

## Polarographische Untersuchungen an Solochromviolett RS in Pufferlösungen in Abwesenheit und in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe (SAS)

Raafat M. Issa\*, Ahmed M. Hindawey\*\*,  
Yousry M. Issa und Farouk M. Issa

Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University,  
Cairo, Ägypten

(Eingegangen 30. April 1977)

*Polarographic Study of Solochrome Violet RS in Buffer Solutions in Absence  
and Presence of Surface Active Substances (SAS)*

The polarographic behaviour of solochrome violet RS is investigated in buffer solutions of varying pH in the absence and presence of surfactants (triton 100-X and dodecylbenzene-sulphonate). The reduction proceeds irreversibly along a single wave in acid solutions and two waves in alkaline ones. The electrode reaction corresponds to four electrons in media of pH < 2.5 and pH > 8.0; in media of pH 4–5.5 two electrons are consumed. In solution of pH 2.5–4 or 5.5–8.0, both reactions contribute in varying magnitudes. The addition of SAS causes the inhibition of reduction beyond the 2-electrons stage in acid solutions; the polarograms comprise one wave in case of DBS and two waves of equal height in presence of triton. In alkaline media the polarogram comprises three waves due to the splitting of the main reduction wave. The kinetic parameters of the electrode reaction are also determined.

### Einleitung

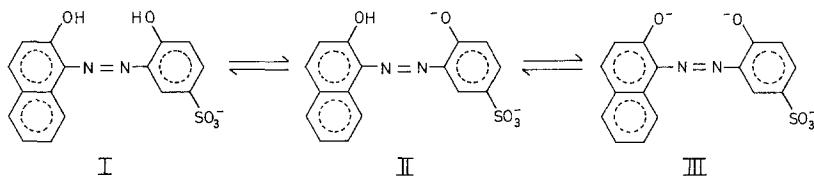
Das polarographische Verhalten von Solochromviolett RS (*SCVRS*) wurde bereits mehrmals untersucht, jedoch stimmen die Ergebnisse dieser Untersuchungen in bezug auf die Anzahl der im Reduktionsprozeß verbrauchten Elektronen nicht immer überein. *Dean* und *Bryan*<sup>1</sup> sowie *Perkins* und *Reynolds*<sup>2</sup> berichteten, daß die Reduktion des *SCVRS*, unter Aufnahme von zwei Elektronen zu einem Hydrazoben-

\* Tanta University.

\*\* Alexandria University.

zolderivat führt. Andererseits ließen die Arbeiten von *Florence* und Mitarb.<sup>3-5</sup> annehmen, daß bei der Elektroreduktion von *SCVRS* vier Elektronen unter Bildung der entsprechenden Aminoderivate verbraucht werden. Einige dieser Untersuchungen befaßten sich hauptsächlich mit der Anwendung des polarographischen Verfahrens zur indirekten Bestimmung einiger Metallionen, die in wässr. Medien polarographisch nicht aktiv sind, wie beispielsweise von  $\text{Al}^{3+}$  und Lanthaniden.

*Holleck*, *Abdelkader* und *Shams El-Din*<sup>6</sup> untersuchten das polarographische Verhalten von *SCVRS* und den Mechanismus seiner Komplexbildung mit  $\text{Al}^{3+}$  in Methanol. Diese Autoren stellten fest, daß die Reduktion von *SCVRS* drei Wellen von ungleicher Höhe liefert, die der Aufnahme von vier Elektronen entsprechen. Die beobachteten drei Wellen wurden der Reduktion der nachstehenden drei verschiedenen ionischen Formen von *SCVRS* zugeordnet:



Nach *Khalfia*<sup>7</sup> liegen die  $\text{p}K_a$ -Werte von *SCVRS* bei 4,35, 7,4 und 9,35, Ionisierung der phenolischen Gruppen sollte aber in organischen Lösungsmitteln oder wässr. Lösungen von  $\text{pH} < 6$  nicht erfolgen. Die von *Holleck*<sup>6</sup> gegebene Erklärung scheint daher nicht zuzutreffen.

Eine einleuchtendere Erklärung wäre die Aufspaltung der Reduktionswelle infolge der oberflächenaktiven Eigenschaften von Methanol. Dies ist der Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung über die Wirkung oberflächenaktiver Substanzen (*SAS*) auf die polarographische Reduktion von *SCVRS*. Um das Verhalten in Gegenwart von *SAS* erklären zu können, wird auch die Elektroreduktion von *SCVRS* in deren Abwesenheit behandelt.

