
**BEITRAG ZUM ELEKTROCHEMISCHEN VERHALTEN
DES CHINOXALINS IM WÄSSRIGEN MEDIUM***

O. FISCHER und TRAN HONG THUY

*Institut für theoretische und physikalische Chemie,
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 7. März 1975

Durch Vergleichen der Ergebnisse der polarographischen und galvanostatischen Chinoxalinreduktion im wäßrigen gepufferten Medium wurde nachgewiesen, daß in der zweiten polarographischen Welle gleichzeitig mit der Dihydrochinoxalinreduktion Wasserstoffabscheidung erfolgt. Im schwachsauren Medium verlaufen die chemischen Umsetzungen der Primärprodukte der Elektrolyse als Parallelreaktionen erster und zweiter Ordnung. Es wurden die kinetischen Parameter der sauren katalysierten 1,4-Dihydrochinoxalinumsetzung als irreversible Reaktionen erster Ordnung unter der Bedingung, daß die zweite Reaktion nicht stört, zahlenmäßig ausgedrückt.

Die reversible elektrochemische Chinoxalinreduktion gibt, wie von einer Reihe von Autoren (siehe¹ und weitere dort angeführte Zitate) nachgewiesen wurde, im wäßrigen gepufferten, u. zw. im sauren bis schwachalkalischen Medium 1,4-Dihydrochinoxalin. Voraussetzungsgemäß macht sich bei der $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ übersteigenden Konzentration des Depolarisators Dimerisation der als Zwischenprodukt gebildeten Radikale geltend. Die weitere Reduktion zu Tetrahydrochinoxalin wird durch die zwischengeschaltete chemische 1,4-Dihydrochinoxalinumsetzung zu einer asymmetrischen 1,2- oder 3,4-Dihydroverbindung ermöglicht. Diese Transformation¹ wird sauer katalysiert.

Die Mehrzahl der Autoren schreibt die zweite, beim $\text{pH} < 8$ in Erscheinung tretende Welle dieser zweiten Reduktionsstufe zu. Ihr kinetischer Charakter steht mit dem vorausgesetzten ECE-Mechanismus in Übereinstimmung. Ihr anomaler Anstieg mit wachsender H^+ -Ionenkonzentration, die Verschiebung des Halbwellenpotentials mit dem pH-Wert und die Maximumbildung auf der Welle führen einige Autoren zur Schlußfolgerung, daß es sich lediglich um eine katalytische Wasserstoffabscheidung² oder um eine gleichzeitige Reduktion eines 1,2-Dihydroderivats zusammen mit der Wasserstoffabscheidung³ handelt. Diese Arbeit ist auf die Unterscheidung zwischen diesen Möglichkeiten und der quantitativen Verarbeitung der chemischen Stufe gerichtet.

* XXV. Mitteilung in der Reihe Studium der Kinetik von Elektrodenvorgängen mit Hilfe der Elektrolyse bei konstantem Strom; XXIV. Mitteilung: diese Zeitschrift 41, 953 (1976).

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparatur. Chinoxalin wurde im Forschungsinstitut für Makromolekularchemie, Brno nach⁴ synthetisiert. Die schwach rosafarbenen, wasserlöslichen Kristalle hatten einen Smp. 30,5°C. Bei den übrigen Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate. Die polarographischen Kurven wurden mit Hilfe des Polarographs LP 60 (Laboratorní přístroje, Prag) registriert. Das Kalousek-Gefäß wurde mittels des Wassermantels auf $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ temperiert. Die Silikonkapillare wies bei der Reservoirhöhe von 49 cm eine Durchflußgeschwindigkeit von $1,88 \text{ mg s}^{-1}$ auf. Die augenblicklichen polarographischen Ströme wurden mittels des Schreibers „Rohde-Schwarz XY, Recorder-Typ ZSK“ (BRD) registriert. Die Wechselstrompolarographie wurde mit Hilfe des Polarographen „Radelkis OH 102“ (Ungarn) mit Adapter „AC Typ OH 993“ durchgeführt. Die Meßapparatur für die galvanostatische Methode wurde in der vorhergehenden Mitteilung⁵ beschrieben.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Polarographie

