

Universität Kassel

FB 18

Naturwissenschaften

**Makromolekulare Chemie
&
Molekulare Materialien**

**Elektrochemisches Praktikum
zur
Experimentalphysik V**

Versuch zur Cyclovoltammetrie

1 Einleitung

1.1. Problemstellung

Bei den elektrochemischen Messmethoden unterscheidet man zwischen stationären und instationären Verfahren. Im Fall der stationären Verfahren wird u. a. die Beziehungen zwischen Stromdichte, Elektrodenpotential und Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies untersucht. Die Aufnahme einer stationären Stromspannungskurve erfolgt so, dass man eine Variable – z.B. das Elektrodenpotential – in kleinen Schritten erhöht und abwartet, bis die andere Variable – in unserem Beispiel die Stromdichte – einen konstanten Wert annimmt. Die Interpretation der stationären Stromspannungskurven erlaubt Aussagen über den langsamsten Teilschritt der Gesamtreaktion.

So erhält man bei elektrodenkinetischer Hemmung eine exponentiell ansteigende Kurve (s. Abb. 1, Kurve 1).

Schnelle Teilreaktionen kann man mit instationären Methoden untersuchen, indem als weitere Variable die Zeit eingeführt wird. Den Übergang zwischen stationären und instationären Messungen bilden die potentiodynamischen Verfahren, wie z.B. die Polarographie oder auch die Cyclovoltammetrie. Der Kurvenverlauf wird stark von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit dE/dt beeinflusst.

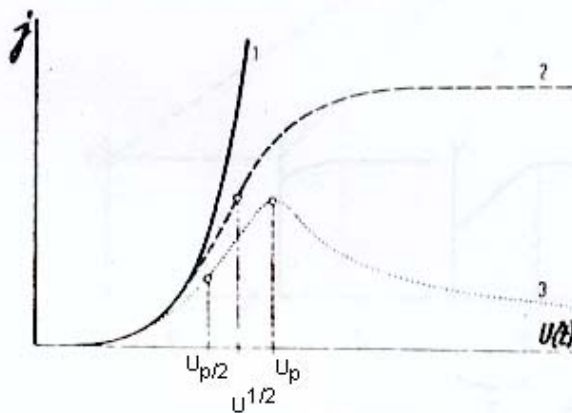


Abb. 1 Stromspannungskurven

- 1) Stationäre Kurve mit elektrodenkinetischer Begrenzung
- 2) Polarographische Welle
- 3) Instationäre Kurve "single-sweep"-Voltammetrie

Bei der Polarographie, einer Messmethode mit kleinen Substratkonzentrationen und langsamem Spannungsanstieg, erhält man eine S – förmige Kurve mit quasi – stationärem Diffusionsgrenzstrom (s. Abb. 1, Kurve 2). Erhöht man die Spannungsvorschubgeschwindigkeit und arbeitet in ruhender

Lösung, so fällt der Strom nach Erreichen eines Maximums exponentiell ab (s. Abb. 1, Kurve 3), weil die Lösung in der nicht-stationären Diffusionsgrenzschicht an Substrat verarmt.

Die theoretischen Grundlagen dieses Messverfahrens, der sogenannten „single – sweep“ – Voltammetrie, wurden 1948 unabhängig voneinander von Randles und Sevcik entwickelt [1,2], nachdem Matheson und Nichols 1938 von der ersten Anwendung berichteten [3].

Der unterschiedliche Kurvenverlauf ist also davon abhängig, ob wie im stationären Fall die Durchtrittsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Abb. 1, Kurve 1), oder ob die Diffusion der elektrochemisch aktiven Spezies an die Elektrodenoberfläche den limitierenden Faktor darstellt (Abb. 1, Kurve 2 & 3).

Für die „single – sweep“ – Voltammetrie wird die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs vom Konzentrationsgradienten des Substrats in der Abb. 2 dargestellt.