### Experimentelles

Zur Herstellung einer  $10^{-3}M$ -Lösung von *SCVRS* wurden 0,3411 g festes *SCVRS* (BDH) in 50 ml doppelt destill. Wassers unter Zusatz von 20 ml 0,1*M*-NaOH (um vollkommene Lösung zu erzielen) gelöst und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt.

Zur Herstellung einer 1proz. *SAS*-Lösung wurden 1,0 g Triton 100-X, Dodecylaminperchlorat oder Dodecylbenzolsulfonat in 100 ml doppelt destillierten Wassers gelöst.

Als Trägerelektrolyte und zur Einstellung des pH-Wertes wurden Pufferlösungen nach der modifizierten Universalreihe von *Britton* und *Robinson*<sup>8</sup> verwendet.

Es wurden dieselbe Vorrichtung und das gleiche Arbeitsverfahren angewendet wie in früheren Arbeiten<sup>9, 10</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

Obwohl das Verhalten in Abwesenheit von *SAS* bereits Gegenstand von Untersuchungen war, scheint dessen Nachprüfung von Interesse, um die Ursache für die nicht übereinstimmenden Ergebnisse verschiedener Autoren aufzuklären.

#### 1. Verhalten von *SCVRS* in Abwesenheit von *SAS*

In Abb. 1 werden die Polarogramme von *SCVRS* in Pufferlösungen verschiedener pH-Werte gezeigt. Die Reduktion in sauren Lösungen ( $\text{pH} < 6$ ) ergibt eine einzige Welle, wobei  $E_i$  sich bei Erhöhung des pH-Wertes des Mediums nach negativeren Potentialen verschiebt. In Lösungen von  $\text{pH} \geq 7$  erscheint bei negativeren Potentialen eine zweite Welle; die Höhe dieser zweiten Welle nimmt mit steigenden pH-Werten auf Kosten der Hauptreduktionswelle zu. In  $0.1M$ -NaOH-Lösungen weist die zweite Welle eine meßbare Höhe auf.

Die Höhe der Reduktionswellen ändert sich allgemein deutlich mit Änderungen des pH-Wertes des Mediums. Trägt man  $i_t$  gegen den pH-Wert auf (Abb. 2a), so erkennt man, daß der Reduktionsstrom mit steigendem pH-Wert abnimmt, im pH-Bereich 4—5,5 einen mehrminder konstanten Wert erreicht und hierauf stark ansteigt, bis er bei  $\text{pH} > 8,5$  einen Grenzwert erreicht. Die pH-abhängige Abnahme des Stromes in sauren Lösungen ist gut vergleichbar mit dem Verhalten vieler früher untersuchter Azoverbindungen<sup>11</sup>. Bei den letzteren behält jedoch der Reduktionsstrom bei dem Übergang von neutralen zu alkalischen Medien seinen Wert, während dies bei *SCVRS* nicht der Fall ist.

In sauren Lösungen ( $\text{pH} < 2$ ) und alkalischen Medien ( $\text{pH} > 8$ ) führt die Reduktion von *SCVRS* unter Verbrauch von vier Elektronen zu zwei Molekülen Aminoverbindungen. Die unterschiedlichen Werte des Grenzstromes in sauren und alkalischen Medien können auf einen veränderten effektiven Diffusionskoeffizienten der reduzierbaren Spezies, infolge einer veränderten Ladung derselben, zurückgeführt werden. Die Abnahme des Stromes beim Übergang von  $\text{pH} < 2,5$  zu höheren pH-Werten der Lösung ist ein Zeichen für die Änderung des Reduktionsprozesses von einer vier-Elektronenreaktion zu einer zwei-Elektronenreaktion und dies ist ein allgemein beobachtetes Verhalten. Der Stromanstieg im pH-Bereich 5,5—8 zeigt die neuerliche Umkehr zu

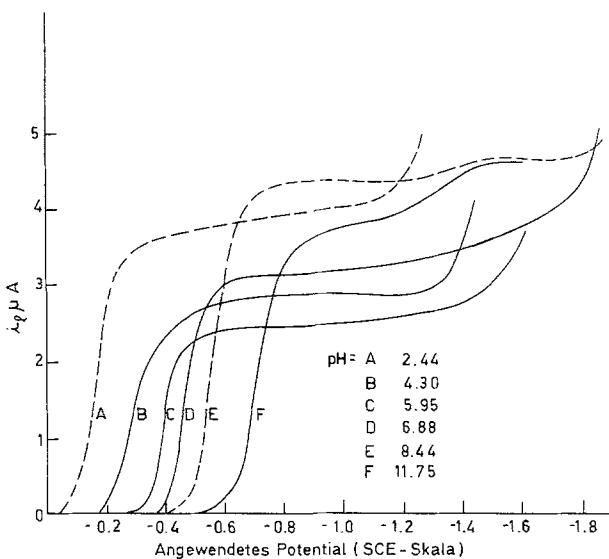


Abb. 1. Polarogramme von Solochromviolett RS in Pufferlösungen verschiedener pH-Werte (25 °C)

