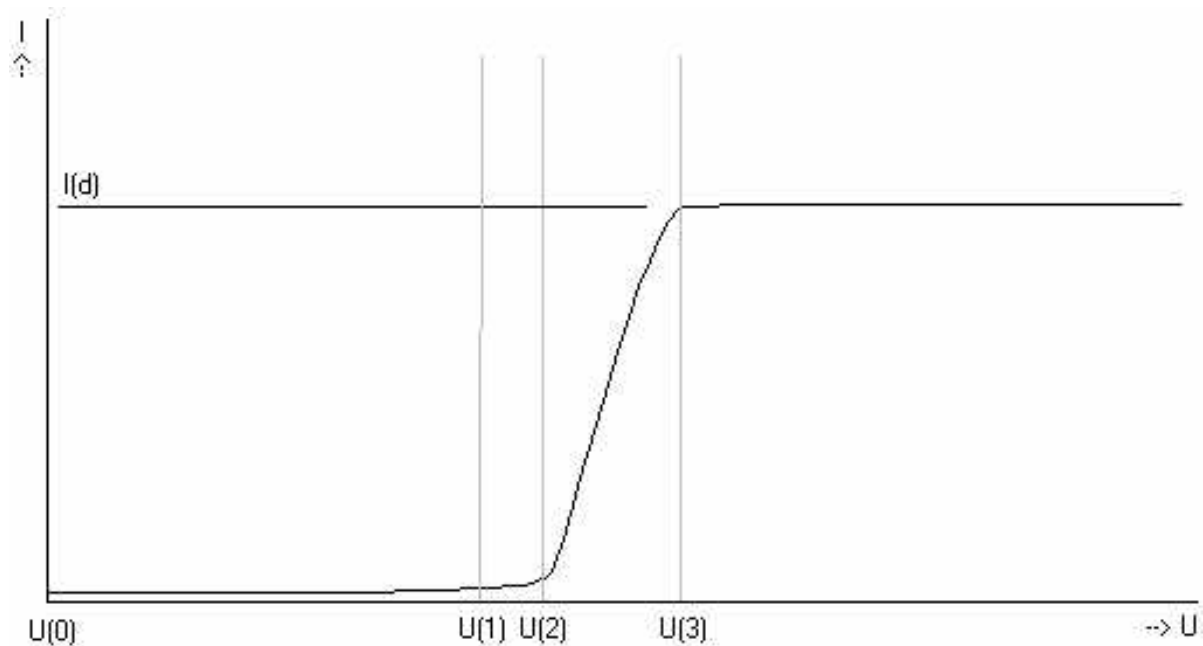


Voltammetrie

Die Voltammetrie ist eine Methode, mit der sehr geringe Mengen einer Substanz in Lösung quantitativ nachgewiesen werden können. Dies funktioniert als spezielle Form der Elektrolyse, bei der die Spannung linear mit der Zeit erhöht wird und die Stromstärke betrachtet wird. Es ergibt sich das folgende Diagramm:

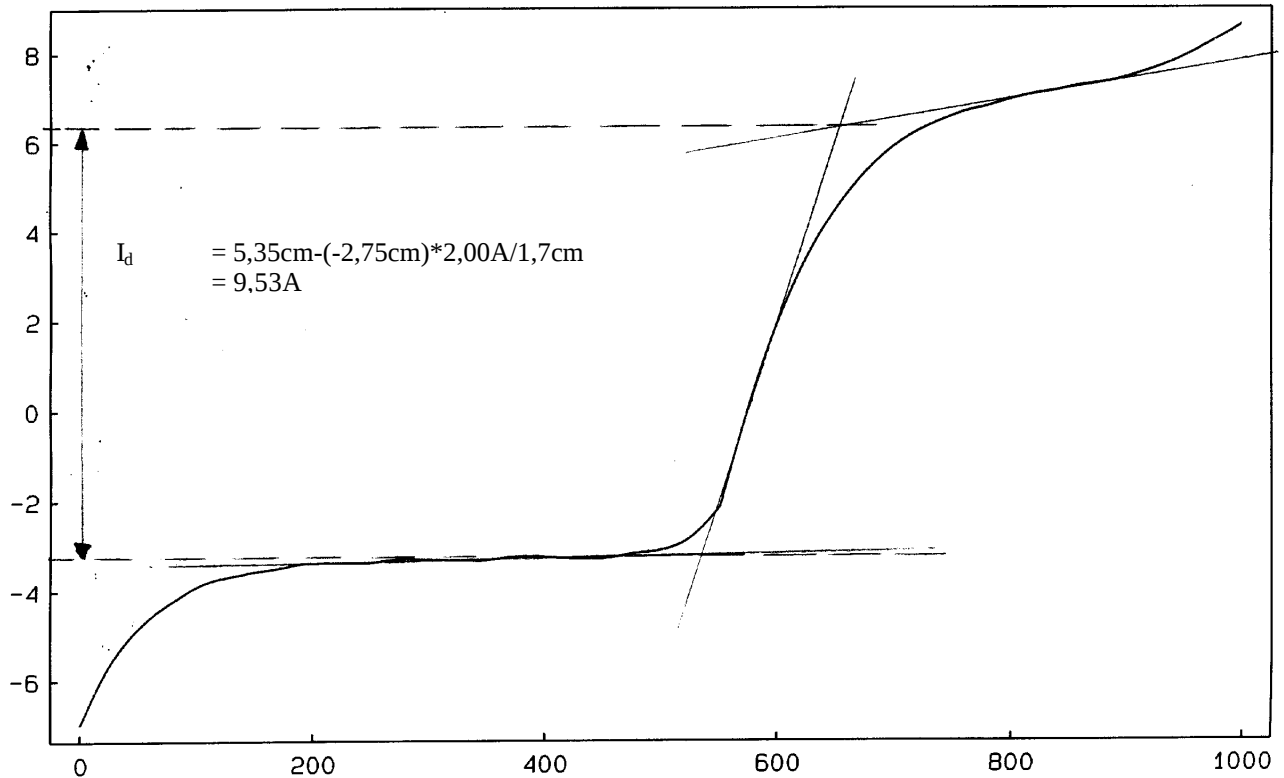


Erhöht man, von $U(0)=0V$ ausgehend die Spannung auf der Apparatur, so wird sich bis zur Stelle $U(2)$ die Stromstärke nicht verändern, da der stromerzeugende Prozess, die Elektrolyse, unterhalb des Redoxpotentials der entsprechenden Substanz nicht in Gang kommen kann. Dann ist eine Spannung erreicht, die im Bereich des Redoxpotentials der Substanz liegt. Trotzdem muss die Spannung weiter erhöht werden bevor die Elektrolyse beginnen kann, da die Polarisationsüberspannung für die Platinelektrode überwunden werden muss. Im Bereich zwischen $U(1)$ und $U(2)$ beginnt die Stromstärke aufgrund der fortschreitenden Polarisation der Elektrode anzusteigen. Bei $U(2)$ ist dann der Punkt erreicht, bei dem die Elektrolyse beginnt. Man beobachtet einen Stromfluss, der um so mehr zunimmt je mehr sich die Spannung erhöht. An der Stelle $U(3)$ tritt dann ein weiterer Effekt in Erscheinung: die Stromstärke bleibt trotz weiterer Erhöhung der Spannung annähernd konstant. Das liegt an der Diffusionsgeschwindigkeit der zu elektrolysierenden Substanz durch die ausgebildete Ionendoppelschicht an der polarisierten Elektrode. Sie bestimmt ab einem bestimmten Punkt die gesamte Elektrolysegeschwindigkeit. Da in einem bestimmten Zeitraum nur eine von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängige Zahl an Molekülen oder Ionen die Elektrode erreichen kann können auch nur diese reduziert oder oxidiert werden. Der Fluss der Elektronen, also Ladung, pro Zeit ist konstant und somit auch die Stromstärke, die gemessen wird als $I=Q/t$. Die gemessene Grenzstromstärke wird als Diffusionsgrenzstrom bezeichnet und ist abhängig von der Konzentration der Substanz in Lösung und der Diffusionskonstante D der Substanz, einer stoffspezifischen Eigenschaft:

$$I_d = k \cdot D_{Ox} C_{Ox}$$

Der Faktor k beinhaltet sowohl die Fläche A der Elektrode, als auch die Dicke Δx der die Elektrode umgebenen elektrischen Doppelschicht, durch die die Substanz hindurch diffundieren muss. Um den Wert für Δx konstant zu halten arbeitet man mit einer vibrierenden Elektrode, an der nur eine sehr dünne Doppelschicht anhaftet.