Für die Lösung der gegebenen Aufgabe ist das polarographische Verhalten des Chinoxalins beim Grenzstrom der ersten Welle und im Bereich der zweiten Welle entscheidend. Die Angaben der früheren Arbeiten¹ können zusammenfassend folgendermaßen ergänzt werden⁶: Das Produkt der Zweielektronen-Chinoxalinreduktion wird in schwachsauren, wäßrigen Lösungen (0,2M Acetatpuffer, McIlvain-Puffer) an der Elektrodenoberfläche sorbiert. Die Adsorption des Produktes und des Depolarisators als solchen kann mittels der Wechselstrompolarographie bereits bei einer Depolarisatorkonzentration von $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ deutlich nachgewiesen werden. Dabei erfolgt, wie die Verlaufsdeformation der augenblicklichen Ströme bestätigt (Abb. 1), Beeinflussung des eigentlichen Elektrodenablaufs. (Bei genügend niedrigen Konzentrationen, wo dieser Effekt nicht stört, nähert sich, insofern mit dem Grenzstrom der ersten Welle gearbeitet wird, der Richtungskoeffizient $\Delta \log i / \Delta \log t$ im letzten Tropfenstadium dem theoretischen Wert 1/6. Im Bereich des abgerundeten Maximums und des Grenzstroms der zweiten Welle nähert er sich dem für die langsame (Abb. 2) chemische, bzw. elektrochemische Reaktion charakteristischen Wert 2/3. Das Maximum auf der zweiten Welle verhält sich „klassisch“, d. h. es senkt sich bei fallender Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers, man kann es durch Zusatz einer oberflächenaktiven Substanz (Phenyltrimethylammoniumionen, Gelatine) unterdrücken. Nach Unterdrückung des Maximums ist die Höhe der zweiten Welle von der Reservoirhöhe nur wenig abhängig. Bei Erhöhung der Chinoxalin-konzentration verschiebt sich diese Welle zu den negativen Potentialen hin.

Bei den quantitativen Auswertungen wurde von uns vorausgesetzt, daß die Höhe der zweiten polarographischen Welle lediglich durch die zwischengeschaltete irreversible chemische Reaktion (ECE-Mechanismus) begrenzt, nicht aber vom Mitabscheiden des Wasserstoffs beeinflußt wird. Die Wellenhöhe wurde im niedrigsten

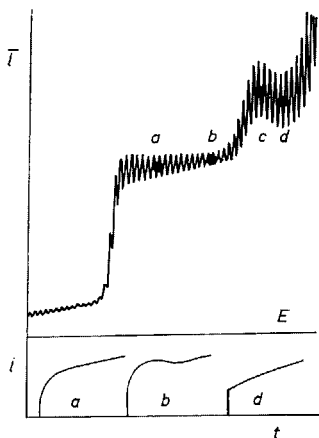


ABB. 1

Polarogramm und Verlauf der augenblicklichen Ströme auf dem ersten Tropfen in den Punkten *a*, *b* und *d* der polarographischen Kurve

$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Chinoxalin, $0,2 \text{ M}$ Acetatpuffer, pH 4,55 25°C . Von $-0,1 \text{ V}$ (GKE) nach $0,05 \text{ V/Abs}$.

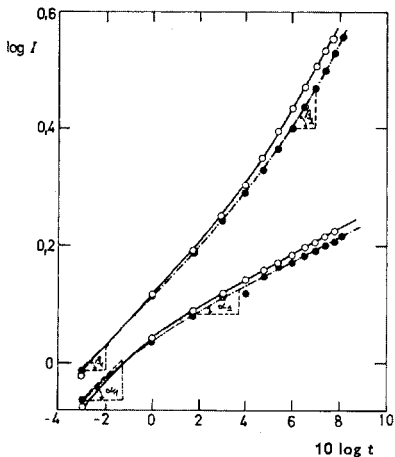


Abb. 2

Logarithmische Analyse des Verlaufs der augenblicklichen Ströme $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Chinoxalin, Lage *a* bis *d* wie in Abb. 1

