

Aus dem Institut für anorganische Chemie
Universität Freiburg (Schweiz)

Homogene und heterogene Redoxreaktionen einiger 1,4-Diazine

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doctor rerum
naturalium der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz

vorgelegt von

GION CALZAFERRI
von Breil (Kt. Graubünden)

Diss. Nr. 680

Juris Druck + Verlag Zürich
1971

Auf Antrag der Herren Professoren

Dr. A. von Zelewski

Dr. E. Schumacher

von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Freiburg in der Schweiz angenommen.

Fribourg, den 14. Juni 1971

Der Dekan, P. Haab

ISBN 3 260 03103 0

Meinen lieben Eltern
und
meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Ch. Chylewski in den Forschungslaboratorien der CIBA-GEIGY Photochemie AG in Marly ausgeführt, welcher Firma ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Ich danke Herrn Prof. E. Schumacher, dass er es mir ermöglicht hat, unter sehr guten Bedingungen zu arbeiten.

Herrn Dr. Ch. Chylewski bin ich für alles, was ich im Verlauf dieser Arbeit von ihm lernen konnte, dankbar. Ebenso danke ich Herrn Prof. A. von Zelewski für seine mir entgegengebrachte Aufmerksamkeit, sowie den Herren T. Dubler und Dr. K. Zumbrunn für ihre Hilfe bei der Lösung zahlreicher mathematischer Probleme. Herrn O. Haas danke ich für die übermittelte experimentelle Erfahrung und Frau Ch. Vaclavik für die sorgfältige Schreibarbeit.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Problemstellung	1
2. Elektrochemische Darstellung der Dihyrostufen von 1,4-Diazinen.	2
2.1 Definition des Reduktionsgrades und der Radikalbildungskonstanten	2
2.2 Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Redoxpotential	4
2.3. Darstellung der reinen Dihyrostufen in Lösung	8
3. Homogene Redoxreaktionen von Chinoxalinen bei $\text{pH}_c = 0$.	10
3.1 Das Redoxsystem A, R, H^* bei $\text{pH}_c = 0$	10
3.2 Zusammenfassung von Kapitel 3	19
4. Heterogene Redoxreaktionen des 2,3-Dimethylchinoxalins bei $\text{pH}_c = 0$.	21
4.1 Heterogene Reduktion von Methylorange in Gegenwart von 2,3-Dimethylchinoxalin; Diffusionskatalyse	21
4.2 Heterogene Reduktion von 2,3-Dimethylchinoxalin	26
5. Anhang	41
5.1 Detailrechnung zu 4.1	41
5.2 Messtechnik und Auswertung	42
5.3 Stöchiometriererade	46
5.4 HMO-Berechnungen	49
6. Schlussbemerkung	54
7. Literatur	56

I. Problemstellung

Immer mehr bemüht sich die Chemie um ein tieferes Verständnis über den Ablauf chemischer Reaktionen. Ein wichtiges Hilfsmittel dazu stellen Untersuchungen der makroskopischen Kinetik homogener und heterogener Systeme dar. Die Kenntnis der Zeitgesetze chemischer Umsetzungen liefert Aufschluss über das molekulare Geschehen. Sie hilft Modelle zu finden, aufgrund welcher Reaktionen "verstanden" und gesteuert werden können. Nützlich ist es, jene Parameter in einem Modell hervorzuheben, die sich leicht ändern lassen und über die eine Reaktion in überschaubarer Weise beeinflusst werden kann.

Redoxsysteme spielen in der ganzen Chemie eine wichtige Rolle. In biologischen, elektrochemischen und technischen Systemen tauchen sie oft im Zusammenhang mit Stofftransportproblemen auf. Heterogene Redoxreaktionen nehmen zudem in den Silberfarbbleichverfahren zur Herstellung photographischer Bilder eine zentrale Stellung ein, indem Moleküle bzw. Ionen verschiedener Oxydationsstufen als Informationsüberträger wirken (5), (8), (13).

Die vorliegende Arbeit ist beschränkt auf die Untersuchung einfacher Chinoxaline. Diese Verbindungen sind darum interessant, weil sie häufig saubere Redoxsysteme bilden.

Grundlage jeder kinetischen Messung ist die Kenntnis der Stöchiometrie aller beteiligten Stoffe während des ganzen Reaktionsablaufes. Dies verlangt gleichzeitige Messung der verschiedenen Konzentrationen, was nicht immer einfach zu verwirklichen ist. Bei langsamen Reaktionen, die sich spektralphotometrisch verfolgen lassen, ist es jedoch ohne weiteres möglich, die Extinktion bei mehreren Wellenlängen gleichzeitig oder in kurzen Intervallen zu messen. In dieser Arbeit wurden alle Konzentrationsmessungen spektralphotometrisch durchgeführt. Die Stöchiometrie der Reaktionen wurde während der ganzen Reaktionszeit überprüft.

2. Elektrochemische Darstellung der Dihydropstufen von 1,4-Diazinen

Taucht man in eine 1-molare wässrig/alkoholische Bromwasserstoffsäure, welche Pyrazin, gewisse Chinoxaline oder Phenazin enthält, ein Silberblech und rührt kräftig, so kann nach einiger Zeit ein ESR-Signal beobachtet werden, sofern die Apparatur gegen Luftsauerstoff isoliert wurde. Das Signal verschwindet sehr rasch, wenn die Lösung mit Luft in Berührung kommt.

Bezeichnen wir mit A das Ausgangsprodukt, mit R das entstehende Radikal und mit H* eine weitere Reduktionsstufe, so lassen sich die Reaktionen, wenn wir vorläufig vom Protonierungsgrad, Tautomeriegleichgewichten und weiteren Homogenumsetzungen absehen, wie folgt formulieren:



Dass wirklich nur R und H* gebildet werden, kann über die Stöchiometrie weiterer Redoxreaktionen nachgewiesen werden; vgl. Anhang 5.3. Es ist somit nicht notwendig, von jedem Redoxsystem sämtliche Reaktionsprodukte zu isolieren. Diese in der Komplexchemie übliche Arbeitsweise wurde bis heute nur selten auf rein organische Stoffe angewendet.

In den Gleichungen (1) und (1a) wurde davon abgesehen, die mit Redoxreaktionen organischer Stoffe in wässrigem Medium verknüpften Protonenübertragungen anzugeben. Diese abgekürzte Schreibweise ist praktisch und dürfte kaum zu Missverständnissen führen. Wir werden sie in der ganzen Arbeit verwenden.

*) In Bromwasserstoffsäure treten mit Silber mehrere Komplexgleichgewichte auf (1). Wir wollen in dieser Arbeit jedoch nicht näher darauf eingehen.

Beachtet werden muss, dass die thermodynamischen und kinetischen Konstanten pH-abhängig sind, ohne dass die Wasserstoffionenkonzentration explizit in den Gleichungen vorkommt. Dass eine Reduktionsstufe mit H^* bezeichnet wird, führt deshalb nicht zu Verwechslungen, weil Wasserstoff in dieser Arbeit nur als Ion H^+ oder als Molekül H_2 vorkommt. Zudem geht aus dem Zusammenhang stets hervor, was gemeint ist. Die ohne eckige Klammern geschriebenen Symbole A, R und H^* bedeuten in mathematischen Beziehungen die Konzentrationen der entsprechenden Stoffe.

Wir führen das Experiment so, dass die Lösung von Anfang an mit Silberbromid gesättigt ist. Die Nernst'sche Gleichung liefert dann, unter Verwendung der Konzentrationseinheit Mol/lit,

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln [Ag^{\dagger}] \quad (2)$$

Das Löslichkeitsprodukt ist gegeben durch:

$$K_{SO} := [Ag^{\dagger}] [Br^{-}] \quad (3)$$

In wässriger Lösung besitzen die Konstanten E° und K_{SO} die Werte (1):

$$E^{\circ} = 811 \text{ mV} \quad (20^{\circ} \text{ C}) \quad (4)$$

$$\log K_{SO} = -12,8 \quad (18^{\circ} \text{ C}) \quad (5)$$

Für das Potential E des Silbers erhält man damit folgende Abschätzung:

$$E \approx 66 \text{ mV} - 58,13 \cdot \ln [Br^{-}], \quad (20^{\circ} \text{ C}) \quad (6)$$

In einer einmolaren Bromwasserstoffsäure besitzt das Silberblech demnach ein Redoxpotential von etwa 66 mV.

2.1

Definition des Reduktionsgrades und der Radikalbildungskonstanten

Da wir uns für Redoxreaktionen und somit für die Anzahl der übertragene Reduktionsäquivalente interessieren, ist es sinnvoll, den Reduktionsgrad r einzuführen (2).

$$r := \frac{R+2 \cdot H^*}{G}, \quad G := A + R + H^* \quad (7)$$

A , R und H^* enthalten vorläufig sämtliche Protonierungsgrade und tautomeren Formen.

Die Radikalbildungskonstante ist, entsprechend der Bruttogleichung



folgendermassen definiert:

$$K_R := \frac{R^2}{A \cdot H^*} \quad (9)$$

2.2

Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Redoxpotential

Es sei vorausgesetzt, dass der die Reduktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt die Diffusion des Redoxpaares an der Elektrode ist. Um dann die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom Elektrodenpotential zu verstehen, verwenden wir ein ganz einfaches Modell, welches jedoch alles Wesentliche enthält und sich auf kompliziertere Systeme übertragen lässt *).

In eine Lösung, die einen reduzierbaren Stoff Ox enthält, tauche man eine Elektrode. Die Lösung werde gleichmässig gerührt. An der Elektrode finde die reversible Reaktion



statt. Unter Voraussetzungen, die wir im vierten Kapitel diskutieren werden, bildet sich dann eine quasistationäre Diffusionsschicht der mittleren Dicke $\bar{\delta}$ aus; siehe Gleichung (15). Die Diffusionskoeffizienten reversibler Redoxpaare unterscheiden sich in der Regel nur wenig. Ohne einen grossen Fehler zu machen,

*) Wir nehmen an, dass immer eine genügend hohe Fremdelektrolyt-konzentration vorhanden sei. Der Migrations-Strom wird dadurch vernachlässigbar. Vgl. dazu K.J. Vetter (3).

nehmen wir deshalb an, sie seien gleich. An der Elektrodenoberfläche ist dann das Gleichgewicht $\text{Ox}^{\circ}/\text{Red}^{\circ}$ stets eingestellt.

An Beispielen aus der Anorganischen Chemie diskutiert K. J. Vetter (3), (4), Vorstellungen über die Diffusionsgrenzschicht, wie sie hier verwendet werden.

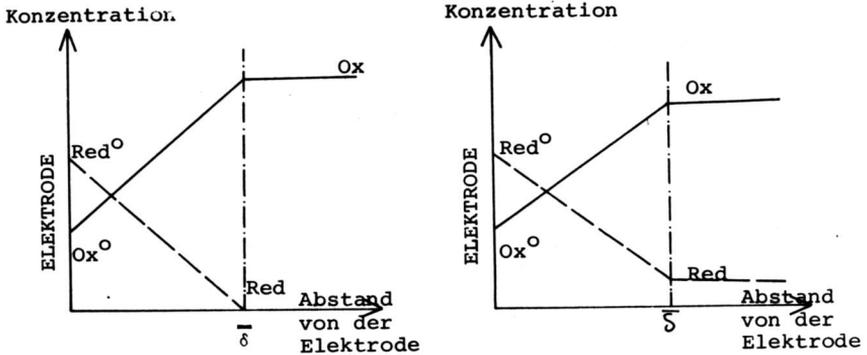


Fig. 1

Konzentrationsprofile der Reaktion $\text{Ox} + e \rightarrow \text{Red}$ für den quasi-stationären, diffusionskontrollierten Fall. Ox fließt in Richtung der Elektrode, nimmt an deren Oberfläche ein Elektron auf und fließt als Red in die gleichförmige Lösung zurück. Bild links: Beginn der Reduktion; in der gleichförmigen Lösung ist noch kein Red vorhanden. Bild rechts: Die Reduktion läuft schon eine gewisse Zeit; es hat sich bereits etwas Red gebildet.

Besitzt das Elektrodenpotential den Wert E , so folgt durch Anwendung der Nernst'schen Gleichung:

$$\frac{\text{Ox}^{\circ}}{\text{Red}^{\circ}} = \exp\left\{(E - E_0) \cdot \frac{Z \cdot F}{R \cdot T}\right\} \quad (11)$$

Z steht für die Anzahl Elektronen, welche beim Redoxvorgang übertragen werden.

Verwenden wir, analog zu (7), den Begriff des Reduktionsgrades

$$r := \frac{\text{Red} \cdot Z}{G}, \quad G = \text{Ox} + \text{Red}, \quad (12)$$

so folgt aus Gleichung (11):

$$r_{\max} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_0}{R \cdot T} \cdot \frac{Z \cdot F}{R \cdot T}\right)} \quad (13)$$

r_{\max} bezeichnet den bei einem vorgegebenen Elektrodenpotential maximal erreichbaren Reduktionsgrad.

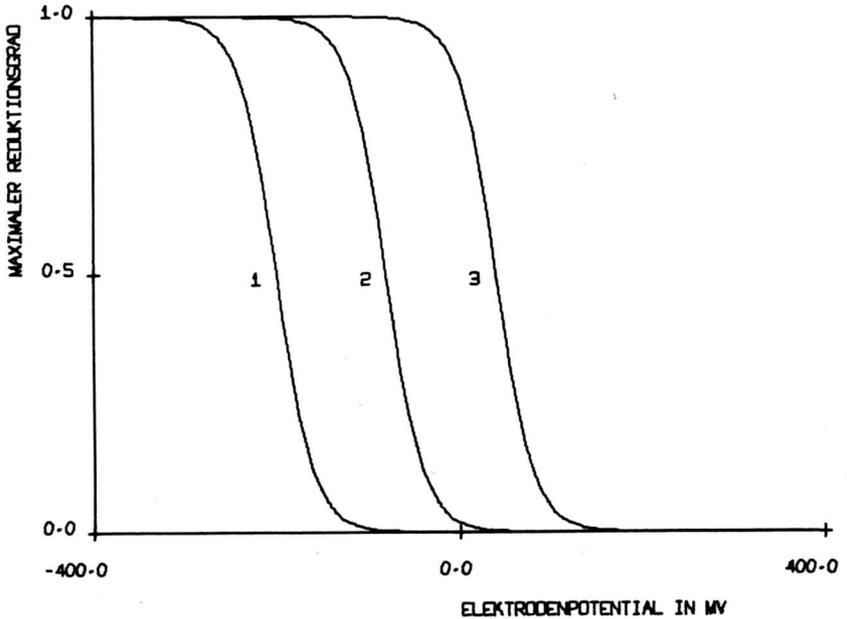


Fig. 2

Maximaler Reduktionsgrad in Funktion des Elektrodenpotentials, für verschiedene Standardredoxpotentiale $E_{\text{Ox}^0/\text{Red}^0}^0$. $Z \cdot F / (R \cdot T)$ wurde einfachheitshalber gleich eins gewählt.

Aus dem Elektrodenpotential kann somit abgeschätzt werden, welcher maximale Reduktionsgrad erreichbar ist; Figur 2. Wie wir gleich sehen werden, stellt sich r_{\max} in der Lösung erst nach unendlicher Zeit ein. Für den quasistationären Fall gilt - wie im Kapitel 4 ausführlich besprochen wird - für die Bildung von Red pro Zeiteinheit:

$$\frac{d \text{Red}}{dt} = \frac{D \cdot S}{V \cdot \bar{\delta}} (\text{Red}^0 - \text{Red}); \text{ vgl. Figur 1.} \quad (14)$$

- D = Diffusionskoeffizient von Red [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 S = Elektrodenoberfläche [m^2]
 V = Volumen der Lösung [m^3]
 $\bar{\delta}$ = Mittlere Grenzsichtdicke [m]
 F = Faraday Konstante [Cb/Mol]

δ ist die Grenzsichtdicke an einer bestimmten Stelle der Elektrodenoberfläche. $\bar{\delta}$ wird dann auf folgende Art definiert (5):

$$\frac{1}{\bar{\delta}} := \frac{1}{S} \int \frac{1}{\delta} dS \quad (15)$$

G steht für die Gesamtkonzentration an Ox und Red.

Wegen $\text{Red} = r \cdot G$ folgt:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D \cdot S}{V \cdot \bar{\delta}} \left(\frac{1}{1 + \exp\left\{(E - E_0) \frac{Z \cdot F}{R \cdot T}\right\}} - r \right) \quad (16)$$

Je stärker gerührt wird, umso kleiner wird $\bar{\delta}$ und umso grösser \dot{r} . An der Stelle $r = 1 / (1 + \exp\left\{(E - E_0) \frac{Z \cdot F}{R \cdot T}\right\})$ ist das Gleichgewicht erreicht; vgl. (13). Einführen der Bezeichnungen

$$S_d := \frac{D \cdot S}{V \cdot \bar{\delta}}, \quad Q := \frac{Z \cdot F}{R \cdot T}, \quad (16a)$$

Integration von (16) und Substitution liefert für $r(t=0) = 0$:

$$\dot{r} = S_d \cdot \frac{e^{-S_d \cdot t}}{1 + e^{(E - E_0) \cdot Q}} \quad (17)$$

Gleichung (17) zeigt, dass die Reduktionsgeschwindigkeit \dot{r} stark vom Diffusionsglied abhängt und nur in dem Bereich, in dem das Elektrodenpotential E ungefähr den gleichen Wert wie das Standardpotential E_0 des Redoxsystems Ox/Red besitzt, von diesem beein-

flusst wird. Beachtenswert ist, dass die Reduktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Zeit abnimmt.

2.3 Darstellung der reinen Dihydrostufen in Lösung

Unter geeigneten Vorsichtsmassnahmen ist es möglich, von Phenazinen, Chinoxalinen und Pyrazinen reine Dihydrostufen in Lösung herzustellen. Das heisst, man kann mit diesen Substanzen Lösungen im ganzen Intervall des Reduktionsgrades $0 < r < 2$ erhalten. Sind die Lösungen auch für $r \cong 2$ genügend stabil, was häufig der Fall ist, so hat man ein Redoxsystem in den Händen, welches als Modell für das Studium interessanter homogener und heterogener Reaktionen geeignet ist. Die Darstellung von 1,6-Dihydrophenazin gelingt recht einfach (5). Eintauchen eines Silberbleches in eine 1-molare wässrig/alkoholische Bromwasserstoffsäure - 1 : 1 Volumteile -, welche Phenazin enthält, liefert zuerst praktisch reines Radikal und später reine Dihydrostufe. Voraussetzung ist, dass Sauerstoff vollständig aus dem System ausgeschlossen wurde.

Zur präparativen Darstellung der 1,2-Dihydrostufe des Chinoxalins, des 2,3-Dimethylchinoxalins und des 2,3-Dimethyl-5-amino-6-methoxychinoxalins reicht das Redoxpotential von Silber in 1-molarer Bromwasserstoffsäure nicht aus. Zweckmässig ist in solchen Fällen die in Fig. 3 abgebildete Anordnung, mit der man nicht mehr auf die Verwendung von Bromwasserstoffsäure angewiesen ist.

Das Potential der Goldelektrode wird über einen Potentiostaten geregelt, für den man als Bezugssystem zum Beispiel eine gesättigte Kalomelektrode verwendet. Es ist dafür zu sorgen, dass auf beiden Seiten des Diaphragmas der gleiche Druck herrscht.

Das zu wählende Redoxpotential lässt sich ungefähr aus Polarogrammen abschätzen. Je schneller die Reduktion bei vorgegebenem Redoxpotential durchgeführt werden kann, d.h. je grösser S_d ist, desto mehr Chancen hat man erfahrungsgemäss, reine Dihydrostufen zu erhalten.

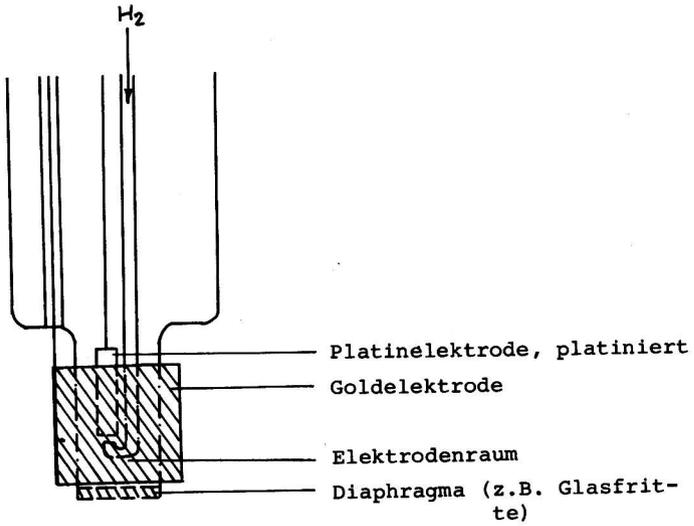


Fig. 3

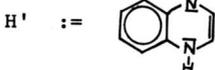
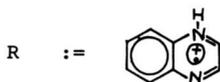
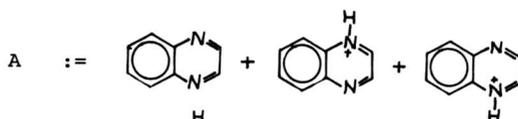
Elektrodenanordnung, welche sich für die präparative Darstellung kleiner Substanzmengen eignet, die über Redoxreaktionen zugänglich sind.

3. Homogene Redoxreaktionen von Chinoxalinen bei $\text{pH}_c = 0$

3.1 Das Redoxsystem A, R, H* bei $\text{pH}_c = 0$

3.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Bezeichnungen



DMC := 2,3-Dimethylchinoxalin

Es ist berechtigt, die Abkürzung DMC für das 2,3-Dimethylchinoxalin einzuführen, da wir sehr oft von dieser Verbindung sprechen werden. Schon im zweiten Kapitel ist erwähnt worden, dass Einfachheitshalber überall dort, wo dies nicht zu Missverständnissen führt, darauf verzichtet wird, Protonenübertragungen in Reaktionsgleichungen aufzunehmen. Diese vereinfachte Schreibweise ermöglicht die Definition von H* und A. Die Symbole A, R und H* bezeichnen drei verschiedene Oxydationsstufen, während H und H' dazu dienen, die beiden tautomeren Dihydrostufen zu unterscheiden. Für alle hier besprochenen Chinoxaline und auch für das Phenazin werden wir die gleichen Symbole verwenden, jedoch immer angeben, wenn eine bestimmte Verbindung gemeint ist. Im zweiten Kapitel wurde die Bezeichnung H* für die zweite Reduktionsstufe eines Stoffes H eingeführt. Wie für H*, so ist auch für H' und H keine

Verwechslung mit dem Symbol der Wasserstoffionen bzw. der Wasserstoffmoleküle zu befürchten.

Die Bezeichnungen A, R und H* wurden so eingeführt, weil es auf diese Weise gelingt, alle in der nachfolgenden Kinetik unterscheidbaren Teilchen zu erfassen. A enthält mehrere Protonierungsstufen, da die pK_a -Werte der nichtreduzierten Formen teilweise so liegen, dass in unserer Lösung nicht vernachlässigbare Mengen an unprotonierten Molekülen vorliegen, vgl. Tabelle 6. Für die pK_a -Werte in Wasser/Aethylalkohol 1 : 1 gilt für die hier interessierenden Verbindungen als Faustregel (6):

$$pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{Aethylalkohol } 1 : 1) \cong pK_a(\text{Wasser}) + (1 \text{ bis } 1,5).$$

Solange bei konstantem pH gearbeitet wird, müssen wir uns nicht um die verschiedenen Protonierungsstufen kümmern, da der die Geschwindigkeit der vorliegenden Redoxreaktion bestimmende Schritt im Vergleich zu Protonierungsreaktionen sehr langsam ist. Da die Messungen spektralphotometrisch durchgeführt wurden, könnte man vermuten, es sei notwendig, die Extinktionskoeffizienten aller Protonierungsstufen zu kennen, damit die Konzentration von A bestimmt werden könne. Dass dies bei fortwährend einstelltem Protonierungsgleichgewicht nicht der Fall ist, zeigt folgendes Beispiel:

$$E = \epsilon_B \cdot B + \epsilon_C \cdot C; \quad A := B + C \quad (18)$$

E = Extinktion

C, B = Konzentration des Stoffes C bzw. B

ϵ_C, ϵ_B = Extinktionskoeffizient des Stoffes C bzw. B

Wir verlangen jetzt, dass zwischen B und C Gleichgewicht herrsche:

$$K = \frac{C}{B}$$

Dann folgt:

$$E = A \cdot \epsilon_A; \quad \epsilon_A = \frac{\epsilon_B + \epsilon_C \cdot K}{1 + K} \quad (19)$$

Die gleiche Betrachtung lässt sich auf beliebige Gleichgewichte anwenden.

Dass die Abkürzungen R, H, H' jeweils nur für eine Protonierungsstufe stehen, hängt damit zusammen, dass der pK_a dieser Reduktionsstufen solche Werte hat, dass bei $pH_c \cong 0$ im wesentlichen nur die angegebenen Formen vorliegen.

Im Gleichgewicht bei $pH_c \cong 0$ ist zu erwarten, dass gilt $H^* \cong H$. Wie wir sehen werden, ist dies auch in reagierenden Systemen der Fall. Eine Ausnahme bildet das Phenazin, von dem es keine der tautomeren Form H entsprechende Verbindung geben kann. Dort gilt $H^* = H'$. Bei unsymmetrisch substituierten Chinoxalinen existieren jedoch zwei tautomere Formen H.

Wir machen die Voraussetzung, dass entweder nur eine dieser Formen berücksichtigt werden muss - wie beim 2-Phenylchinoxalin (7) - oder, dass beide Formen etwa gleich schnell zu H' umlagern. Letzteres darf man vom 2,3-Dimethyl-4-amino-5-methoxychinoxalin erwarten, ist aber experimentell noch nicht nachgewiesen.

Die Existenz zweier tautomerer Dihydrostufen macht die Definition einer partiellen Radikalbildungskonstanten K_R^P sinnvoll, da diese besonders elektrochemische Vorgänge entscheidend beeinflusst. Wir haben somit:

$$K_R := \frac{R^2}{A \cdot H^*} ; K_R^P := \frac{R^2}{A \cdot H'} ; K_T := \frac{H}{H'} \quad (20)$$

$$K_R := \frac{R^2}{A \cdot H' \cdot (1 + K_T)} = \frac{K_R^P}{1 + K_T} \quad (21)$$

Ohne dass immer darauf hingewiesen wird, ist stets gemeint, dass die Versuche unter vollständigem Luftausschluss durchgeführt wurden. Intergas war Stickstoff.

3.1.2 Reaktion der Dihydrostufe mit Methylorange

Wie die Untersuchung der Stöchiometrie zeigte, ist folgende Bruttogleichung anzunehmen:



F steht für den Azofarbstoff (Methylorange).

F* steht für die Reduktionsprodukte (Spaltamine).

Die Reaktion verläuft mit Chinoxalinen, DMC und 2,3-Dimethyl-4-amino-5-methoxychinoxalin langsam und ist spektralphotometrisch leicht zu verfolgen. Mit Phenazin hingegen ist die Reaktion sehr schnell und wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben (8), (10):



Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (23) und die Geschwindigkeitskonstante k_F wurden (im gleichen Lösungsmittel wie dem in dieser Arbeit verwendeten) für das Phenazin (Anhang 5.2) zu $3,8 \cdot 10^5$ und $5,9 \cdot 10^6$ l/(Mol · s) bestimmt (8).

Der sehr grosse Unterschied der Reduktionsgeschwindigkeit von Chinoxalinen zu jener mit Phenazin ist darauf zurückzuführen, dass das Phenazin nur als H' vorliegen kann, während für die Chinoxaline gilt: $H^* \rightleftharpoons H$. Offenbar ist H' in Bezug auf Redoxreaktionen reaktiv, während H inaktiv ist. Die chemische Struktur der beiden tautomeren Formen legt eine solche Vermutung nahe, da bei der Tautomerisierung eine C-H Bindung gespalten wird.

Fügt man zu einer Lösung, die Chinoxalinradikale enthält, Methylorange, so verschwindet das ESR-Signal in wenigen Sekunden. Wahrscheinlich disproportioniert R nach Gleichung (23) sehr schnell zu A und H'. Die anschliessende Reaktion von H' mit F läuft dann schneller ab als die Umlagerung (24) H' in H. Aus Analogie zum

Phenazin ist weniger wahrscheinlich, dass das Radikal schnell mit dem Farbstoff reagiert. Trotzdem die in diesem Fall zu erwartenden Methylorangeradikale nicht gefunden worden sind, darf diese Möglichkeit auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse nicht völlig ausgeschlossen werden.

Wir stellen die Hypothese auf, der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Bruttoreaktion (22) sei die Bildung von H' aus H, also eine Umlagerungsreaktion. k_2^f und k_2^b sind Geschwindigkeitskonstanten. f steht für forward und b für backward.



Wichtig ist, dass bei der Untersuchung des 2,3-Dimethylchinoxalins, des 2,3-Dimethyl-4-amino-5-methoxychinoxalins und des Chinoxalins in Gegenwart von genügend Methylorange keine Chinoxalinradikale nachgewiesen werden konnten, was auch aus den Stöchiometriegeraden folgt, nur nicht mit der gleichen Genauigkeit, wie sie eine direkte Messung liefert (9); vgl. Anhang 5.3. Andere Verbindungen wurden in dieser Hinsicht noch nicht untersucht.

