

Gruppe 1

Name: Ondrej Burkacky

Doris Weber

Aufgabe

Die Diffusionskoeffizienten von Benzochinon und Hydrochinon sollen voltammetrisch bestimmt werden und der Eisengehalt einer Lösung aus dem Diffusionsgrenzstrom, der Kupfergehalt durch Stripping-Voltammetrie bestimmt werde.

Theorie

Die Nernst'sche Gleichung $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$ gilt für stromlose Elektroden und homogene Lösungen. Legt man aber an der Elektrode eine Spannung an, nimmt die Konzentration von Ox in deren Nähe ab. Somit ist [Ox] von der Konzentration unmittelbar an der Elektrodenoberfläche abhängig. Diese Konzentration wird durch die Geschwindigkeit von Ox (Depolarisator) durch die unbewegte Flüssigkeitsschicht an die Elektrode bestimmt (1. Fick'sches Diffusionsgesetz):

$I = -DA \frac{dc}{dx}$ mit A... Fläche, I... Stoffmenge, $\frac{dc}{dx}$... Konzentrationsgefälle zwischen Punkten unmittelbar vor und nach der Fläche. D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet.

Da wenn [Ox] kleiner wird das Potential an E abnimmt, muss zu dessen Aufrechterhaltung eine negativere Spannung an der Elektrode angelegt werden, man spricht von der sogenannten Überspannung (hier Diffusionsüberspannung).

Der Diffusionsstrom von Ox zur Elektrodenoberfläche lässt sich analog zu der oberen Gleichung beschreiben:

$$I_{Ox} = \frac{A}{dx} D_{Ox} dc = k D_{Ox} ([Ox]_{L(ösung)} - [Ox]_{O(berfläche)})$$

Schließt man in k den Proportionalitätsfaktor zwischen der Stromstärke und dem Materienfluß I ein, kann I_{Ox} auch die elektrische Stromstärke durch die Elektroden bedeuten.

Sinkt bei sofortiger Reduktion $[Ox]_0$ auf Null ab, erhält man den Diffusionsstrom I_d .

Es ergibt sich dann für die obige Gleichung $I_{Ox} = I_d - k D_{Ox} [Ox]_0$ bzw. falls in der Lösung nur Ox vorhanden ist (im stationären Gleichgewicht gilt $I_{Ox} = I_{Red} = I$). Setzt man nun diese beiden Gleichungen in die Nernst'sche Gleichung ein, erhält man

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I} \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \text{ und mit } E_D := \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \rightarrow I = \frac{I_d}{1 + \exp\left((E - E_0 - E_D) \left(\frac{nF}{RT}\right)\right)}$$

eine Abhängigkeit der Stromstärke vom angelegten Potential. Der Graph dieser Funktion entspricht einer exponentiellen Annäherung an einen Grenzwert. Daher ist eine Steigerung

des Umsatzes an der Elektrode durch die Erhöhung der Spannung ab einem gewissen Zeitpunkt nicht mehr möglich.

Durch die Messung von I_d ließen sich also die Diffusionskoeffizienten bestimmen, für Ionen genügt hier die Messung der Äquivalentleitfähigkeit λ , weil gilt $D = \frac{RT}{F} \frac{l}{nF}$ (n... Ladung).

Die sich aus der Gleichung für I ergebende Stromstufe liegt in der Nähe des Standardpotentials und über deren Lage kann über I_d quantitativ eine Aussage gemacht werden.

Neben der giftigen und somit nicht mehr häufig eingesetzten Quecksilberelektrode, wird zum Messen heutzutage eine Platinelektrode verwendet. In diesem Versuch handelt es sich um eine vibrierende Platinelektrode, damit die an der Elektrode haftende Diffusionsschicht

möglichst dünn bleibt. Es gilt dann für den Diffusionsgrenzstrom $I_d \propto D^{\frac{2}{3}} \sqrt{\omega c}$ (ω ... Drehgeschwindigkeit).

Da man nur eine Spannung zwischen Elektroden messen kann, wird beim Versuch eine Dreielektrodenanordnung aufgebaut. Die Potentialdifferenz zwischen der Arbeitselektrode (Pt-Elektrode) und der Bezugelektrode wird gemessen.

Eine Weiterentwicklung der Voltammetrie ist die Stripping Voltammetrie, bei der zunächst der zu bestimmende Stoff durch Abscheidung an der Elektrode angereichert wird und dann in einem Stromstoss, dessen Größe gemessen wird, wieder in Lösung gebracht wird.

Versuchdurchführung

Die Messungen erfolgen alle bei 25°C (Thermostat). In die Messzelle ist von oben die vibrierende Platinelektrode eingesetzt und über eine Salzbrücke mit der andren Elektrode verbunden. Die Messwerte werden vom Potentiostat, das an die Messzelle angeschlossen ist, direkt an einen Computer weitergeleitet, der sie in graphischer Form darstellt.