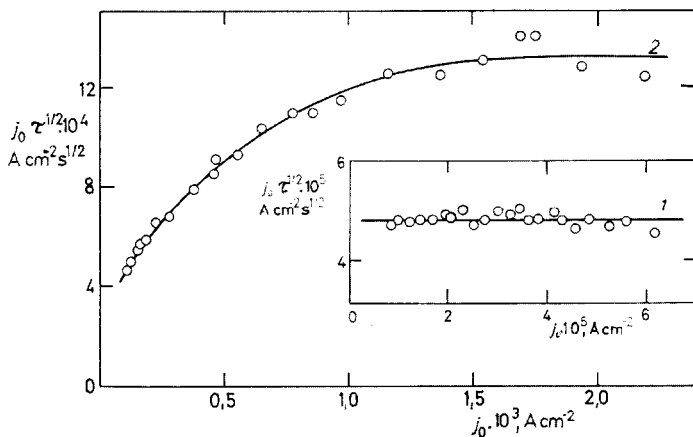


ABB. 3

Abhängigkeit $j\tau^{1/2}$ von j bei der galvanostatischen Chinoxalinreduktion bei 25°C , $0,2 \text{ M}$ Acetatpuffer, pH 4,33, Chinoxalinkonzentration: 1 $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 2 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Teil hinter dem Maximum gemessen. Zur zahlenmäßigen Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurde die tabellarisierte Funktion $\Phi(kt_1)$ und die Beziehung⁷

$$\Phi(kt_1) = 0,27kt_1 / (1 + 0,27kt_1)$$

herangezogen, die für $kt_1 \leq 4$ und die gleiche Elektronenzahl in der ersten und zweiten elektrochemischen Stufe gilt. Die Werte der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten (Tab. I) sinken erwartungsgemäß mit wachsendem pH-Wert und sind, im Medium des verwendeten Puffers, höher als eins.

Galvanostatische Elektrolyse

Bei der Messung der Übergangszeiten τ der ersten chronopotentiometrischen Welle wurde von uns bestätigt, daß das Produkt $j\tau^{1/2}$ von der verwendeten Stromdichte j nur für sehr niedrige Depolarisatorkonzentrationen bis $2 \cdot 10^{-4}M$ unabhängig bleibt. Bei höheren Konzentrationen wächst es deutlich (Abb. 3). Voraussetzungsgemäß wird dieses Anwachsen durch Depolarisatoradsorption verursacht und die Reduktion verläuft gleichzeitig aus dem adsorbierten Zustand und aus der Lösung. In diesem Fall wird durch die lineare Abhängigkeit des Produktes $j\tau$ von $\tau^{1/2}$ -Werten die zahlenmäßige Berechnung der adsorbierten Chinoxalinmenge auf Grund der Beziehung $\lim_{\sqrt{\tau} \rightarrow 0} j\tau = zF\Gamma$ ermöglicht⁸.

Es wurde $\Gamma = 7,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ bei einer in der Lösung herrschenden Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}M$ festgestellt.

TABELLE I

Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Dihydrochinoxalinreaktion im Acetatpuffer $2 \cdot 10^{-4}M$ Chinoxalin, Ionenstärke 0,25M (eingestellt mit NaCl) 25°C.

pH	[CH ₃ COOH] mol l ⁻¹	k ₁ , s ⁻¹ galv.	polar.
4,63 ₅	0,098	0,45	0,86 ^a
4,43	0,123	0,56	1,30 ^a
4,33	0,134	0,62	1,60 ^a
4,55	0,108	0,49	—
4,55 ₅	0,054	0,31	—
4,56	0,027	0,22	—
4,56	0,011	0,16	—

^a Scheinbar.