Es ergibt sich somit, für den Fall eines genügend grossen Ueberschusses an Methylorange, folgender Ansatz:

$$\frac{d\xi}{dt} = k_2^f \cdot (H_0 - \xi); \quad \xi := H_0 - H = 2 \cdot (F_0 - F), \quad H_0 := H(t=0) \quad (25)$$

Integration von $t = 0$ bis t liefert:

$$\xi(t) = H_0 (1 - e^{-k_2^f \cdot t}) \quad (26)$$

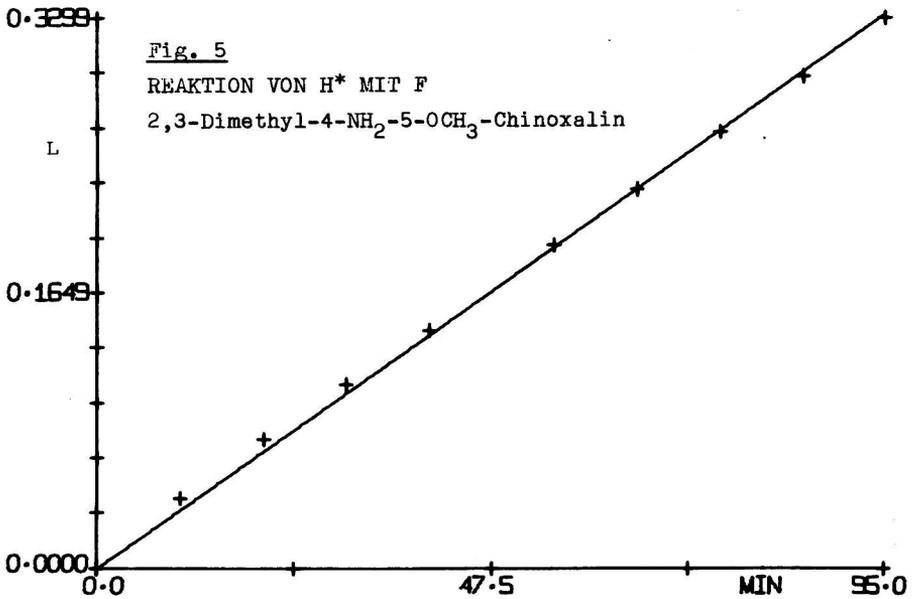
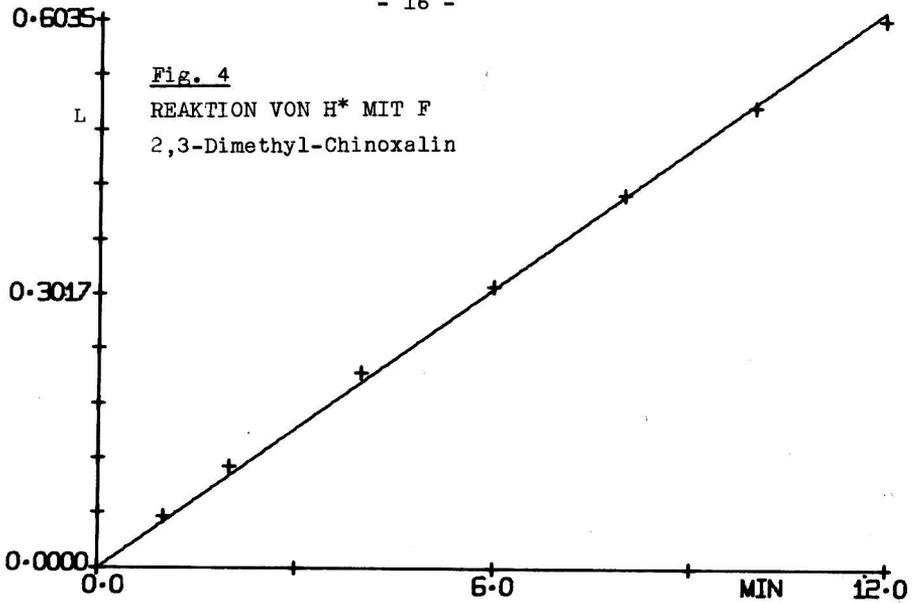
Fig. 4 und Fig. 5 zeigen je eine Messung für das 2,3-Dimethylchinoxalin und eine für das 2,3-Dimethyl-5-amino-6-methoxychinoxalin. In Tabelle 1 sind die mit Hilfe dieses Ansatzes bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion (24)

k_2^f	H_O	F_O	Verbindung
$\text{sec}^{-1} \cdot 10^{-4}$	$\text{Mol/l} \cdot 10^{-4}$	$\text{Mol/l} \cdot 10^{-4}$	
9,3	1,74	0,85	2,3-Dimethyl-chinoxalin
8,5	3,32	1,40	
9,4	2,93	0,57	
9,1	Mittelwert		
0,59	8,95	1,77	2,3-Dimethyl-4-NH ₂ - 5-OCH ₃ -chinoxalin
0,53	4,47	0,96	
0,56	Mittelwert		

Dieses Ergebnis stellt zwar eine Bestätigung unserer Hypothese dar, würde aber als einzige Stütze nicht ausreichen, da bei diesen Versuchen die Konzentrationen zu kleine Bereiche durchlaufen, um mit Sicherheit auf das Zeitgesetz zu schliessen. Eine sichere Bestätigung liefern jedoch die im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuchsergebnisse. Die Zwischenstufen, über die das Methylorange zu den Spaltaminen reduziert wird, sind von mehreren Autoren untersucht worden (10), (11), (12). In dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entsteht nach diesen Arbeiten die Hydrazostufe, welche rasch in die Spaltamine übergeht.



Es wurde $L = - \ln \left(1 - 2 \cdot \frac{F_0}{H^*} + \frac{F}{H^*} \right)$ gegen die Zeit aufgetragen, weil die Farbstoffkonzentration infolge des etwa zehnmals grösseren Extinktionskoeffizienten genauer messbar ist als H^* , vgl. Anhang 5.3.

3.1.3 Die Redoxreaktion von A mit H*

Gibt man zu einer Lösung, welche reine Dihydrostufe H* eines Chinoxalins enthält, die nicht reduzierte Form A, so wird das Auftreten eines ESR-Signals beobachtet, dessen Intensität so lange zunimmt, bis Gleichgewicht erreicht ist. Untersuchung der Stöchiometrie beim Dimethylchinoxalin zeigt, dass folgende Bruttoreaktion vorliegt (13):



Wenn wir wiederum annehmen, dass der die Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtseinstellung bestimmende Schritt die Tautomerisierung der Dihydrostufe ist, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



An dieser Stelle sollen die Begriffe totales und partielles Gleichgewicht eingeführt werden. Laufen in einem kinetischen System mehrere Reaktionen nebeneinander ab, so sprechen wir von totalem Gleichgewicht, wenn das Gleichgewicht aller Reaktionen eingestellt ist, und von einem partiellen Gleichgewicht, wenn die Gleichgewichtsbedingung nur für eine dieser Reaktionen mit genügender Genauigkeit erfüllt ist.

Die Einstellung des totalen Gleichgewichtes erfolgt nicht sehr schnell, so dass man sie mit einem Spektralphotometer bequem messen kann. Beim Phenazin läuft nur die Reaktion (28) ab, und zwar so schnell, dass sie mit konventionellen Messmethoden nicht verfolgt werden kann (8). Es ist besonders dieses Verhalten, welches den Ansatz nahelegt, für die Reaktion (28) dauerndes Gleichgewicht anzunehmen. Man erhält damit folgende einfache

Beziehung:

$$K_R^P = \frac{R^2}{A \cdot H'} \quad (30)$$

$$- \frac{dH}{dt} = k_2^f \cdot H - k_2^b H' = k_2^f \cdot H - \frac{k_2^b}{K_R^P} \cdot \frac{R^2}{A} \quad (31)$$

oder, wenn wir zweckmässigerweise Reaktionslaufzahlen verwenden:

$$A - A_0 = - \frac{1}{2} (R - R_0) = - \xi_1 \quad (32)$$

$$H - H_0 = - \xi_2 \quad (32a)$$

$$H' - H'_0 = \xi_2 - \xi_1 \quad (32b)$$

Addition von Gleichung (32a) und (32b) ergibt:

$$H^* - H_0^* = - \xi_1 =: - \xi \quad (32c)$$

Da mit genügender Genauigkeit gilt $H \approx H^*$, vgl. auch mit Anhang 5.4, folgt:

$$\xi = k_2^f (H_0^* - \xi) - \frac{k_2^b}{K_R^P} \cdot \frac{(R_0 + 2\xi)^2}{A_0 - \xi} \quad (33)$$

Diese Gleichung wird am einfachsten numerisch ausgewertet. Eine formale Integration liefert keine Vorteile.

$$\text{Wegen } K_T = \frac{k_2^b}{k_2^f} \quad (20)$$

$$\text{und } K_R = \frac{R^2}{A \cdot H^*} \approx \frac{R^2}{A \cdot H} \quad (21a)$$

$$\text{folgt: } K_R \approx \frac{k_2^f}{(k_2^b / K_R^P)} = \frac{K_R^P}{K_T} \quad (21b)$$

Wie ein Vergleich mit Gleichung (21) zeigt, gilt die Beziehung (21b) mit genügender Genauigkeit, sobald $K_T \gg 1$.

Eine Auswertung von Gleichung (33) liefert daher folgende Konstanten: k_2^f , k_2^b/K_R^p und den ungefähren Wert für K_R . Falls nirgends falsche Annahmen gemacht wurden, so muss die auf solche Weise bestimmte Konstante k_2^f mit jener aus dem Farbstoffexperiment übereinstimmen. Wie die für das 2,3-Dimethylchinoxalin gemessenen Werte zeigen, ist die Übereinstimmung sehr gut; vgl. die Tabellen 1 und 2. Besonders zu beachten ist in Tabelle 2, dass keinerlei Abhängigkeit der Konstanten von der Ausgangskonzentration und dem Reduktionsgrad vor der Zugabe von A festzustellen ist, was für unsere Hypothese eine zusätzliche Bestätigung bedeutet. Wenn auch von uns eine so gründliche Untersuchung nur am DMC durchgeführt wurde, so sprechen die an andern Verbindungen gemachten Beobachtungen dafür, dass unter den hier gegebenen Bedingungen ein wahrscheinlich für viele Chinoxaline gültiger Redoxmechanismus vorliegt. In einer Arbeit von M. Schellenberg (7) wurde die Gleichgewichtseinstellung des 2-Phenylchinoxalins beschrieben. Trotzdem diese Verbindung nicht symmetrisch substituiert ist, wurde der gleiche Mechanismus wie beim DMC gefunden. Weniger eingehend untersucht wurden das Chinoxalin und das 2,3-Dimethyl-4-amino-5-methoxychinoxalin. Das Chinoxalin verhält sich sehr ähnlich wie das DMC, während die amino- und methoxy-substituierte Verbindung eine Radikalbildungskonstante K_R von nur etwa 10^{-3} besitzt, was mit den in Tabelle 1 angegebenen Werten für die Größenordnung von $k_2^b/K_R^p \approx 0,06 \text{ s}^{-1}$ liefert.

3.2 Zusammenfassung von Kapitel 3

Vom Phenazin her war bekannt, dass H' Methylorange bei $\text{pH}_C = 0$ so rasch zu seinen Spaltaminen reduziert, dass die Reaktion mit konventionellen Methoden nicht verfolgt werden kann (8). M. Schellenberg identifizierte beim 2-Phenylchinoxalin die beiden tautomeren Formen H und H' eindeutig (7). Die Kinetik der Reduktion von Methylorange mit der Dihydrostufe des 2,3-Dimethylchinoxalins verläuft langsam und lässt sich beschreiben, indem man annimmt, die Umlagerung von H zu H' sei der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt. Die auf diese Weise ermittelten Konstanten stimmen gut mit jenen überein, welche Messungen am Redox-

system A, R, H, H' unter der Annahme, das partielle Gleichgewicht $A + H' \rightleftharpoons 2R$ sei dauernd eingestellt, liefern. Untersuchungen an andern Chinoxalinen als dem 2,3-Dimethyl-chinoxalin liefern qualitativ das gleiche Bild. Die Kinetik (25) und (33) kann damit als gesichert gelten und ist wahrscheinlich auf viele Chinoxalinsysteme bei tiefem pH anwendbar. Sie bildet die Grundlage unserer Untersuchungen an heterogenen Redoxsystemen.

Tabelle 2

Aus Beziehung (33) für das 2,3-Dimethyl-chinoxalin ermittelte Konstanten k_2^f , k_2^b/K_R^p (13). r ist der Reduktionsgrad der Lösung vor der Zugabe von A.

G Mol/l .10 ⁻⁴	r	k ₂ ^f sec ⁻¹ .10 ⁻⁴	k ₂ ^b / K _R ^p sec ⁻¹ .10 ⁻⁴
9,07	1,54	10,1	11,7
4,80	1,59	9,1	8,0
4,80	1,36	9,3	9,0
4,80	1,03	9,5	9,0
4,80	0,71	9,0	9,3
4,80	0,40	8,2	10,2
4,40	1,05	10,2	11,2
4,50	0,68	9,6	11,5
2,36	0,72	8,7	12,5
4,23	0,98	10,1	11,2
4,12	0,98	10,4	10,2
4,45	0,41	10,2	10,5
14,80	0,99	10,4	11,1
20,00	1,35	8,6	11,5
5,77	1,72	10,2	10,1
5,77	1,47	10,6	11,3
5,77	1,26	10,4	11,6
5,77	1,00	10,4	11,9
5,77	0,80	9,4	11,6
5,77	0,39	9,6	14,4
0,42	0,72	11,4	10,9
Mittelwert		9,8	10,9

4. Heterogene Redoxreaktionen des 2,3-Dimethyl-chinoxalins bei
 $\text{pH}_c = 0$

4.1 Heterogene Reduktion von Methylorange in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-chinoxalin; Diffusionskatalyse

Taucht man ein Silberblech in eine 1-molare Bromwasserstoffsäure, welche Methylorange und 2,3-Dimethyl-chinoxalin enthält und rührt kräftig, so findet eine Reduktion des Methyloranges zu den Spaltaminen statt, ohne dass in der gleichförmigen Lösung eine messbare Veränderung des 2,3-Dimethyl-chinoxalins feststellbar ist; d.h. in der gleichförmigen Lösung konnte nie R oder H^* nachgewiesen werden. Die Reduktionsgeschwindigkeit wird mit zunehmender Konzentration des DMC grösser. Diese Verbindung wirkt demnach katalytisch. Es erweist sich als sinnvoll, sie im vorliegenden Zusammenhang als Diffusionskatalysator zu bezeichnen. An Stelle eines Silberbleches und Bromwasserstoffsäure lässt sich die in Fig. 3 beschriebene Elektrodenanordnung verwenden, wodurch andere pH-Bereiche, Säuren und Elektrodenpotentiale dem Experiment zugänglich werden. Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit einem Silberblech als Elektrode in einer an Silber gesättigten Lösung ausgeführt.

4.1.1 Voraussetzungen, Hypothese

Wir setzen voraus, das Experiment werde so geführt, dass streng zwischen einem gleichförmigen Teil, in welchem keine Konzentrationsgradienten auftreten, und einem heterogenen Teil, dem Volumen $S \cdot \bar{\delta}$, in dem Diffusion von und nach der Elektrode stattfindet, unterschieden werden kann. S steht für die Elektrodenoberfläche und $\bar{\delta}$ für die mittlere Grenzschichtdicke. Das Volumen $S \cdot \bar{\delta}$ sei klein gegenüber dem Gesamtvolumen.

Wir nehmen jetzt an, die heterogene Redoxreaktion sei diffusionskontrolliert, was verlangt, dass die Durchtrittsreaktion gegenüber der Diffusion schnell ist. Diese Annahme ist deshalb berechtigt, weil die untersuchten Redoxreaktionen stark rührabhängig sind; vgl. K.J. Vetter (3).

Da im gerührten Volumen kein R oder H* nachgewiesen werden konnte, solange sich Methylorange in der Lösung befand, wird angenommen, dass das sich an der Elektrode bildende R oder H' innerhalb der Nernst'schen Diffusionsgrenzschicht mit dem Farbstoff reagiert. Ob an der Elektrode R oder H' gebildet wird, kann mit diesem Experiment nicht entschieden werden. Aus Polarogrammen wissen wir aber, dass bei dem Potential der verwendeten Silber/Silberbromid-Elektrode nur das Radikal entsteht *).

Aus der Annahme, unsere Reaktion sei diffusionskontrolliert, folgt, dass an der Elektrode Gleichgewicht herrscht. Das einfachste Modell, welches aufgestellt werden kann, illustriert Fig. 6:

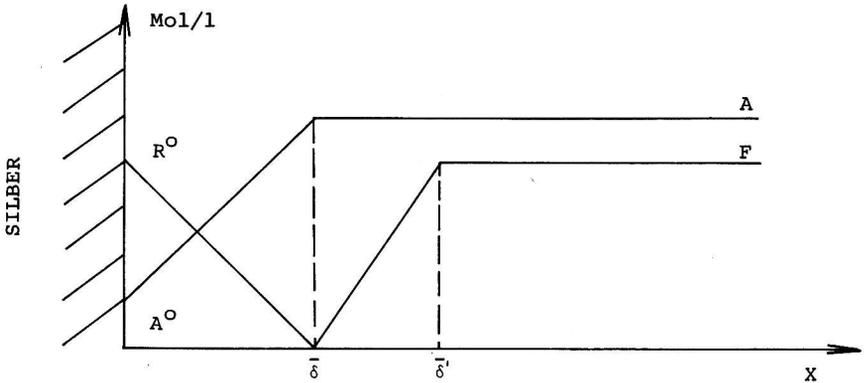


Fig. 6

A fließt gegen die Elektrode, an der sich das der Nernst'schen Gleichung entsprechende Gleichgewicht R°/A° "unendlich" schnell einstellt. R fließt von der Elektrode weg und reagiert augenblicklich mit dem ihm entgegenkommenden Farbstoff*). In der gleichförmigen Lösung findet folglich keine Reaktion statt. Für den quasi-stationären Fall können gerade Profile angenommen werden. Wie im Anhang 5.1 gezeigt wird, ist diese Annahme jedoch nicht notwendig. Die im folgenden abgeleitete Beziehung (35) ist auch in komplizierteren Fällen gültig und leicht auf Systeme übertragbar, in denen die Forderung, dass sich in der gleichförmigen Lösung keine Reaktion abspielen dürfe, nicht erfüllt ist.

) R reagiert mit A nach Gleichung (23). Da keine Reduktionsäquivalente (des Redoxsystems A, R, H) in die gleichförmige Lösung abfließen, müssen wir diese Disproportionierung nicht in unser Modell aufnehmen.

Es gilt:

$$x \geq \bar{\delta} : dR = dA = dH^* = 0, R = H^* = 0, A = G, F = F(t)$$

$$x = \bar{\delta}' : F = F_{\text{total}} \equiv F(t)$$

$$x = 0 : R \equiv R^O, A \equiv A^O, R^O + A^O = G$$

Damit erhalten wir folgende Gleichungen *):

$$-4 \frac{dF}{dt} = \frac{S}{V} \cdot \frac{D_R}{\bar{\delta}} \cdot R^O, D_R = D_A \quad (34)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{S}{V} \cdot \frac{D_F}{\bar{\delta} - \bar{\delta}'} \cdot F(t), D_F < D_R \quad (34a)$$

Elimination von $\bar{\delta}'$ liefert:

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{S}{V \cdot \bar{\delta}} \left(\frac{1}{4} D_R \cdot R^O + D_F \cdot F(t) \right) \quad (35)$$

Es lohnt sich, diese einfache Gleichung formal zu integrieren:

$$F(t) = \left(\frac{1}{4} \frac{D_R}{D_F} R^O + F(t=0) \right) \cdot e^{-\frac{S \cdot D_F}{V \cdot \bar{\delta}} \cdot t} - \frac{1}{4} \frac{D_R}{D_F} \cdot R^O \quad (36)$$

Die Grössen D_R , D_F , S , $\bar{\delta}$ brauchen nicht einzeln bekannt zu sein, da sie in der vorliegenden Theorie nur in den folgenden Kombinationen auftreten:

$$S_d = \frac{S \cdot D_F}{V \cdot \bar{\delta}}, Q_{R^O} = \frac{1}{4} \frac{D_R}{D_F} \cdot R^O \quad (37)$$

Mit diesen Bezeichnungen erhält Gleichung (59) die Form:

$$F(t) = (Q_{R^O} + F(t=0)) \cdot e^{-S_d \cdot t} - Q_{R^O} \quad (38)$$

S_d und Q_{R^O} sind Konstanten und können gemessen werden. Für $R^O = 0$ wird $Q_{R^O} = 0$, und wir erhalten ein Zeitgesetz, welches die Zerstörung des Farbstoffes in Abwesenheit von DMC beschreibt:

$$F(t) = F(t=0) \cdot e^{-S_d \cdot t} \quad (39)$$

*) D_R , D_A , D_F sind die Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Stoffe. Die übrigen Bezeichnungen wurden auf den Seiten 7, 10 und 13 eingeführt.

Da am Silberblech gilt: $A^{\circ}/R^{\circ} = \text{konst} =: C$ folgt, wegen $G = A^{\circ} + R^{\circ}$:

$$Q_{RO} = \frac{1}{4} \cdot \frac{D_R}{D_F} \cdot \frac{G}{C+1} \quad (40)$$

Die Konstante Q_{RO} , und damit die Reduktionsgeschwindigkeit dF/dt , ist eine Funktion der Katalysatorkonzentration G . Für zwei Katalysatorkonzentrationen G_1 und G_2 gilt:

$$\frac{Q_{RO}(G_1)}{Q_{RO}(G_2)} = \frac{G_1}{G_2} \quad (41)$$

Das Gleichungssystem (34), (34a) gehorcht einer fundamentalen Forderung geschlossener Reaktionssysteme nicht (14). Es existiert für physikalisch vernünftige Bedingungen kein stabiler Gleichgewichtspunkt; vgl. Fig. 7. Wie aus (38) zu entnehmen ist, würde ein solcher für $t \rightarrow \infty$, $F(\infty) = -Q_{RO}$ erreicht. Da sowohl F wie Q_{RO} nicht negative Grössen sind, ist dies unmöglich. Das verwendete Modell gilt nur, solange die Farbstoffkonzentration grösser als Null ist.

4.1.2 Experimentelle Ergebnisse

In eine sauerstoff-freie 1-molare Bromwasserstoffsäure*), die Methylorange enthielt, wurde ein Silberblech getaucht und mit Hilfe eines Magnetrührers gleichmässig gerührt. Dabei nahm die Farbstoffkonzentration, welche spektralphotometrisch verfolgt wurde, nach Beziehung (38) ab; Kurve 1, Fig. 7. Der Wert für S_d ist in Tabelle 3 angegeben. Nach einer gewissen Zeit wurde der Lösung, ohne den Reduktionsvorgang zu unterbrechen, die Menge G_1 an DMC zugegeben. Wie Kurve 2, Fig. 7, zeigt, wurde dabei die Reduktionsgeschwindigkeit erhöht. Noch zweimal wurde die gleiche Menge G_1 an DMC zugegeben und jedesmal eine Vergrößerung der Geschwindigkeit festgestellt. Eine Ueberprüfung der Beziehung (41) zeigt, dass diese mit genügender Genauigkeit erfüllt ist:

$$Q_{RO}(G_1)/Q_{RO}(G_2) = 0,64 \quad (\text{theoretisch } 0,5)$$

$$Q_{RO}(G_2)/Q_{RO}(G_3) = 0,71 \quad (\text{theoretisch } 0,67)$$

*) Siehe Anhang 5.2.

Eine viel bessere Uebereinstimmung des gefundenen mit dem theoretischen Wert ist in Experimenten dieser Art nicht zu erwarten; schon deshalb nicht, weil die Grössen Q_{R^0} und S_d miteinander leicht korreliert sind und S_d nicht während des ganzen Experimentes mit grosser Genauigkeit konstant gehalten werden konnte.

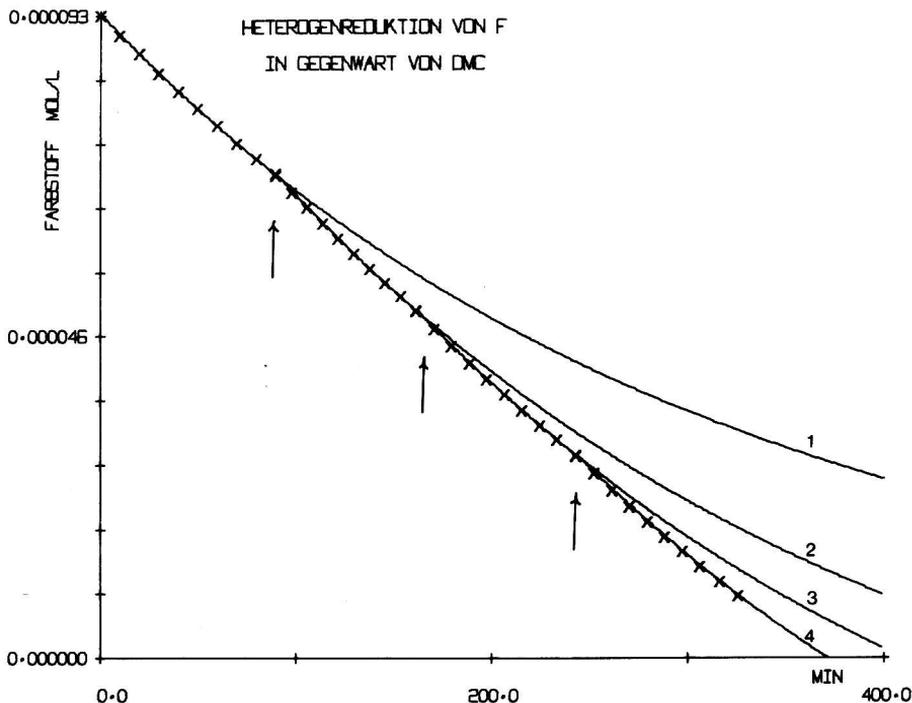


Fig. 7

Kurve 1 stellt die Reduktionsgeschwindigkeit des Methyloranges für den Fall ohne Katalysator dar. Sie wurde nach Gleichung (38) über den mit dem ersten Pfeil links gekennzeichneten Punkt hinaus verlängert, der das Ende der Messpunkte für die nicht katalysierte Reaktion anzeigt. Die Kurven 2, 3 und 4 wurden analog gezeichnet. Sie stellen die Abnahme der Farbstoffkonzentration für die Fälle dar, in denen dem System die Katalysatormengen G_1 , $2G_1$, $3G_1$ zugegeben wurden.

Tabelle 3

Kurve	G	F(t=0)	S_d	Q_{R^0}
	Mol/l	Mol/l	S^{-1}	Mol/l
1	0.	$9.38 \cdot 10^{-4}$	} $5.33 \cdot 10^{-5}$	0.
2	$5.83 \cdot 10^{-5}$	$7.04 \cdot 10^{-4}$		$2.66 \cdot 10^{-5}$
3	$11.66 \cdot 10^{-5}$	$5.04 \cdot 10^{-4}$		$4.13 \cdot 10^{-5}$
4	$17.49 \cdot 10^{-5}$	$2.93 \cdot 10^{-4}$		$5.79 \cdot 10^{-5}$

4.1.3 Diffusionskatalyse

Die Katalyse der heterogenen Reduktion von Methylorange besitzt eine wichtige Anwendung in der Farbphotographie. Silberfarbbleichverfahren benötigen ein Redoxsystem als Informationsüberträger zwischen entwickelten Silberkörnern und diffusionsfesten Farbstoffmolekülen.

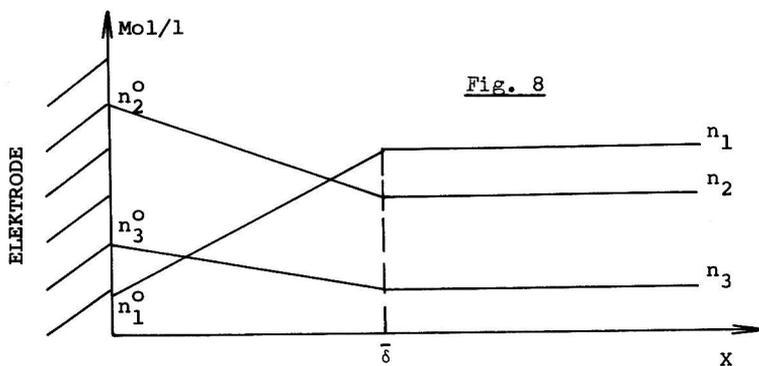
Es ist denkbar, dass katalytische Vorgänge der besprochenen Art in der Lage sind, elektrochemische Synthesen zu verbessern oder überhaupt zu ermöglichen. Die Beschleunigung einer heterogenen Redoxreaktion ohne Erhöhung der Temperatur könnte von technischem Interesse sein. Figur 7 zeigt, dass der Farbstoff die Elektrode nicht erreicht. Man kann sich vorstellen, dass es auf analoge Weise in gewissen Fällen möglich wäre, Inhibitoren von Elektroden- und Katalysatoroberflächen fernzuhalten oder Redoxreaktionen, bei denen an der Elektrode unerwünschte Nebenprodukte entstehen, indirekt zu führen.

4.2 Heterogene Reduktion von 2,3-Dimethyl-chinoxalin

4.2.1 Modell

Ein heterogenes Reaktionssystem enthalte die drei Oxydationsstufen n_1, n_2, n_3 , die sich um je ein Oxydationsäquivalent unterscheiden. n_1 sei die höchste und n_3 die tiefste Oxydationsstufe. n_1 und n_2 sollen an einer Elektrode ein reversibles Redoxpaar bilden, und ihre Diffusionskoeffizienten seien gleich. Die Konzentrationsverhältnisse an der Elektrode in einem stationären Zustand sind in Figur 8 schematisch dargestellt. Falls die

Reaktion (42) innerhalb der Diffusionsgrenzschicht in merklichem Masse abläuft, so ergeben sich gekrümmte Konzentrationsprofile.



n_1 strömt infolge des Konzentrationsgefälles in Richtung der Elektrode, an welcher Elektronen ausgetauscht werden. Es entsteht ein Gefälle des Reduktionsgrades. n_1 , n_2 und n_3 können miteinander nach



reagieren.