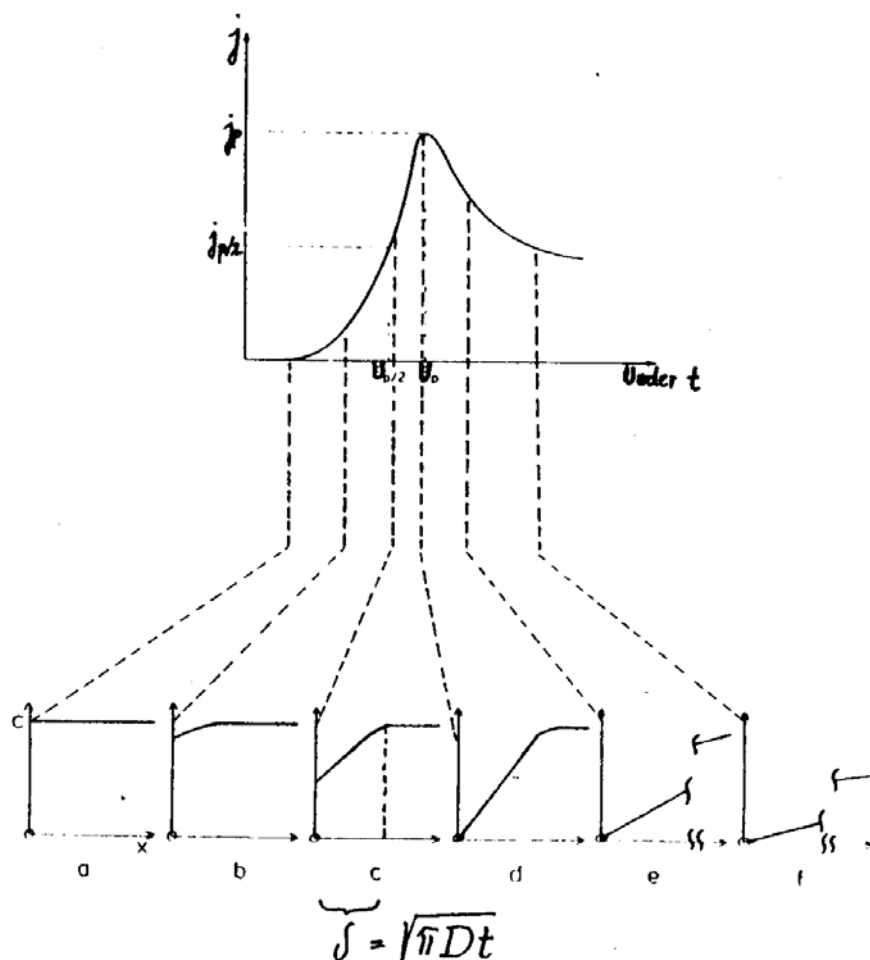


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsgradienten, schematisch

Zunächst ist die Substratkonzentration an jedem Ort der Lösung gleich groß (Bild A). Mit beginnender Elektrolyse verarmt die Lösung an der Elektrode und in ihrer Nähe an elektroaktiver Substanz (Bild B,C), wobei hier noch die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze können sich in diesem Bereich noch der

Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion, die natürlich mit ansteigendem Potential exponentiell zunimmt, stets anpassen. Schließlich nimmt die Substratkonzentration an der Elektrodenoberfläche auf nahezu Null ab, d.h. der Konzentrationsgradient hat seine größte Steilheit erreicht. Das bedeutet, dass alle ankommenden Teilchen augenblicklich umgesetzt werden (Bild D). Es bildet sich eine Diffusionsgrenzschicht aus, die sich immer mehr ins Innere der Lösung ausbreitet (Bild E,F).

Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze wird immer flacher, so dass die Stromdichte laufend abnimmt.

Bei der Polarographie bildet sich hingegen, wegen der durch die Tropfelektrode bedingten Konvektion, eine quasi – stationäre Diffusionsgrenzschicht aus.

Eine wertvolle Ergänzung und Erweiterung der „single – sweep“ – Voltammetrie stellt die Cyclovoltammetrie dar, die erstmalig von Knorr und Will [4] für das Studium der Sauerstoff – und Wasserstoffbelegung an Edelmetalloberflächen benutzt wurde.

1.2. Beschreibung der Messmethode

Bei der Cyclovoltammetrie wird das Potential periodisch und linear bis zu einem bestimmten Endwert der Spannung erhöht und nach Erreichen dieses Punktes wieder bis zum Ausgangspunkt zurückgefahren. Die E – t – Kurve bildet eine Folge von Dreiecken (s. Abb. 3, oben), weshalb man die Cyclovoltammetrie auch als potentiodynamische Dreieckspannungsmethode bezeichnet.

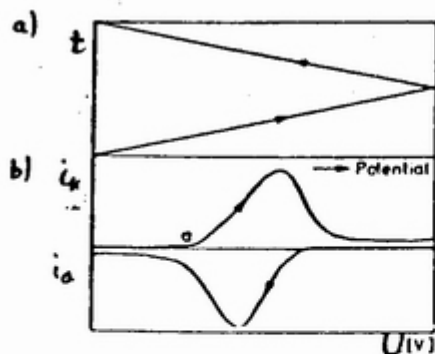


Abb. 3 Meßprinzip eines zyklischen Voltammogramms
 a) U-t-Kurve
 b) j-U-Kurve

In der Regel sind die j – E – Kurven schon nach wenigen Zyklen stationär. Auf dem „Hinweg“ erzeugte, oftmals instabile, Produkte werden auf dem „Rückweg“ bei genügend großer Spannungsvorschubgeschwindigkeit elektrochemisch wieder in die Ausgangsverbindung transferiert (s. Abb. 3, unten). Dem Kurvenverlauf kann man Aussagen über den Mechanismus der betrachteten Elektrodenreaktion, über Adsorption und Deckschichten an der Elektrode entnehmen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Einleitung

Die theoretischen Grundlagen der Cyclovoltammetrie sind vor allem von Nicholson und Shain für eine Reihe von Modellfällen entwickelt worden [5,6].