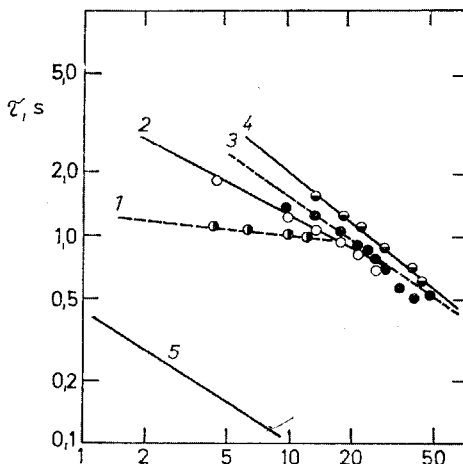
Die Geschwindigkeitskonstante der Dihydrochinoxalinumsetzung wurde mittels Elektrolyse mit Stromreversion ausgewertet. Die direkte Auswertung aus den Verhältnissen der Übergangszeiten der ersten und zweiten chronopotentiometrischen Welle ist prinzipiell möglich⁹. Die zweite Übergangszeit ist jedoch bei der Chinoxalinreduktion nicht markant und kann durch Mitausscheiden des Wasserstoffs gleichermaßen wie in der Polarographie beeinflusst werden. Durch die Stromreversion während der ersten Welle, nämlich durch Reoxydation des primär entstehenden 1,4-Dihydrochinoxalins können diese Komplikationen vermieden werden. Die untersuchte Reaktion erweist sich als Folgereaktion, ihre Ordnung, Reversibilität und Geschwindigkeitskonstanten können bestimmt werden.

Durch die Unabhängigkeit der Übergangszeiten nach der Reversion τ' von der Reversionszeit t_1 – bei der Erfüllung der Bedingung $t_1 \gg \tau'$ – und bei konstanten Stromwerten vor der Reversion (j) und nach der Reversion (i) wurden reversible chemische Reaktionen aus unseren Überlegungen ausgeschlossen¹⁰⁻¹¹. Beim konstanten Stromverhältnis i/j änderten sich die Richtungskoeffizienten der Abhängigkeiten $\log \tau'$ vom $\log j$ bei sinkender Depolarisatorkonzentration vom Wert nahe $-2/3$ zum Nullwert (Abb. 4). In Übereinstimmung mit der Theorie¹² bedeutet dies, daß die Reaktionsordnung der nachfolgenden irreversiblen chemischen Reaktion von der zweiten zur ersten Ordnung sank. Dies wurde auch durch die Analyse der Abhängigkeiten $\log \tau$ von $\log(i/j)$ bei konstantem j bestätigt. Zur Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten dienten die bei der Elektrolyse von $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Chinoxalinlösungen gewonnenen Daten, wo die Adsorption der elektroaktiven Substanzen wie auch der Störeinfluß der Reaktion zweiter Ordnung vernachlässigt werden

ABB. 4

Bestimmung der Reaktionsordnung der irreversiblen Folgereaktionen aus der logarithmischen Abhängigkeit τ' von j

0,2M Acetatpuffer, pH 4,33, $i/j = 0,42$;
 $C_Q \cdot 10^3 \text{M}$: 1 0,5, 2 1,0, 3 2,0, 4 5,0, 5 Gerade mit dem für die zweite Ordnung charakteristischen Richtungskoeffizienten.



kann. Die auf Grund der Beziehung¹⁰

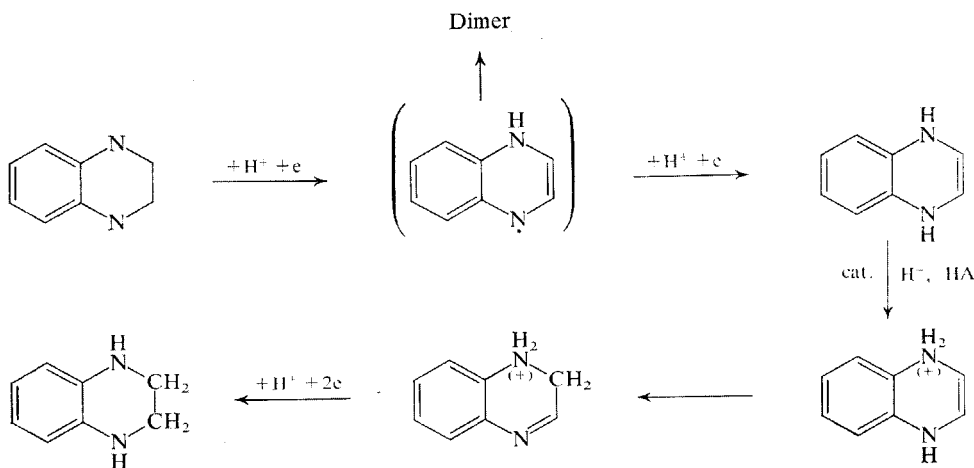
$$\operatorname{erf}(k\tau')^{1/2} = j(i + j)^{-1}$$