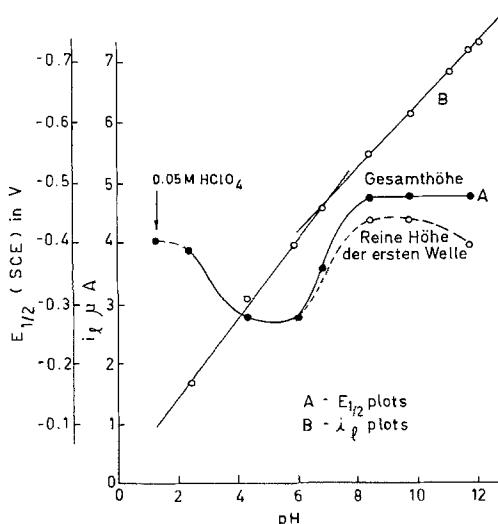
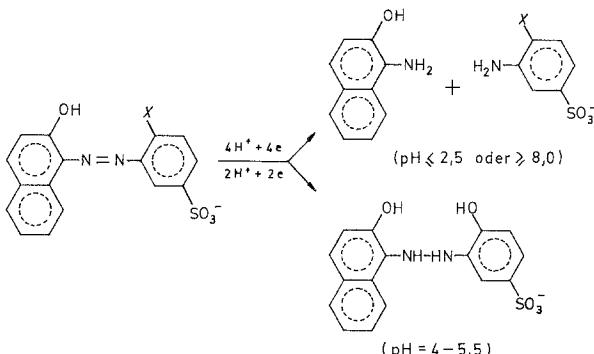


Abb. 2.  $i_{\text{d}}$ -pH- und  $E_{1/2}$ -pH-Kurven für Solochromviolett RS

einer vier-Elektrodenreaktion an. Dieses Verhalten erinnert an das bei o-Nitroso- und o-Nitrophenolen beobachtete<sup>12</sup> und kann auf derselben Grundlage erklärt werden. So scheint die Gegenwart der o-OH-Gruppen den Reduktionsprozeß in alkalischen Medium deutlich zu beeinflussen.

Entsprechend diesen Befunden kann die Elektroreduktion von SCVRS wie folgt formuliert werden.



$X = \text{OH}$  in sauren und  $\text{O}^-$  in alkalischen Medien.

In Medien mit pH-Werten von 2.5—4 oder 5.5—8 tragen sowohl die vier-Elektronen- als auch die zwei-Elektronenreaktion in verschiedenen Verhältnissen zur Elektrodenreaktion bei. Die Änderung der Anzahl der in dem Reduktionsprozeß verbrauchten Elektronen scheint der Grund für die Verschiedenheit der von verschiedenen Autoren<sup>1-6</sup> berichteten Ergebnisse zu sein, da diese Untersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt wurden.

Die Abnahme des Stromes der ersten Welle und die Entwicklung der zweiten Welle in alkalischen Medien kann durch das allmähliche Entstehen von Species III aus Species II erklärt werden, wobei erstere bei negativeren Potentialen reduziert wird.

Die Wirkung von an der Quecksilbersäule ausgeübtem Druck auf den Grenzstrom zeigt, daß die Elektrodenreaktion hauptsächlich durch Diffusion, mit einem teilweisen kinetischen Beitrag, kontrolliert wird.

Der Exponent  $x$  in der Beziehung  $i_l = kh^x$  hat den Wert von 0,39—0,45, je nach dem pH-Wert des Mediums. Dieses Verhalten ist ähnlich dem von 4-Hydroxyazobenzolderivaten<sup>11</sup>.

Die Analyse der Wellen unter Anwendung der fundamentalen Gleichung für polarographische Reaktionen zeigte, daß die Elektroreduktion von SCVRS irreversibel verläuft. Die wahrscheinlichsten Werte der  $\alpha$ -Parameter, bestimmt aus der Beziehung

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0,059}{\alpha n_a} - \log \left[ \frac{i}{i_l - i} \right]$$

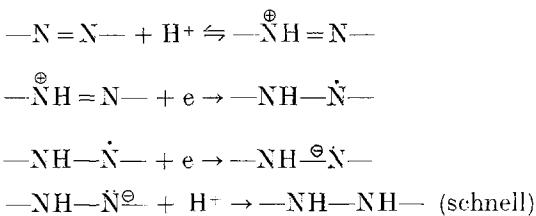
zeigen, daß im wesentlichen zwei Elektronen an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnehmen. Diese Zahl ist ziemlich unabhängig von dem pH-Wert des Mediums. Daraus kann geschlossen werden, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die Reduktion von *SCVRS* zu dem entsprechenden Hydrazobenzol ist.