Im folgenden wird der Diffusionsgrenzstrom einer $1 \cdot 10^{-4}$ molaren KI-Lösung gemessen:
 Man bestimmt den Wert des Grenzstromes durch Extrapolation der linearen Abschnitte im Diagramm.
 Die y-Differenz ergibt den Wert für I_d .



Aus dem Diagramm ergibt sich für den Diffusionsgrenzstrom:

$$I_d = 9,53 \text{ A}$$

Bei bekanntem k könnte man nun den Wert der Diffusionskonstanten D ausrechnen. Es wurde aber auch nach Möglichkeiten gesucht, diese Konstante aus anderen, bereits bekannten oder leicht zu bestimmenden Werten zu berechnen. Handelt es sich um Ionen in unendlich verdünnten Lösungen, so kann man dies nach der Nernst-Einsteinschen Gleichung:

$$D = RT/F * \lambda/nF$$

Liegt die diffundierende Spezies aber, wie hier, in wässriger Lösung neben einem hohen Überschuss an Elektrolyt vor, so wird die folgende Gleichung verwendet:

$$D = RT/F^2 \lambda_0/n - 1,471 \cdot 10^{-7} (1-d^{0,5}) \Gamma^{0,5} \lambda_0 n$$

$$d = (n^K + n^A)^{-1} [(\lambda_0^K / (\lambda_0/n + \lambda_0^K/n^K)) + (\lambda_0^A / (\lambda_0/n + \lambda_0^A/n^A))]]$$

$$\Gamma = c^K (n^K)^2 + c^A (n^A)^2$$

Daraus ergibt sich für das Iod mit Hilfe der tabellierten Werte für die jeweilige Äquivalentfähigkeit λ :

$$\begin{aligned} \Gamma &= 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} (1)^2 + 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} (2)^2 \\ &= 0,06 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

$$d = (1+2)^{-1} [(350/(76,8/1 + 350/1)) + (79,8/(76,8/1 + 79,8/2))] \\ = 0,501287$$

$$D_{Iod} = [(8,314 \cdot 298 / 96485^2) \cdot (76,8 / 1) - 1,471 \cdot 10^{-7} \cdot (1 - (0,501287)^{0,5}) \cdot (0,06)^{0,5} \cdot 76,8 / 1] \text{ cm}^2/\text{s} \\ = [2,0439389 \cdot 10^{-5} - 8,0799414 \cdot 10^{-7}] \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{Iod} = 1,96451 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Dieser theoretisch ermittelte Wert wird nun im folgenden Versuch benutzt, um die Diffusionskoeffizienten von Hydrochinon und Benzochinon zu ermitteln.

In Praxis ist für die Abhängigkeit von I_d und der Konstante D der Zusammenhang

$$I_d = x D^y c$$

zu erwarten. Für den hier durchgeführten Versuch sei $y=1$. Es ergibt sich für ein System aus zwei Depolarisatoren:

$$I_d^1 / I_d^2 \cdot c_1^1 / c_2^2 = D^1 / D^2$$

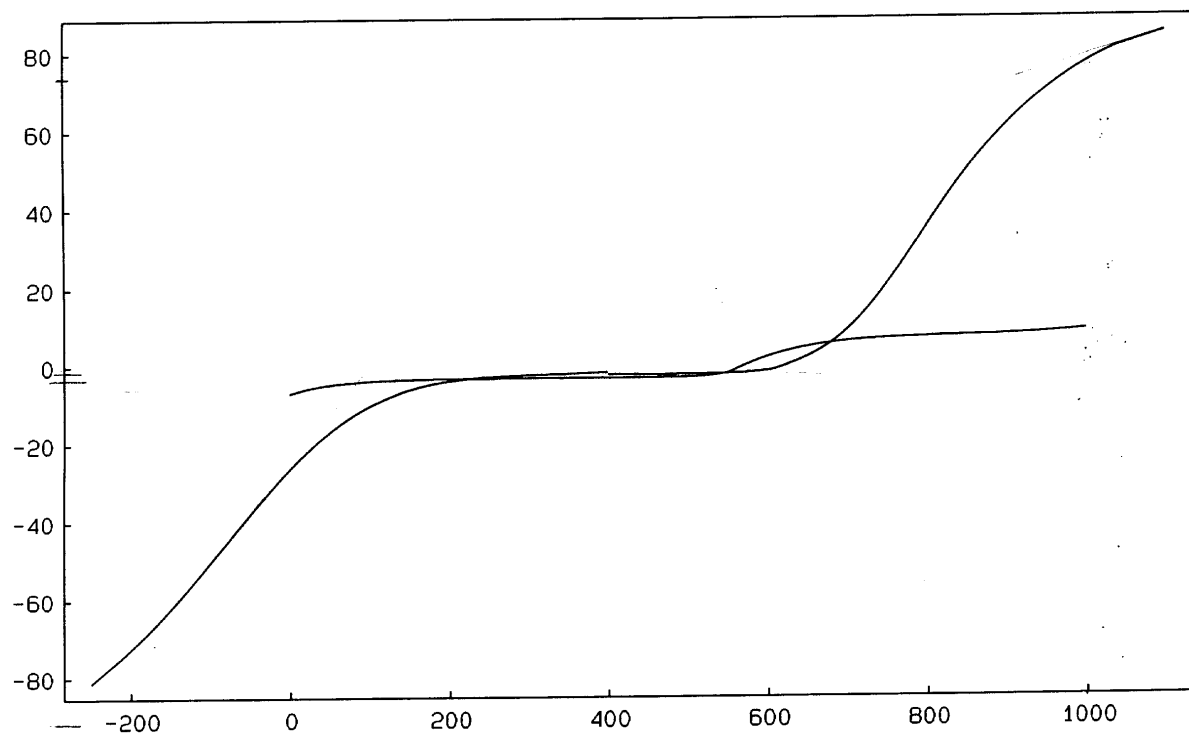
Da es sich um zwei Unbekannte, aber nur eine Gleichung, handelt setzt man für D^1 , dem Koeffizienten der zu oxidierenden Substanz, Hydrochinon, den theoretischen Wert D_{Iod} ein.

Es wird eine Einwaage von 10,4mg Chinhydron in Wasser gelöst und mit 5mL H_2SO_4 (2n) in einem Messkolben auf 50 mL aufgefüllt. Das Chinhydron dissoziiert zu Benzochinon und Hydrochinon. Für deren Konzentration ergibt sich $c_1 = c_2 = 9,533 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Da im Redoxsystem auch immer $z_1 = z_2 = 2$ Elektronen übergehen vereinfacht sich die Formel zu:

$$I_d^1 / I_d^2 = D^1 / D^2$$

Es wurde folgende Messung gemacht:



Aufgrund des zu kleinen Messbereiches kann für das Benzochinon kein genauer Wert ermittelt werden, er wird jedoch aus dem Diagramm abgeschätzt.