Die Funktionen, welche die Geschwindigkeit der homogenen Umsetzung beschreiben, bezeichnen wir mit $f(n)$, wenn die Reaktion im gleichförmigen Volumenteil abläuft und mit $g(n)$, wenn sie innerhalb der Grenzschicht stattfindet. Da die Anzahl Moleküle sowohl in der heterogenen als auch der homogenen Reaktion erhalten bleibt, gilt für die Gesamtkonzentration G ,

$$G = n_1 + n_2 + n_3, \quad (43)$$

auch dann ein Erhaltungssatz, wenn in Molen pro Liter gerechnet wird. Aus dem gleichen Grund nehmen wir an, dass der Diffusionskoeffizient von n_3 gleich jenem von n_1 und damit auch gleich jenem von n_2 ist. Es gilt also:

$$D_3 = D_2 = D_1 =: D \quad (44)$$

Unter diesen Voraussetzungen ist die Aenderung der Zusammensetzung im gleichförmigen Teil durch die Gradienten

$\frac{\partial n_1}{\partial x}|_{\bar{\delta}}$, $\frac{\partial n_2}{\partial x}|_{\bar{\delta}}$ und $\frac{\partial n_3}{\partial x}|_{\bar{\delta}}$ an der Stelle $\bar{\delta}$ gegeben:

$$\dot{n}_1 = -D \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial x}|_{\bar{\delta}} + f(n) \quad (45)$$

$$\dot{n}_2 = -D \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{\partial n_2}{\partial x}|_{\bar{\delta}} - 2f(n) \quad (45a)$$

$$\dot{n}_3 = -D \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{\partial n_3}{\partial x}|_{\bar{\delta}} + f(n) \quad (45b)$$

Es erweist sich als zweckmässig, dieses Gleichungssystem auf eine andere Form zu bringen. Wegen $\sum_{i=1}^3 \dot{n}_i = 0$ sind \dot{n}_1 , \dot{n}_2 , \dot{n}_3 linear voneinander abhängig. Wir sind somit frei, uns die beiden zweckmässigsten Gleichungen auszusuchen. Da der Strom von n_1 in Richtung der Elektrode und der Strom der Reduktionsäquivalente in die gleichförmige Lösung eine zentrale Stellung einnehmen, ist es sinnvoll, Gleichungen für \dot{n}_1 und f aufzustellen.

$$(\dot{n}_2 + 2\dot{n}_3) \cdot \frac{1}{G} = f = -\frac{D \cdot S}{V \cdot G} \left(\frac{\partial n_2}{\partial x}|_{\bar{\delta}} + 2 \cdot \frac{\partial n_3}{\partial x}|_{\bar{\delta}} \right) \quad (45c)$$

oder, mit Hilfe von $\sum_{i=1}^3 \dot{n}_i = 0$, umgeschrieben:

$$f = \frac{D \cdot S}{V \cdot G} \left(\frac{\partial n_1}{\partial x}|_{\bar{\delta}} - \frac{\partial n_3}{\partial x}|_{\bar{\delta}} \right) \quad (46)$$

(45) und (46) bilden somit das zu lösende Gleichungssystem. Das stabile Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn $f = \dot{n}_1 = 0$, wenn also

$$\frac{\partial n_1}{\partial x}|_{\bar{\delta}} = \frac{\partial n_3}{\partial x}|_{\bar{\delta}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial n_1}{\partial x}|_{\bar{\delta}} = f(n)$$

Unsere Aufgabe ist es jetzt, die der Messung nicht zugänglichen Ableitungen $\frac{\partial n_1}{\partial x}|_{\bar{\delta}}$ und $\frac{\partial n_3}{\partial x}|_{\bar{\delta}}$ durch messbare Grössen zu ersetzen. Nach dem 2. Fick'schen Gesetz gilt im Bereich $0 \leq x \leq \bar{\delta}$:

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}\right)_t + g(n) \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial n_3}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 n_3}{\partial x^2}\right)_t + g(n) \quad (47a)$$

Wir bilden die Differenz und erhalten:

$$\left(\frac{\partial n_3}{\partial t}\right)_x - \left(\frac{\partial n_1}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}\right)_t - D \left(\frac{\partial^2 n_3}{\partial x^2}\right)_t$$

Unter der Annahme, dass das Volumen der Grenzschicht $S \cdot \bar{\delta}$ viel kleiner sei als das Gesamtvolumen, können die Konzentrationsprofile als quasistationär behandelt werden, das heisst:

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_x \cong 0 \quad (48)$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}\right)_t = \left(\frac{\partial^2 n_3}{\partial x^2}\right)_t \quad (48a)$$

Zweimalige Integration dieser Gleichung über x liefert:

$$n_1(x,t) = n_3(x,t) + C_1 \cdot x + C_2 \quad (49)$$

für x zwischen Null und $\bar{\delta}$.

Die Integrationskonstanten C_1 und C_2 sind durch die Randbedingungen bei $x = 0$ und $x = \bar{\delta}$ festgelegt:

$$\begin{aligned} x = 0 : n_1(0,t) &=: n_1^0 & x = \bar{\delta} : n_1(\bar{\delta},t) &= n_1(t) =: n_1 \\ n_3(0,t) &=: n_3^0 & n_3(\bar{\delta},t) &= n_3(t) =: n_3 \end{aligned}$$

n_1, n_2, n_3 stehen für die Konzentrationen im gleichförmigen Volumenteil.

$$C_1 = ((n_1 - n_1^0) - (n_3 - n_3^0)) \cdot \frac{1}{\bar{\delta}} \quad (49a)$$

$$C_2 = n_1^0 - n_3^0 \quad (49b)$$

Einsetzen in (49) ergibt:

$$n_1(x, t) = n_1^0 + (n_3(x, t) - n_3^0) + \frac{x}{\delta} ((n_1 - n_1^0) - (n_3 - n_3^0)) \quad (50)$$

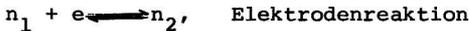
Differenzieren dieser Beziehung nach x und Einsetzen in (45) sowie (46), liefert das gewünschte Gleichungssystem, zu dessen Herleitung die Näherung (48) verwendet wurde:

$$\dot{n}_1 = -D \cdot \left. \frac{\partial n_3}{\partial x} \right|_{\delta} - G \cdot \dot{r} + f(n) \quad (51)$$

$$\dot{r} = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V} \cdot \frac{1}{G} \cdot ((n_1 - n_1^0) - (n_3 - n_3^0)) \quad (51a)$$

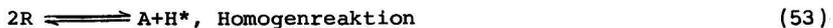
(51a) enthält nur direkt messbare Größen. In (51) ist $\left. \frac{\partial n_3}{\partial x} \right|_{\delta}$ nicht ohne weiteres messbar. Mit Hilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes ist es unter den für n_3 gegebenen Randbedingungen möglich, diesen Ausdruck zu substituieren; Gleichung (47a). Ein so allgemeines Vorgehen ist aber mathematisch sehr aufwendig. Wenn keine detaillierte Information über die Form der Grenzschichtprofile gewünscht wird, sind oft grosse Vereinfachungen möglich; vgl. Abschnitt 4.2.2.

Das Gleichungssystem (51), (51a) beschreibt die heterogene Reduktionskinetik:



4.2.2 Anwendung auf das 2,3-Dimethyl-chinoxalin

Wird das unter 4.1 beschriebene Experiment nur mit DMC - also in Abwesenheit von Methylorange - bei dem Potential der Silber/Silberbromid-Elektrode durchgeführt, so finden die Reaktionen



statt, also jene Reaktionen, deren Kinetik durch das Gleichungssystem (51), (51a) beschrieben wird. Die Forderungen, welche zur Herleitung dieses Modells aufgestellt werden müssen, sind erfüllt. Das an der Elektrode reversible Redoxpaar ist A/R. Dass H^* aus H und H' zusammengesetzt ist, hat bei dem Potential, bei welchem die Versuche durchgeführt wurden, für die Beschreibung der Elektrodenreaktion keine Bedeutung.

In den Fig. 10 bis 12 (Seite 36), in der untersten Bildreihe, wurde für drei Versuche die Konzentration von R in Funktion des Reduktionsgrades dargestellt. Die gestrichelt gezeichneten Geraden stellen die Gleichgewichtskonzentration von R für den Fall $K_R = \infty$ dar. Die bezüglich des Reduktionsgrades 1 symmetrische Kurve stellt die Gleichgewichtskonzentration des Radikals dar. Man entnimmt diesen Abbildungen, dass das Gleichgewicht bis zu einem Reduktionsgrad von ungefähr 1 erheblich gestört ist. Im Versuch 3 wurde durch Verkleinerung von $V/(S \cdot \delta)$ versucht, bei praktisch dauernd eingestelltem Gleichgewicht im homogenen Teil zu arbeiten, was allerdings nicht gelang. Bei noch extremerer Wahl dieses Koeffizienten wurden die Messungen durch nicht näher untersuchte Nebenreaktionen gestört, welche wegen der sehr langsamen Reaktion einen nicht vernachlässigbaren Teil des DMC in unerwünschte Reduktionsprodukte überführten.

Wie schon erwähnt, erfüllt unsere Versuchsanordnung die Voraussetzung des unter 4.2.1 beschriebenen Modells. Für $f(n)$ ist der in Gleichung (33) angegebene Ausdruck zu setzen:

$$f(n) = 2 \cdot \xi$$

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$$n_1 = A$$

$$n_2 = R$$

$$n_3 = H^*$$

Damit nimmt das Gleichungssystem (51), (51a) folgende Form an:

$$\dot{A} = - \frac{S}{V} \cdot D \cdot \frac{\partial H^*}{\partial x} \Big|_{\delta} \dot{r} \cdot G + 2 \cdot \dot{\xi} \quad (54)$$

$$\dot{r} = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V} \cdot \frac{1}{G} \{ (A - A^O) - (H^* - H^*O) \} \quad (54a)$$

Da an der Elektrode nur die Reaktion (52) abläuft und wir aus Polarogrammen abschätzen können*), dass $K_R^P \sim 10^3$, ist $|A - A^O| \gg |H^* - H^*O|$, was zur Folge hat, dass auch $\frac{\partial H^*}{\partial x} \Big|_{\delta}$ vernachlässigbar wird. Diese Vernachlässigung ist umso statthafter, je langsamer die Reaktion $H' \rightarrow H$ im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit und je grösser K_R^P ist. Damit folgt:

$$\dot{A} = - \dot{r} + 2\dot{\xi} \quad (55)$$

$$\dot{r} = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V} (A - A^O) \quad (55a)$$

Dieses Gleichungssystem kann auf eine für die Auswertung etwas geeignetere Form gebracht werden:

$$S_d := \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V}, \quad C = \frac{A^O}{R^O}, \quad A - A^O = R^O - R$$

$$r = \frac{R + 2H^*}{G}, \quad \dot{R} = - G \cdot \dot{r} - 2\dot{A}$$

Verwendung dieser Beziehungen liefert, wenn man $R/G =: \rho$ setzt:

$$\dot{\rho} = \dot{r} + k_2^f (r - \rho) - 4 \frac{k_2^b}{K_R^P} \frac{\rho}{2 - r - \rho} \quad (56)$$

$$\dot{r} = \frac{S_d}{2(1+C)} (2 - r - \rho (1+2C)) \quad (56a)$$

Division von (56) durch (56a) liefert:

$$\frac{d\rho}{dr} = 1 + c_1 \cdot \frac{r - \rho}{2 - r - \rho (1+2C)} - 4 \cdot c_2 \cdot \frac{\rho^2}{(2 - r - \rho (1+2C)) \cdot (2 - r - \rho)} \quad (57)$$

$$\text{wobei } c_1 = 2 \cdot \frac{k_2^f}{S_d} (1+C), \quad c_2 = 2 \cdot \frac{k_2^b / K_R^P}{S_d} \cdot (1+C)$$

*) Infolge des Tautomeriegleichgewichtes $H \rightleftharpoons H'$ kann K_R^P aus Polarogrammen nur recht ungenau abgeschätzt werden.

Ein lehrreicher Spezialfall ergibt sich, wenn wir verlangen, dass das homogene Gleichgewicht $A + H^* \rightleftharpoons 2R$ im gleichförmigen Teil nie merklich gestört sei. Sollen dabei die Voraussetzungen, welche zur Herleitung von (56), (56a) aus (54), (54a) gemacht wurden, nicht verletzt werden, so ist zu fordern, dass $V/S \rightarrow \infty$ für konstantes $\bar{\delta}$. Gleichung (56) beschreibt dann, vom numerischen Standpunkt aus gesehen, die Verhältnisse schlecht, da ξ in jedem Zeitpunkt klein ist, über ein grosses Zeitintervall integriert jedoch einen keineswegs vernachlässigbaren Beitrag liefert; $\xi \neq 0$ bewirkt ja, dass das homogene Gleichgewicht für $f \neq 0$ überhaupt näherungsweise eingestellt sein kann. Da nun $K_R = R^2/(A \cdot H^*)$ in jedem Zeitpunkt erfüllt sein soll, haben wir, auch ohne (56), eine zweite Gleichung zur Verfügung, welche mit Hilfe von (56a) die Verhältnisse eindeutig beschreibt.

$$\dot{f} = \frac{d\rho}{dt} + 2 \frac{dH^*/G}{dt} = - \left(\frac{d\rho}{dt} + 2 \frac{dA/G}{dt} \right) = - \dot{\rho} \left(1 + 2 \frac{dA}{dR} \right)$$

Aus $K_R = R^2/(A \cdot H^*)$ folgt:

$$1 + 2 \frac{dA}{dR} = \frac{1 - \rho \left(1 - \frac{4}{K_R} \right)}{W} ; W := \pm \sqrt{1 - 2\rho + \rho^2 \left(1 - \frac{4}{K_R} \right)}$$

Anwendung auf (56a) liefert:

$$\dot{\rho} = \frac{S_d}{2(1+C)} \cdot \frac{1 - C \cdot \rho + W}{1 - \rho \left(1 - \frac{4}{K_R} \right)} \cdot W \quad (58)$$

Diese Gleichung beschreibt also die Änderung der Radikalkonzentration mit der Zeit für den Fall, dass im gleichförmigen Volumen das Gleichgewicht stets eingestellt ist. Es gibt mehrere Möglichkeiten, diese Gleichung zu erhalten. Man kann z.B. die homogene Gleichgewichtseinstellung vollständig in der Grenzschicht ablaufen lassen. Es ist somit klar, dass (58) keine Aussagen über die Verhältnisse in der Grenzschicht liefert. Dass die Herleitung dieser Gleichung in der dargebotenen Form erfolgte, liegt daran, dass wir sie hier als Grenzfall von (56), (56a) betrachten wollen.

$\dot{\rho}$ wird an den Stellen $W = 0$ und $W = 1 - C \cdot \rho$ gleich Null.

$$W = 0 : \quad \rho = \frac{\sqrt{K_R}}{2 + \sqrt{K_R}} \quad (59)$$

$$W = 1 - C \cdot \rho : \quad \rho = \frac{2(C-1)}{C^2 - (1 - \frac{4}{K_R})} \quad (59a)$$

Bei $W = 0$ ist die im Gleichgewicht maximal mögliche Radikalkonzentration erreicht. ρ nimmt nur Werte zwischen null und eins an. Daher besitzt nur die positive Wurzel aus K_R physikalischen Sinn, und es existiert nur ein Maximum. Es entspricht in der untersten Bildreihe der Fig. 10, 11, 12 der Gleichgewichtskonzentration $\rho(r = 1,0)$ und in Fig. 9 rechts den Stellen $\frac{d\phi}{d\rho} = \infty$, bzw. $\dot{\rho} = 0$. In Fig. 9 links reicht das Redoxpotential, $E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln C$, nicht aus, dieses Maximum zu erreichen; es existiert lediglich ein Maximum für $\dot{\rho}(\rho)$. An der Stelle $W = 1 - C \cdot \rho$ (Kurvenpunkt X) ist das totale Gleichgewicht des heterogenen Reaktionssystems erreicht. Es gilt $|\frac{d\dot{\rho}}{d\rho}| < \infty$. Dieser Gleichgewichtspunkt ist stabil, kann also von beiden Seiten her erreicht, nicht aber überschritten werden. Er wird nach unendlicher Zeit erreicht.

Dass $\dot{\rho}(\rho)$ in den beiden Abbildungen im Punkt B gleich Null ist, hängt damit zusammen, dass wir voraussetzten, H^* sei an der Elektrode inaktiv, woraus folgt, dass die Oxydationsgeschwindigkeit nur von ρ und dem Elektrodenpotential abhängt. ρ ist im Punkt B gleich Null, da $r = 2$; vgl. Fig. 10, 11, 12, untere Bildreihe. In Wirklichkeit ist H^* nicht ganz inaktiv, da stets eine kleine Konzentration der tautomeren Form H' vorliegt; vgl. 3.1.

Kehren wir zurück zu dem für das DMC realisierbaren Fall, dass im gleichförmigen Volumen eine merkliche Abweichung vom Gleichgewicht eintritt. Für ein Elektrodenpotential von etwa 70 mV gegen die Normalwasserstoff-Elektrode werden die Verhältnisse dann durch die Gleichungen (56), (56a) beschrieben. In Fig. 10, 11, 12, untere Bildreihe, wurde ρ in Funktion von r aufgetragen. Die gestrichelten Kurven entsprechen, auch in den oberen Bildreihen, dem Gleichgewichtsfall. Die Kreuze stellen Messpunkte dar. In den Versuchen 1 und 2 ist die Abweichung vom Gleichgewicht gross.

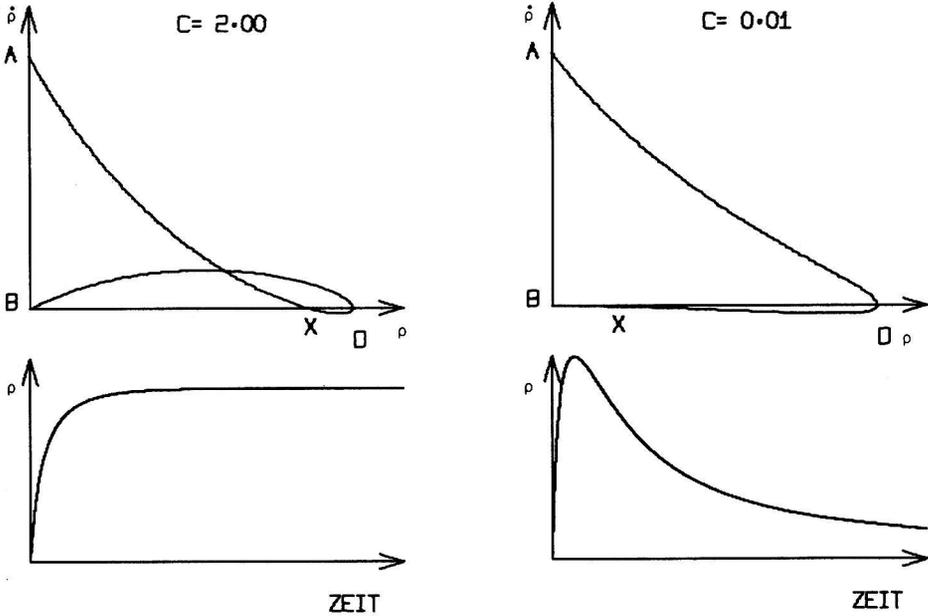


Fig. 9

Gleichung (58) wurde für zwei verschiedene Elektrodenpotentiale dargestellt. Die obere Bildreihe zeigt $\phi(\rho)$, die untere $\rho(t)$. Dem Punkt A in der Darstellung $\phi(\rho)$ entspricht $\rho(t=0)$ in der unteren Figur, während der mit x bezeichnete Punkt bei $t \rightarrow \infty$ liegt. $\rho_{\max} = \sqrt{K_R} / (2 + \sqrt{K_R})$ kann vom Punkt A her nur im Bild rechts erreicht werden, während links das Elektrodenpotential dazu nicht ausreicht. Der Punkt A stellt den Beginn einer Reduktion ($i > 0$) dar, während in B eine Oxydation ($i < 0$) anfängt. Die Kurve $\phi(\rho)$ kann nur in der Richtung $A \rightarrow x$ oder $B \rightarrow x$, nicht aber von $x \rightarrow A$ oder $x \rightarrow B$ durchlaufen werden, da x ein stabiler Gleichgewichtspunkt ist. In der unteren Bildreihe ist das integrierte Zeitgesetz dargestellt.

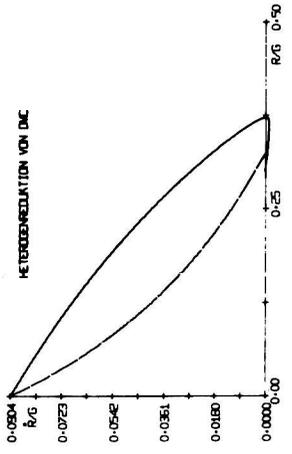
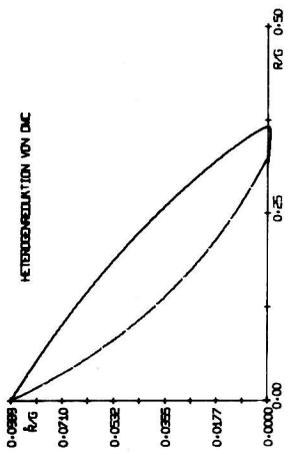
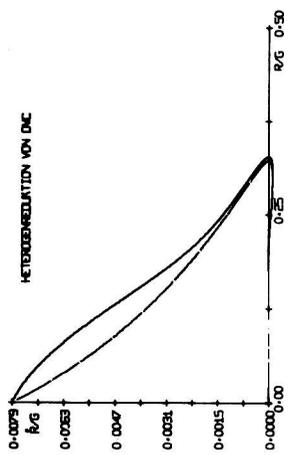


Fig. 12
VERSUCH 3

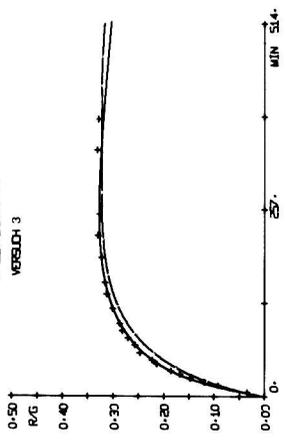


Fig. 11
VERSUCH 2

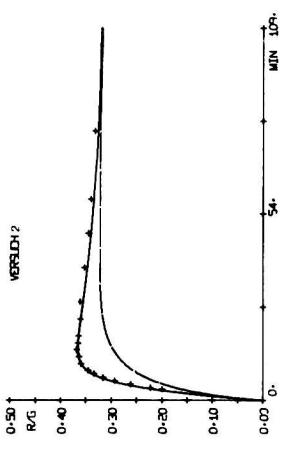
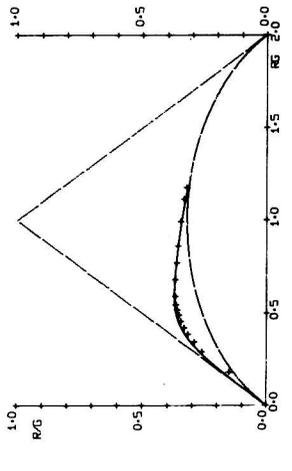
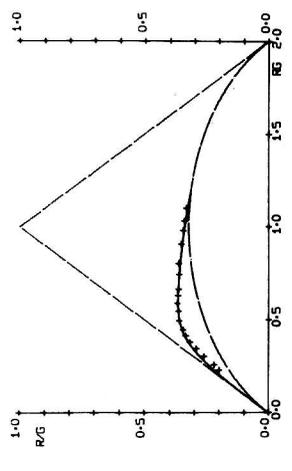
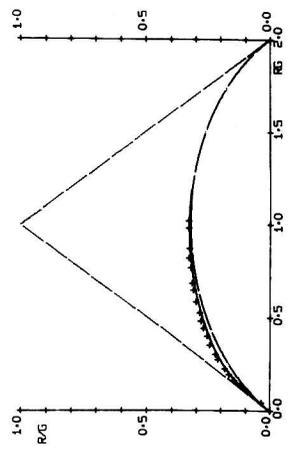
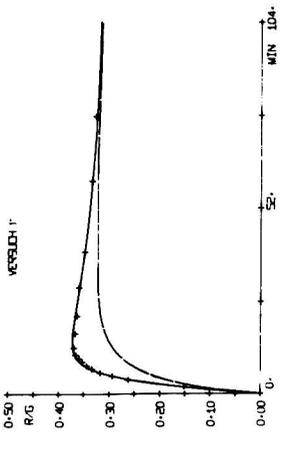


Fig. 10
VERSUCH 1



Auch in Versuch 3 konnte die Gleichgewichtsbedingung, trotz wesentlicher Verlangsamung der Reduktion, nicht eingehalten werden. Die Kurven, welche durch die Messpunkte gehen, wurden nach der Methode der kleinsten Abweichung der Quadrate, durch Anpassung der beiden Parameter S_d und C im Gleichungssystem (56), (56a) ermittelt (vgl. Anhang 5.2). Die Konstanten: k_2^f und k_2^b/K_R^p wurden nicht angepasst, sondern Tabelle 2 entnommen: $k_2^f = 1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, $k_2^b/K_R^p = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Eine Darstellung $\rho(r)$ wurde durch Division von (56) durch (56a) erhalten. Die gestrichelt gezeichneten Geraden sind symmetrisch. Sie schneiden sich im Punkt (1,1) und verdeutlichen die Symmetrie der Gleichgewichtskurven bezüglich einer Geraden (1,0), (1,1). Jede Abweichung vom Gleichgewicht verletzt diese Symmetrie, wodurch ein empfindlicher Test, auch bei ungenau bekanntem K_R , auf die Gleichgewichtsbedingung gegeben ist. Die mittlere Bildreihe zeigt $\rho(t)$ und die oberste, in welche die Messpunkte nicht mehr eingezeichnet wurden, $\rho(\rho)$. Die Versuche 1 und 2 lassen sich mit Hilfe unseres Modells gut erklären. Wie Tabelle 4 zeigt, ergeben sich für die Konstanten S_d und C glaubwürdige Werte. Im Versuch 3 schneidet die Kurve, welche durch die Messpunkte geht, nach etwa 400 Minuten die Gleichgewichtskurve. Diese Ungenauigkeit ist darauf zurückzuführen, dass im Bereich kleiner Reduktionsgeschwindigkeiten das Gleichungssystem (56), (56a) numerische Schwierigkeiten bereitet. Zudem sind die Konstanten S_d und C nicht mehr ganz unabhängig voneinander, was zu dem etwas zu hohen Wert von E_0 führt. Man befindet sich in einem Uebergangsbereich zwischen dem Gleichungssystem (56), (56a) und Beziehung (58).

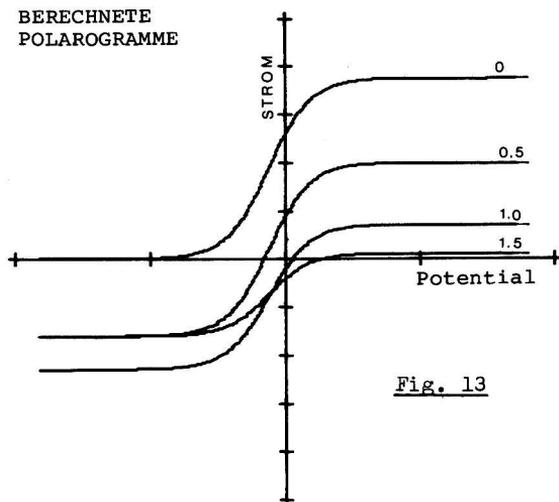
In den Figuren 10, 11, 12 wurden die Kurven $\rho(\rho)$, im Gegensatz zu Figur 9, nur bis zum Gleichgewichtspunkt geführt. Es ist zwar anzunehmen, dass bei nicht sehr verschiedenem Elektrodenpotential auch die Oxydation für $r = 2$ bis zum Gleichgewichtspunkt durch (56), (56a) bzw. (58) richtig beschrieben wird. Bis jetzt wurden jedoch keine Experimente in dieser Hinsicht durchgeführt.

Tabelle 4

E_0 wurde aus $69 \text{ mV} = E_0 + 59,15 \text{ mV} \cdot \log C$ berechnet. Das aus einem üblichen Polarogramm entnommene Halbstufenpotential $E_0^{(1)}$ des DMC beträgt 86 mV . Das Lösungsmittel war 1-molare Schwefelsäure in Aethylalkohol/Wasser 1 : 1 Volumenteile bei 25° C .

Versuch	S_d [sec ⁻¹] · 10 ⁻³	C	$E_0^{(1)}$ [mV]	G [Mol/l] · 10 ⁻⁴
1	2,60	0,72	77	4,78
2	2,65	0,79	75	4,65
3	0,17	0,32	98	3,79

Betrachten wir nochmals Gleichung (56a). \dot{f} entspricht einem Elektronenstrom. Wegen $C = \exp((E-E_0) \cdot F/(R \cdot T))$, Gleichung (11), folgt daraus, dass bei konstantem r , ρ und S_d , die Reduktionsgeschwindigkeit \dot{f} nur noch eine Funktion des Elektrodenpotentials ist: $\dot{f} = f(E)$. Dies entspricht einer polarographischen Kurve. In Figur 13 ist der Strom $\dot{f} = I = f(E)$ für die Reduktionsgrade $r = 0, 0.5, 1.0, 1.5$ und erfüllte Gleichgewichtsbedingung dargestellt. Der kathodische Strom ist bei $r = 0$ maximal, während der anodische Strom bei $r = 1$ ein Maximum durchläuft. Diese Tatsache ist zu verstehen, wenn man in den Figuren 10, 11, 12 die Gleichgewichtskurven der untersten Bildreihe betrachtet.



Man kann sich fragen, was beim Uebergang zu einem tieferen Potential passiert. H ist an der Elektrode inaktiv, nicht aber H'. Es entsteht somit ein Strom an H', welcher in die Lösung abfließt. Figur 14 beruht auf der Annahme, dass sich H' innerhalb der Grenzschicht nicht merklich in H umlagert.

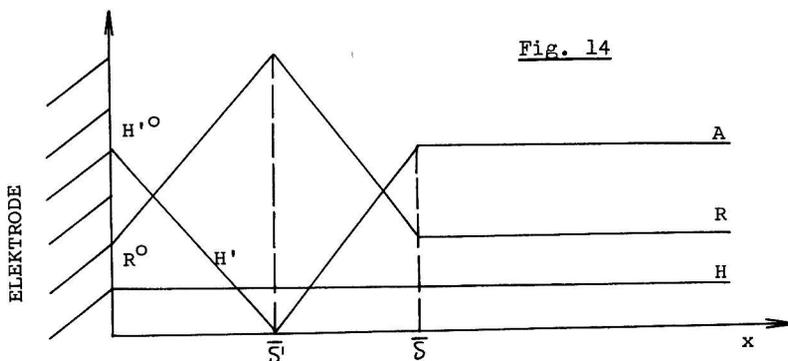


Fig. 14

Während die erste polarographische Stufe des DMC jedoch nicht von der Rührgeschwindigkeit und damit von $\bar{\delta}$ abhängt, zeigt die zweite Stufe, welche bei einem mehr als 160 mV tieferen Elektrodenpotential beobachtet wird, eine deutliche Rührabhängigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion $H' \rightarrow H$ mit einer Geschwindigkeit abläuft, die vergleichbar mit der Diffusionsgeschwindigkeit ist und somit weder als unendlich schnell noch als unendlich langsam angenommen werden darf. Eine Vernachlässigung der Art, wie sie bei der Herleitung von (56), (56a) aus (54), (54a) gemacht wurde, ist hier nicht mehr erlaubt (13). Da dieser Potentialbereich infolge der zu geringen Wasserstoffüberspannung an festen Elektroden, die in unseren Versuchen durch die Chinoxaline nach kurzer Zeit herabgesetzt wird, dem Experiment schlecht zugänglich ist, wollen wir nicht näher auf dieses Problem eingehen. Die experimentellen Schwierigkeiten, die bei den Untersu-

chungen des DMC in diesem Potentialbereich an festen Elektroden auftreten, könnten wahrscheinlich am leichtesten durch Wahl einer sich analog verhaltenden Verbindung, bei der die beiden polarographischen Stufen um mindestens 50 mV gegen positivere Werte verschoben wären, überwunden werden. Trotz den erwähnten Schwierigkeiten sind für das DMC einige Messungen an einer rotierenden Scheibenelektrode und eine vollständige Theorie vorhanden (13).