Die  $E_1$  vs. pH-Kurve (Abb. 2b) weist zwei lineare Teile mit etwas verschiedenen Neigungswinkeln auf, mit 65 mV in sauren und 55 mV in alkalischen Medien; der Wendepunkt liegt bei  $\text{pH} \approx 7$ . Setzt man die Werte für die Neigungswinkel und die Durchschnittswerte der  $\alpha$ -Parameter in die Beziehung

$$E_1/\Delta \text{pH} = \frac{0,059}{\alpha n_a} \cdot X_{H^+}$$

ein, so erkennt man, daß die Zahl der Protonen der Hälfte der Elektronen entspricht, die an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnehmen. Daher sind an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Proton und zwei Elektronen beteiligt.

Da das Reduktionspotential von *SCVRS* pH-abhängig ist und Protonenträger beschleunigend wirken<sup>6</sup>, scheint die Annahme einleuchtend, daß während des Reduktionsprozesses eine Umprotonierung des reduzierbaren Zentrums erfolgt<sup>12</sup>. Demnach würde die Reduktion des Azozentrums zur Hydrazobindung über die Stufen ( $\text{H}^+$ , e, e,  $\text{H}^-$ ) erfolgen, entsprechend nachstehendem Schema:



## 2. Verhalten von *SCVRS* in Gegenwart von *SAS*

Die in unseren Untersuchungen üblicherweise verwendete *SAS* sind Triton 100-X, Dodecylaminperchlorat und Dodecylbenzolsulfonat. Diese sind neutrale, kationische, bzw. anionische oberflächenaktive Stoffe. In der vorliegenden Untersuchung konnte jedoch Dodecylaminperchlorat nur in saurer Lösung verwendet werden, da in neutralen oder alkalischen Medien ein brauner Niederschlag entstand und ein starker Abfall des Reduktionsstromes auftrat. In der vorliegenden Arbeit wurde daher nur mit Triton 100-X (*T*) und mit Dodecylbenzo-

sulfonat (DBS) gearbeitet. Die Versuche wurden in Medien durchgeführt, die die vier-Elektronenreaktion ( $\text{pH} = 2.44, 8.44$  und  $11.75$ ), die zwei-Elektronenreaktion ( $\text{pH} = 4.3$ ) und einen Beitrag beider Typen ( $\text{pH} = 5.95$  und  $6.88$ ) begünstigen.

#### A. Effekt von Triton 100-X ( $T$ )

In saurer Lösung ( $\text{pH} = 2.44$ ) verursacht der Zusatz von  $T$  ( $0.001\text{--}0.04\%$ ) einen sichtbaren Abfall des Reduktionsstromes fast bis auf die Hälfte des Wertes. Durch eine weitere Erhöhung der  $T$ -Konzentration nimmt der Reduktionsstrom nur wenig ab: gleichzeitig spaltet sich die Welle in zwei Tochterwellen auf. Die Höhe der Tochterwelle nimmt bei negativeren Potentialen auf Kosten der ersten Welle zu, bis beide mehrminder gleiche Höhen aufweisen. Die  $E_i$ -Werte der verschiedenen Wellen verschieben sich mit steigenden Konzentrationen von  $T$  nach negativeren Potentialen. Die Änderung des  $i_l$  mit der Konzentration von  $T$  zeigt eine gehemmte Reduktion von *SCVRS* jenseits der zwei-Elektronenstufe an, sowie die Trennung des Reduktionsprozesses in zwei Stufen, an denen jeweils nur ein Elektron teilnimmt. In Medien, die die zwei-Elektronenreaktion begünstigen ( $\text{pH} 4.3$ ) sind die durch Zusatz von  $T$  verursachten Veränderungen vergleichbar jenen, die man mit höheren Konzentrationen bei niedrigeren pH-Werten beobachtet, nämlich eine geringe Abnahme des Gesamtstromes und die Aufspaltung der Welle in zwei Wellen gleicher Höhe.