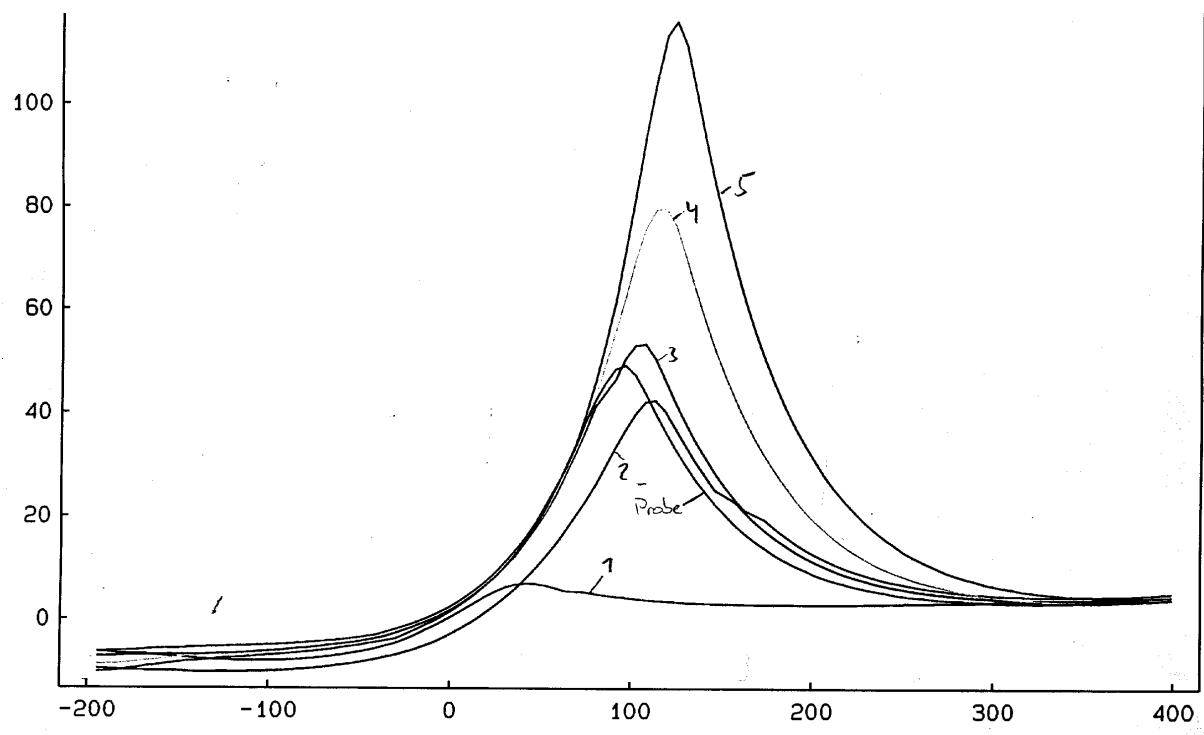
Für das Hydrochinon misst man $I^1 = 70,59\text{mA}$, für das Benzochinon ergibt sich $I^2 = 90\text{mA}$. Daraus berechnen sich für das wässrige Medium die Diffusionskoeffizienten wie folgt:

$$D_{\text{Benz.}} = D^2 = D^1 * I^2 / I^1 = 2,505 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Hydr.}} = D^1 = D^2 * I^1 / I^2 = 1,965 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

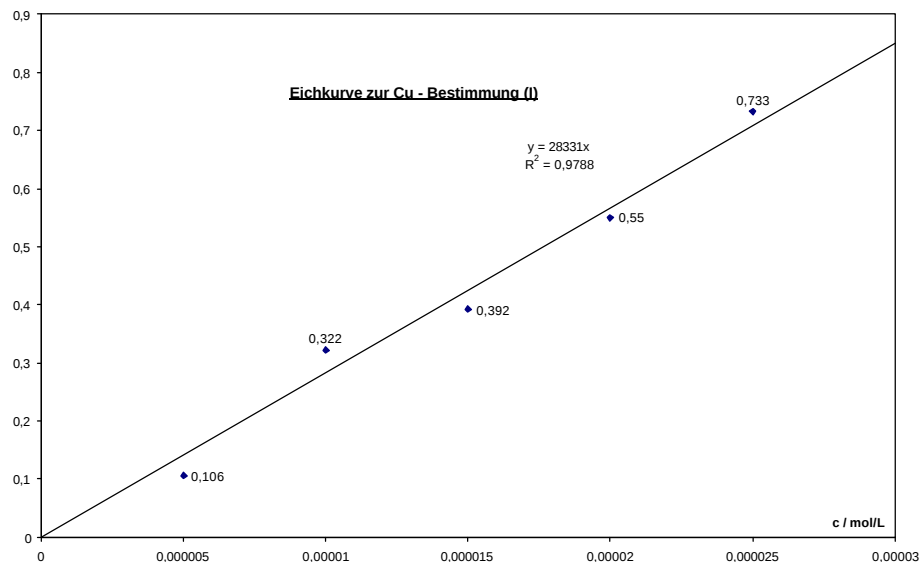
Will man eine quantitative Bestimmung eines Ions in Lösung vornehmen und sind die Diffusionskoeffizienten nicht bekannt, so stellt man mit Hilfe von Lösungen des gleichen Ions bekannter Konzentration eine Eichkurve auf. Im folgenden wurde dies für eine Lösung von Kupfer und Eisen gemacht. Das Eisen wurde direkt über den Diffusionsgrenzstrom bestimmt. Für das Kupfer wurde das Verfahren der stripping voltammetrie angewandt. Hierbei wird 60s lang elektrolysiert und es scheidet sich eine, der Cu-Konzentration aufgrund der Diffusionsgeschwindigkeit proportionale Menge Cu an der Elektrode ab. Dieses Kupfer wird mit einem Stromstoss wieder in Lösung gebracht, wobei man die Stromstärke gegen die Spannung beobachtet. Da die Spannung konstant mit der Zeit steigt entspricht die Fläche unter dem entstandenen Peak der Gesamtmenge der in der Zeit geflossenen Ladung. Diese ist proportional zu der zuvor abgeschiedenen Kupfermenge und, aus oben genannten Gründen, auch zur Cu – Konzentration in Lösung. Man kann also direkt aus den Peakflächen eine Eichkurve für das Kupfer erstellen.