5 ANHANG

5.1 Detailrechnung zu 4.1

In 4.1 wurde erwähnt, dass Gleichung (35) unter weniger einschränkenden Voraussetzungen erhalten werden kann. Wenn wir mit $g(R, H^*, F)$ die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion im Intervall $[0, \bar{\delta}]$ bezeichnen, so lautet das 2. Fick'sche Gesetz:

$$\left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)_x = D_R \left(\frac{\partial^2 R}{\partial x^2}\right)_t - g(R, H^*, F) \quad (A1)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_x = D_F \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_t - \frac{1}{4} g(R, H^*, F) \quad (A2)$$

$$x \in [0, \bar{\delta}]$$

Daraus folgt:

$$4 \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_x - \left(\frac{\partial R}{\partial t}\right)_x = 4D_F \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_t - D_R \left(\frac{\partial^2 R}{\partial x^2}\right)_t \quad (A3)$$

Der homogene Umsatz bei $x \cong \bar{\delta}$ ist, wie in (45), (45a), (45b), durch

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{S}{V} D_F \cdot \left.\frac{\partial F}{\partial x}\right|_{\bar{\delta}} - D_R \cdot \left.\frac{1}{4} \frac{\partial R}{\partial x}\right|_{\bar{\delta}} + f(R, H^*, F) \quad (A4)$$

gegeben. $f(R, H^*, F)$ berücksichtigt einen eventuell im Reaktionsgefäß auftretenden homogenen Umsatz. Unter der Voraussetzung, dass $S \cdot \bar{\delta} \ll V$, kommt der quasistationäre Ansatz (48) zur Anwendung, woraus folgt:

$$4 \cdot D_F \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_t - D_R \left(\frac{\partial^2 R}{\partial x^2}\right)_t = 0, \quad x \in [0, \bar{\delta}] \quad (A5)$$

Analoge Behandlung dieser Gleichung wie (48a) führt mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} R(0, t) &= R^0, & R(\bar{\delta}, t) &= R, \\ F(0, t) &= F^0, & F(\bar{\delta}, t) &= F \end{aligned} \text{ zu:}$$

$$\frac{dF}{dt} = -S_d \{ (F-F^0) - \frac{D_R}{4D_F} (R-R^0) \} + f(R, H^*, F) \quad (A6)$$

$f(R, H^*, F)$ kennen wir aus 3.1, Beziehung (26). Einsetzen liefert:

$$\frac{dF}{dt} = - S_d \left\{ (F - F^O) - \frac{D_R}{4D_F} (R - R^O) \right\} - 2 \cdot k_2^f \left(\frac{H^O}{2} + F - F^O \right) \quad (A7)$$

$$\begin{aligned} \text{wobei: } H^O &:= H(\bar{\delta}, 0) \\ F^O &:= F(\bar{\delta}, 0) \end{aligned}$$

Wir beherrschen damit also auch den Fall, für den die Voraussetzung, dass im Reaktionsgefäß keine Dihydrostufe vorhanden sei, nicht erfüllt ist. Falls im gleichförmigen Teil keine Reaktion stattfindet, wird $f(R, H^*, F)$ gleich Null. Für den Fall, dass F an der Elektrode gleich Null ist folgt dann:

$$\frac{dF}{dt} = - S_d (F + Q_{R^O}) \quad (A8)$$

Damit ist gezeigt, dass diese Kinetik für den quasistationären Fall nicht von der Form der Diffusionsprofile abhängt. Der Grund dafür ist darin zu finden, dass wir R^O und F^O als konstant annehmen dürfen und es daher genügt, eine Linearkombination der Gleichungen (A1), (A2) zu verwenden, die $g(R, H^*, F)$ nicht mehr enthält.

5.2 Messtechnik und Auswertung

Alle Reaktionen wurden in einem auf 25° thermostatisierten Gefäß unter Stickstoff ausgeführt. Eine schwarze Papierhülle schützte das Reaktionsgefäß vor starkem Lichteinfluss. Als Lösungsmittel diente eine 1-molare Bromwasserstoffsäure in Wasser/Alkohol 1 : 1 Volumenteile. Es wurde aus Bromwasserstoffsäure p.A. "Merck", abs. Alkohol "Merck" und destilliertem Wasser hergestellt. Um die in käuflicher Bromwasserstoffsäure vorhandenen Bromspuren zu entfernen und gleichzeitig ein stabiles Silberpotential zu erreichen, wurde das Lösungsmittel über analysenreinem Silberblech aufbewahrt.

Die Konzentrationsmessungen erfolgten mit einem Spektralphotometer des Typs Beckmann DB-G. Mittels einer schnellaufenden Schlauchquetschpumpe wurde die Lösung in einem geschlossenen Kreislauf durch eine Durchflussküvette gepumpt. Wenn es notwendig war, Radikale nachzuweisen, führten wir die Lösung zudem durch die Flüssigkeitszelle eines Elektronenspinresonanz-Spektrometers Varian E-3. Alle Verbindungsleitungen wurden mit Glaskapillaren, die mit Kugelschliffen versehen waren, erstellt. Die Schlauchquetschpumpe befand sich in einem mit Stickstoff durchspülten Plexiglastasten. Ein eingeschliffener Deckel schloss das Reaktionsgefäß. Dieser Deckel war mit Schlifföffnungen für Elektroden, Hamiltonspritzen, eine Stickstoffzuleitung und ein Thermometer versehen. Die Zuleitungen zur Durchflussküvette und zur Schlauchquetschpumpe waren direkt am Reaktionsgefäß angeschlossen. Als Elektrode diente entweder eine Anordnung, wie sie auf Seite 9 beschrieben wurde, oder lediglich ein Silberblech ohne Stromzufuhr. Einfachheitshalber wurden alle heterogenen Versuche mit einem Silberblech als Elektrode ausgeführt. Zur Herstellung reiner Dihydrostufen verwendeten wir jedoch die in Figur 3 (Seite 9) dargestellte Elektrodenanordnung. Als Anode diente dabei entweder ein wasserstoffumspültes Platinblech oder eine Silberelektrode. Das wasserstoffumspülte Platinblech besitzt den Vorteil, dass es sowohl für anodische als auch kathodische Ströme und beliebiges Lösungsmittel verwendbar ist. Es wurden z.B. mit Erfolg Reduktionen in Acetonitril durchgeführt. Bei der Herstellung der Dihydrostufe des 2,3-Dimethylchinoxalins wurde das Potential der Goldelektrode auf etwa -400 mV/SCE konstant gehalten.

Die Ermittlung der Extinktionskoeffizienten des Radikals von DMC bereitete Schwierigkeiten, da dieses in dem verwendeten Lösungsmittel infolge der in (28), Seite 17, beschriebenen Disproportionierung nicht rein dargestellt werden kann und sein Spektrum mit jenem der nichtreduzierten Form und jenem der Dihydrostufe überlappt. Mit Hilfe von ESR- und spektralphotometrischen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass das Radikal

schnell und quantitativ Methylorange reduziert, während die Dihydrostufe im Vergleich dazu sehr langsam reagiert. Dieser Umstand wurde dazu ausgenützt, eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der Radikalkonzentration auszuarbeiten. Aus spektral-photometrischen Messungen vor und unmittelbar nach Ablauf der Reaktion zwischen dem Radikal und dem Farbstoff liessen sich auf diese Weise unter Annahme der Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes die Extinktionskoeffizienten des Radikals ermitteln. Es musste dazu ein Gleichungssystem mit mehreren Unbekannten gelöst werden (13). Die so erhaltenen Extinktionskoeffizienten des Radikals sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Bestimmung von Radikal-Extinktionskoeffizienten aus polarographischen Messungen wurde von H. Mollet beschrieben (15).

Tabelle 5

Extinktionskoeffizienten des Oxidationsstufen A, R und H* von 2,3-Dimethylchinoxalin und des Methyloranges F bei den Absorptionsmaxima dieser vier Verbindungen.

Wellenlänge nm	Extinktionskoeffizienten in 1/(Mol·cm) der Verbindungen:			
	A	R	H*	F
338	10'425	1'870	426	703
372	421	11'140	139	757
400	0	5'620	185	714
512	0	0	0	49'579

Sowohl bei der Ausführung homogener als auch heterogener Experimente musste streng darauf geachtet werden, dass kein Sauerstoff in den Reaktionsraum gelangen konnte. Alle Lösungen wurden vor den Versuchen durch Einleiten von Stickstoff, der über Kupfer-I-oxyd gereinigt worden war und der zur Sättigung eine gleiche Lösung passiert hatte, während etwa zwanzig Minuten vom Sauerstoff befreit. Ein kleiner Stickstoffstrom durchfloss während der ganzen Messdauer das Reaktionsgefäss.

Die Experimente zur Homogenkinetik führten wir folgendermassen aus: Das Lösungsmittel mit der gewünschten Chinoxalinmenge wurde von Sauerstoff befreit. Dann wurde elektrochemisch bis zur reinen Dihydrostufe reduziert. Während der ganzen Reduktionszeit wurde die Extinktion der Reduktionsstufen A, R und H* bei deren Absorptionsmaxima verfolgt. Nach beendeter Reduktion wurde die Elektrode aus der Lösung gezogen. Da herunterfallende Tropfen störten, erwies es sich als notwendig, eine Teflonschale unter die Elektrode zu schieben. Je nachdem, ob die unter 3.1.2 beschriebene Reaktion der Dihydrostufe mit Methylorange oder die Redoxreaktion der nichtreduzierten Form A mit der Dihydrostufe H* (vgl. 3.1.3) untersucht wurde, konnte jetzt mit einer schon zu Beginn des Experimentes montierten Hamilton-Dosierspritze eine genau bekannte Menge an gelöstem A oder Farbstoff zur Lösung gegeben werden. Eine Einspritzung dauerte etwa drei Sekunden. Durch Montieren zweier Spritzen war es möglich, Experimente mit A und Farbstoff hintereinander auszuführen. Die Konzentrationen von A, R, H* und Methylorange wurden spektral-photometrisch bei den Absorptionsmaxima der entsprechenden Stoffe verfolgt. Dazu musste der Monochromator in regelmässigen Abständen auf die verschiedenen Wellenlängen umgestellt werden. Bei den Experimenten zur Heterogenkinetik ging es darum, die elektrochemische Reduktion zu verfolgen. Ein zusammengerolltes Silberblech, das in die Lösung tauchte, war für diese Messungen einfacher zu handhaben als die stromführende Goldelektrode.

Der grösste Teil der Arbeit bestand in der Auswertung der Experimente. Es mussten Modelle gefunden werden, die in der Lage waren, die experimentellen Ergebnisse einfach zu erklären. Die Anpassung von Parametern erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einem Programm von Marquardt (16). Um sichere Aussagen zu erhalten, wurden nie mehr als zwei Parameter angepasst. Wo dies sinnvoll erschien, wurde eine Kinetik durch Zugabe von Methylorange oder A mehrere Male gestört und untersucht, ob das verwendete Modell in der Lage sei, die durch

die Störung erfolgte Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit richtig zu beschreiben. Ein Beispiel dazu ist im Abschnitt 4.1.2 gegeben.

5.3 Stöchiometrie Gerade

Ein chemisches Reaktionssystem besitzt eine gewisse Anzahl Freiheitsgrade (14). Es ist darauf zu achten, ob dieser Begriff im Zusammenhang mit einem Kinetik oder einem Gleichgewichtsproblem vorkommt, da er in den beiden Fällen nicht dasselbe bedeutet. In der Kinetik wird der Begriff der Freiheitsgrade für die Anzahl der unabhängigen Reaktionen verwendet. Bei Gleichgewichtsproblemen meinen wir mit dem Freiheitsgrad die Anzahl Konzentrationen, die man vorschreiben muss, damit ein Gleichgewichtszustand eindeutig bestimmt ist (17).

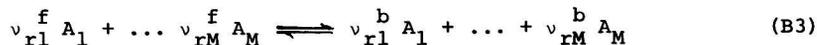
Die Stöchiometriematrix N wird folgendermassen definiert:

$$N := \begin{pmatrix} v_{11} & \cdots & v_{1M} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{r1} & \cdots & v_{rM} \end{pmatrix} \quad (B1)$$

v_{rk} sind die Stöchiometrie Koeffizienten. Sie setzen sich aus den Stöchiometrie Koeffizienten der Hin- v_{rk}^f und der Rückreaktion v_{rk}^b zusammen:

$$v_{rk} := v_{ri}^b - v_{ri}^f \quad (B2)$$

r steht für die r -te Reaktion, i für den i -ten Stoff, b für backward und f für forward. Zum Beispiel in der r -ten Reaktion der Stoffe A_1, A_2, \dots, A_M :



Die Anzahl der unabhängigen Reaktionen ist durch die Erhaltung der Masse und der Atomsorten beschränkt. Sie ist kleiner oder gleich $M-1$ (14). Der Rang der Stöchiometriematrix ist gleich der Anzahl Freiheitsgrade R^* des Systems:

$$\text{rg}(N) = R^* \quad (B4)$$

Das heisst, dass man zur Beschreibung einer chemischen Kinetik genau R^* Reaktionsgleichungen (B3) braucht. Mit N^* bezeichnen wir Stöchiometriematrizen, die R^* -Zeilen und M -Spalten aufweisen. $\Delta\eta_i(t)$ steht für die Änderung der Konzentration des i -ten Stoffes in der Zeit 0 bis t . Man kann zeigen, dass folgende Definition der r -ten Reaktionslaufzahl ξ_r sinnvoll ist (14):

$$\Delta\eta_i(t) =: \sum_{r=1}^{R^*} \nu_{ri} \xi_r(t) \quad (B5)$$

wobei $\xi_r(0) = 0$.

Gleichung (B5) erhält durch Einführen der Bezeichnungen

$$\xi(t) := \begin{pmatrix} \xi_1(t) \\ \vdots \\ \xi_{R^*}(t) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Delta\eta(t) := \begin{pmatrix} \Delta\eta_1(t) \\ \vdots \\ \Delta\eta_M(t) \end{pmatrix}$$

folgende Form:

$$\Delta\eta(t) = (N^*)^t \xi(t) \quad (B6)$$

Da der Rang der Matrix N^* kleiner oder gleich $M-1$ ist, ist $(N^*)^t$ nicht invertierbar. Es ist aber immer möglich, die Stöchiometriematrix in einen abhängigen Teil $(N_a^*)^t$ und einen unabhängigen Teil $(N_u^*)^t$ zu unterteilen, so dass der unabhängige Teil $(N_u^*)^t$ invertierbar wird. Wir können also schreiben:

$$\Delta\eta_u = (N_u^*)^t \xi \quad (B7)$$

$$\Delta\eta_a = (N_a^*)^t \xi \quad (B7a)$$

Auflösen der Gleichung (B7) nach ξ und Einsetzen in (B7a) liefert:

$$\Delta\eta_a = (N_a^*)^t \{(N_u^*)^t\}^{-1} \Delta\eta_u \quad (B8)$$

Gleichung (B8) stellt eine lineare Beziehung $\Delta\eta_a(\Delta\eta_u)$ zwischen den Konzentrationsänderungen $\Delta\eta_a$ und den Konzentrationsänderungen $\Delta\eta_u$ dar. Besonderes Interesse besitzt der einfachste Fall, für den gilt, dass $\Delta\eta_u$ nur eine Komponente, zum Beispiel $\Delta\eta_1$, besitzt. Man hat dann lineare Beziehungen zwischen $\Delta\eta_2$ und $\Delta\eta_1$,

zwischen Δn_3 und Δn_1 u.s.w. Der Gehalt von Gleichung (B8) soll am Beispiel der Reaktionen (28), (29) veranschaulicht werden:



Die Stöchiometriematrix lautet:

$$N^* = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 2 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Folgende Aufteilung führt zum Ziel:

$$(N_u^*)^t = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (N_a^*)^t = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Mit Hilfe der Gleichung (B8) erhalten wir damit:

$$\begin{pmatrix} \Delta n_3 \\ \Delta n_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Delta n_1 \\ \Delta n_1 - \Delta n_2 \end{pmatrix} \quad (B9)$$

Während die Änderung der Konzentration des Stoffes A_3 eine lineare Funktion der Konzentrationsänderung des Stoffes A_1 ist, hängt die Konzentrationsänderung der Verbindung A_4 von zwei Komponenten A_1 und A_2 ab.

5.4 HMO-Berechnungen

5.4.1 Zusammenhang zwischen pK_a -Werten und MO-Energien

Wie weit ist es mit Hilfe einer einfachen MO-Methode möglich, pK_a -Werte abzuschätzen? Grundsätzlich müsste man ΔH und ΔS berechnen (20). Eine solche Berechnung gelingt bis heute nur in den einfachsten Fällen. Mehr Erfolg besitzen Rechenmethoden, welche nach der Aenderung thermodynamischer Grössen relativ zu einem geeigneten Bezugssystem fragen. Wir kennzeichnen dieses mit dem Index 1 und fragen nach:

$$\delta_1^j pK_a := pK_a^j - pK_a^1 \quad (D1)$$

Oder anders geschrieben:

$$\delta_1^j pK_a := \frac{1}{R \cdot T} (\delta_1^j \Delta H - T \cdot \delta_1^j \Delta S) \quad (D2)$$

Eine MO-Methode, welche auf diese Weise $\delta_1^j pK_a$ liefern würde, wäre sehr wirksam. $\delta_1^j \Delta S$ kann im allgemeinen nicht wiedergegeben werden. Also sind wir gezwungen, für die Molekülsorten, für welche die pK_a -Werte relativ zu dem gewählten Bezugssystem berechnet werden sollen, zu verlangen:

$$|T \cdot \delta_1^j \Delta S| \ll |\delta_1^j \Delta H| \quad (D3)$$

Es ist nicht erstaunlich, dass diese Forderung mit jener übereinstimmt, welche in extrathermodynamischen Beziehungen erfüllt sein muss (21). Es folgt aus ihr:

$$\delta_1^j pK_a = \frac{1}{R \cdot T} \delta_1^j \Delta H = - \ln \frac{K_a^j}{K_a^1} = \sigma_j \rho \quad (D4)$$

σ_j charakterisiert das Reaktionszentrum, während ρ zur Charakterisierung des Elektrophils - in unserem Fall des Protons - eingeführt wird. Man darf erwarten, dass innerhalb geeigneter Molekülklassen, für welche (D3) erfüllt ist, ein einfacher Zusammenhang zwischen der mit Hilfe einer MO-Methode berechneten Energiedifferenz ΔE_{e1} der Valenzelektronen zwischen protonierter und nichtprotonierter Form und ΔH besteht.

Wir versuchen den einfachsten Ansatz:

$$\Delta H^0 = a + b \cdot \Delta E_{el} \quad (D5)$$

wobei:

$$\Delta E_{el} := E_{el}(\text{Base}) - E_{el}(\text{Säure}) \quad (D6)$$

a und b sind empirisch zu bestimmende Konstanten. Die Gültigkeit von (D5) ist durch die Qualität der verwendeten MO-Rechnung begrenzt.

Kombiniert man die Gleichungen (D4) und (D5), so folgt:

$$\delta_{1}^j pK_a = \frac{b}{R \cdot T} \cdot \delta_{1}^j \Delta E_{el} = \sigma_j \cdot \rho \quad (D7)$$

Dabei ist die Konstante a herausgefallen. Gleichung (D7) lässt sich auf eine einfachere und besser geeignete Form bringen:

$$A := pK_a^1 - \frac{b}{R \cdot T} \Delta E_{el} \quad (D8)$$

$$B := \frac{b}{R \cdot T} \quad (D9)$$

$$pK_a^j = A + B \cdot \Delta E_{el}^j \quad (D10)$$

Wollen wir das Hückel MO-Verfahren anwenden, so ist in (36) ΔE_{el}^j durch ΔE_{π}^j zu ersetzen. π soll kennzeichnen, dass sich die Berechnung auf die Energie der π -Elektronen beschränkt. Wie in mehreren Arbeiten (6) gezeigt wurde, lässt sich schon mit dieser groben Näherungsmethode eine befriedigende Bestätigung des in (D5) postulierten Ansatzes finden.

5.4.2 Abschätzung einiger pK_a -Werte von Chinolinen

Die Berechnungen wurden am Chinolinsystem durchgeführt, weil von dieser Verbindungsklasse sehr viele Messwerte zur Verfügung stehen (22) und weil zu hoffen ist, dass man diese Systeme wenigstens mit alkyl- und phenylsubstituierten Chinoxalinen vergleichen darf. Es wurden die von E. Heilbronner und H. Bock vorgeschlagenen Heteroparameter verwendet (18).

Der Induktive Effekt der Halogene Chlor und Brom wurde mit $\delta_\alpha = 0,3$ berücksichtigt, wenn ein Halogen oder ein Halogen plus eine Aminogruppe vorhanden war und mit $\delta_\alpha = 0,125$ bei zwei Halogenen oder einem Halogen und einer Methoxy-Gruppe.

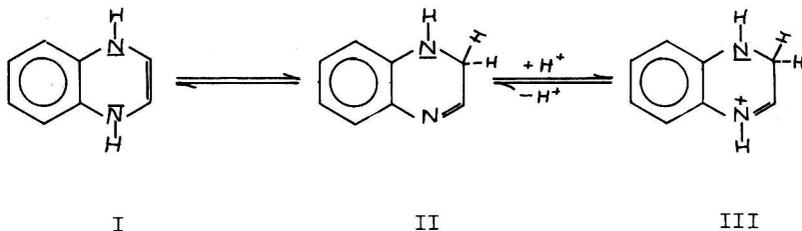
Mit Hilfe der durch linearen Ausgleich aus fünfundreissig Chinolinen bestimmten Konstanten A und B in Gleichung (D10) wurde folgendes Resultat erhalten:

$$pK_a^j \pm 0,5 = -(131,2 \pm 7,5) + (61,8 \pm 3,4) \cdot \Delta E_\pi^j \quad (D11)$$

Der Ansatz (D5) konnte befriedigend bestätigt werden. Eine sehr starke Abweichung des berechneten pK_a -Wertes (6,9) vom gemessenen (8,6) wurde nur beim 4-Amino-8-Methoxy-Chinoxalin beobachtet. Alle gemessenen pK_a -Werte entstammen der Literaturstelle (22). Es wurden Chinoxaline mit einem oder zwei Substituenten untersucht. Substituenten waren: Cl, Br, OH, OCH₃, NH₂, CH₃, Phenyl.

5.4.3 pK_a -Wert von Chinoxalinen und deren Dihydropstufen bei Raumtemperatur, in Wasser.

Es ist anzunehmen, dass zur Beschreibung des Protonierungsgleichgewichtes von Dihydrochinoxalin nur die drei Formen I, II und III in Betracht gezogen werden müssen (19).



Im Gleichgewicht in Wasser gilt:

$$K = \frac{[\text{II}]}{\text{I}} \quad (\text{D12})$$

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{II}]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{III}]} \quad (\text{D13})$$

Um unnötige Komplikationen zu vermeiden, fordern wir von unserer Lösung, dass sie ideal sei. Für genügend verdünnte Lösungen gilt $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ und damit:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \frac{[\text{II}]}{[\text{III}]}; \text{p}K_a = \text{pH} - \ln \frac{H \cdot [\text{II}]}{HP \cdot [\text{III}]} \quad (\text{D14})$$

Die Konstante K_a ist unabhängig von der Konstanten K . Sie ist ein Mass für die freie Enthalpie der Reaktion $\text{II} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{III}$, während K ein Mass für die freie Ethalpie der Reaktion $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ darstellt. Zur Berechnung des $\text{p}K_a$ -wertes genügt es also, die relative Stabilität der beiden Verbindungen II und III zu ermitteln.

Wir machen jetzt die Hypothese, Gleichung (D11) sei mit genügender Genauigkeit auch auf einfache Chinoxalinsysteme anwendbar. In Tabelle 6 sind einige Resultate zusammengestellt. Soweit unsere Hypothese an Messresultaten überprüft werden kann, scheint es, dass die Rechnung durchaus vertrauenswürdige Werte liefert. Zu bemerken ist, dass der in Alpha-Stellung eine Phenylgruppe tragende Stickstoff merklich basischer ist, als jener, zu welchem die Phenylgruppe betaständig ist. Das gleiche Resultat erhält man für die Dihydrostufe. In der üblichen Betrachtungsweise kann man dieses Resultat mit Hilfe mesomerer Grenzstrukturen erklären. Erwartungsgemäss zeigt das 2-Methylchinoxalin das gleiche Basizitäts-Verhalten der Stickstoffatome.

Tabelle 6

pK_a -Werte in Wasser, bei Raumtemperatur - 20/25^o - und der Ionenstärke 0. Es wurden folgende Abkürzungen verwendet: CH = Chinoxalin, ME = Methyl, DME = Dimethyl, DH = Dihydro, PH = Phenyl.

Der Einfluss von Methylgruppen wurde über das Hyperkonjugationsmodell berücksichtigt, da auch die Eichung von A und B in Formel (D10) auf diese Weise erfolgte.

Verbindung	E_{π} (Base)	E_{π} (Säure)	ΔE_{π}	pK_a gemessen	pK_a berechnet	Lit.
CH	14,759	16,887	2,13	0,6-0,7	0,3	(22)
2-ME-CH	20,433			0,95		(22)
1)		22,561	2,13		0,3	
2)		22,577	2,14 ₅		1,3	
2-PH-CH	23,152					
1)		25,280	2,13		0,3	
2)		25,332	2,18	ca.1 ³⁾	3,4	
2,3-DM-CH	26,108	28,251	2,14 ₅	ca.2 ^{3a)}	1,3	
1,2-DH-CH ⁶⁾	14,11	16,27	2,16		2,6 ⁵⁾	
2-PH-3,4-DH-CH ⁶⁾	22,57	24,80	2,23	4)	6,5 ⁵⁾	(23)
2-PH-1,2-DH-CH ⁶⁾	22,11	24,28	2,17		3,0 ⁵⁾	
2,3-DM-1,2-DH-CH ⁶⁾	25,57	27,76	2,19		4,1	

1) In 4-Stellung protoniert

2) In 1-Stellung protoniert.

3) Mitteilung von H. Mollet, CIBA-GEIGY Photochemie AG, Fribourg; umgerechnet auf Wasser.

3a) Mitteilung von Dr. E. Kramp, CIBA-GEIGY Photochemie AG, Marly.

4) In einem Wasser/Aethylalkoholgemisch wurde $pK_a = 2,5$ gemessen (23). Trotzdem erfahrungsgemäss für Verbindungen dieser Art gilt: $pK_a(H_2O) \approx pK_a(H_2O/Aethylalkohol 1:1) + (1,0 \text{ bis } 1,5)$, (6), liefert unsere Rechnung, wie im Falle der nichtreduzierten Verbindung, einen zu grossen Wert.

5) $k_{C-\bar{x}} = 0.6$. Das Resultat hängt nur sehr wenig von der Wahl des Wertes für $k_{C-\bar{x}}$ ab.

6) Aus der Differenz der π -Elektronenenergie zwischen II und III berechnet.

6. Schlussbemerkung

Um das Wesentliche unserer Methode zur Darstellung der Radikale und Dihydrostufen von 1,4-Diazinen hervorzuheben, wurde ein einfaches Modell verwendet. Es berücksichtigt zweckmässigerweise nur die beiden am leichtesten beeinflussbaren Parameter: das Redoxpotential und die Rührintensität. Häufig wird in der präparativen organischen Elektrochemie der Adsorption eine zentrale Stellung zugeordnet. Es ist trivial, dass jedes Teilchen, das an der Elektrode ein Elektron abgeben oder aufnehmen soll, sich eine gewisse Zeit in deren unmittelbaren Nähe aufhalten muss. Solange die mittlere Aufenthaltszeit klein bleibt im Vergleich zur Zeit, die der Transportvorgang erfordert, ist man in einer Beschreibung, die experimentell überprüfbar sein soll, gezwungen, sie zu vernachlässigen.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, zum Verständnis der heterogenen Redoxkinetik einfacher Chinoxaline beizutragen, und zwar der Reduktion von A zu R und H^* , siehe 3.1.1. Dies verlangt die Kenntnis der homogenen Redoxreaktionen. Bei tiefem pH lässt sich die Gleichgewichtseinstellung $A + H^* \rightleftharpoons 2R$ für viele Chinoxaline einfach beschreiben. Der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt ist die Umlagerung $H \rightleftharpoons H'$, siehe 3.1.3. Beim Phenazin verläuft die Einstellung des Redoxgleichgewichts viel schneller. Die Umlagerung $H \rightleftharpoons H'$, der langsame Reaktionsschritt, fällt hier weg. Langsame Gleichgewichtseinstellung bei Reaktionen dieser Art deutet immer auf eine Strukturänderung. Diese Strukturänderung bestimmt dann die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir setzen voraus, das heterogene Reaktionssystem lasse sich in einen gleichförmigen Teil, eine Diffusionsgrenzschicht und die Phasengrenzfläche unterteilen. Es sei eine mittlere Dicke $\bar{\delta}$ der Diffusionsgrenzschicht definierbar. Der Reaktionsablauf an der Phasengrenzfläche sei nicht gehemmt. Geschwindigkeitsbestimmend für den heterogenen Reaktionsanteil sei der Transport durch die Diffusionsgrenzschicht. Einfachheitshalber verlangen wir, dass es im gleichförmigen Volumenteil nur einen Freiheitsgrad gebe.

Wenn alle Teilchen, die an einem Elektrodengleichgewicht teilnehmen, gleiche Diffusionskoeffizienten beistzen und Migrationsströme vernachlässigbar sind, so wird der Gesamtumsatz im gleichförmigen Volumenteil durch folgendes Gleichungssystem beschrieben; vgl. 4.2.1:

$$\dot{n}_i = \frac{S}{V} \cdot D_i \cdot \left. \frac{\partial n_i}{\partial x} \right|_{\delta} + v_i \cdot f(n), \quad i = 1, \dots, M$$

M ist die Anzahl Stoffe, die an der Reaktion teilnehmen und R* ist die Zahl der Freiheitsgrade.

M - R* dieser Gleichungen sind linear abhängig. Oft ist es sinnvoll, gewisse Linearkombinationen zu verwenden; vgl. (46). Um die Ströme $D_i \cdot \left. \frac{\partial n_i}{\partial x} \right|_{\delta}$ durch gut messbare Grössen zu ersetzen, ist es meist notwendig, das zweite Fick'sche Gesetz heranzuziehen; vgl. (47). Trotzdem es auch in komplizierten Fällen möglich ist, obiges Gleichungssystem unter Einbezug des zweiten Fick'schen Gesetzes numerisch zu integrieren, wird man sich darum bemühen, aus experimentellen Beobachtungen möglichst viele Näherungen einzuführen. Es gelingt so, die zur Beschreibung der Kinetik wesentlichen Reaktionsschritte klar hervorzuheben. Zudem wird eine allgemeine Behandlung schnell rechenintensiv. Die heterogene Reduktion von Methylorange in Gegenwart von 2,3-Dimethylchinoxalin zeigt, mit wie einfachen Modellen es manchmal gelingt, die Kinetik sehr komplizierter Reaktionen gut zu approximieren; siehe 4.1. Aus den detaillierten Rechnungen im Anhang geht hervor, dass sich ein leistungsfähiges Modell leicht verfeinern lässt.