In Lösungen der pH-Werte  $5.95$  und  $6.88$ , in welchen sowohl zwei-, als auch vier-Elektronenreaktionen an dem Elektrodenprozeß teilhaben, ist ein recht interessantes Verhalten zu beobachten: Bei  $T$ -Konzentrationen  $< 0.004\%$  zeigen die Polarogramme eine sichtbare Abnahme des Reduktionsstromes innerhalb des Potentialbereiches der ursprünglichen Welle, während sich gleichzeitig bei negativeren Potentialen eine neue Welle entwickelt. Die Höhe der ersten Welle entspricht der zwei-Elektronenreaktion und daher scheint die zweite Welle die Reduktion einiger Hydrazobenzolspecies zu den Aminoderivaten darzustellen. In Gegenwart von  $0.004\text{--}0.04\% T$  spaltet sich die erste Welle in zwei Wellen fast gleicher Höhe auf. Die Aufspaltung der Wellen wird deutlicher bei höheren  $T$ -Konzentrationen. So umfaßt unter diesen Bedingungen das Polarogramm drei Wellen, die den von Holleck und Mitarbeitern<sup>6</sup> in Methanolösung beobachteten vergleichbar sind.

In alkalischen Medien ( $\text{pH} = 8.44$  und  $11.75$ ) ist das Verhalten ähnlich dem bei  $\text{pH} = 6.88$ , jedoch ist die dritte Welle höher und beginnt die Aufspaltung der Wellen bei geringeren  $T$ -Konzentrationen.

Allgemein ergibt der Zusatz von  $T$  zu *SCVRS*-Lösungen bei  $\text{pH} \geq 6$  eine teilweise Hemmung der Reduktion zu den Aminoverbindungen

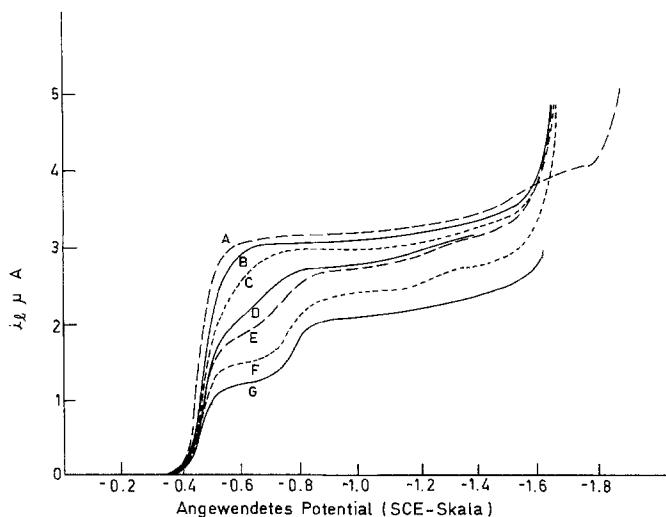


Abb. 3. Wirkung von Triton X-100 auf die Polarogramme von SCVRS in Lösungen des pH-Wertes 6,88 (25 °C). %Triton = 0,0000 (A), 0,0011 (B), 0,0023 (C), 0,0045 (D), 0,0090 (E), 0,0222 (F) und 0,0435 (G)

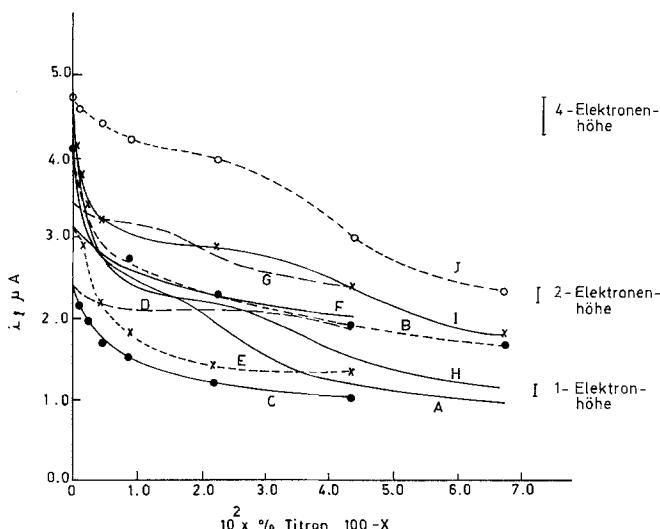


Abb. 4. Wirkung der SAS-Konzentration auf  $i_t$ . pH-Wert 2,44 (A: 0,45 V; B: 1,0 V), pH-Wert 5,95 (C: 0,55 V; D: 1,0 V), pH-Wert 6,88 (E: 0,65 V; F: 1,0 V; G: 1,4 V), pH-Wert 8,44 (H: 0,7 V; I: 1,0 V; J: 1,6 V) bei 25 °C

und führt unter Trennung der Reduktionsstufen zu Hydrazobenzol-derivaten.