Die Bestimmung von Kupfer mit der stripping-method zeigt folgendesBild:

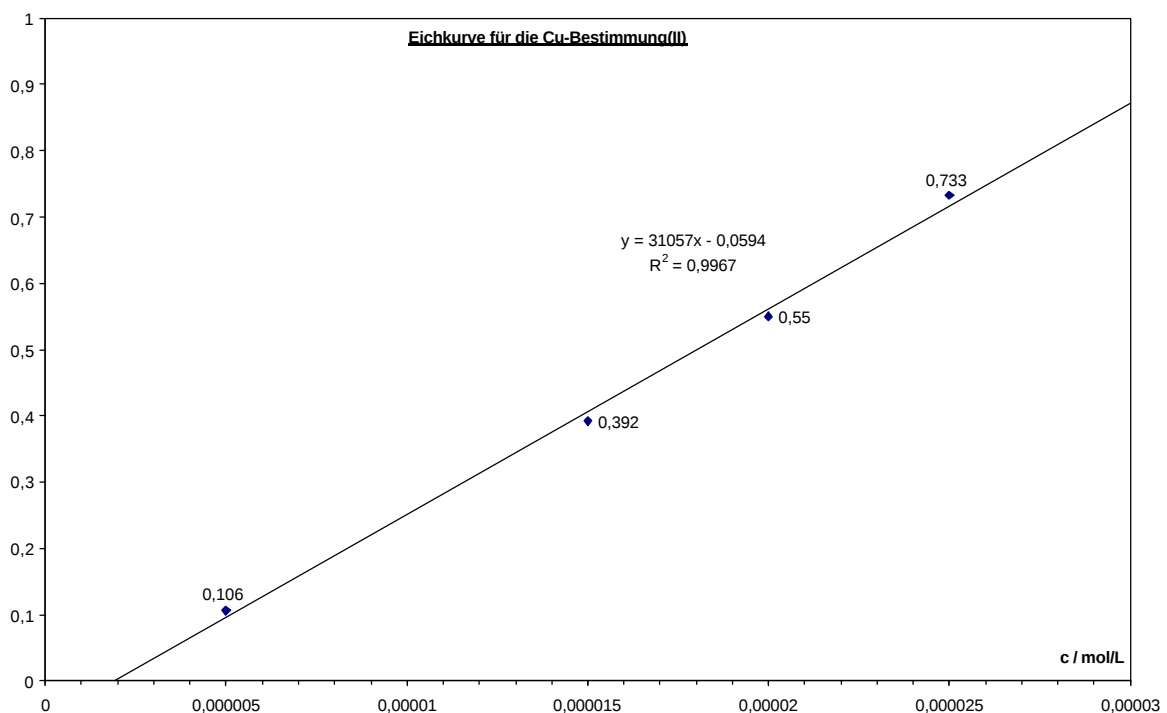


Zum Aufstellen der Eichkurve werden die Grössen der Flächen unter den Peaks durch Ausschneiden und wiegen bestimmt und in einem Diagramm gegen die Konzentration an Cu in Lösung aufgetragen. Aus der ermittelten Geradengleichung wird die unbekannte Konzentration bestimmt:

Messung	$c(\text{Cu}) / \text{mol/L}$	Peakfläche
1	0,000005	0,106
2	0,000010	0,322
3	0,000015	0,392
4	0,000020	0,550
5	0,000025	0,733
Probe	???	0,327