Erfreulich ist, dass auch die heterogene Reduktion des 2,3-Dimethylchinoxalins mit elementaren mathematischen Mitteln beschrieben werden kann. Mit Hilfe der besprochenen Modellvorstellung lassen sich wahrscheinlich viele organische heterogene Redoxreaktionen verstehen. Ich meine, dass Untersuchungen der vorliegenden Art auch dazu beitragen, die Möglichkeiten der präparativen organischen Elektrochemie wesentlich zu erweitern.

7. Literatur

- (1) E. Schumacher: "Silberhalogenide". Bericht CIBA, Fribourg, 24.5.1965. Nicht veröffentlicht.
- (2) L. Michaelis, Chem. Rev. 16, 243 (1935)
- (3) K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin 1961.
- (4) K.J. Vetter, Z. Phys. Chem., 195 (1950)
- (5) Ch. Chylewski, O. Haas: "Die Kinetik der Reduktion von Phenazin mit Silber". Bericht CIBA, Fribourg, 5.1.1968. Nicht veröffentlicht.
- (6) A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons Inc., New York, 1961.
- (7) M. Schellenberg, Helv. 53, 1151 (1970)
- (8) Ch. Chylewski, K. Zumbrunn, O. Haas: "Bleichung von Methylorange im Phenazinsystem bei tiefem pH". Bericht CIBA, Fribourg, 14.8.1968. Nicht veröffentlicht.
- (9) Ch. Chylewski, Angew. Chem., 83, 214 (1971)
- (10) R. L. Reeves, Can. J. Chem., 45, 2718 (1970)
- (11) M. Schellenberg, R. Steinmetz, Helv. 52, 431 (1969)
- (12) J. Che-Man Chang, Diss. Abs. 27B, 2665 (1966)
- (13) Ch. Chylewski, K. Zumbrunn, O. Haas, G. Calzaferri: "Reaktionen des 2,3-Dimethylchinoxalins bei $\text{pH}_0=0$ ". Bericht CIBA, Fribourg, 28.10.1970. Nicht veröffentlicht.
- (14) J. Wei, J. Chem. Physics, 36, 1578 (1962)
- (15) H. Mollet: "Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des 2-Phenylchinoxalinradikals". Bericht CIBA, Fribourg, 16.12.1970. Nicht veröffentlicht.
- (16) D. W. Marquardt, J. of Mol. Spectroscopy, 7, 269 (1961)
- (17) G. Calzaferri, T. Dubler: "Gleichgewicht von N-Molekülsorten in R^* -unabhängigen Reaktionen". Nicht veröffentlicht.

- (18) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO Modell und seine Anwendungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- (19) J. Cram und S. Hammond, Organic Chemistry, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, London, 1964.
- (20) K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge University Press, 1966.
- (21) J. Leffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc., New York, 1963.
- (22) D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions, Butterworths, London, 1965.
- (23) H. Mollet: "pK-Bestimmung von 1,2-Dihydrophenylchinoxalin". Bericht CIBA, Fribourg, 5.2.1970. Nicht veröffentlicht.

Lebenslauf

Ich wurde am 16. November 1941 in Ilanz geboren.
Dort besuchte ich die Primar- und Sekundarschule. Dann folgte eine Drogistenlehre, der sich ein einjähriges Praktikum im analytischen Laboratorium der EMSER WERKE AG, DOMAT/EMS anschloss.

Im Frühjahr 1962 begann ich mein Chemiestudium am Technikum Winterthur, das ich 1965 mit dem Diplom abschloss. Im Herbst des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz und begann im Herbst 1968 unter Anleitung von Dr. Ch. Chylewski mit der vorliegenden Arbeit.

Ich besuchte Vorlesungen und Uebungen in Chemie, Experimentalphysik, Theoretischer Physik und Mathematik.

Zusatz zur Dissertation von Gion Calzaferri
Homogene und heterogene Redoxreaktionen einiger 1,4-Diazine
Diss. Nr. 680
Universität Freiburg (Schweiz) 1971

Zwei Kapitel, die im Original eingereicht wurden, die ich aber aus Kostengründen nicht in die gedruckte Version aufgenommen habe.

Kapitel 2A

Grundlagen der makroskopischen Kinetik geschlossener Reaktionssysteme (20 Seiten)

Kapitel 3A

HMO-Berechnungen an Chinoxalinen und Chinolinen (Seite 10 bis Seite 31)

2. Grundlagen der makroskopischen Kinetik geschlossener Reaktionssysteme

Die chemische Kinetik beschreibt die Änderung der Zusammensetzung eines chemischen Systems mit der Zeit. Jedes Reaktionssystem weist immer eine bestimmte qualitative Charakteristik auf. Daraus folgt, dass ein kinetisches Modell nur dann als richtig erachtet werden kann, wenn es diese besitzt. Es ist möglich ein Axiomensystem zu entwickeln, in dessen Rahmen sich Kinetik so treiben lässt, dass mit Sicherheit die qualitative Charakteristik, welche die Erfahrung liefert, enthalten ist.

2.1 Definition und Begriffe

Wir beschränken uns in diesem Kapitel auf geschlossene, isotherme und gleichförmige Systeme. Gleichförmig heisst ein System, wenn in ihm keine Konzentrationsgradienten auftreten.

$$2.1.1 \quad \alpha := (\alpha_1, \dots, \alpha_N) \in \mathbb{R}^N \quad (1)$$

α heisst Konzentrationsvektor.

\mathbb{R}^N ist der N-dimensionale Vektorraum über dem Körper der reellen Zahlen \mathbb{R} . \mathbb{R}_+ ist auf folgende Weise definiert:

$$\mathbb{R}_+ := \{y \in \mathbb{R} \mid y \geq 0\} \quad (2)$$

Damit α als Vektor aufgefasst werden darf ist es notwendig, negative α_i zuzulassen. Da diese jedoch selten einen physikalischen Sinn besitzen, wollen wir sie, um Fehlinterpretationen zu vermeiden, mit α_i^\ominus bezeichnen.

Mit $\alpha^g := (\alpha_1^g, \dots, \alpha_N^g)$ ist die Gleichgewichtskonzentration gemeint.

2.1.2 α_i , $i = 1, \dots, N$, ist der Anteil der i -ten Molekülsorte in Einheiten, welche sich mit Hilfe einer umkehrbaren Lineartransformation T aus m erhalten lassen.

$$m = (m_1, \dots, m_N) \quad (3a)$$

m_j ist die Masse der j -ten Molekülsorte in Grammen.

$$T : \mathbb{R}_+^N \longrightarrow \mathbb{R}^N \quad (3)$$

$$\overset{\omega}{m} \longmapsto \overset{\omega}{\alpha} =: T \cdot m$$

2.1.3 Die Norm in unserem Vektorraum definieren wir auf folgende Weise:

$$\begin{aligned} \|\cdot\| : \mathbb{R}^N &\longrightarrow \mathbb{R}_+ \\ \overset{\omega}{\alpha} &\longmapsto \|\alpha\| := \sum_{i=1}^N |\alpha_i| \end{aligned} \quad (4)$$

2.1.4 Es erweist sich als nützlich, die Definition der Kugel im \mathbb{R}^N und des Intervalls in \mathbb{R} zu verwenden.

$$S_+(0, \rho) := \{y \in \mathbb{R}_+^N \mid \|y\| = \rho\}, \text{ Oberfläche} \quad (5)$$

der positiven Halbkugel mit dem Radius ρ .

$$[0, \rho] := \{y_i \in \mathbb{R}_+ \mid y_i \leq \rho\}, \text{ abgeschlossenes Intervall.} \quad (5a)$$

2.1.5 Immer wenn die Bedingungen $\alpha \in S_+(0, \rho)$ und $\alpha_i \in [0, \rho]$, $\rho = \text{konst.}$ erfüllt sind, gilt für $\|\alpha\|$ ein Erhaltungssatz; d.h. $\|\alpha\| = \text{konstant}$. Wir werden häufig jene Konzentrationseinheiten bevorzugen, mit denen ein Erhaltungssatz formuliert werden kann.

2.1.6 Die in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationseinheiten sind:

$$a_j := \frac{m_j}{\|m\|} \in [0, 1] \quad (7)$$

$$a := (a_1, \dots, a_N) \in S_+(0, 1) \quad (7a)$$

$$\bar{n}_j := \frac{m_j}{M_j} \quad (8)$$

$$n := (n_1, \dots, n_N) \in \mathbb{R}_+^N, \text{ wobei} \quad (8a)$$

M_j für die Molmasse in Gramm der j -ten Substanz steht.

$$M := (M_1, \dots, M_N) \quad (9)$$

$$x_j := \frac{n_j}{\|n\|} \in [0, 1] \quad (10)$$

$$x := (x_1, \dots, x_N) \in S_+(0, 1) \quad (10a)$$

x heisst Molenbruch.

$$2.1.7 \quad \dot{n} : \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}^N$$

$$\dot{n} \longrightarrow \dot{f}(n) = (f_1, \dots, f_N) \quad (11)$$

$$f_j(n) := \frac{dn_j}{dt}(n) = \dot{n}_j \quad (11a)$$

Wie wir später sehen, bilden die f_1, \dots, f_N keine Basis des \mathbb{R}^N . Mindestens ein f_j lässt sich stets als Linearkombination der übrigen $f_i, i \neq j$, darstellen. f_j ist definitionsgemäss in jedem Punkt eindeutig und, da unsere Betrachtungsweise makroskopisch ist, für alle $k = 1, \dots, N$ stetig nach n_k differenzierbar. Die f_j heissen Geschwindigkeitsfunktionen oder einfacher Geschwindigkeiten. Sie beschreiben die Änderung der Konzentration jeder Molekülsorte mit der Zeit (1).

$$2.1.8 \quad N : \mathbb{R}_+^N \longrightarrow \mathbb{R}^R \text{ bzw. } N : \mathbb{R}_+^N \longrightarrow \mathbb{R}^R \quad (12)$$

$$\begin{array}{ccc} \dot{M} & \longrightarrow & \dot{N} \cdot M \\ \Delta a & \longrightarrow & N \Delta a \end{array}$$

$$N := \begin{pmatrix} v_{11} & \dots & v_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ v_{R1} & \dots & v_{RN} \end{pmatrix} \quad \Delta a := a(t) - a(0) \quad (12a)$$

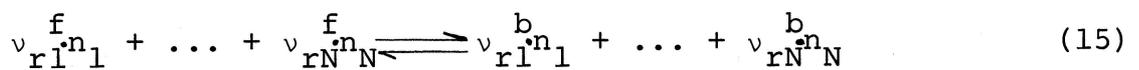
v_{ri} ist der Stöchiometriekoeffizient der i -ten Komponente in der r -ten Reaktion, wobei $r = 1, \dots, R$ und R die Anzahl der in unserem System vorkommenden Reaktionen repräsentiert. Die v_{ri} besitzen, je nachdem ob der entsprechende Stoff entsteht oder verschwindet, positives oder negatives Vorzeichen. Es gilt, wegen der Erhaltung der Masse:

$$N \cdot M = 0 \quad \text{bzw.} \quad N \cdot \Delta a = 0 \quad (13)$$

2.1.9 In unserem chemischen System können Konzentrationsänderungen entlang R^* Freiheitsgraden, den R^* unabhängigen Reaktionen, erfolgen. Die Anzahl der unabhängigen Reaktionen ist durch die Erhaltung der Masse und der Atomsorten beschränkt (1). Es gilt:

$$R^* = \text{rg}(N) \quad (14)$$

Jeder Freiheitsgrad lässt sich als chemische Reaktion schreiben:



f = forward

b = backward

r = Nummer des betreffenden Freiheitsgrades

Es ist zweckmässig, die Stöchiometriematrix N neu zu definieren:

$$N := \begin{pmatrix} v_{11} & \dots & v_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ v_{R^*1} & \dots & v_{R^*N} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Wir definieren folgende Abbildung:

$$\begin{aligned}
 N^t : \mathbb{R}^{R^*} &\longrightarrow \mathbb{R}^N \\
 \omega \quad \quad \quad \omega \\
 d\xi_t &\longrightarrow dn := N^t \cdot d\xi, \quad N^t \text{ ist die Transponierte von } N. \\
 & \quad \quad \quad dn_i = \sum_{r=1}^{R^*} v_{ri} d\xi_r
 \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
 dn &:= (dn_1, \dots, dn_N) \\
 d\xi &:= (d\xi_1, \dots, d\xi_{R^*})
 \end{aligned}$$

ξ_r heisst Reaktionslaufzahl der r-ten unabhängigen Reaktion.

$$N^b := \begin{pmatrix} v_{11}^b & \dots & v_{1N}^b \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ v_{R^*1}^b & \dots & v_{R^*N}^b \end{pmatrix}, \quad N^f := \begin{pmatrix} v_{11}^f & \dots & v_{1N}^f \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ v_{R^*1}^f & \dots & v_{R^*N}^f \end{pmatrix} \tag{18}$$

Mit diesen Definitionen folgt:

$$N = N^b - N^f. \tag{19}$$

Das heisst:

$$v_{ri} = v_{ri}^b - v_{ri}^f \tag{19a}$$

2.1.10 Wegen (13) gilt: $\text{rg}(N) \leq N - 1$.

$$\begin{aligned}
 \mathbb{R}_+ &\xrightarrow{\xi} \mathbb{R}^{R^*} \xrightarrow{N^t} \mathbb{R}^N \\
 \omega \quad \quad \quad \omega \\
 t &\longmapsto \xi(t) \longmapsto \Delta n(t) := N^t \cdot \xi(t)
 \end{aligned} \tag{21}$$

$$\text{mit } \xi(0) := 0 \tag{21a}$$

$$\Delta n(t) = \begin{pmatrix} n_1(t) - n_1(0) \\ \vdots \\ n_N(t) - n_N(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{r=1}^{R^*} v_{r1} \xi_r(t) \\ \vdots \\ \sum_{r=1}^{R^*} v_{rN} \xi_r(t) \end{pmatrix} \tag{21b}$$

2.1.11 Man kann zeigen, dass der Massenerhaltungssatz, die Nichtnegativität der Konzentrationen a_i und die Forderungen, welche an $\dot{n}_i = f_i(n)$ gestellt werden, dazu ausreichen, die Existenz eines festen Gleichgewichtspunktes zu garantieren (1). Für den einfachsten Fall in der Chemie:

$$n = (n_1, n_2), \quad v_1 = -v_2 \quad (22)$$

$$\dot{n}_1 = -k_1 \cdot n_1 + k_{-1} \cdot n_2$$

(k_1 und k_{-1} heissen Geschwindigkeitskonstanten.)

ergeben diese Forderungen Kurven, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind.

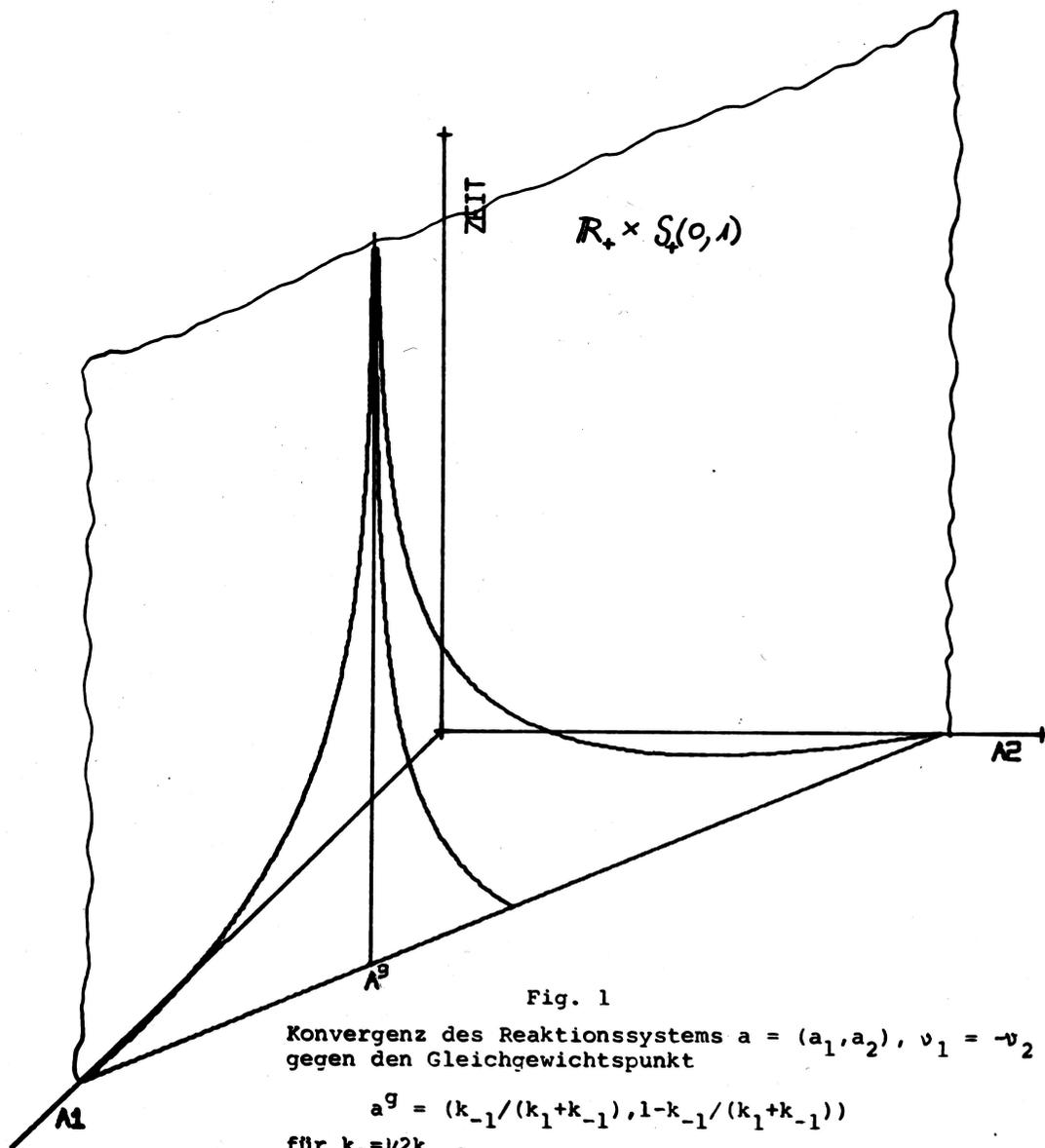


Fig. 1

Konvergenz des Reaktionssystems $a = (a_1, a_2)$, $v_1 = -v_2$ gegen den Gleichgewichtspunkt

$$a^g = (k_{-1}/(k_1+k_{-1}), 1-k_{-1}/(k_1+k_{-1}))$$

für $k_1 = 1/2 k_{-1}$.

Die Kurven liegen, wegen $a_1 + a_2 = 1$, auf einer zur Zeitachse parallelen Ebene, deren Schnittgerade mit der Ebene $t=0$ die Verbindungsgerade a_1, a_2 ist.

Aus $v_1 = -v_2$ folgt $M_1 = M_2$ und $n_1 + n_2 = \text{konstant}$. Da $\|a\| = 1$ und

$$\underline{x}_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = \frac{a_i}{M_i \cdot \sum_{j=1}^N a_j} \quad \text{folgt: } x_i = a_i. \quad (23)$$

Wegen $1 = a_1 + a_2$ können wir somit schreiben:

$$\dot{a}_1 = -(k_1 + k_{-1}) \cdot a_1 + k_{-1} \quad (24)$$

und integriert:

$$a_1(t) = \frac{1}{q} \cdot (k_{-1} + (q \cdot a_1(0) - k_{-1}) \cdot e^{-q \cdot t}), \quad (24a)$$

mit $q = k_1 + k_{-1}$.

$$\text{Daraus folgt } \lim_{t \rightarrow \infty} a = a^g = \left(\frac{k_{-1}}{q}, 1 - \frac{k_{-1}}{q} \right). \quad (24b)$$

Die in Fig. 1 dargestellte Kinetik besitzt in $a^g = (2/3, 1/3)$ einen stabilen Gleichgewichtspunkt. Die Existenz eines solchen wird durch die bis jetzt an f_i gestellten Forderungen jedoch nicht garantiert. Zum Beispiel wäre eine Kinetik der Art:

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -k_1 \cdot n_1 \cdot n_2 \\ \dot{n}_2 &= k_{-1} \cdot n_1 \cdot n_2 \end{aligned} \quad (25)$$

erlaubt.

Die Erfahrung lehrt, dass geschlossene Systeme einem stabilen Gleichgewichtspunkt zustreben, welcher dadurch charakterisiert ist, dass das System nach einer kleinen von Aussen angebrachten Störung wieder in die ursprüngliche Lage zurückfällt. Einen stabilen Gleichgewichtspunkt kann man garantieren, indem die Existenz einer Liapounowfunktion $V(n_1, \dots, n_N)$ verlangt wird. Das Vorhandensein einer Liapounowfunktion bedeutet immer ein dissipatives System, in welchem die Ereignisse in thermodynamisch irreversibler Weise ablaufen. Im Gegensatz dazu ist in konservativen Systemen der Ereignisablauf nicht definiert.

Formal ist eine Liapounowfunktion eine Funktion $V(n)$ mit festem Vorzeichen, positivem oder negativem, und ihre Ableitung nach der Zeit ist entweder negativ oder positiv.

Die Fig. 2a und 2b zeigen, dass das Produkt $V \cdot (dV/dt)$ immer negativ ist, ausser wenn alle n_i , bis auf eines, gleich Null sind.

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial V}{\partial n_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (26)$$

2.1.12 Wir können deshalb folgende Definition einführen:

$V = V(n)$ heisst Liapounowfunktion $\iff V \cdot (dV/dt) \leq 0$, V stetig differenzierbar in den n_i (1).

Das Gleichheitszeichen gilt für Gleichgewicht.

2.1.13 Es wird jetzt gezeigt, dass die freie Enthalpie G in isothermen und isobaren, geschlossenen Reaktionssystemen immer eine Liapounowfunktion darstellt, wenn eine halbseparierbare Kinetik vorliegt. Ein kinetisches System heisst halbseparierbar, wenn die Reaktionsrichtung für jeden Freiheitsgrad nur eine Funktion der chemischen Potentiale μ_i der an diesem Freiheitsgrad teilnehmenden Reaktionspartner ist, während die Geschwindigkeiten Funktionen aller Freiheitsgrade sein können.

$$G = G(T, p, n_i), \quad i = 1, \dots, N \quad (27)$$

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial G}{\partial n_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad \text{da } dp = dT = 0 \quad (28)$$

$$\mu_i := \frac{\partial G}{\partial n_i}, \quad dn_i = \sum_{r=1}^{R^*} \nu_{ri} d\xi_r \quad (29)$$

$$\xi := \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{R^*} \end{pmatrix}, \quad \mu := \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \vdots \\ \mu_N \end{pmatrix}, \quad N := \begin{pmatrix} \nu_{11} & \dots & \nu_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ \nu_{R^*1} & \dots & \nu_{R^*N} \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$N : \mathbb{R}^{R^*} * \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}_\omega$$

$$\left(\begin{matrix} \xi \\ \mu \end{matrix} \right) \longmapsto \frac{dG}{dt} := \xi^t \cdot N \cdot \mu \quad (31)$$

oder, wenn wir die chemische Affinität (2)

$$A = \begin{pmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_{R^*} \end{pmatrix} := - N \cdot \mu \text{ einführen:} \quad (32)$$

$$\frac{dG}{dt} = - \xi^t \cdot A \quad (33)$$

Für halbseparierbare kinetische Systeme ist das Produkt $\xi^t \cdot A$ positiv oder null. Das ist darauf zurückzuführen, dass in diesen Fällen die Reaktionsrichtung und damit das Vorzeichen von ξ_r nur von A_r abhängt und folglich gilt:

$$A_r > 0 \quad \longleftrightarrow \quad \xi > 0 \quad (34)$$

$$A_r < 0 \quad \longleftrightarrow \quad \xi < 0 \quad (34a)$$

Damit wissen wir, dass $\frac{dG}{dt} \leq 0$ ist.

Weil zudem $G \geq 0$, haben wir bewiesen, dass G für unser System eine Liapounowfunktion darstellt.

2.1.14 Wir wollen den soeben gefundenen Satz auf das unter 2.1.11 behandelte Beispiel anwenden, wobei wir annehmen, dass ein ideales Gas vorliege.

$$G = \mu_1 \cdot n_1 + \mu_2 \cdot n_2 \quad (35)$$

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \|m\| \cdot \frac{a_i}{M_i} \quad (8), (7)$$

$$\xi = n_1(t) - n_1(0) = \frac{\|m\|}{M_1} \cdot (a_1(t) - a_1(0)) \quad (21)$$

$$\frac{dG}{dt} = - A \cdot \xi = - A \cdot \frac{\|m\|}{M_1} \cdot \dot{a}_1 \quad (36)$$

Die Definition für ideale Gase lautet (2):

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(p/p^{\circ}) + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (37)$$

p = Gesamtdruck in Atm.

μ_i° = Standardpotential bezogen auf den Standarddruck p° .

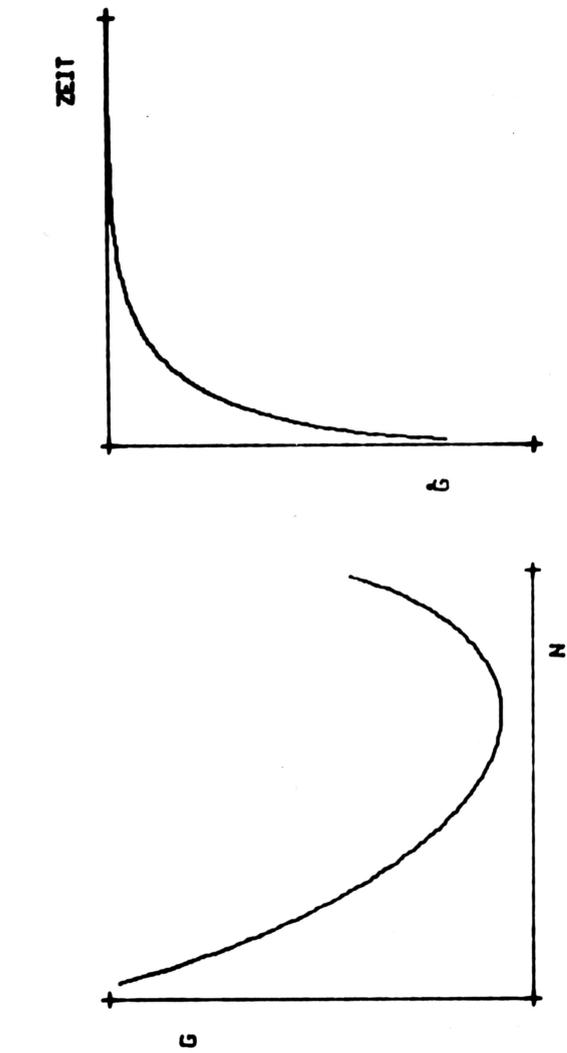


Fig. 2a

Schematischer Verlauf einer Liapounowfunktion für $V(n) \approx 0$.

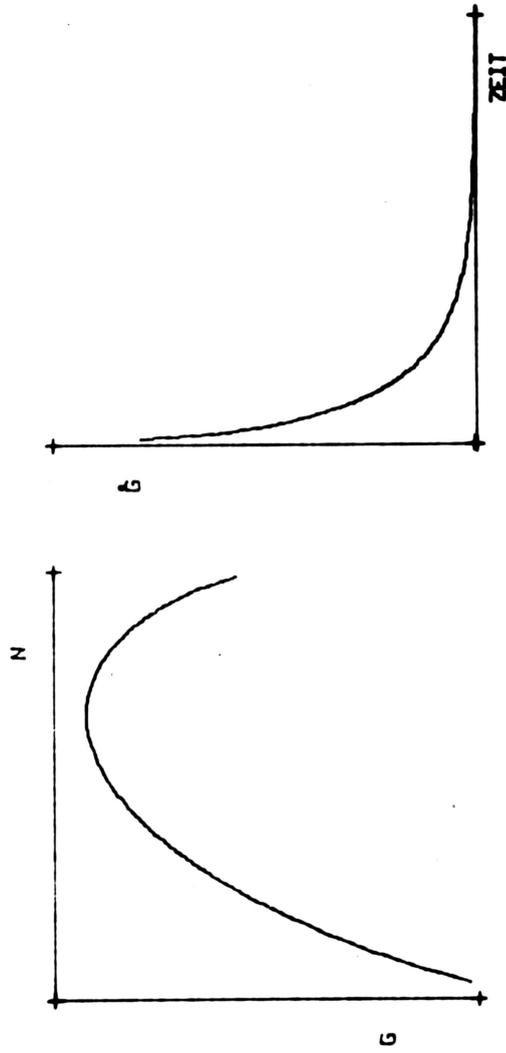


Fig. 2b

Schematischer Verlauf einer Liapounowfunktion für $V(n) \leq 0$.

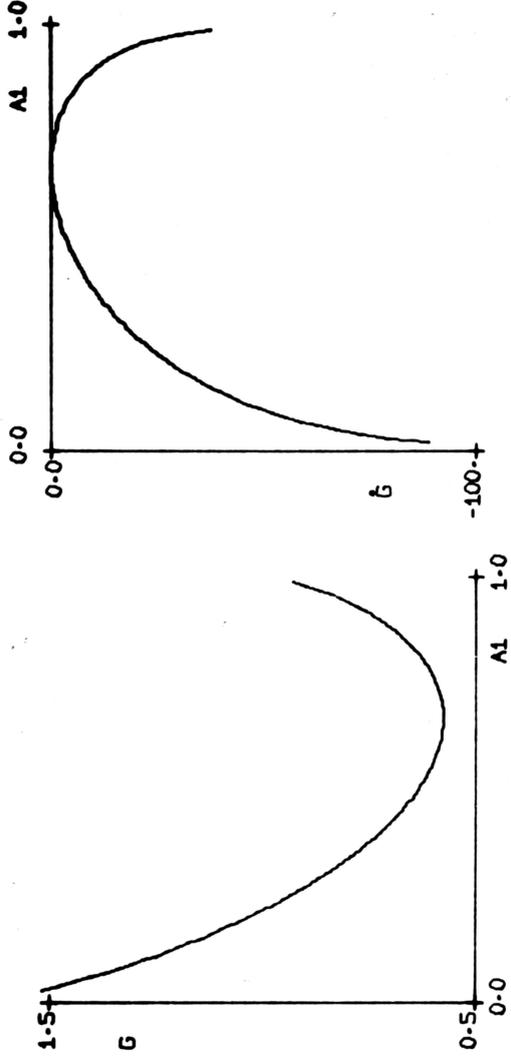


Fig. 3a

Gibb'sches Potential und seine Ableitung nach der Zeit für das Reaktionssystem $a = (a_1, a_2)$. Das absolute Extremum entspricht in beiden Fällen dem Gleichgewichtspunkt.