Eine Stütze für die Annahme der Reduktionshemmung oder der Trennung der Reduktionsstufen findet man, wenn man die Änderung der Höhen der Wellen als Funktion der  $T$ -Konzentration in dem Medium betrachtet (Abb. 4). Die so erhaltenen Kurven weisen mehr-minder horizontale Hemmungen im Bereich der der ein- und zwei-Elektronen-Reduktionsstufe entsprechenden Werte auf.

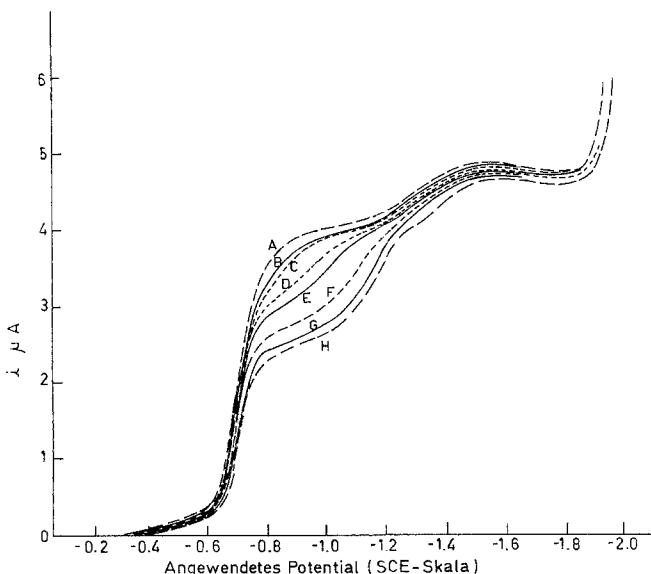


Abb. 5. Wirkung von *DBS* auf die Polarogramme von *SCVRS* in Lösungen des pH-Wertes 11,75 bei 25 °C. % *DBS* = 0,0000 (A), 0,0011 (B), 0,0023 (C), 0,0045 (D), 0,0090 (E), 0,0222 (F), 0,0330 (G) und 0,0435 (H)

### B. Effekt von Dodecylbenzolsulfonat (*DBS*)

In sauren Lösungen verursacht die Zugabe von *DBS* zu *SCVRS* die Aufspaltung der Reduktionswelle in zwei Tochterwellen, deren erste im Potentialbereich der ursprünglichen Stufe liegt, während die zweite bei negativeren Potentialen zu beobachten ist. Mit zunehmender *DBS*-Konzentration nimmt die Höhe der zweiten Welle auf Kosten der ersten zu und wird nach negativeren Werten verschoben, bis sie mit der Welle zusammenfällt, die auf die Entladung der Wasserstoffionen zurückzuführen ist. Die Abnahme des Reduktionsstromes erfolgt bis zu einem mehr-minder konstanten Wert, der in dem Bereich liegt, welcher dem

zwei-Elektronen-Reduktionsprozeß entspricht. *DBS* hemmt daher die Reduktion der Hydrazobenzolspecies vor der Entladung der Wasserstoffionen. Zum Unterschiede von *T* führt *DBS* zu keiner Trennung des zwei-Elektronenprozesses in seine Komponenten.

In alkalischen Medien nimmt der gesamte Reduktionsstrom bei Zugabe steigender Mengen *DBS* etwas ab. Die erste Hauptwelle wird in zwei Tochterwellen aufgespalten, deren zweite nach negativeren Werten verschoben wird und auf Kosten der ersten an Höhe zunimmt.

Tabelle 1. *Wirkung des pH-Wertes auf kinetische Parameter in Gegenwart von 0,043 % Triton 100-X*

pH	$x_{na}$	$K_0$	$\Delta G^*$ , kcal/Mol	$K_0 D_0^{-\frac{1}{2}}$
1.3*	0.3546	$2.90 \times 10^{-9}$	78.58	$1.41 \times 10^{-6}$
2.40	0.5599	$8.35 \times 10^{-11}$	87.24	$9.71 \times 10^{-6}$
4.70	0.3693	$6.50 \times 10^{-8}$	70.49	$9.56 \times 10^{-6}$
5.95	0.5713	$2.20 \times 10^{-18}$	131.16	$7.97 \times 10^{-6}$
6.88	0.2111	$1.15 \times 10^{-23}$	161.78	$2.71 \times 10^{-5}$
9.75	0.6698	$4.09 \times 10^{-23}$	158.31	$4.72 \times 10^{-6}$
11.15	0.2463	$6.59 \times 10^{-27}$	180.27	$4.48 \times 10^{-6}$
12.05**	0.3813	$5.14 \times 10^{-30}$	198.18	$2.68 \times 10^{-6}$

\* 0.05M-HClO<sub>4</sub>.

\*\* 0.1M-NaOH.

