

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Zdeněk Stránský; Ivana Slouková

Příspěvek k polarografii systémů tvořících semichinony

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
6 (1965), No. 1, 257--(262)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119829>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty.
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Eduard Ružička, kandidát věd.*

PŘÍSPĚVEK K POLAROGRAFII SYSTÉMŮ TVOŘÍCÍCH SEMICHINONY

ZDENĚK STRÁNSKÝ A IVANA SLOUKOVÁ

(Postoupeno dne 31. května 1964)

Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše

U řady organických reversibilních redox systémů, u nichž při redukci totálně oxydované formy na totálně redukovanou formu se vyměňuje větší počet elektronů, nedochází k této výměně najednou, ale postupně přes mezistupeň, který je nazýván semichinonem.

Nejnámějšími látkami tohoto typu jsou některá barviva. Jsou to zejména látky používané jako redoxní indikátory ze skupiny fenazinu, tentiazinů a fenoxazinů.

Na našem pracovišti byla delší dobu studována zejména skupina oxazिनových barviv a jejich analytické využití. Některé dílčí zkušenosti získané tímto studiem byly podnětem předložené práce.

Studiem fenoxazinů jako organických redox systémů a jejich využití jako indikátorů v analytické chemii a biochemii se zabývala v minulosti řada autorů [1]—[4].

Postupnou výměnu elektronů — existenci semichinonu — prokázal Michaelis a spolupracovníci [5] až [8].

Tito autoři používali ke studiu potenciometrických method. V této souvislosti byla také často diskutována neshoda mezi sumárním počtem vyměněných elektronů a počtem zjištěným z průběhu potenciometrických křivek [1], [9], [10].

Potenciometrie při studiu těchto otázek má řadu nevýhod. Vyžaduje ne snadnou a často i problematickou přípravu čistých redukovaných forem, dlouhodobé udržování přísně inertního prostředí při manipulaci a měření, složité a citlivé přístroje. Mnohdy se při měření uplatňuje výrazně koncentrační efekt a pro dobrou reprodukovatelnost výsledků je nutno použít vyšších koncentrací oxydované i redukované formy, což může být spojeno s dalšími obtížemi. Mnohá barviva této skupiny jsou totiž velmi omezeně rozpustná a navíc v málo zředěných roztocích se tvoří složitější útvary, jak plyne ze spektrofotometrických měření našich i jiných autorů [2], [11].

Velkým přínosem při studiu této otázky bylo použití polarografie. Prvním, kdo se v polarografii studiem semichinonů zabýval, byl O. H. Müller [12]—[14]. Matematicky byl problém zpracován Brdičkou [15].

Charakteristickou vlastností systémů tvořících semichinony je skutečnost,

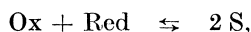
že zjišťujeme platnost pouze jednoho experimentálního kritéria reversibility. Počet elektronů zjištěný (dále n_z) ze sklonu polarografické vlny např. metodou logaritmické analýzy nesouhlasí s thermodynamickou hodnotou odpovídající sumárnímu předpokládanému počtu vyměněných elektronů (dále n_s). Druhé kritérium tj. shoda půlvtlnových potenciálů redukce totálně oxydované a oxydace totálně redukované formy splněno je. Odlišný sklon vlny od očekávané hodnoty je dán právě postupnou výměnou elektronů. Přesto se jedná o reversibilní redox systém, jsou-li všechny rovnováhy mezi jednotlivými formami dokonale mobilní.

Významným faktorem při studiu redox systémů tvořících semichinony je přesné zjištění konstanty tvorby semichinonu. Nalézt vztahy umožňující pohodlný a při tom přesný výpočet konstanty je cílem této práce.