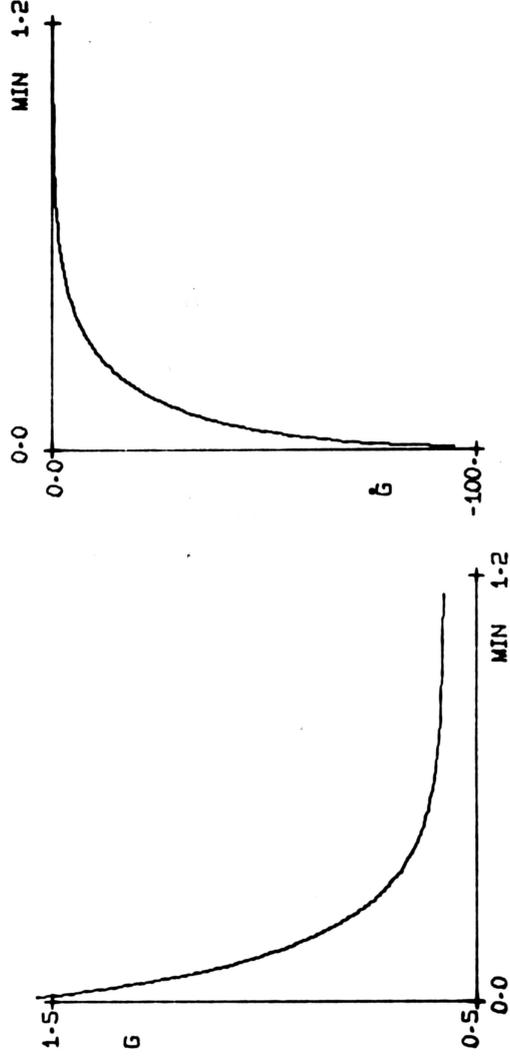


Fig. 3b

Gibb'sches Potential und seine Ableitung nach der Zeit für das Reaktionssystem $a = (a_1, a_2)$. G strebt für $t \rightarrow \infty$ gegen einen Minimalwert, während dG/dt gleich Null wird.

Dadurch ist μ_i^0 nur eine Funktion der Temperatur.

$$A = -(v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2) = \mu_2 - \mu_1 = (\mu_2^0 - \mu_1^0) + R \cdot T \cdot \ln(x_2/x_1) \quad (38)$$

$$\mu_2^0 - \mu_1^0 = -R \cdot T \cdot \ln K, \text{ wobei } K = \frac{x_2^g}{x_1^g} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (39)$$

$$\text{Wegen } v_1 = -v_2 \text{ gilt } x_i = a_i \quad (23)$$

und wir erhalten:

$$A = R \cdot T \cdot (\ln((1-a_1)/a_1) - \ln(k_1/k_{-1})) \quad (40)$$

$$\frac{dG}{dt} = R \cdot T \cdot \frac{\|m\|}{M_1} \left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} - \ln \frac{1-a_1}{a_1} \right) \cdot \dot{a}_1 \quad (41)$$

Diese Beziehung zeigt sehr schön, dass in $a = (1,0)$ und $a = (0,1)$ keine stabilen Gleichgewichtspunkte liegen können, ganz gleich welche Form die Kinetik besitzt. Eine Geschwindigkeitsfunktion, wie sie in (25) formuliert wurde, enthält demnach keinen physikalischen Sinn.

$$\text{Für } \dot{a}_1 = -(k_1 + k_{-1}) \cdot a_1 + k_{-1} \quad (24)$$

folgt:

$$\frac{dG}{dt} = R \cdot T \cdot \frac{\|m\|}{M_1} \cdot \left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} - \ln \frac{1-a_1}{a_1} \right) \cdot (k_{-1} - (k_1 + k_{-1}) \cdot a_1) \quad (42)$$

$G(t)$ erhält man am einfachsten durch Einsetzen von (24a) in (35).

Verlangen wir Einfachheitshalber $p = p^0$, so folgt:

$$G = -\frac{\|m\|}{M_1} \cdot R \cdot T \cdot \left(a_1 \cdot \left(\ln \frac{k_1}{k_{-1}} - \ln \frac{1-a_1}{a_1} \right) + \ln(1-a_1) + \frac{\mu_2^0}{R \cdot T} \right) \quad (43)$$

$$\text{wobei } a_1(t) = \frac{1}{q} \cdot (k_{-1} + (q \cdot a_1(0) - k_{-1}) \cdot e^{-q \cdot t}), \quad (24a)$$

$$q = k_1 + k_{-1}.$$

In Fig. 3a) und 3b) sind $G(a_1)$, $\frac{dG}{dt}(a_1)$, $G(t)$ und $\frac{dG}{dt}(t)$ für die Werte:

$k_1 = 1/2 k_{-1}$, $R \cdot T \cdot \frac{\|m\|}{M_1} = 1$, $\mu_2^0 = 1 \text{ Kcal/Mol}$ und $T = 298^\circ\text{K}$ dargestellt.

2.2 Axiome

In einem geschlossenen, isothermen und gleichförmigen Reaktionssystem gilt (1):

$$\text{A1: } a \in S_+(0,1), \quad \text{d.h. } \sum_{i=1}^N a_i = 1$$

$$a_i \in [0,1] \quad (44)$$

$$\text{A2: } \dot{n} = f(n) \quad (45)$$

Konzentrationsänderungen können stets als eindeutige, stetig partiell differenzierbare Funktionen der Konzentrationen aller Stoffe dargestellt werden.

$$\text{A3: } \Delta n = N^t \cdot \xi(t), \quad \text{wobei} \quad (46)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \xi(t) = 0 \quad \text{bzw. } n(t) = n^g \implies \xi = 0, \quad (46a)$$

n^g = ein stabiler Gleichgewichtspunkt.

$$\text{A4: } \text{Es existiert eine Liapounowfunktion } V(n). \quad (47)$$

Das heisst, es gibt eine Potentialfunktion, welche für $n = n^g$ ein absolutes Extremum aufweist. Die Existenz einer solchen Funktion ist notwendig, damit die Forderung nach einem stabilen Gleichgewichtspunkt erfüllt wird.

Falls das System nicht gleichförmig ist, muss bei der Anwendung der Axiome A1 bis A4 die Ortsabhängigkeit der Konzentrationen berücksichtigt werden.

2.3 Anwendungen

2.3.1 Stöchiometrie Gerade

Da $\text{rg}(N) = R^* \leq N - 1$, ist N^t nicht invertierbar. Wir nehmen deshalb folgende Aufteilung p vor:

$$p : \mathbb{R}^N \longrightarrow \mathbb{R}^{R^*} * \mathbb{R}^{N-R^*} \quad ; p \text{ so, dass } N_{\mu}^t \text{ invertierbar.}$$

$$\begin{array}{ccc} \omega & & \omega \quad \omega \\ \Delta n_t & \longrightarrow & (\Delta n_{\mu}, n_a) \end{array} \quad (48)$$

Unser Ziel ist es, eine lineare Beziehung $\Delta n_a(\Delta n_\mu)$ zu finden. μ steht für unabhängig und a steht für abhängig. Anwendung der gleichen Auftrennung p für N^t liefert:

$$\Delta n = \begin{pmatrix} \Delta n_\mu \\ \Delta n_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} N_\mu^t \\ N_a^t \end{pmatrix} \xi \quad (49)$$

und damit:

$$\Delta n_\mu = N_\mu^t \xi \quad (50)$$

$$\Delta n_a = N_a^t \xi \quad (51)$$

N_μ^t ist quadratisch und es gilt $\det(N_\mu^t) \neq 0$. Also folgt:

$$\mathbb{R}^{\mathbb{R}^*} \xleftarrow{(N_\mu^t)^{-1}} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^*} \quad \xi \xleftarrow{\Delta n_\mu} \Delta n_\mu \text{ d.h. } \xi = (N_\mu^t)^{-1} \cdot \Delta n_\mu \quad (52)$$

Damit ist unser Problem gelöst, denn einsetzen in (51) liefert:

$$\Delta n_a = N_a^t (N_\mu^t)^{-1} \cdot \Delta n_\mu$$

Besonderes Interesse besitzt der einfachste Fall, für welchen Δn_μ nur eine Komponente enthält, für den also gilt:

$n_k = \lambda (n_j)_{j \neq k}$, λ linear. Hinreichende Bedingung für die Existenz von λ ist $R^* = 1$. Wie wir an einem Beispiel zeigen werden, ist diese Bedingung für Spezialfälle jedoch nicht notwendig; 5.1.

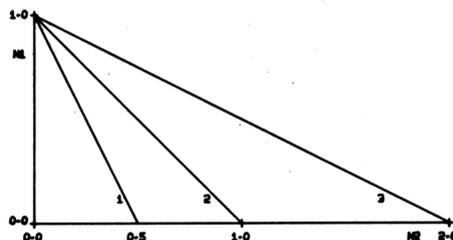


Fig. 4

Stöchiometrieraden für $R^* = 1$. An der Stelle $n = (n_1, 0, \dots, 0)$ wurde $n_1 = n_1(0) = 1$ gesetzt.

1) $\frac{v_1}{v_2} = -2$, 2) $\frac{v_1}{v_2} = -1$, 3) $\frac{v_1}{v_2} = -\sqrt{2}$.

$n_k = \lambda (n_j)_{j \neq k}$ nennen wir Stöchiometrie-gerade.
Für $R^* = 1$ können wir allgemein schreiben:

$$\Delta n_a = \begin{pmatrix} \Delta n_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \Delta n_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{12} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ v_{1N} \end{pmatrix} \frac{1}{v_{11}} \Delta n_1 \quad (54)$$

Beispiel:

$$N = 3, R^* = 2$$

$$\Delta n_3 = (v_{13}, v_{23}) \begin{pmatrix} v_{22} & v_{21} \\ v_{12} & v_{11} \end{pmatrix} \frac{1}{v_{11} v_{22} - v_{21} v_{12}} \begin{pmatrix} \Delta n_1 \\ \Delta n_2 \end{pmatrix} \quad (55)$$

2.3.2 Gleichgewichte

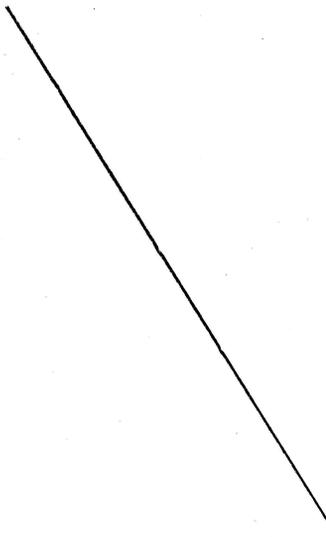
Das Problem des Gleichgewichtes von N Molekülsorten in R^* unabhängigen Reaktionen wird in einer andern Arbeit ausführlich behandelt (3). Wir verwenden deshalb, ohne nähere Erklärungen, einige aus der dort dargelegten Theorie leicht ableitbare Resultate. Es interessieren uns die beiden Fälle $N = 3$ und $N = 4$. Für R^* ergeben sich daraus die Möglichkeiten $R^* = 1$, $R^* = 2$ und $R^* = 3$. Wie in (3) verwenden wir die Bezeichnungen:

$$\bar{K}_r := -\frac{\Delta G_r^0}{R \cdot T}; \quad \bar{x}_i := \ln x_i. \quad (56)$$

In der Tabelle 1 sind einige wesentliche Eigenschaften unserer Gleichgewichtssysteme zusammengestellt.

Fig. 5 zeigt Gleichgewichtskurven für den Fall $N = 3$, $R^* = 1$, $v_1 = v_2 = -1$, $v_3 = 2$. Fig. 6 zeigt solche für $N = 4$, $R^* = 2$, $v_{11} = v_{12} = v_{22} = -1$, $v_{13} = 2$, $v_{24} = 1$.

Tabelle 1

R* N	1	2	3
3	1 Freiheitsgrad $\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \bar{x}_3 \\ e_{1+te} \bar{x}_3 - 1 \end{pmatrix} - \bar{k}_1 = 0$	Gleichgewichtspunkt $\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \bar{x}_3 \\ e_{1+te} \bar{x}_3 - 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{k}_1 \\ \bar{k}_2 \end{pmatrix} = 0$	
4	2 Freiheitsgrade $\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \bar{x}_3 \\ \bar{x}_4 \\ e_{1+te} \bar{x}_3 + \bar{x}_4 - 1 \end{pmatrix} - \bar{k}_1 = 0$	1 Freiheitsgrad $\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \bar{x}_3 \\ \bar{x}_4 \\ e_{1+te} \bar{x}_3 + \bar{x}_4 - 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{k}_1 \\ \bar{k}_2 \end{pmatrix} = 0$	Gleichgewichtspunkt $\begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \bar{x}_2 \\ \bar{x}_3 \\ \bar{x}_4 \\ e_{1+te} \bar{x}_3 + \bar{x}_4 - 1 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \bar{k}_1 \\ \bar{k}_2 \\ \bar{k}_3 \end{pmatrix} = 0$

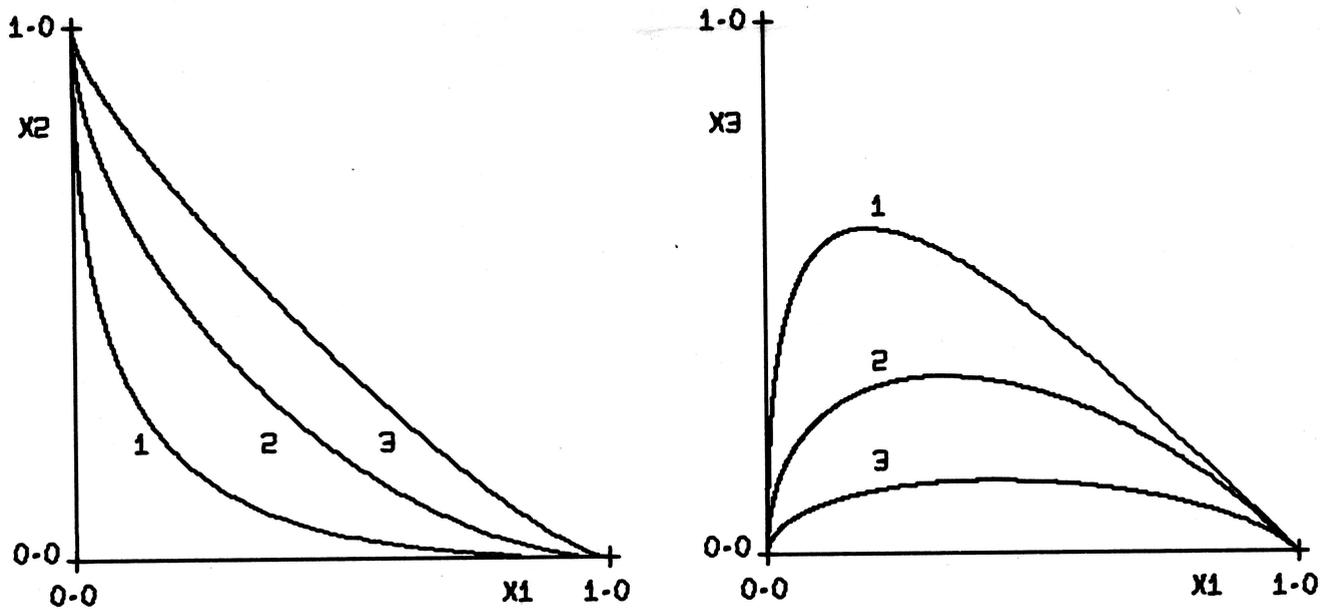


Fig. 5

Gleichgewichtskurve für $R^* = 1$, $N = 3$. 1) $K = 10$, 2) $K = 1$, 3) $K = 0.1$

2.3.3 Kinetische Systeme, auf welche die Transition State Theory anwendbar ist.

Zuerst sei festgelegt, was wir unter der Anzahl unterscheidbarer Molekülsorten N in realen Systemen verstehen. N hängt von der Fragestellung an das System ab und ist durch die Messanordnung limitiert. Treten zum Beispiel von einer Molekülsorte mehrere Protonierungsstufen auf, welche in bezug auf unsere Fragestellung nicht unterschieden werden müssen, so fassen wir sie als eine nicht unterscheidbare Molekülsorte j auf. Ebenso ist es oft nicht notwendig, das Lösungsmittel explizit als Molekülsorte einzuführen. $a = (a_1, \dots, a_N, a_L)$ lässt sich dann auf $a = (a_1, \dots, a_N)$ reduzieren. a_L steht für die Konzentration des Lösungsmittels. Entsprechend ist auch der Molenbruch zu interpretieren.

Ganz allgemein verstehen wir unter N die zur Diskussion einer bestimmten Fragestellung notwendigen Anzahl unterscheidbarer Molekülsorten.

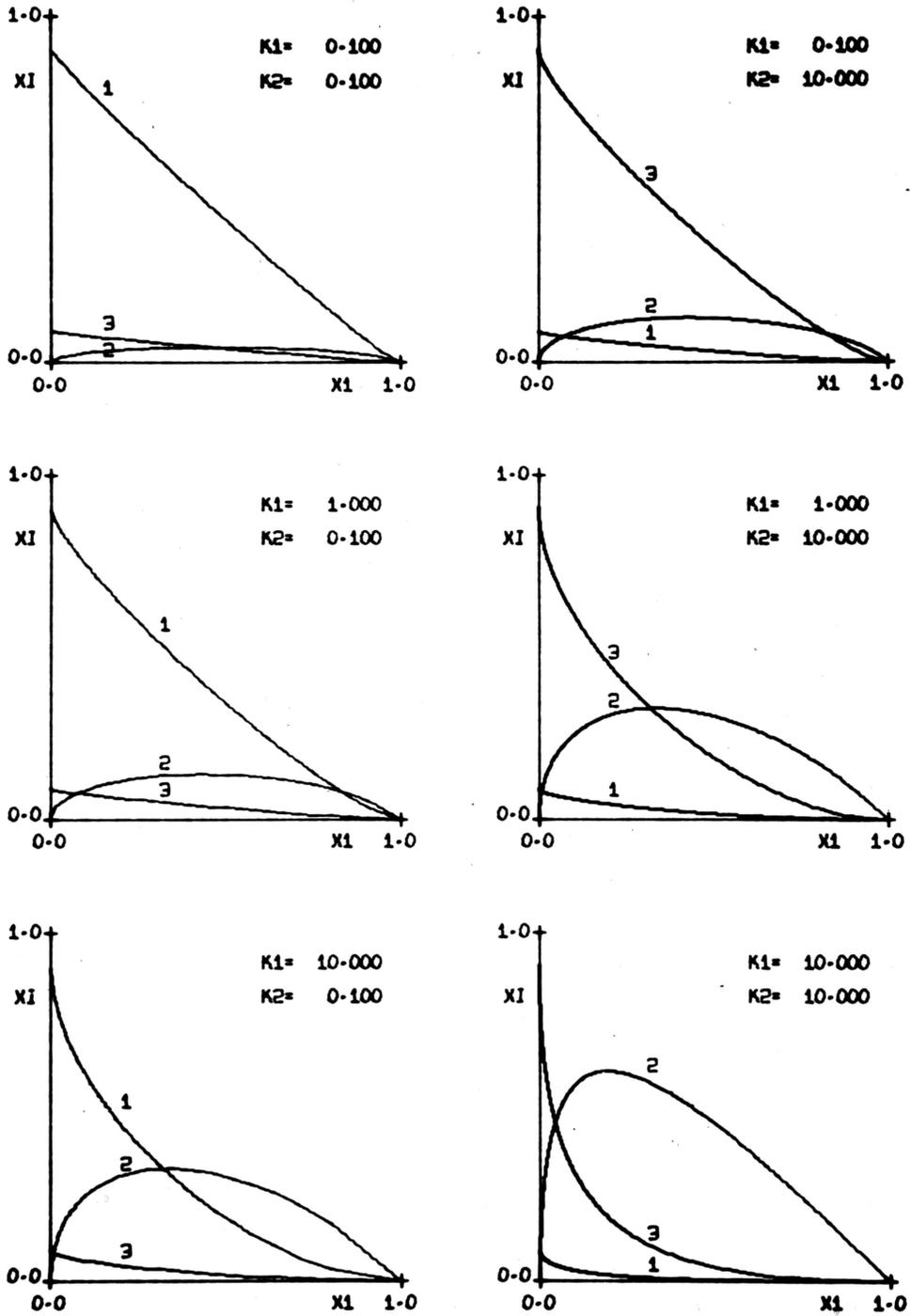


Fig. 6

Gleichgewichtskurven für $R^*=2, N=4$. 1) $XI=x_2$, 2) $XI=x_3$, 3) $XI=x_4$

Wir beschränken uns auf ideale Lösungen. Ihre Definition lautet (2):

$$\mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (57)$$

μ_i^* ist nur eine Funktion von p und T . Aus $x_i = 1$ folgt $\mu_i = \mu_i^*$. μ_i^* ist demnach das chemische Potential der reinen Substanz i bei der Temperatur T und dem Druck p . Unter der für sehr viele langsame Reaktionen erfüllten Voraussetzung, dass die Transition State Theory anwendbar sei, gilt:

$$\xi_r = -k_r^f \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_{ri}^f} + k_r^b \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_{ri}^b} \quad (58)$$

Der Index f bedeutet forward, während b für backward steht. In dieser Darstellungsweise sind Zwischenprodukte als zu berücksichtigende Molekülsorten aufzufassen. Das System der Differentialgleichungen $(\xi_1, \dots, \xi_{R^*})$ lässt sich häufig vereinfachen, indem zum Beispiel einige Reaktionen sehr viel rascher ablaufen als andere. Folgendes Vorgehen liefert, ohne jegliche Annahmen, für eine allgemeine Behandlung wesentliche Vereinfachungen:

$$\begin{pmatrix} \bar{\xi}^b \\ \bar{\xi}^f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{k}^b \\ \bar{k}^f \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} N^b \\ N^f \end{pmatrix} \cdot \bar{x} \quad (59)$$

$$\text{wobei } \bar{x} = \begin{pmatrix} \bar{x}_1 \\ \vdots \\ \bar{x}_N \end{pmatrix}, \quad \bar{x}_i := \ln x_i \quad (60)$$

$$\bar{\xi}^b = \begin{pmatrix} \bar{\xi}_1^b \\ \vdots \\ \bar{\xi}_r^b \\ \vdots \\ \bar{\xi}_{R^*}^b \end{pmatrix}, \quad \bar{\xi}_r^b := \ln \xi_r^b \quad (60a)$$

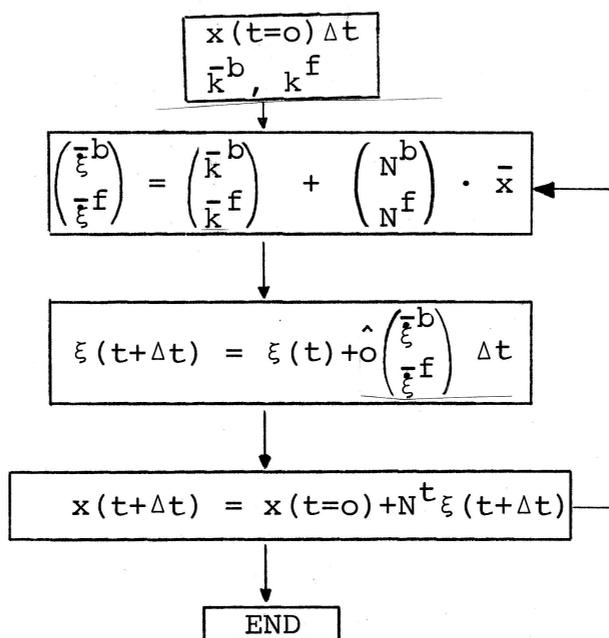
$$\bar{\xi}^f \text{ analog.} \quad \xi = \xi^b - \xi^f = \hat{0} \begin{pmatrix} \bar{\xi}^b \\ \bar{\xi}^f \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} e^{\bar{\xi}_1^b} - e^{\bar{\xi}_1^f} \\ \vdots \\ e^{\bar{\xi}_r^b} - e^{\bar{\xi}_r^f} \\ \vdots \\ e^{\bar{\xi}_{R^*}^b} - e^{\bar{\xi}_{R^*}^f} \end{pmatrix} \quad (61)$$

$$d\xi = \xi dt = \hat{o} \begin{pmatrix} \bar{\xi}^b \\ \bar{\xi}^f \end{pmatrix} dt \quad (62)$$

$$\underline{\xi(t+\Delta t) = \xi(t) + d\xi = \xi(t) + \hat{o} \begin{pmatrix} \bar{\xi}^b \\ \bar{\xi}^f \end{pmatrix} dt} \quad (63)$$

$$\mathbb{R}_+ \longrightarrow \mathbb{R}_+^{R^*} \longrightarrow \mathbb{R}^N$$

$$\underline{t} \longmapsto \underline{\xi}(t) \longmapsto \underline{x}(t) := N^t \cdot \xi$$



Die soeben dargestellte Betrachtungsweise ist selbstverständlich nicht an die Hypothese (58) gebunden. Sie ist immer dann anwendbar, wenn das Differentialgleichungssystem auf die Form (59) gebracht werden kann.

2.4 Zusammenfassung

Es werden einige grundlegende Eigenschaften geschlossener, isothermer und gleichförmiger Reaktionssysteme studiert. Die verwendete Schreibweise ermöglicht es, die wichtigsten mathematischen Strukturen leicht zu erkennen. Die von der Thermodynamik induzierte Koordinatentransformation $x_i \longmapsto \bar{x}_i := \ln x_i$ erweist sich sowohl für die Behandlung von Gleichgewichtszuständen, als auch von reagierenden Systemen, als nützlich.

Sie liefert im zweiten Fall ein lineares Gleichungssystem (59) mit Nebenbedingungen, welches leicht allgemein zu programmieren ist, wodurch das Testen von Hypothesen wesentlich vereinfacht wird. Bemerkenswert ist die Eleganz, mit welcher das Problem der "Stöchiometriegeraden" behandelt werden kann.

Wir verwenden öfters den Begriff der Freiheitsgrade. Es ist darauf zu achten, ob er im Zusammenhang mit einem Kinetik- oder einem Gleichgewichtsproblem vorkommt, da er in den beiden Fällen nicht dasselbe bedeutet. In der Kinetik wird der Begriff der Freiheitsgrade für die Anzahl der unabhängigen Reaktionen verwendet. Im Experiment muss man berücksichtigen, dass jeder Freiheitsgrad eine Konzentrationsmessung erfordert. Bei Gleichgewichtsproblemen hingegen meinen wir mit dem Freiheitsgrad die Anzahl Konzentrationen, welche man vorschreiben muss, damit ein Gleichgewichtspunkt eindeutig bestimmt ist.

3. HMO-Berechnungen an Chinoxalinen und Chinolinen

3.1 Allgemeine Bemerkungen, Resultate

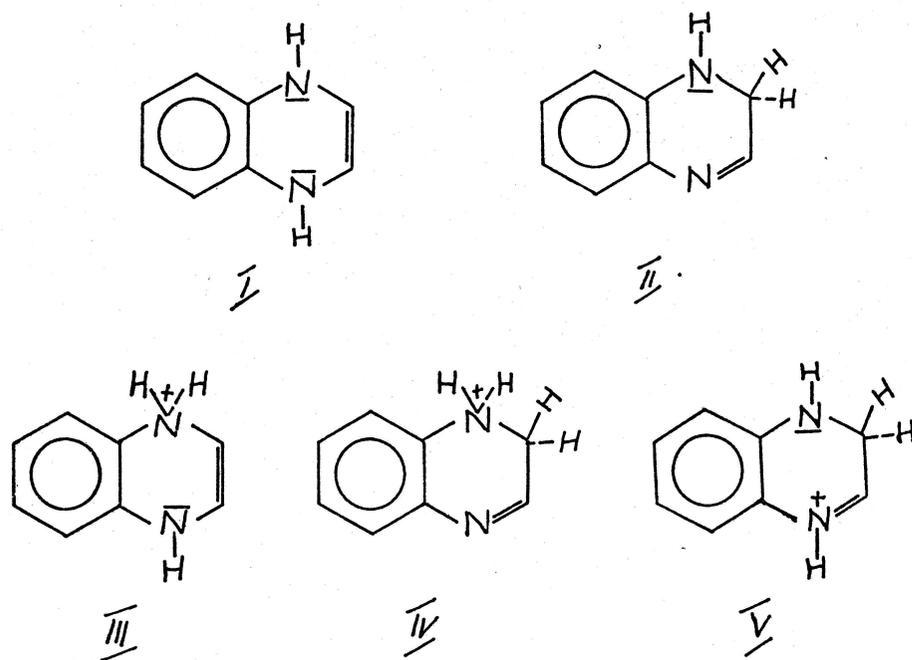
Es wird, mit Hilfe der HMO-Näherung, die relative Stabilität tautomerer Formen der protonierten und der nichtprotonierten Dihydrostufe einiger Chinoxaline untersucht. In der nichtprotonierten Form erweisen sich die 2,4-Dihydrostufen gegenüber den 1,2-Dihydrostufen als stabiler. Bei der protonierten Form hingegen liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite der in 4-Stellung protonierten 1,2-Dihydrostufen. Ueber die Tautomerie-Gleichgewichtskonstanten können keine quantitativen Aussagen gemacht werden. Jedoch gelingt es, auf Grund einer Eichung mit Chinolinen, die pKa-Werte der 1,2-Dihydrostufen in Wasser bei Raumtemperatur abzuschätzen; vgl. Tabelle 4, S. 31.

In einem dazwischen geschobenen Abschnitt werden einige allgemeine Ueberlegungen zur Abschätzung von Protonierungsgleichgewichten angestellt. Das dabei erhaltene Resultat ist nicht weiter erstaunlich. Es lässt sich verallgemeinert etwa so formulieren:

Die heute für grössere Moleküle verwendbaren MO-Methoden liefern Energiewerte, von welchen man erwarten darf, dass sie proportional zur Enthalpie sind. Die Entropie wird nicht berücksichtigt, so dass bei der Berechnung thermodynamischer Grössen die gleichen Forderungen gestellt werden müssen wie bei der Herleitung extrathermodynamischer Beziehungen, nämlich, dass das Entropieglied entweder konstant oder vernachlässigbar ist. Die Forderungen sind mit zunehmender Temperatur im allgemeinen immer schlechter erfüllt.

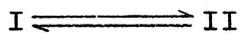
3.2 Relative Stabilität tautomerer Formen der protonierten und nichtprotonierten Dihydrostufe des Chinoxalins

Die Diskussion beschränkt sich auf folgende Verbindungen:



Untersucht wird die relative Stabilität von I, II und III, IV, V.