Gemessen wird der Diffusionsgrenzstrom einer $1 \cdot 10^{-4}$ molaren KI Lösung, die 0,02 n an H_2SO_4 ist und der der kathodischen und anodischen Stufe einer Lösung, die etwa 10^{-3} molar an Chinhydron und 0,2 n an H_2SO_4 ist.

Weiters wird eine Eichkurve für die Analyse der Cu^{2+}/Fe^{2+} Lösung aufgenommen, indem das Standardlösungen gemessen werden, die durch Mischen von 5.x ml 0,0001 m $CuSO_4$ Lsg., 30-5.x ml 0,01 m $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ Lsg. Und 20 ml 2n H_2SO_4 hergestellt werden (x=1,2,3,4,5). Der Kupfergehalt wird mittels Stripping Voltammetrie bestimmt.

Auswertung

Der Diffusionsgrenzstrom vom der Kaliumiodidlösung und der Diffusionsgrenzstrom der kathodischen und anodischen Stufe der Chinhydronlösung werden graphisch gemessen.

Mit Hilfe der Formel: $D = \frac{RT}{F^2} \frac{l_0}{n} - 1,471 \cdot 10^{-7} (1 - \sqrt{d}) \sqrt{\Gamma} l_0 n$ mit

$d = \frac{1}{n^{(K)} + n^{(A)}} \left(\frac{l_0^{(K)}}{\frac{l_0}{n} + \frac{l_0^{(K)}}{n^{(K)}}} + \frac{l_0^{(A)}}{\frac{l_0}{n} + \frac{l_0^{(A)}}{n^{(A)}}} \right)$ und $\Gamma = c^{(K)} (n^{(K)})^2 + c^{(A)} (n^{(A)})^2$ kann man sich den

Diffusionskoeffizienten von Iodid ausrechnen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

$n^{(K)}$	1	
$n^{(A)}$	2	
n	1	
I_0	76,8	$[\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{Äq}^{-1}]$
$I_0^{(A)}$	79,8	$[\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{Äq}^{-1}]$
$I_0^{(K)}$	350	$[\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{Äq}^{-1}]$
$c^{(K)}$	0,02	Mol l^{-1}
$c^{(A)}$	0,01	Mol l^{-1}
$c^{(Iodid)}$	1,00E-04	Mol l^{-1}

Daraus ergeben sich:

d	0,501286953
Γ	0,06
$D(\Gamma^-)$	1,96451E-05

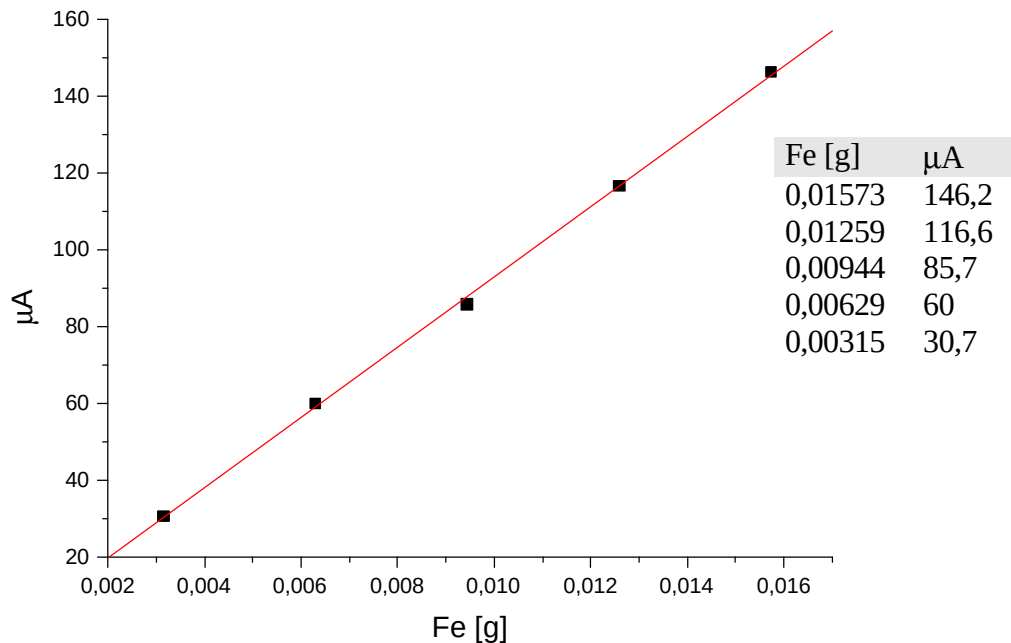
Setzt man nun jeweils den Diffusionskoeffizienten von Iodid und die jeweiligen Diffusionsgrenzströme in die Gleichung $\frac{I_d^{(1)}(c^{(2)}z^{(2)})}{I_d^{(2)}(c^{(1)}z^{(1)})} = \left(\frac{D^{(1)}}{D^{(2)}}\right)^y$ ($y=1$) ein, kann man den Diffusionskoeffizienten der anderen Substanz bestimmen.