zahlenmäßig berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind durchwegs kleiner als die polarographisch aus dem Verhältnis der Wellenhöhen gewonnenen Werte (Tab. II). Die aus den polarographischen Daten gewonnenen höheren Werte sind offensichtlich scheinbare Werte, die durch Vergrößerung der Höhe der zweiten Welle durch einen anderen parallelen Vorgang – wahrscheinlich durch Wasserstoffabscheidung – verursacht wurden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der für $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Chinoxalinlösungen im Acetatpuffer geltenden Geschwindigkeitskonstanten wurden für den Bereich von 283 bis 313 K die Aktivationsenergien $6,4 \pm 1,1$, bzw. $6,7 \pm 1,3 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beim pH-Wert 4,33, bzw. 4,64 berechnet. Der relativ niedrige Wert dieser Aktivationsenergie entspricht dem Umstand, daß es sich um eine innermolekulare Umlagerung handelt. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Essigsäurekonzentration und vom pH-Wert im Acetatpuffer kann für die Beiträge der einzelnen Protonendonore abgeleitet werden:

$$k = 0,07 + 3,4[\text{HA}] + 2 \cdot 10^3[\text{H}_3\text{O}^+].$$

Die Auswertung der Folgereaktion II. Ordnung, nämlich der Dimerisierung eines vorübergehend entstehenden Anionenradikals als isolierte Reaktion nach¹³, bzw. als



SCHEMA 1

Parallelreaktion mit der Reaktion erster Ordnung nach¹⁴, führte zu keinen verlässlichen Werten der Geschwindigkeitskonstanten. Für diesen Mißerfolg sind zwei Hauptgründe anzunehmen. Der Reduktionsmechanismus ist komplizierter als vorausgesetzt wird¹⁴ (Schema 1), zweitens wird bei den Berechnungen der Einfluß der Adsorption des Depolarisators sowie des Produktes der Elektrodenreaktion bei höherer Chinoxalinfangskonzentration nicht in Betracht gezogen. Die erreichten Ergebnisse geben eindeutig den Autoren (z. B.³) recht, die die zweite polarographische Welle der gleichzeitigen Reduktion einer der aktiven Dihydrochinoxalinformen und der Wasserstoffabscheidung zuschreiben.

LITERATUR

1. Federoňko M., Ježo I.: diese Zeitschrift 37, 1781 (1972).
2. Strier M. P., Cavagnol J. C.: J. Amer. Chem. Soc. 79, 4331 (1957).
3. Volke J., Dumanovic D., Volková V.: diese Zeitschrift 30, 246 (1965).
4. Hinsberg O.: Ber. 17, 318 (1884); Justus Liebigs Ann. Chem. 237, 327 (1887).
5. Fischer O., Komárek V.: diese Zeitschrift, im Druck.
6. Tran Hong Thuy: *Dissertation*. Purkyně-Universität, Brno 1972.
7. Nicholson R. S., Wilson J. M., Ohnsted M. L.: Anal. Chem. 38, 542 (1966).
8. Reinmuth W.: Anal. Chem. 33, 322 (1961).
9. Alberts G. S., Shain I.: Anal. Chem. 35, 1859 (1963).
10. Dračka O.: diese Zeitschrift 25, 338 (1960).
11. Dračka O.: diese Zeitschrift 36, 1876 (1971).
12. Dračka O.: diese Zeitschrift 26, 2144 (1961).
13. Dračka O.: diese Zeitschrift 35, 2480 (1970).
14. Dračka O.: diese Zeitschrift 36, 1889 (1971).

Übersetzt von K. Grundfest.