Unter der relativen Stabilität ist die Lage der Gleichgewichte

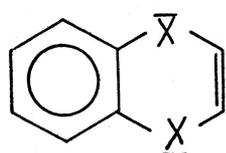


bzw.

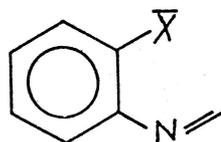


gemeint. Die hier berechnete relative Stabilität macht keine Aussage über das Verhalten dieser Verbindungen in irgend einer weiteren Reaktion.

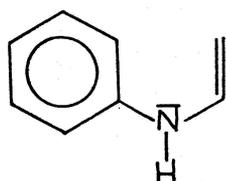
Rechenmodelle:



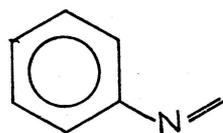
I R



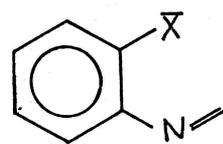
II R



III R



IV R



V R

Diese Rechenmodelle ergeben sich automatisch aus der in der HMO Methode postulierten σ, π -Separation.

In Tabelle 1 sind einige wichtige Abkürzungen und Begriffe zusammengestellt.

Folgende Heteroparameter wurden fest gewählt (4):

$h_{\bar{X}}^-$	=	1,5	$h_{\text{NH}_2}^+$	=	2,0
h_{N}^-	=	0,5	k_{CN}^+	=	$k_{\text{CN}}^- = 1,0$
h_{N}^+	=	2,0			
h_{NH}^-	=	1,5	$k_{\text{C-NH}}^-$	=	0,8

$k_{\text{C-X}}^-$ und $\delta_{\text{NH}_2}^+$ wurden von 0,0 bis 1,0, bzw. von 0,0 bis 0,5 variiert. Es wurden diese beiden Parameter variiert, weil sie die grösste Unsicherheit enthalten. Ihre wahren Werte liegen wahrscheinlich in den Intervallen $0,5 < k_{\text{C-X}}^- < 0,7$ und $0,1 < \delta_{\text{NH}_2}^+ < 0,3$. $k_{\text{C-NH}}^-$ im Modell III R wurde konstant gehalten, da nur eine Veränderung nach kleineren Werten realistisch wäre, eine solche die Verbindung III aber noch weniger stabil erscheinen liesse, was, wie wir sehen werden, die Aussage unserer Rechnung nicht ändert.

Methylgruppen werden, je nach Rechenweise, im wesentlichen auf zwei Arten berücksichtigt. Man verwendet entweder das Hyperkonjugationsmodell oder das Induktive Modell; vgl. Tabelle 2, S. 26. In allen hier angestellten Rechnungen wurde das Hyperkonjugationsmodell verwendet. Einige Beispiele wurden versuchsweise mit beiden Modellen durchgerechnet. Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die erhaltenen Resultate nur quantitativ, nicht aber qualitativ.

Tabelle 1

Zusammenstellung einiger wichtiger Abkürzungen und Begriffe, welche im HMO Modell verwendet werden (4), (5).

Symbol	Bezeichnung Definition	Bedeutung
α	Coulombintegral	Mass für die Energie eines Elektrons in einem Kohlenstoff $2p_z$ -ähnlichen Orbital.
β	Resonanzintegral	Mass für die Wechselwirkung eines Elektrons zwischen zwei Kohlenstoff $2p_z$ -ähnlichen Orbitalen
$\left. \begin{array}{l} h_X \\ k_{XY} \\ \delta_X \end{array} \right\}$	Störparameter $\alpha_X = \alpha + h_X \cdot \beta$ $\beta_{XY} = k_{XY} \cdot \beta$ $\alpha_{C'} = \alpha_C + \delta_X \cdot h_X \cdot \beta$	Tritt an die Stelle eines Kohlenstoffs ein anderes Atom oder wird die Wechselwirkung der $2p_z$ -ähnlichen Orbitale anders, so lassen sich α und β mit Hilfe dieser Störparameter korrigieren.
E_j	Energieeigenwerte des j-ten Niveaus	Mass für die Energie, mit welcher die Elektronen in den verschiedenen Orbitalen gebunden sind.
b_j	Anzahl Elektronen im j-ten Orbital	
E_π	$E_\pi = \sum_j b_j \cdot E_j$ π -Elektronenenergie	Mass für die Stabilität des π -Elektronensystems.

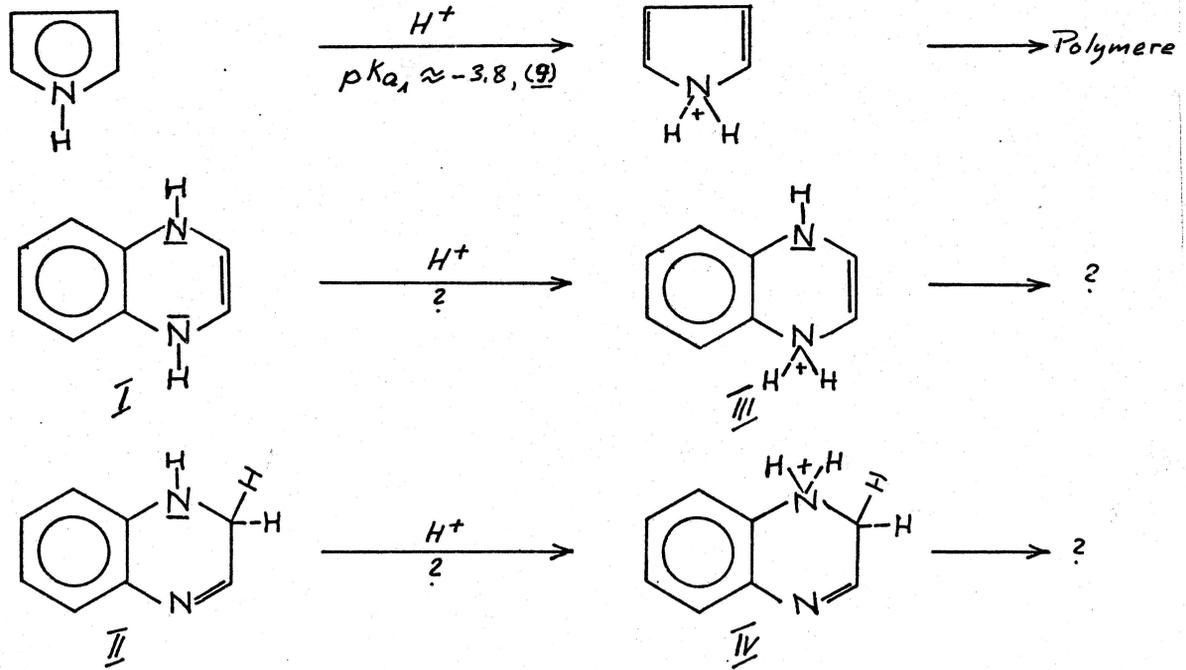
3.2.1 Relative Stabilität von I, II

Die Verkleinerung von $k_{C-\bar{X}}$ lässt sich grob als Drehung von \bar{X} aus der Molekülebene heraus auffassen. Für $\bar{X} = \bar{N}H$ liegt das doppelt besetzte $2p_z$ -ähnliche Orbital ungefähr senkrecht auf der Molekülebene. Um in den Modellen I R und II R nicht mit einer unterschiedlichen π -Elektronenzahl rechnen zu müssen, fassen wir das freie Elektronenpaar von $-N =$ in II R als zwar zum π -Elektronensystem gehörend auf, ohne dass es dieses jedoch beeinflusst. Das äussert sich im Resultat der Rechnung darin, dass unabhängig von $k_{C-\bar{X}}$ immer zwei Elektronen in einem nicht bindenden Niveau sitzen. Die so erhaltenen nicht bindenden Niveaus dürfen nicht zur Interpretation von Spektren und Redoxpotentialen verwendet werden. Sie besitzen nur formalen Charakter.

Fig. 4 zeigt, dass $|E_{\pi}(I R)| - |E_{\pi}(II R)| \cong 2|\beta|$. Das heisst, Verbindung I ist deutlich stabiler als Verbindung II. Eine quantitative Aussage über den Stabilitätsunterschied von I und II ist nicht möglich, da keine für diesen Fall brauchbaren Eichwerte für β vorliegen. Bemerket werden muss, dass die $4N + 2$ Regel, $N = 0, 1, 2, \dots$, im vorliegenden Fall nicht angewendet werden darf, da weder I noch II planar sind.

3.2.2 Relative Stabilität von III, IV und V

Protonierung des Pyrrolstickstoffs geht schwer und führt zu Verharzungsprodukten (6). Zwischen dem Pyrrol und den beiden protonierten Formen III und IV des Dihydrochinoxalins besteht wenigstens eine schwache Analogie.



Analogiefall zur Verbindung V ist protoniertes Chinoxalin.

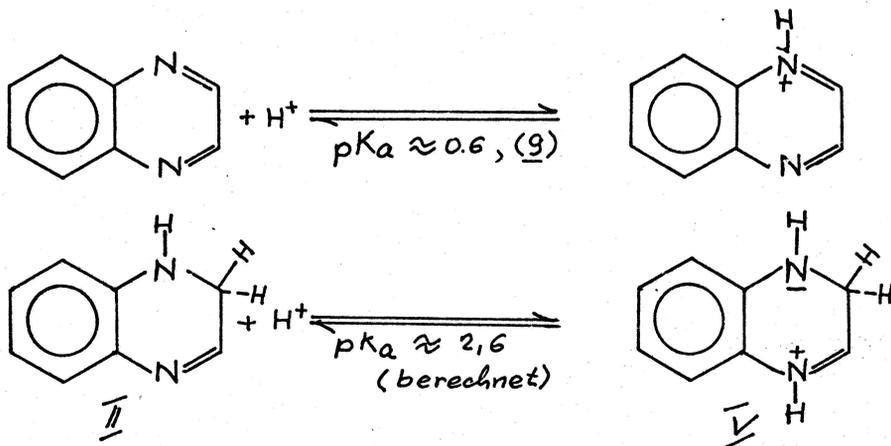


FIG. 4

Entlang der x-Achse wurde der Hetero-
parameter k_{C-X} von 0 bis 1 variiert.

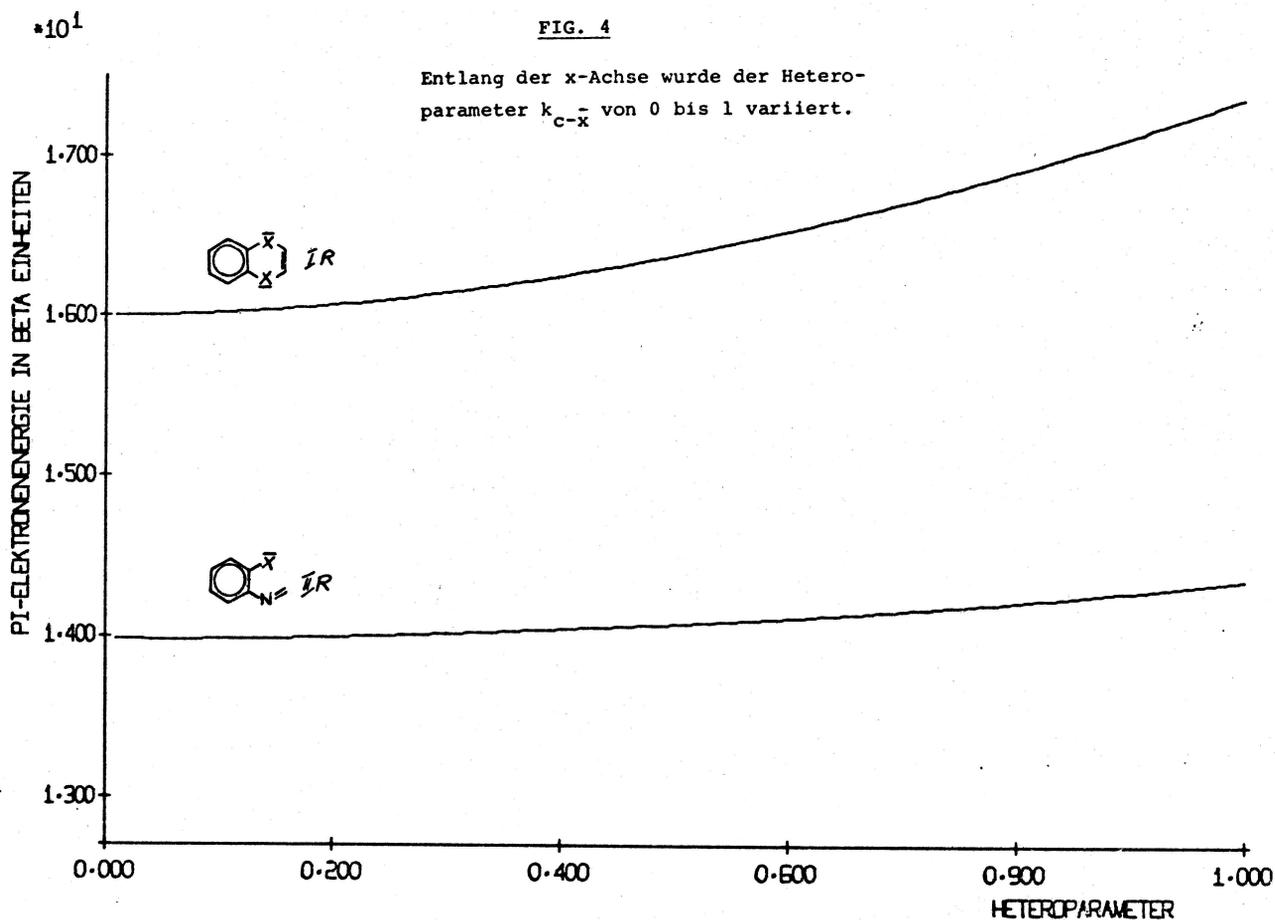
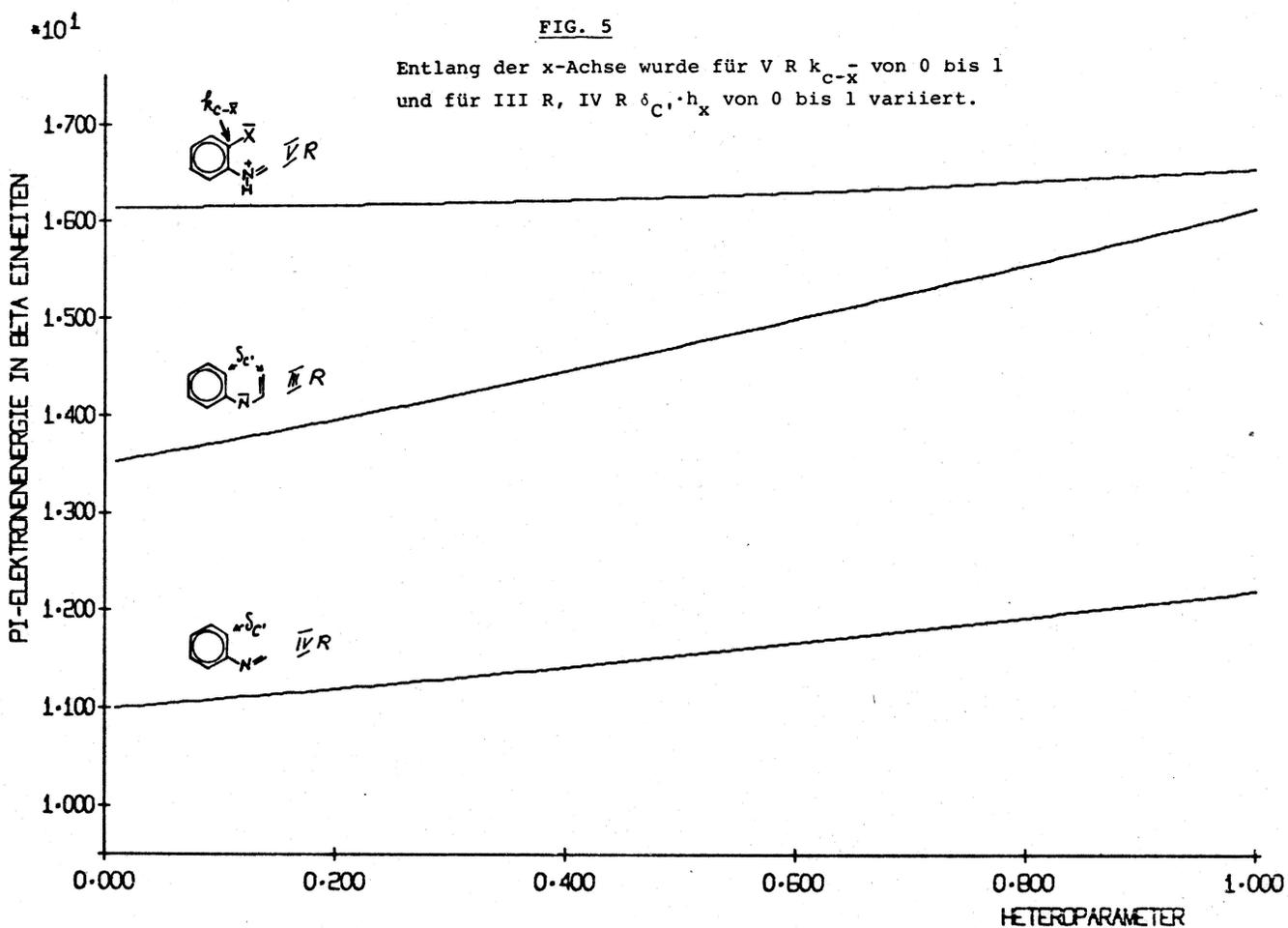


FIG. 5

Entlang der x-Achse wurde für V R k_{C-X} von 0 bis 1
und für III R, IV R $\delta_{C'} \cdot h_x$ von 0 bis 1 variiert.



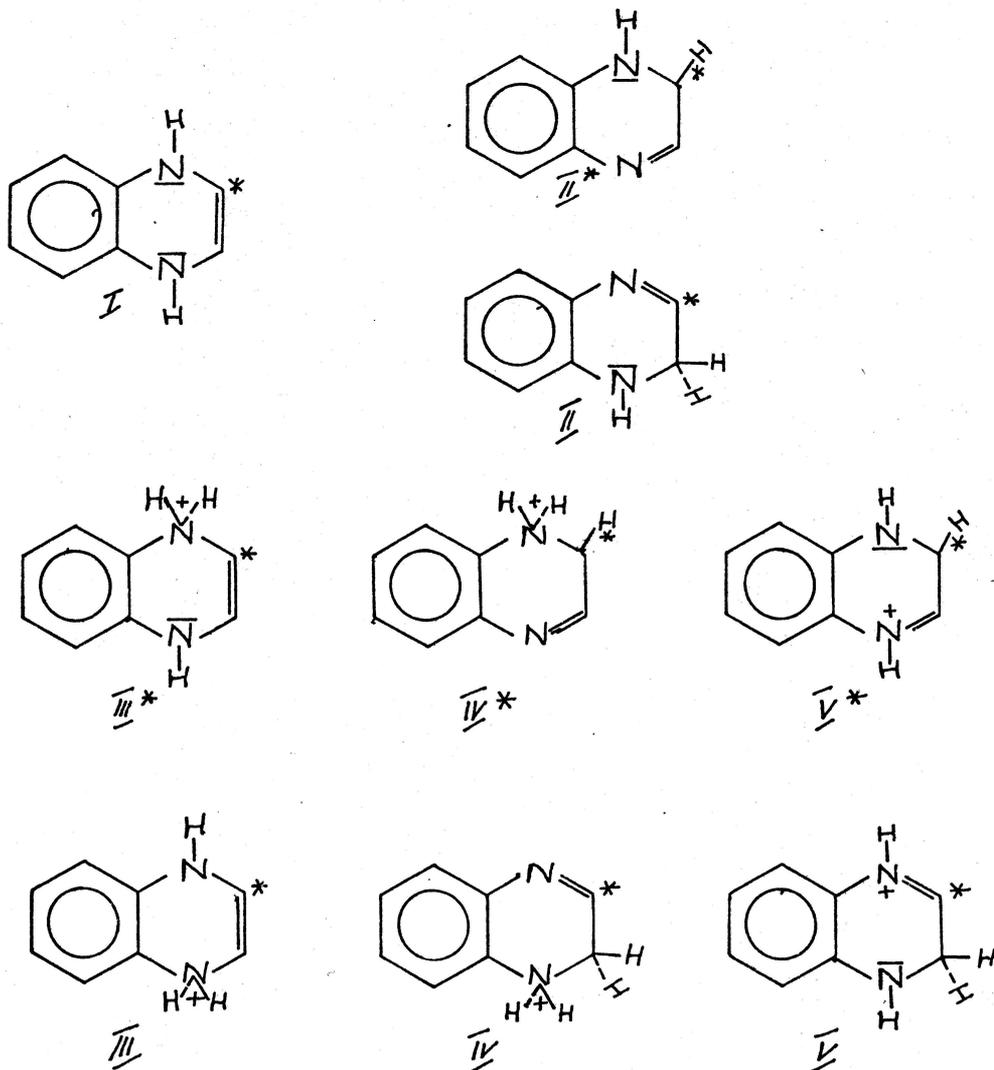
Die dargelegte Analogie lässt vermuten, dass, falls es eine bei Raumtemperatur beständige Form des protonierten Dihydrochinoxalins gibt, diese mit grosser Wahrscheinlichkeit Verbindung V ist. HMO-Rechnungen führen zum gleichen Schluss. Fig. 5 zeigt, dass Verbindung IV ganz eindeutig weniger stabil ist als V. Dass bei der Aufstellung des Korrelationsdiagramms die Störung einmal mit δ_{C^1} , und einmal mit $k_{C-\bar{X}}$ berücksichtigt wurde, ist in diesem Fall nicht von Bedeutung, da für den ganzen berechneten Bereich gilt:

$$|E_{\pi}(V R) - E_{\pi}(IV R)| = 4|\beta|.$$

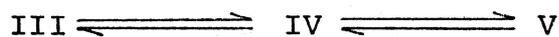
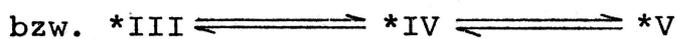
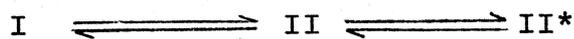
Etwas vorsichtiger muss die Aussage der HMO-Rechnung über die relative Stabilität von III und V interpretiert werden. Da der protonierte Stickstoff in Verbindung III wenigstens annähernd sp^3 -hybridisiert ist, übt er einen relativ kleinen Einfluss auf das π -Elektronensystem aus, so dass ein $\delta_{C^1} < 0,3$ zu erwarten ist. Unterhalb $\delta_{C^1} = 0,3$ liegen die Energieniveaus von V R und III R mehr als eine β -Einheit auseinander. Wir folgern daraus, dass im Gleichgewicht zwischen den drei protonierten Formen III, IV und V praktisch nur Verbindung V auftritt.

3.3 Relative Stabilität tautomerer Formen der protonierten und nicht-protonierten Dihydrostufe von 2,3-Dimethyl- und 2-Phenyl-Chinoxalin

Alle im vorhergehenden Abschnitt gemachten Aussagen können übernommen werden, weshalb wir uns hier kurz fassen. 2-Phenylchinoxalin ist nicht symmetrisch substituiert. Bei den nicht symmetrisch substituierten Chinoxalinen werden weitere tautomere Formen möglich. Für die uns hier interessierenden Fälle kann man diese schematisch so auseinanderhalten, dass das C-Atom in 2-Stellung mit einem * versehen wird:



Bei den nicht symmetrischen Fällen müssen wir demnach an Stelle der auf S. 11 formulierten Gleichgewichte die folgenden untersuchen:



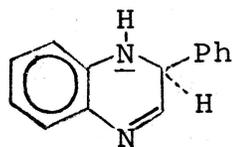
Wiederum macht die hier berechnete relative Stabilität keine Aussage über das Verhalten dieser Verbindungen in irgend einer weiteren Reaktion.

3.3.1 2,3-Dimethylchinoxalin

Fig. 6 zeigt, dass für den nicht protonierten Fall wiederum die 1,4-Dihydrostufe stabiler ist als die 1,2-Dihydrostufe. Auch für die protonierte Form liefert die HMO Rechnung qualitativ die gleichen Resultate wie für das Chinoxalin; vgl. Fig. 7.

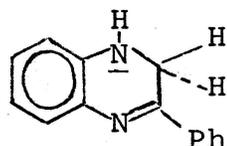
3.3.2 3-Phenylchinoxalin

Es werden auch hier keine neuen Resultate erhalten; vgl. Fig. 8 und Fig. 9. Interessant ist, dass der Stickstoff der Verbindung



; $pK_a = 3,0$ (berechnet)

bei Raumtemperatur in Wasser weniger basisch zu sein scheint als der Stickstoff von



; $pK_a = 6,5$ (berechnet)

Da zudem die protonierte Form der letzten Verbindung deutlich stabiler zu sein scheint, nehmen wir an, dass bei tiefem pH praktisch nur diese vorkommt; vgl. Tabelle 4, S. 31. Die Rechnung täuscht einen zu grossen pK_a -Wert vor, was aber ihre Aussagekraft über die relative Stabilität der verschiedenen protonierten Formen nicht beeinträchtigt.