Eine erste Durchführung dieser Methode unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Gerade theoretisch durch den Nullpunkt des Koordinatensystems führen müsste, da für $c(\text{Cu}) = 0 \text{ mol/L}$ kein Peak gemessen werden dürfte kommt zu dem Ergebnis, dass die Anpassung der Geraden mit einem Wert von $R^2 = 0,9788$ sehr schlecht ist. Eine kritische Betrachtung der Messwerte ergibt, dass wahrscheinlich sowohl die Annahme, dass die Gerade durch den Nullpunkt gehen müsste, als auch der zweite Messwert (auch für die Fe – Bestimmung, siehe weiter unten) die starke Abweichung von der eigentlichen Kurve bedingen. Eine erneute Auswertung zeigt folgende Kurve::



Tatsächlich verbessert sich der Wert für R^2 auf $R^2 = 0,9967$. Dieser verbesserte Wert bestätigt die oben genannten Vermutungen und die Auswertung wird mit der so ermittelten Gerade durchgeführt:

$$y = 31057x - 0,0594$$

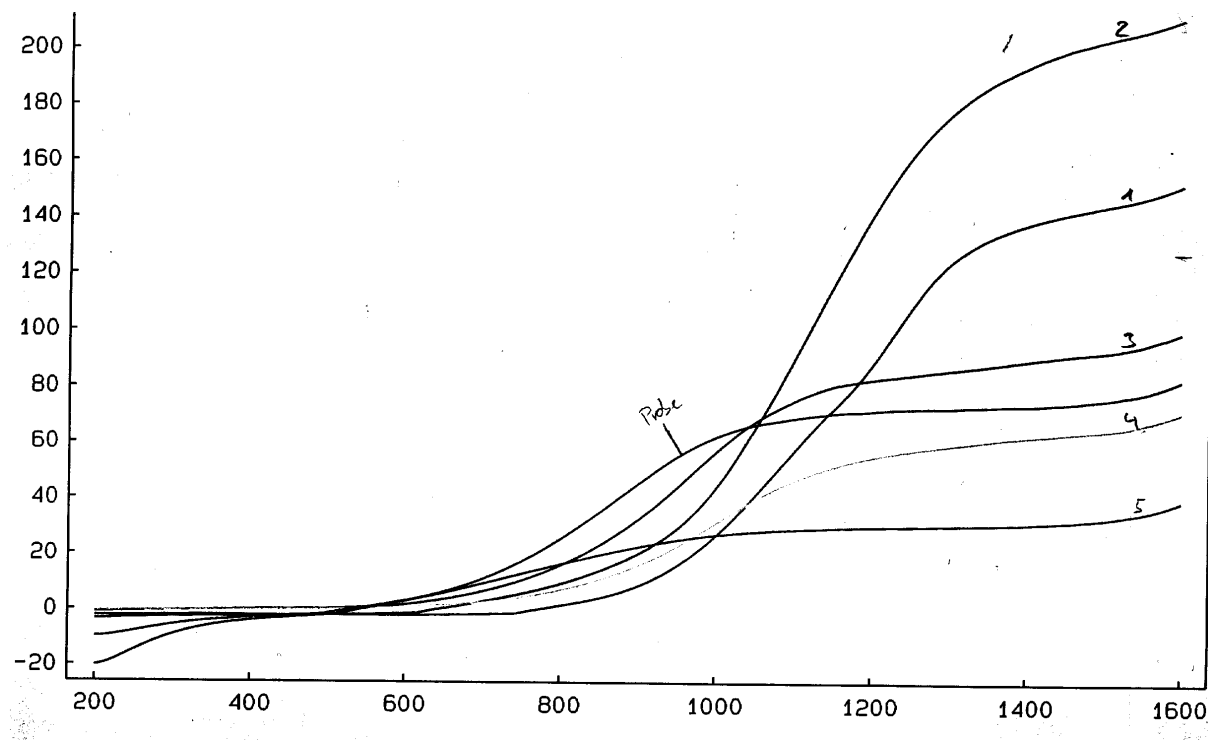
Hierbei wird die Geradensteigung in L/mol angegeben. Für die unbekannte Probe ergibt sich folgendes:

$$0,327 = 31057 \text{ L/mol } x - 0,0594$$

$$(0,327 + 0,0594) / 31057 \text{ L/mol} = x$$

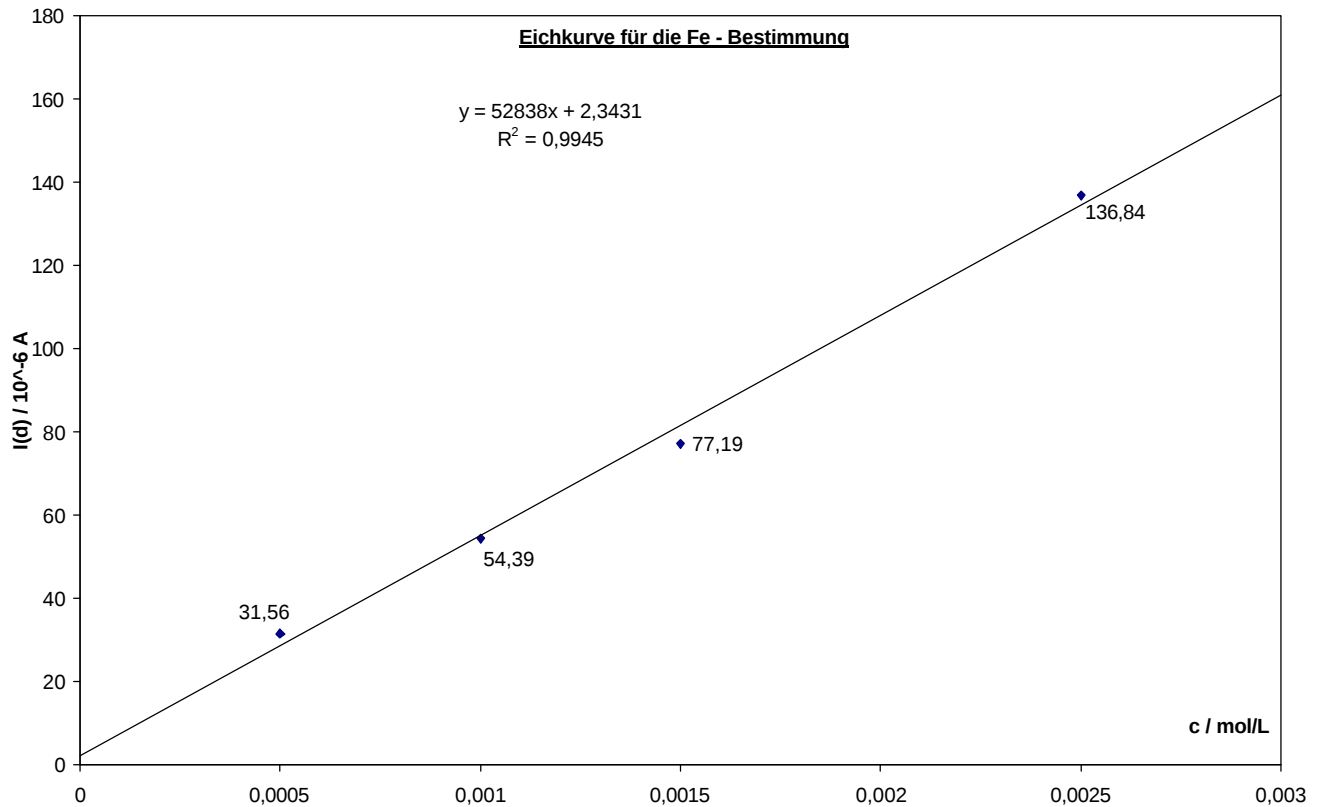
$$\underline{x = 1,244 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

Zum Aufstellen der Eichkurve für die Eisenbestimmung werden zunächst analog dem bereits oben angewendeten Verfahren die Diffusionsgrenzströme für die einzelnen Konzentrationen bestimmt:



Messung	$c(\text{Fe}) / \text{mol/L}$	$I_d / \mu\text{A}$
1	0,0025	136,84
2	0,0020	189,47
3	0,0015	77,19
4	0,0010	54,39
5	0,0005	31,56
Probe	???	63,16

Das Auftragen des Grenzstromes gegen die Konzentration ergibt:



Der Messwert für die zweite Eichlösung wurde weggelassen, da schon aus der Tabelle ersichtlich ist, dass es sich bei diesem Wert um einen Ausreisser handeln muss. Für die unbekannte Fe - Konzentration ergibt sich dann:

$$I(d) = 52838 \frac{\mu A}{L/mol} \cdot c + 2,3431 \mu A$$

$$(63,16 - 2,3431) / 52838 \frac{L}{mol} = c$$

$$\underline{c(Fe) = 1,151 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}}$$