Postupnou výměnu elektronů můžeme vystihnout schematem:



Všechny tři formy jsou pak ve vzájemné rovnováze



odkud plyne vztah pro konstantu tvorby semichinonu

$$K = \frac{s^2}{r \cdot t} \text{ resp. na povrchu elektrody } K = \frac{s_0^2}{r_0 \cdot t_0} \quad (\text{a})$$

kde r je koncentrace totálně redukované,
 t — koncentrace totálně oxydované formy.

Mějme uvnitř roztoku pouze oxydovanou formu, platí pak pro proud $i = 2kr_0 + ks_0$ (b) (při stejných difusních koeficientech) a pro limitní proud

$$i_D = 2kt = 2k(r_0 + s_0 + t_0) \quad (\text{c})$$

kde $k = 0,627FD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$.

Potenciál kapkové elektrody je pak dán Petersovou rovnicí

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{n_s F} \ln \frac{t_0}{r_0}$$

(u reversibilního děje můžeme zhruba položit $E_0 = E_{1/2}$) odkud

$$\exp \frac{(E - E_{1/2}) n_s F}{RT} = P = \frac{t_0}{r_0} \quad (\text{d})$$

Řešením (a, b, c, d) dostaneme výraz pro proud [16]

$$i = i_D \frac{\frac{1}{2} \sqrt{KP} + 1}{P + \sqrt{KP} + 1} \quad (\text{1})$$

Z rovnice (1) můžeme vyjádřit K . Způsob, jakým se to provádělo, byl následující. Zvolíme-li $P = 3$ (tedy $\frac{t_0}{r_0} = 3$), dostaneme z (1)

$$K = \frac{4}{3} \left(\frac{4i - i_D}{i_D - 2i} \right)^2 \quad (2)$$

kde i je proud odpovídající této volbě, tedy hodnotě $E - E_{1/2} = 13,8$ mV. Je zřejmé, že odečítat na polarogramu hodnotu 13,8 mV, tomu odpovídající proud a pak provést výpočet, vede ke značným nepřesnostem při určení konstanty.

Dochází-li při polarografické redukci k tvorbě semichinonu, změní se sklon polarografické křivky, nesouhlasí sumární počet vyměněných elektronů (n_s) s počtem zjištěným z průběhu křivky (n_z) a potenciál odpovídající určitému zlomku limitního proudu je odlišný od potenciálu odpovídajícího témuž zlomku na obvyklé křivce. Můžeme tedy konstantu vyjádřit jako funkci těchto veličin.

Zejména výhodné je vyjádřit konstantu jako funkci poměru n_z a n_s , protože právě neshoda mezi n_z a n_s nás vede k závěru, že se semichinon tvoří, bývá tedy již předem zjištěna.

Provedeme-li derivaci rovnice (1) podle napětí, dostaneme

$$\frac{di}{dE} = -\frac{n_s F}{RT} \cdot \frac{i_D}{4} \cdot \frac{\sqrt{K}(P)^{3/2} + 4P + \sqrt{K}(P)^{1/2}}{(P + \sqrt{K}(P)^{1/2} + 1)^2},$$

kde $P = e \frac{(E - E_0)n_s F}{RT}$ a $n_s = 2$.

V bodě půlvlny, $E = E_{1/2}$, bude směrnice tečny ke křivce dána

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_{E_{1/2}} = -\frac{n_s F}{RT} \cdot \frac{i_D}{4} \cdot \frac{2}{\sqrt{K} + 2} \quad (3)$$

odkud

$$K = \left(2 + \frac{n_s F i_D}{2RT} \frac{di}{dE} \right)^2 \quad (4)$$

Kdybychom nyní k vyhodnocení použili např. Stackelbergova způsobu [17], dostaneme

$$K = \left(2 + \frac{4i_D}{100,7 \lg \alpha} \right)^2 = \left(2 - \frac{4\Delta E}{100,7} \right)^2, \quad (4a)$$

kde ΔE je příslušný vyřazený úsek odečtený v mV.