Der Strom der ersten Welle fällt auf einen fast konstanten Wert nahe dem für die zwei-Elektronenstufe. Die zweite Hauptwelle wird etwas nach negativeren Potentialen verschoben und nimmt etwas an Höhe zu. Daher weist das Polarogramm in alkalischen Lösungen, die *DBS* enthalten, drei Wellen auf; die erste derselben entspricht der Reduktion zu den Hydrazobenzolderivaten, während die Reduktion zu den Aminoverbindungen mit der zweiten und dritten Welle erfolgt.

Aus den Polarogrammen von *SCVRS* in Gegenwart von *SAS* kann geschlossen werden, daß oberflächenaktive Stoffe die Reduktion von *SCVRS* über die Hydrazobenzolstufe hinaus in Lösungen von pH < 7 verlangsamen. Andererseits wird in alkalischen Medien die Reduktion von Hydrazobenzol nur teilweise gehemmt. Die der Bildung von Hydrazobenzol entsprechende Welle wird nur in Gegenwart von *T* in ihre Komponenten aufgespalten, während die der Reduktion zu den Aminoderivaten entsprechende Welle in Gegenwart beider oberflächenaktiver Stoffe aufgespalten wird.

Tabelle 2. Einfluß der SAS-Konzentration auf verschiedene kinetische Parameter

% SAS	$\alpha_{nH}$	$K_0$	Triton 100-N			DBS		
			$\Delta t^*$	$K_0 D_0 / \cdot^{\frac{1}{2}}$	$x_{nH}$	$K_0$	$\Delta t^*$	$K_0 D_0 / \cdot^{\frac{1}{2}}$
pH = 2.44								
0,0011	0,5737	$7,31 \times 10^{-10}$	82,27	$3,06 \times 10^{-7}$	0,5189	$3,35 \times 10^{-53}$	333,60	$1,40 \times 10^{-50}$
0,0022	0,7624	$3,99 \times 10^{-12}$	95,34	$1,67 \times 10^{-9}$	0,4598	$1,19 \times 10^{-51}$	323,75	$4,99 \times 10^{-49}$
0,0043	0,5878	$3,26 \times 10^{-10}$	84,30	$1,36 \times 10^{-7}$	0,6876	$9,87 \times 10^{-23}$	156,63	$4,13 \times 10^{-20}$
0,0090	0,7000	$4,45 \times 10^{-10}$	83,51	$1,86 \times 10^{-7}$	0,6038	$2,30 \times 10^{-20}$	142,95	$9,65 \times 10^{-18}$
0,022	0,4153	$1,82 \times 10^{-8}$	74,20	$7,62 \times 10^{-6}$	0,9090	$6,26 \times 10^{-29}$	192,45	$2,62 \times 10^{-26}$
0,043	0,5509	$7,45 \times 10^{-10}$	82,22	$3,12 \times 10^{-7}$	0,7013	$4,29 \times 10^{-21}$	176,06	$1,80 \times 10^{-18}$
pH = 11,75								
$H_2O, 1M NaOH$ -Lösung								
0,0011	0,4479	$1,50 \times 10^{-16}$	120,88	$6,35 \times 10^{-4}$	0,6902	$5,76 \times 10^{-23}$	157,98	$2,41 \times 10^{-20}$
0,0022	0,3807	$4,40 \times 10^{-51}$	320,47	$1,84 \times 10^{-48}$	0,6473	$8,65 \times 10^{-22}$	151,19	$2,62 \times 10^{-19}$
0,0043	0,3676	$9,73 \times 10^{-51}$	318,47	$4,07 \times 10^{-48}$	0,3605	$2,65 \times 10^{-14}$	107,92	$1,11 \times 10^{-11}$
0,0090	0,3507	$2,45 \times 10^{-50}$	316,16	$1,03 \times 10^{-47}$	0,4399	$1,07 \times 10^{-15}$	115,99	$4,46 \times 10^{-63}$
0,0220	0,4465	$3,21 \times 10^{-52}$	327,04	$1,35 \times 10^{-49}$	0,9139	$3,23 \times 10^{-66}$	407,92	$1,35 \times 10^{-63}$
0,0430	0,3813	$1,14 \times 10^{-52}$	329,63	$4,79 \times 10^{-50}$	0,7006	$4,82 \times 10^{-69}$	424,26	$2,02 \times 10^{-66}$

### 3. Kinetische Parameter der Elektrodenreaktion

Die verschiedenen kinetischen Parameter der Elektrodenreaktion wurden unter Anwendung des Verfahrens von *Koutecky*<sup>13</sup> und dessen von *Issa* und *Tharwat*<sup>14</sup> angegebenen Modifikation bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse (Tab. 1 und 2) stehen in Übereinstimmung mit dem irreversiblen Charakter der Elektrodenreaktion, auf welchen aus der Tatsache geschlossen werden kann, daß die Werte des  $\alpha$ -Parameters kleiner als 1 sind. Die Werte von  $K_0 D^{-\frac{1}{2}}$  sind kleiner als 0,05 und daher wird die Elektrodenreaktion durch einen kinetischen Beitrag kontrolliert, und zwar hauptsächlich durch die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion (Präprotonierungsstufe) und Elektronenübertragung.