FIG. 6

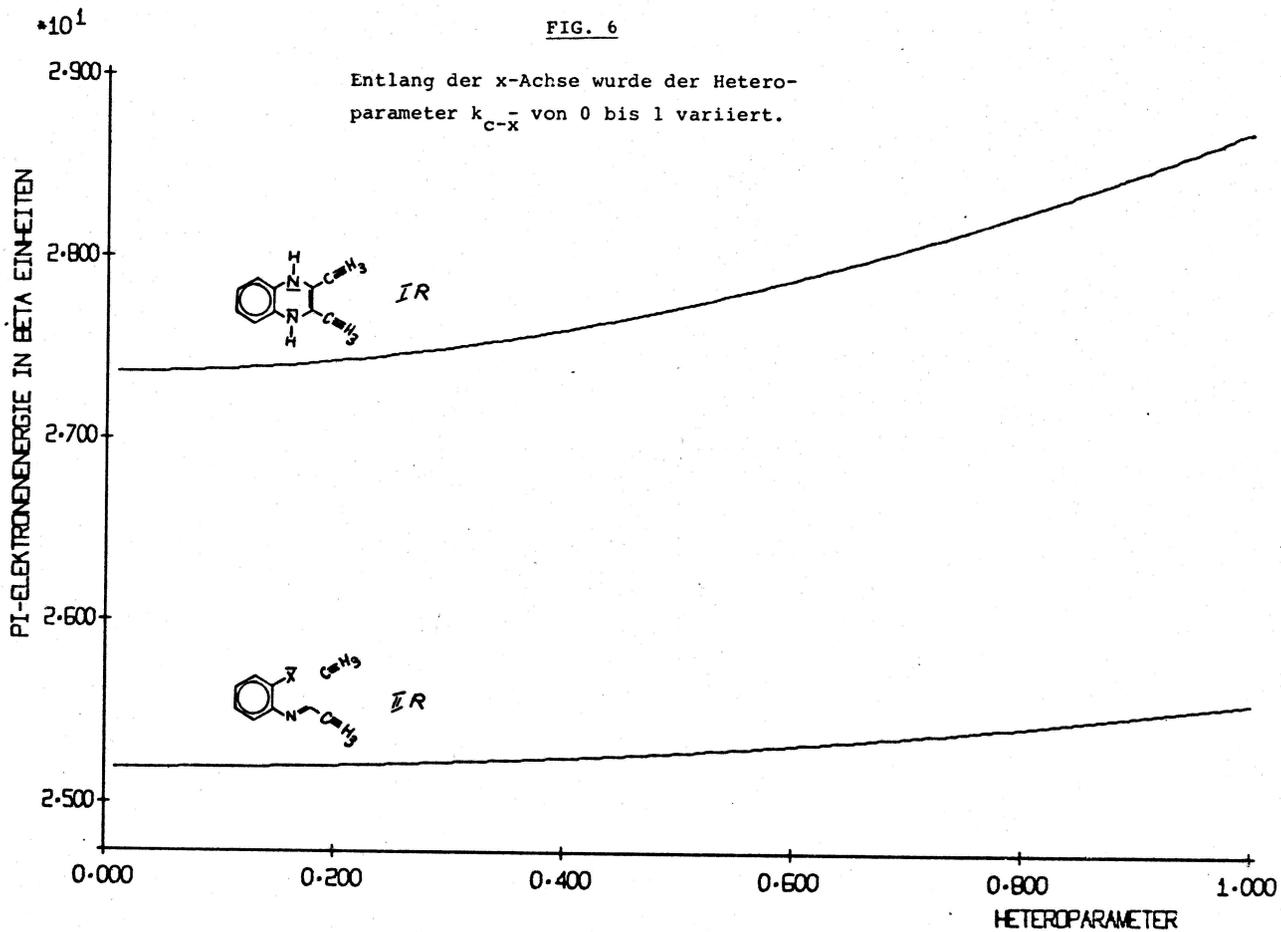
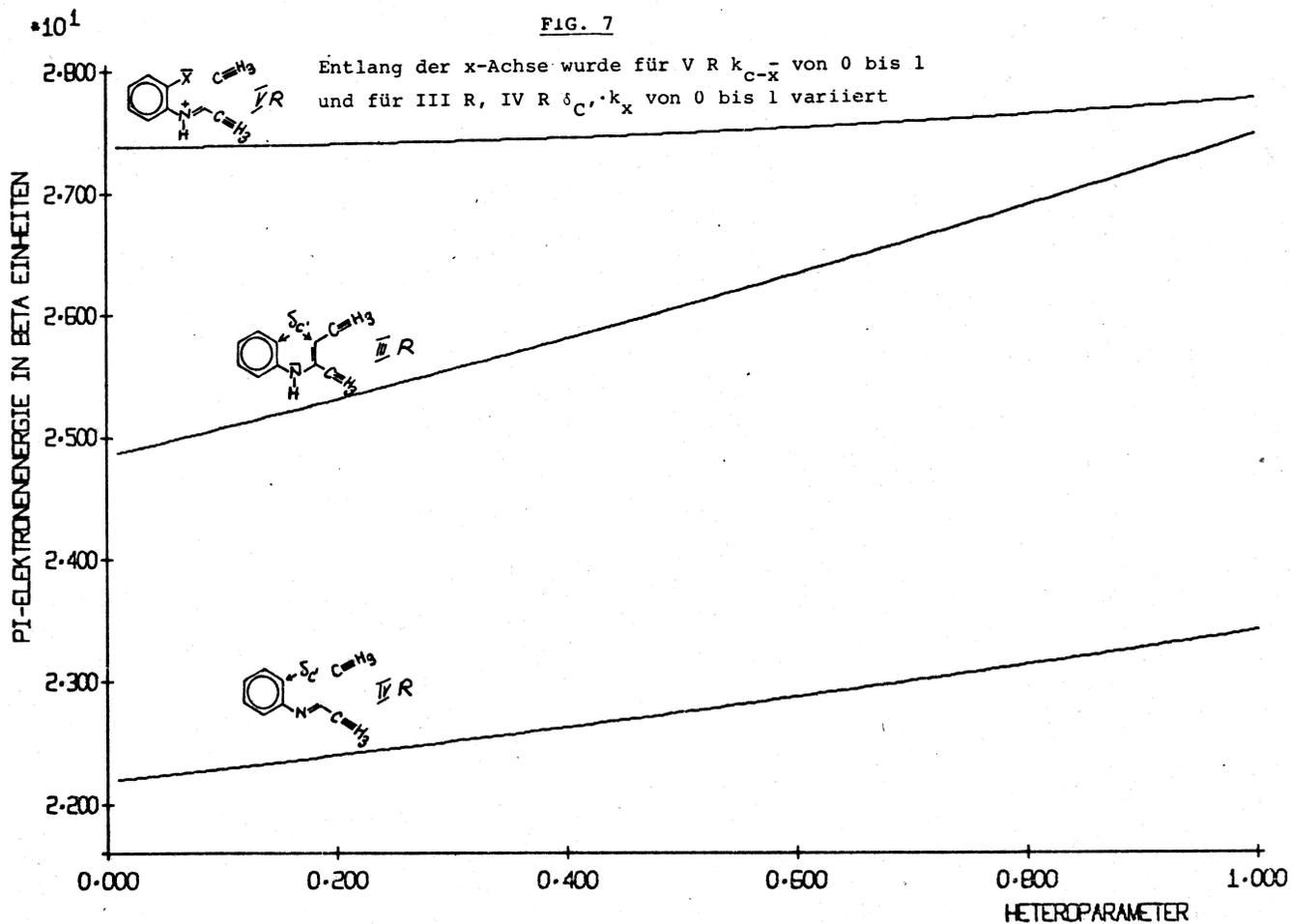
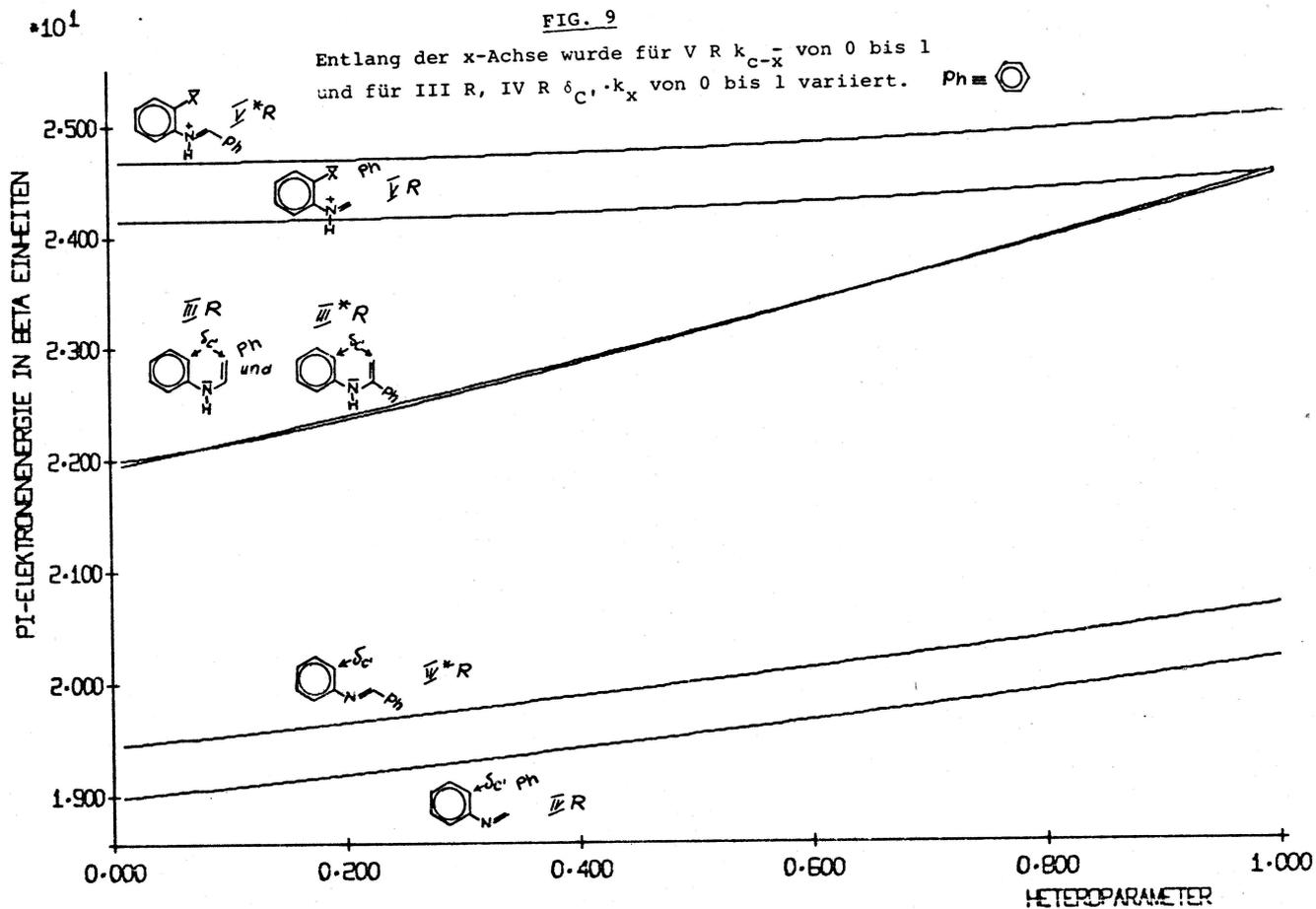
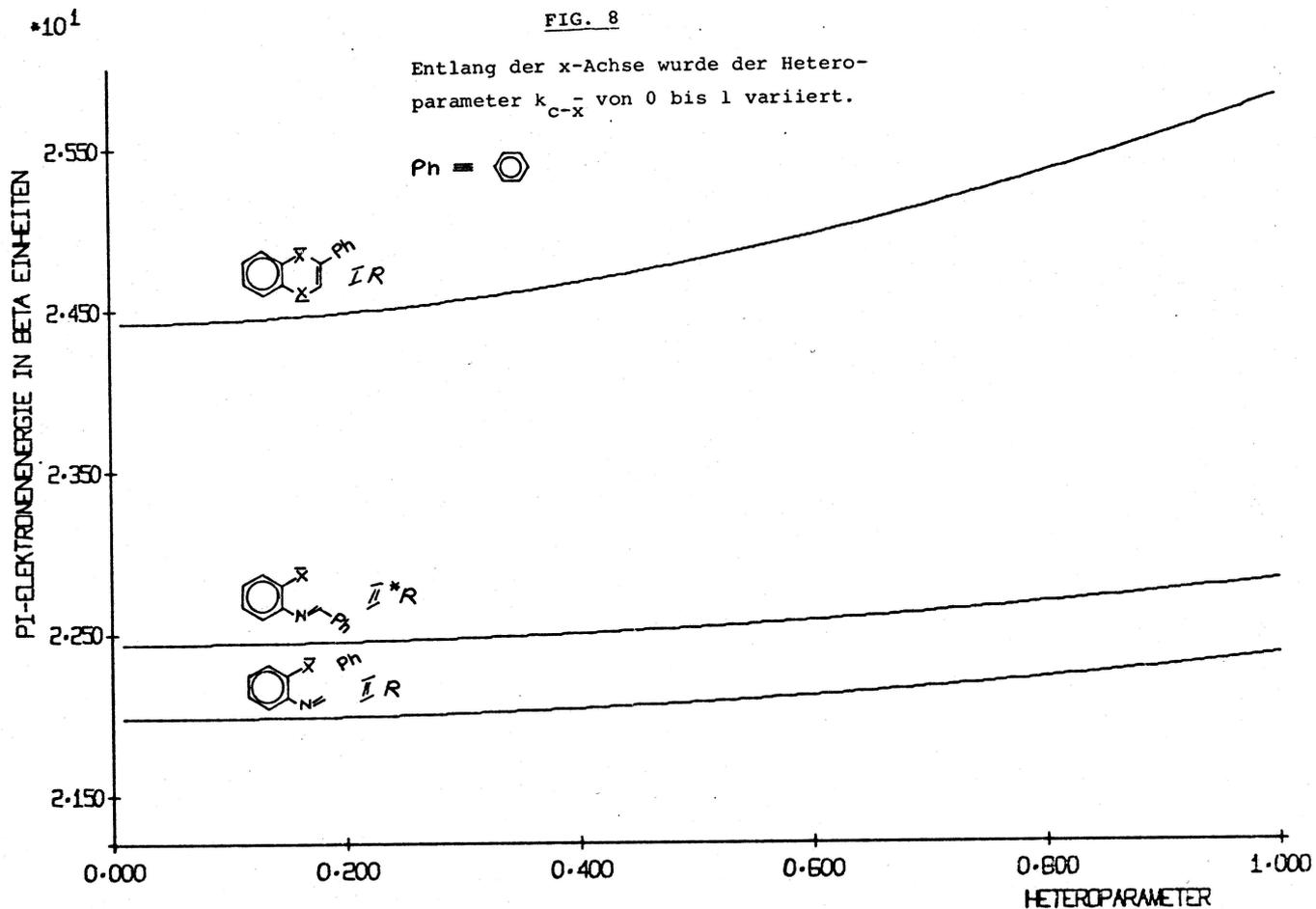


FIG. 7





3.4 Allgemeine Ueberlegungen zur Abschätzung von Protonierungs- gleichgewichten mit Hilfe von MO-Rechnungen

3.4.1 Nichtideale Lösungen

Sobald man Ionengleichgewichte diskutiert, verlässt man schnell den Bereich idealer Lösungen. Um keinen neuen Formalismus verwenden zu müssen, werden die Aktivitätskoeffizienten γ_i eingeführt. Es gibt mehrere Möglichkeiten, diese Größen zu definieren. Die in diesem Zusammenhang zweckmässigste ist (7):

$$\text{Lösungsmittel: } \mu_L = \mu_L^* + R \cdot T \cdot \ln \gamma_L x_L, \quad \lim_{x_L \rightarrow 1} \gamma_L = 1 \quad (18)$$

$$\text{Gelöste Substanz: } \mu_i = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i x_i, \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (19)$$

$\gamma_i \cdot x_i$ heisst Aktivität A_i der Substanz i .

$$A_i := \gamma_i \cdot x_i \quad (20)$$

μ_i ist das chemische Potential

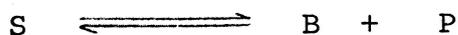
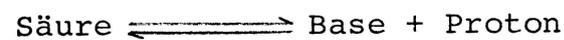
μ_i^* ist das Standardpotential

x_i ist der Molenbruch

R ist die universelle Gaskonstante

T ist die absolute Temperatur

3.4.2 Definition der relativen Aciditätskonstanten K_a .



$$K_A := \frac{B \cdot P}{S}$$

K_A heisst Aciditätskonstante. Mit B , P , S sind die Aktivitäten A_i gemeint. K_A ist in Lösungen nicht messbar, da freie Protonen in kondensierter Phase nicht existenzfähig sind. Koppelt man jedoch zwei korrespondierende Säure-Basen-Paare, so findet ein Protonenaustausch statt. Das eine Säure-Basen-Paar ist häufig das Lösungsmittel L .



K_a heisst relative Aciditätskonstante oder, da kaum Verwechslungen zu befürchten sind, einfach Aciditätskonstante. Da K_A nicht messbar ist, gibt es kein absolutes Mass für die Säurestärke. Wir sind auf die Angabe der relativen Grössen K_a angewiesen. Die Lage der protolytischen Gleichgewichte hängt von der Basizität des Lösungsmittels und - da bei der Reaktion Ionen gebildet werden - von seiner Dielektrizitätskonstanten, sowie von Wechselwirkungen der Ionen mit diesem ab. Somit stösst auch der Vergleich relativer Aciditätskonstanten für verschiedene Lösungsmittel auf Schwierigkeiten.

Im Gleichgewicht gilt:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \nu_i = 0.
 \tag{22}$$

ν_i sind die Stöchiometrieoeffizienten. ΔG ist die Freie Enthalpie.

Unter Verwendung von (19), (20) und (22) folgt daraus:

$$(\mu_B^* - \mu_S^*) + (\mu_S^{*L} - \mu_B^{*L}) = \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{S^L \cdot B}{B^L \cdot S}
 \tag{23}$$

$$C_t := \mu_S^{*L} - \mu_B^{*L}
 \tag{24}$$

Da in dieser Arbeit nur Aciditätskonstanten verglichen werden, welche im gleichen Lösungsmittel gemessen wurden, ist C_t eine Konstante, die nur von der Temperatur und vom Druck abhängt.

Folgende Definition wird damit sinnvoll:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 := \mu_B^0 - \mu_S^0
 \tag{25}$$

$$pK_a := -\ln K_a
 \tag{26}$$

Es folgt:

$$pK_a = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 + C_t
 \tag{27}$$

3.4.3 Zusammenhang zwischen pK_a -Werten und MO-Energien

Wie weit ist es mit Hilfe einer einfachen MO-Methode möglich, pK_a -Werte abzuschätzen? Grundsätzlich müsste man ΔH^0 und ΔS^0 berechnen. Eine solche Berechnung gelingt bis heute nur in den einfachsten Fällen. Mehr Erfolg besitzen Rechenmethoden, welche nach der Änderung thermodynamischer Größen relativ zu einem geeigneten Bezugssystem fragen. Wir kennzeichnen dieses mit dem Index 1 und fragen nach:

$$\delta_1^j pK_a := pK_a^j - pK_a^1 . \quad (28)$$

Oder anders geschrieben:

$$\delta_1^j pK_a := \frac{1}{R \cdot T} (\delta_1^j \Delta H^0 - T \cdot \delta_1^j \Delta S^0) \quad (29)$$

Eine MO-Methode, welche auf diese Weise $\delta_1^j pK_a$ liefern würde, wäre sehr wirksam. $\delta_1^j \Delta S^0$ kann im allgemeinen nicht wiedergegeben werden. Also sind wir gezwungen, für die Molekülsorten, für welche die pK_a -Werte relativ zu dem gewählten Bezugssystem berechnet werden sollen, zu verlangen:

$$|T \cdot \delta_1^j \Delta S^0| \ll |\delta_1^j \Delta H^0| . \quad (30)$$

Es ist nicht erstaunlich, dass diese Forderung mit jener übereinstimmt, welche in extrathermodynamischen Beziehungen erfüllt sein muss (8). Es folgt aus ihr:

$$\delta_1^j pK_a = \frac{1}{R \cdot T} \delta_1^j \Delta H^0 = - \ln \frac{K_a^j}{K_a^1} = \sigma_j \rho . \quad (31)$$

σ_j charakterisiert das Reaktionszentrum, während ρ zur Charakterisierung des Elektrophils - in unserem Fall des Protons - eingeführt wird. Man darf erwarten, dass innerhalb geeigneter Molekülklassen, für welche (30) erfüllt ist, ein einfacher Zusammenhang zwischen der mit Hilfe einer MO-Methode berechneten Energiedifferenz ΔE_{e1} der Valenzelektronen zwischen protonierter und nichtprotonierter Form und ΔH^0 besteht.

Wir versuchen den einfachsten Ansatz:

$$\Delta H^0 = a + b \cdot \Delta E_{el} , \quad (32)$$

wobei:

$$\Delta E_{el} := E_{el}(\text{Base}) - E_{el}(\text{Säure}) \quad (33)$$

a und b sind empirisch zu bestimmende Konstanten. Die Gültigkeit von (32) ist durch die Qualität der verwendeten MO-Rechnung begrenzt.

Kombiniert man die Gleichungen (31) und (32), so folgt:

$$\delta_1^j pK_a = \frac{b}{R \cdot T} \cdot \delta_1^j \Delta E_{el} = \sigma_j \cdot \rho . \quad (34)$$

Dabei ist die Konstante a herausgefallen. Gleichung (34) lässt sich auf eine einfachere und besser geeignete Form bringen:

$$A := pK_a^1 - \frac{b}{R \cdot T} \Delta E_{el} \quad (35)$$

$$B := \frac{b}{R \cdot T} \quad (35a)$$

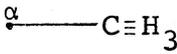
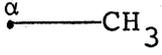
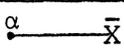
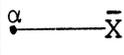
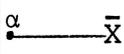
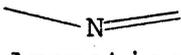
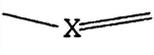
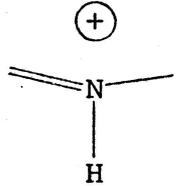
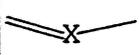
$pK_a^j = A + B \cdot \Delta E_{el}^j \quad (36)$

Wollen wir das Hückel MO-Verfahren anwenden, so ist in (36) ΔE_{el}^j durch ΔE_{π}^j zu ersetzen. π soll kennzeichnen, dass sich die Berechnung auf die Energie der π -Elektronen beschränkt. Wie in mehreren Arbeiten (5) gezeigt wurde, lässt sich schon mit dieser groben Näherungsmethode eine befriedigende Bestätigung des in (32) postulierten Ansatzes finden.

3.5 Abschätzung einiger pK_a -Werte von Chinolinen mit Hilfe der HMO-Methode

Die Berechnungen wurden am Chinolinsystem durchgeführt, weil von dieser Verbindungsklasse sehr viele Messwerte zur Verfügung stehen und weil zu hoffen ist, dass man diese Systeme wenigstens mit alkyl- und phenylsubstituierten Chinoxalinen vergleichen darf. Es wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Heteroparameter verwendet (4), (5). Grundlage der Rechnung ist Formel (36).

Tabelle 2

Substituent	Modell	Heteroparameter	
-CH ₃	<p>Hyperkonjugation</p>  <p>Induktiv</p> 	$h_C = 0.0$ $h_{H_3} = -0.5$ $k_{C_\alpha-C} = 0.8$ $k_{C_\alpha-C\equiv H_3} = 3.0$ $h_{C_\alpha} = -0.5$ $k_{C_\alpha-CH_3} = 0.0$	
-Cl, -Br		$h_{\bar{X}} = 2.0$ $k_{C-\bar{X}} = 0.4$ $\delta_\alpha = 0.3$ $\delta_\alpha = 0.125$	<p>{ 1 Halogen im Kern. 1 Halogen und 1 NH₂ Gruppe im Kern.</p> <p>{ 2 Halogene im Kern. 1 Halogen und 1 OH oder 1 OCH₃ Gruppe im Kern.</p>
-OH, -OCH ₃		$h_{\bar{X}} = 2.5$ $k_{C-\bar{X}} = 0.8$ $\delta_\alpha = 0.0$	
-NH ₂		$h_{\bar{X}} = 1.5$ $k_{C-\bar{X}} = 0.8$ $\delta_\alpha = 0.0$	
 Aromatisches System		$h_X = 0.5$ $k_{CX} = 1.0$	
 Aromatisches System		$h_X = 2.0$ $k_{CX} = 1.0$	

Der Zusammenhang der Heteroparameter zu den Coulombintegralen α und den Resonanzintegralen β wurde in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 3 zeigt, dass der Ansatz (32) für die berechneten Chinoline befriedigend bestätigt werden kann. Die auftretenden Abweichungen zeigen die Grenzen der angewendeten Rechenweise. Sie zu diskutieren hat keinen Sinn, da von einer so groben Näherung, wie der HMO-Methode, grundsätzlich keine besseren Resultate zu erwarten sind.

Mit Hilfe der durch linearen Ausgleich bestimmten Konstanten A und B in Gleichung (36) kann man schreiben:

$$pK_a^j = - 131,2 + 61,8 \cdot \Delta E_{\pi}^j \quad (37)$$

$$m = 0,5$$

$$m_A = 7,5$$

$$m_B = 3,4$$

m = mittlerer Fehler der berechneten pK_a^j -Werte.

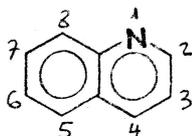
m_A = mittlerer Fehler von A.

m_B = mittlerer Fehler von B.

Fussnoten zu Tabelle 3

- *) Alle gemessenen pK_a -Werte, mit Ausnahme der mit ***) gekennzeichneten, wurden der Literaturstelle (9) entnommen.
- **) Ionenstärke 0,1, NaCl, 30° C.
- ***) Diese Werte wurden der Literaturstelle (5) entnommen.
- 1) Diese aus einer linearen Regression berechneten pK_a -Werte weichen mehr als 0,5 pK_a -Einheiten von den Messwerten ab. Im Rahmen des hier verwendeten groben HMO-Näherungsverfahrens hat es wohl keinen Sinn, solche Abweichungen zu diskutieren.
- 2) Dieser Wert wurde nicht in die Regression einbezogen.

Tabelle 3



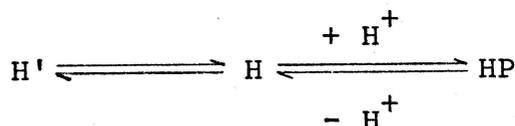
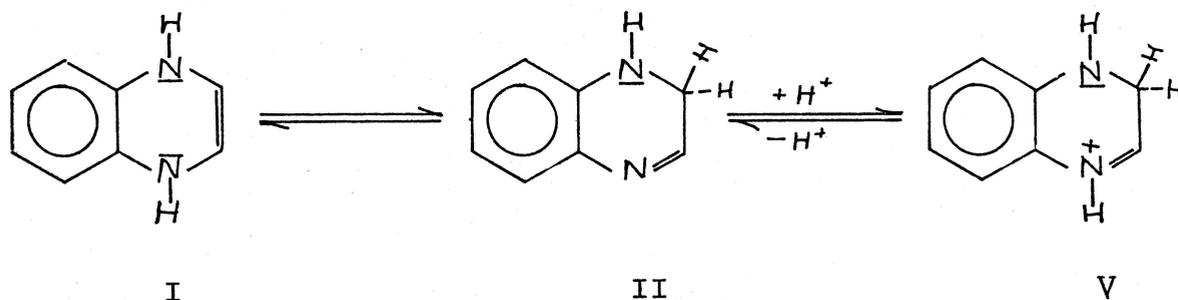
pK_a -Werte von Chinolinen in Wasser, bei Raumtemperatur
- 20/25° C - und der Ionenstärke 0.

Substituent	E_{π} (Base)	E_{π} (Säure)	$-\Delta E_{\pi}$	pK_a^* gemessen	pK_a berechnet	Differenz
Chinolin	14,2379	16,4400	2,202	4,9	4,8	0,1
5 Cl	18,9511	21,1399	2,189	3,6	3,9	-0,3
7 Cl	18,9427	21,1283	2,186	3,8	3,7	0,1
5 Br	18,9511	21,1398	2,189	3,6	3,9	-0,3
7 Br	18,9426	21,1283	2,186	3,9	3,7	0,2
4,6 Cl ₂	22,8450	25,0246	2,180	2,8	3,3	-0,5
4,7 Cl ₂	22,8428	25,0159	2,173	2,8	2,8	
7Br,4Cl	22,8428	25,0159	2,173	2,8	2,8	
6Br,4Cl	22,8450	25,0246	2,180	2,8	3,3	-0,5
2 CH ₃	19,9120	22,1271	2,215	5,6	5,7	-0,1
3 CH ₃	19,9078	22,1087	2,201	4,8	4,8	
4 CH ₃	19,9134	22,1232	2,201	5,4	5,4	
5 CH ₃	19,9113	22,1146	2,203	4,6	4,9	-0,3
6 CH ₃	19,9080	22,1097	2,202	5,1	4,8	0,3
7 CH ₃	19,9087	22,1126	2,204	5,2	5,0	0,2
8 CH ₃	19,9104	22,1107	2,200	4,7	4,7	
5 OH	19,4172	21,6266	2,209	5,2	5,3	-0,1
6 OH	19,4091	21,6100	2,201	5,2	4,7	0,5
7 OH	19,4140	21,6253	2,211	5,5	5,5	
6 OCH ₃	19,4091	21,6097	2,200	5,0	4,7	0,3
3 NH ₂	17,4695	19,6651	2,196	5,0	4,4	0,6 1)
4 NH ₂	17,5072	19,7692	2,262	8,5	9,0	-0,5
5 NH ₂	17,4861	19,7002	2,214	5,5	5,7	-0,2
6 NH ₂	17,4711	19,6706	2,200	5,6	4,7	0,9 1)
7 NH ₂	17,4784	19,6960	2,218	6,6	5,9	0,7 1)
8 NH ₂	17,4773	19,6691	2,192	3,9	4,1	-0,2
4NH ₂ ,7Cl	22,2113	24,4601	2,249	8,2**	8,1	0,1
5NH ₂ ,8OH	22,6478	24,8563	2,208	5,7	5,3	0,4
4NH ₂ ,6OCH ₃	22,6757	24,9369	2,261	8,9**	8,9	
4Cl,6OCH ₃	23,7094	25,8863	2,177	3,9	3,1	0,8 1)
4Cl,7OCH ₃	23,7125	25,9012	2,189	4,3	3,9	0,4
4NH ₂ ,8OH	22,6784	24,9352	2,257	6,9	8,6	-1,7 2)
5,6Phenyl	31,0383	33,2409	2,203	5,2***	4,9	0,3
6,7Phenyl	31,0194	33,2249	2,205	5,0***	5,1	-0,1
7,8Phenyl	31,0379	33,2368	2,199	4,3***	4,6	-0,3

*) , **) , ***) , 1) , 2) siehe Seite 27

3.6 pK_a -Wert von Chinoxalinen und deren Dihydrostufen bei Raumtemperatur, in Wasser

Wegen den im ersten Abschnitt angestellten Ueberlegungen haben wir guten Grund anzunehmen, dass zur Beschreibung des Protonierungsgleichgewichtes von Dihydrochinoxalin nur die drei Formen I, II und V in Betracht gezogen werden müssen.



HP steht für die protonierte Dihydrostufe V.

Im Gleichgewicht in Wasser gilt (23):

$$K = \frac{H}{H'} \tag{38}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot H}{[H_2O] \cdot HP} \tag{38a}$$

Um unnötige Komplikationen zu vermeiden, fordern wir von unserer Lösung, dass sie ideal sei (18), (19). Mit H, H', HP, $[H_3O^+]$, $[H_2O]$ sind die entsprechenden Konzentrationen in Molenbrüchen gemeint. Für genügend verdünnte Lösungen gilt $[H_2O] \approx 1$ und damit:

$$K_a = [H_3O^+] \cdot \frac{H}{HP} ; pK_a = pH - \ln \frac{H}{HP} \tag{39}$$

Normieren wir einfachheitshalber auf $pH = 0$, so bleibt:

$$K = \frac{H}{H'} \tag{38} \quad \text{und} \quad K_a^0 := \frac{H}{HP} \tag{40}$$

Die Konstante K_a^0 ist unabhängig von der Konstanten K . Sie ist ein Mass für die freie Enthalpie der Reaktion $H + H^+ \rightleftharpoons HP$, während K ein Mass für die freie Ethalpie der Reaktion $H' \rightleftharpoons H$ darstellt; siehe Gleichungen (22), (23), (27). Zur Berechnung des pK_a -Wertes genügt es also, die relative Stabilität der beiden Verbindungen H und HP zu ermitteln.

Wir machen jetzt die Hypothese, Gleichung (37) sei mit genügender Genauigkeit auch auf einfache Chinoxalinsysteme anwendbar. In Tabelle 4 sind einige Resultate zusammengestellt. Soweit unsere Hypothese an Messresultaten überprüft werden kann, scheint es, dass die Rechnung durchaus vertrauenswürdige Resultate liefert. Zu bemerken ist, dass der in Alpha-Stellung eine Phenylgruppe tragende Stickstoff merklich basischer ist, als jener, zu welchem die Phenylgruppe betaständig ist. Das gleiche Resultat erhält man für die Dihydrostufe. In der üblichen Betrachtungsweise kann man dieses Resultat mit Hilfe mesomerer Grenzstrukturen erklären. Erwartungsgemäss zeigt das 2-Methylchinoxalin das gleiche Basizitäts-Verhalten der Stickstoffatome.

Tabelle 4

pK_a -Werte in Wasser, bei Raumtemperatur - 20/25° C - und der Ionenstärke 0.

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet: CH = Chinoxalin, ME = Methyl, DME = Dimethyl, DH = Dihydro, PH = Phenyl.

Der Einfluss von Methylgruppen wurde über das Hyperkonjugationsmodell berücksichtigt, da auch die Eichung von A und B in Formel (36) auf diese Weise erfolgte.

Tabelle 4

Verbindung	E_{π} (Base)	E_{π} (Säure)	ΔE_{π}	pK_a gemessen	pK_a berechnet	Lit.
CH	14,759	16,887	2,13	0,6-0,7	0,3	(9)
3-ME-CH	20,433			0,95		(9)
1)		22,561	2,13		0,3	
2)		22,577	2,14 ₅		1,3	
3-PH-CH	23,152					
1)		25,280	2,13		0,3	
2)		25,332	2,18	ca.1 ³⁾	3,4	
2,3-DM-CH	26,108	28,251	2,14 ₅	ca.2 ^{3a)}	1,3	
1,2-DH-CH ⁶⁾	14,11	16,27	2,16		2,6 ⁵⁾	
3-PH-1,2-DH-CH ⁶⁾	22,57	24,80	2,23	4)	6,5 ⁵⁾	(10)
3-PH-2,3-DH-CH ⁶⁾	22,11	24,28	2,17		3,0 ⁵⁾	
2,3-DM-1,2-DH-CH ⁶⁾	25,57	27,76	2,19		4,1	

1) In 1-Stellung protoniert

2) In 4-Stellungen protoniert

3) Mitteilung von H. Mollet, CIBA-GEIGY Photochemie AG, Fribourg; umgerechnet auf Wasser.

3a) Mitteilung von Dr. E. Kramp, CIBA-GEIGY Photochemie AG, Marly.

4) In einem Wasser/Aethylalkoholgemisch wurde $pK_a = 2,5$ gemessen (10). Trotzdem erfahrungsgemäss für Verbindungen dieser Art gilt: $pK_a(H_2O) \approx pK_a(H_2O/Aethylalkohol\ 1:1) + (1,0\ bis\ 1,5)$, (5), liefert unsere Rechnung, wie im Falle der nichtreduzierten Verbindung, einen zu grossen Wert.

5) $k_{C-\bar{X}} = 0.6$. Das Resultat hängt nur sehr wenig von der Wahl des Wertes für $k_{C-\bar{X}}$ ab.

6) Aus der Differenz der π -Elektronenenergie zwischen II R und V R berechnet.