Rozeborem vztahů pro derivaci $\frac{di}{dE}$ v bodě půlvlny a jiných bodech křivky se dá zjistit, že právě v tomto bodě bude směrnice změnou konstanty nejvíce ovlivňována. Tak např. pro hodnotu $K = 16$ bude sklon takový, že bude odpovídat zjištěnému počtu vyměněných elektronů $n_z = 2/3$. Tak malou

hodnotu n_z v žádném bodě křivky pro $K = 16$ nezjistíme. Ze vztahu dále vidíme, že směrnice je úměrná počtu vyměněných elektronů.

Kdyby se semichinon netvořil, musela by směrnice v bodě půlvlny být, jak známo $\left(\frac{di}{dE}\right)_{E_{1/2}} = -\frac{n_s F}{RT} \frac{i_D}{4}$ a je tedy $\frac{n_s}{n_z} = \frac{2}{n_z} = \frac{\sqrt{K+2}}{2}$, odkud

$$K = \left(\frac{4}{n_z} - 2\right)^2 \quad (5)$$

Počet vyměněných elektronů z průběhu křivky se zjišťuje kromě Stackelbergova způsobu a metody logaritmické analýzy ovšem ještě jiným způsobem a sice přímo z Ilkovičovy rovnice z rozdílu potenciálu čtvrtvlny a půlvlny, platí zde známý vztah

$$n_z = \frac{RT \ln 3}{F(E_{1/4} - E_{1/2})} \quad (6)$$

Pro sumární počet vyměněných elektronů musí platit vztah analogický, ovlivněný velikostí konstanty tvorby semichinonu. Vyjádříme-li z rovnice (1) výraz pro P , dostáváme

$$\sqrt{P} = \frac{\sqrt{K}(i_D - 2i) + \sqrt{4i^2(K-4) + 4i_D i(4-K)} + Ki_D^2}{4i}$$

a dosadíme-li z (d) a položíme $i = \frac{1}{4} i_D$, získáme

$$E_{1/4} - E_{1/2} = \frac{RT}{n_s F} \ln \left(\frac{\sqrt{K}}{2} + \sqrt{3 + \frac{K}{4}} \right)^2 \quad (6a)$$

a odtud

$$n_s = 2 = \frac{RT \ln \left(\frac{K}{2} + 3 + \sqrt{\frac{K^2}{4} + 3K} \right)}{F(E_{1/4} - E_{1/2})} \quad (6b)$$

vytvořením poměru z rovnic (6) a (6a) plyne dále

$$\frac{2}{n_z} = \frac{\ln \left(\frac{K}{2} + 3 + \sqrt{\frac{K^2}{4} + 3K} \right)}{\ln 3}$$

a z toho dále

$$K = \frac{\left(\frac{2}{3^{n_z}} - 3 \right)^2}{3^{n_z}} \quad (7)$$

Jak vidíme z právě provedeného odvození je vzdálenost $E_{1/4} - E_{1/2}$, která je pro daný počet vyměněných elektronů konstantou, funkcí konstanty tvorby

semichinonu a můžeme tedy i pouhým změřením této vzdálenosti dospět jednoduše k vyčíslení K . Ze vztahu (6a) lze jednoduše vyjádřit

$$K = \frac{\left(10^{\frac{E_{1/4} - E_{1/2}}{0,029}} - 3\right)^2}{10^{\frac{E_{1/4} - E_{1/2}}{0,029}}} \quad (8)$$

Z tohoto vztahu vyplývá i další důležitý závěr. Z rovnice pro dílčí redox pochody se dá snadno odvodit [16], že

$$K = 10^{\frac{E_{O,S} - E_{1/2}}{0,029}}$$

Porovnáním s rovnicí (8) vyplývá, že se tedy normální potenciál redukce $Ox \rightarrow S$ nekryje se čtvrtvlnovým potenciálem a že je můžeme přibližně zto-

žnit až když $10^{\frac{E_{1/4} - E_{1/2}}{0,029}} \gg 3$, tj. pro vysoké hodnoty K , kdy jsou již postupné redukce rozděleny do dvou vyloženě oddělených vln. Tyto případy jsou však velmi vzácné.