Die Werte von  $\Delta G^*$  und  $K_0$  erweisen sich abhängig vom pH-Wert und der *SAS*-Konzentration. Bei konstanter *SAS*-Konzentration nehmen die  $\Delta G^*$ -Werte mit steigenden pH-Werten zu; dies zeigt, daß bei höheren pH-Werten eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich ist, um die Abstoßung zwischen der Elektrodenoberfläche und den in Medien von  $\text{pH} > 6$  vorhandenen Anionen zu überwinden. Auch nehmen die  $K_0$ -Werte mit den pH-Werten ab, wodurch angezeigt wird, daß die Elektrodenreaktion die Tendenz aufweist, bei höheren pH-Werten stärker irreversibel zu werden. Hält man den pH-Wert des Mediums konstant, dann zeigen die Werte der kinetischen Parameter, daß der Reduktionsprozeß weniger irreversibel wird, wenn man die *SAS*-Konzentration bis zu einer gewissen Grenze erhöht, jenseits welcher er die Tendenz aufweist, stärker irreversibel zu werden. Die geringere Irreversibilität bei niedrigem *SAS*-Gehalt kann durch den Übergang der Elektrodenreaktion vom vier-Elektronenprozeß zu dem zwei-Elektronenprozeß, d. h. einem Prozeß, an dem weniger Elektronen teilnehmen, erklärt werden. Bei höheren Konzentrationen von *SAS* wird die hemmende Wirkung von *SAS*, infolge erhöhter Adsorption von *SAS* an der Elektrodenoberfläche, offenbar. Die Reduktion des Depolarisators unter diesen Bedingungen würde daher höhere Energie erfordern. Dies wird in alkalischen Medien, die *DBS* enthalten, deutlicher erkennbar, da dieses auch eine abstoßende Wirkung auf die anionische Form der reduzierbaren Species ausübt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *J. A. Dean* und *H. A. Bryan*, Anal. Chim. Acta **16**, 87, 94 (1957).
- <sup>2</sup> *M. Perkins* und *G. F. Reynolds*, Anal. Chim. Acta **18**, 616, 625 (1958); **19**, 54, 174 (1958).
- <sup>3</sup> *T. M. Florence* und *G. H. Aylward*, Austral. J. Chem. **15**, 65 (1962).
- <sup>4</sup> *T. M. Florence*, l. e. **18**, 609 (1965).
- <sup>5</sup> *T. M. Florence*, *F. J. Miller* und *H. E. Zittel*, Anal. Chem. **38**, 1065 (1956).

- 6 L. Holleck, J. M. Abdelkader und A. M. Shams El-Din, *J. Electroanal. Chem.* **20**, 287 (1969).
- 7 H. Khalifa und S. W. Bishara, *Z. Anal. Chem.* **178**, 184 (1960).
- 8 H. T. S. Britton, *Hydrogen Ions*, Vol. I, 4. Aufl., S. 365. London: Chapman and Hall, 1952.
- 9 R. M. Issa und B. A. Abd-El-Nabey, *Z. Anal. Chem.* **231**, 339 (1967); R. M. Issa, B. A. Abd-El-Nabey und H. Sadek, *Electrochim. Acta* **13**, 1827 (1968).
- 10 I. M. Issa, R. M. Issa, M. M. Ghoneim und Y. M. Temerk, *Electrochim. Acta* **18**, 265 (1973).
- 11 I. M. Issa, R. M. Issa, Y. M. Temerk und M. R. Mahmoud, *I.e.* **18**, 139 (1973).
- 12 W. J. Seager und P. J. Elving, *Sbornik Kezimarod Polarog. Sjezdu. Prague 1st cong.* (1951), Pt. I, S. 281—299.
- 13 J. Koutecky, *Chem. listy* **47**, 323 (1953); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* **11**, 243 (1953).
- 14 I. M. Issa und M. Tharwat, *Electrochim. Acta* **17**, 343 (1972).
- 15 I. M. Issa, A. A. El Samahy, R. M. Issa und Y. M. Temerk, *I.e.* **17**, 1615 (1972).