. org. Chemistry 31, 308 (1966).