Pro úplnost udáváme ještě jeden vztah, který má určitý smysl čistě praktický. Je možno totiž ještě použít vztahu analogického vztahu (2). Jestliže zvolíme poměr $\frac{t_0}{r_0} = 9$, dostaneme výraz

$$K = \frac{4}{9} \left(\frac{10i - i_D}{i_D - 2i} \right)^2 \quad (9)$$

který má tu výhodu, že volbě odpovídající $E - E_{1/2} = 27,6$ mV představuje na polarografu LP 55, kde bývá vzdálenost abscis asi 11 mm téměř přesně 3 mm (při spádu 100 mV/absc).

Ze všech uvedených vztahů se nám pro reprodukovatelnost výsledků osvědčily nejlépe vztahy vyjádřené pomocí poměru sumárního a zjištěného počtu vyměňovaných elektronů (rovnice 4a, 7) pro menší hodnoty konstanty K . Pro větší hodnoty (asi $K > 5$) je nejlépe použitelná rovnice (8).

Tyto rovnice umožňují lepší a pohodlnější určení konstanty K z polarografických dat, využívající obvyklých způsobů odečítání základních hodnot.

LITERATURA

- [1] *Rapkins, L., Struyk, A.—P., Wurmser, R.*: J. Chim. Phys. 26, 340 (1929).
- [2] *Cohen, B.*: Publ. Health Rep., Suppl., 92 (1931).
- [3] *Letort, M. M.*: Compt. rend., 194, 711 (1932).
- [4] *Ružička, E.*: Collection, 23, 649 (1958).
- [5] *Michaelis, L.*: Chem. Rev., 16, 243 (1935).
- [6] *Michaelis, L.*: J. Biol. Chem., 96, 703 (1932).
- [7] *Michaelis, L., Schubert, M. P.*: Chem. Rev., 22, 437 (1938).
- [8] *Michaelis, L., Granick, S., Schubert, M. P.*: J. Am. Chem. Soc., 63, 351 (1941).
- [9] *Michaelis, L.*: Biochem. Z., 255, 66 (1932).
- [10] *Ružička, E.*: Osobní sdělení.
- [11] *Berczeller, L.*: Biochem. Z., 84, 171 (1917).
- [12] *Müller, O. H., Baumberger, J. P.*: Trans. Elektrochem. Soc. 71, 169 (1937).

- [13] Müller, O. H.: Ann. New York Acad. Sci., 11, 91 (1940).
[14] Müller, O. H.: J. Biol. Chem., 145, 425 (1942).
[15] Brdička, R.: Z. Elektrochem., 47, 314 (1941).
[16] Heyrovský, J., — Kůta, J.: Základy polarografie str. 139, NČSAV, Praha, 1962.
[17] Stackelberg v. M.: Z. Elektrochem., 45, 446 (1939).

РЕЗЮМЕ

К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ СЕМИХИНОНОВ

З. СТРАНСКИ, И. СЛОУКОВА

В статье сообщается о некоторых выводах, полученных изучением оксазиновых окрасок, дающих семихиноны. В ней тоже приводятся новые выражения, более подходящие для вычисления константы семихинона из полярографических данных.

ZUSAMMENFASSUNG

BEITRAG ZUR POLAROGRAPHIE DIE SEMICHINONE BILDENDER SYSTEME

ZDENĚK STRÁNSKÝ und IVANA SLOUKOVÁ

Diese Mitteilung faßt einige Erkenntnisse, die gewonnen wurden durch das Studium die Semichinone bildender Oxazinfarbstoffe, zusammen. Hier werden neue Relationen abgeleitet, welche geeigneter für die Berechnung der Semichinonkonstante aus den polarographischen Angaben sind.