$I_d(\text{Iod})$	0,00001046 A
$I_d(\text{Benzochinon})$	-7,73333E-05 A
$I_d(\text{Hydrochinon})$	7,53333E-05 A
$c(\text{Benzochinon})$	0,0005 mol l^{-1}
$c(\text{Hydrochinon})$	0,0005 mol l^{-1}

Es ergibt sich:

$D(\text{Benzochinon})$	1,45241E-05
$D(\text{Hydrochinon})$	1,41485E-05

Um den Gehalt an Eisen in der Probelösung zu bestimmen, wird zunächst der Eisenanteil in den Eichlösungen berechnet ($M((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2)=319,487$, Anteil Fe 19,7%) und danach eine Eichkurve aufgestellt:



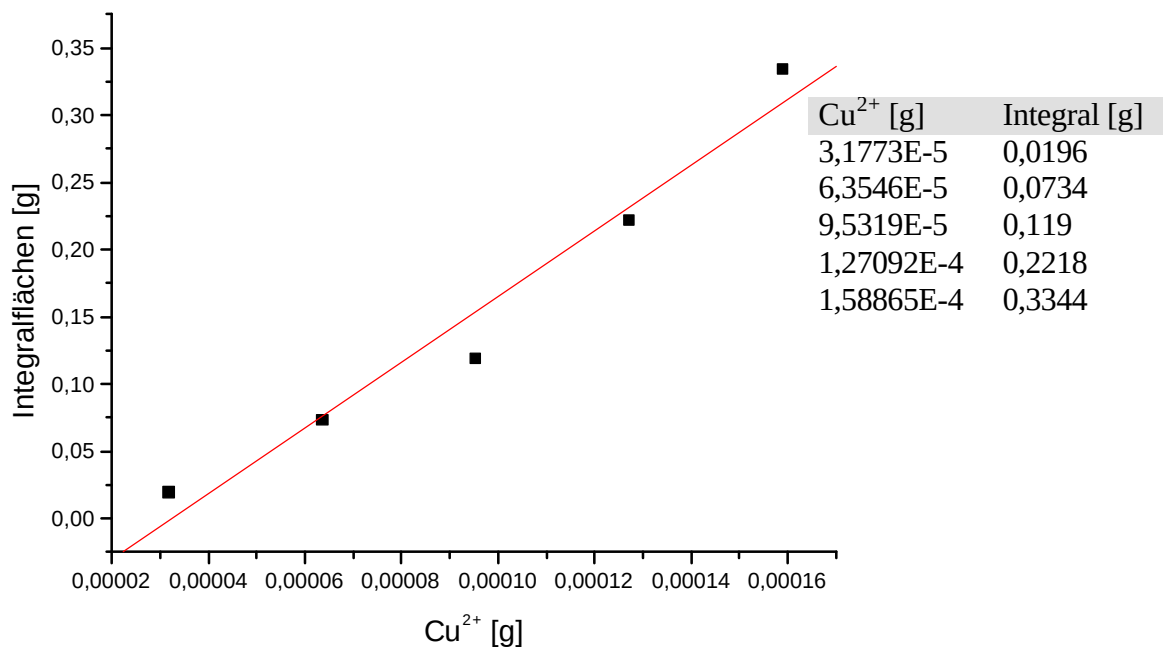
Aus der Regression:

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter	Wert	Fehler
A	1,54219	1,52777
B	9141,71715	146,39518

ergibt sich für die Probe (69,7 μA) ein Eisengehalt von 0,0075g. Zum Herstellen der Lösung wurde eine 0,01 m Fe^{2+} Lösung verwendet, es ergeben sich dann $0,0075 / (55,847 (M_{\text{Fe}}) \cdot 0,01 (C_{\text{Fe}}) \cdot 0,001 (\text{l} \rightarrow \text{ml})) = 13,43 \text{ ml einer } 0,01 \text{ m } \text{Fe}^{2+}\text{-Lösung}$.

Um den Gehalt an Kupfer zu bestimmen wird die Fläche unter den Integralen als Eichkurve aufgestellt und somit der Gehalt an Kupfer in der Probe bestimmt.



Lineare Regression
 $Y = A + B \cdot X$

Parameter	Wert	Fehler
A	-0,07976	0,02964
B	2448,6199	281,31018

Damit ergibt sich für die Probe (Integral: 0,1052) $7,55 \cdot 10^{-5}$ g Kupfer. Zum Herstellen der Lösung wurde eine 0,0001 m Cu²⁺ Lösung verwendet, es ergeben sich dann $0,000075 / (63,546 (M_{Cu}) \cdot 0,0001 (c_{Cu}) \cdot 0,001 (l \rightarrow ml)) = 11,89$ ml einer 0,0001 m Cu²⁺-Lösung.