Die Stromdichte ist die Summe einer faradayischen Komponente j_f und einer kapazitiven Komponente j_k :

$$j = j_f + j_k = j_f + c_D \left(\frac{dU}{dt} \right) \quad (1)$$

Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v_s = dU/dt$ kann nicht beliebig erhöht werden, da bei hohen Geschwindigkeiten eine Begrenzung durch die Doppelschichtaufladung auftritt. Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten macht sich dies jedoch noch nicht störend bemerkbar, da gemäß Gl. (1) der kapazitive Strom im Vergleich zum faradayischen Anteil klein ist. Anders ist dies bei größeren Spannungsanstiegen.

Im Extremfall ($v_s > 1$ V/s) gibt die Kurve nur noch die Auf – und Entladung der Doppelschichtkapazität wieder, d.h. der Strom wird rein kapazitiv und man kann nach

$$c_d = \frac{j}{v_s} \quad (2)$$

die Doppelschichtkapazität der Elektrode bestimmen.

In den folgenden beiden Abschnitten werden nacheinander die beiden prinzipiell unterscheidbaren Grenzfälle behandelt:

- Die elektrochemisch aktiven Reaktionspartner sind gelöst und werden gemäß den Diffusionsgesetzen zur Elektrode transportiert bzw. abtransportiert.
- Die elektrochemisch aktiven Reaktionspartner reagieren aus einer Deckschicht heraus, d.h. sie verbleiben unmittelbar an der Elektrodenoberfläche.

2.1.1 Cyclovoltammogramme für Systeme mit gelösten elektrochemisch aktiven Reaktionspartnern

Nach dem bereits in der Einleitung diskutierten Grundmodell wird bei zeitlinearem Potentialvorschub nach Erreichen des elektroaktiven Bereichs infolge der Elektrodenreaktion, z.B.



sich in der ruhenden Lösung vor der Elektrode zunächst ein Konzentrationsgradient zunehmender Steilheit vor der Elektrode ausbilden. Demgemäß nimmt die Stromdichte zunächst zu. Nach

Einstellung des Konzentrationsgradienten maximaler Steilheit ($c_0 \rightarrow 0$) bzw. des maximalen Stroms $j = j_p$ nehmen Steilheit des Konzentrationsgradienten und Stromdichte wieder ab.

Für die sich einstellenden instationären Konzentrationsprofile vor der Elektrode gilt das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{dc_{Ox}}{dt} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial x^2} \quad (4); \quad \frac{dc_{red}}{dt} = -D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2} \quad (5)$$

An der Phasengrenze muss die sich einstellende Stromdichte stets durch einen Konzentrationsgradienten entsprechender Steilheit getragen werden:

$$j = zFD_{Ox} \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \quad (6); \quad j = -zFD_{red} \frac{\partial c_{red}}{\partial x} \quad (7)$$

Für den Fall, dass keine oxidierte Form vorgelegt worden ist, resultieren noch folgende Randbedingungen:

$$t = 0, x = 0 \dots \dots \dots c_{red}^0 = c_{red} \quad (8a); \quad t \geq 0, x \rightarrow \infty \dots \dots \dots c_{red}^\infty = c_{red} \quad (8b)$$

mit c_{red}^0 = Konzentration an der Elektrodenoberfläche und c_{red} = (vorgelegte) Konzentration im Inneren der Lösung.

Bei **reversiblen Ladungsdurchtritt** gilt die Nernst'sche Gleichung:

$$U = U_u + v_s t = U_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}^0}{c_{red}^0} \quad (9)$$

$$\frac{c_{Ox}^0}{c_{red}^0} = e^{\left(\frac{zF(U_u + v_s t - U_{00})}{RT} \right)} \quad (10)$$

Die Gleichungen (4) bis (8) incl. Gleichung (10) führen dann mit Hilfe der Laplace – Transformation zur folgenden Lösung:

$$j = zF \sqrt{\frac{zF}{RT}} \sqrt{D_{red}} c_{red} \sqrt{v_s} p \quad (11)$$

Hierin ist $p = f(U_B)$ eine Funktion, die, wie die in Abb. 2 gezeigte Stromspannungskurve, einen analogen Verlauf hat. Im Maximum ist $p_{max} = 0,4463$. Daher ist bei 25°C die Peakstromdichte j_p :

$$j_p = 269 * \sqrt[3]{z} * \sqrt{D_{red}} * c_{red} * \sqrt{v_S} \quad (12)$$

Bei **gehemten Ladungsdurchtritt** ist:

$$j = zF * c_{red}^0(t) * k_0^+ * e^{\alpha z \frac{F}{RT} (U_u + v_S t)} \quad (13)$$

$$j = zF * D_{red} * \left[\frac{dc_{red}}{dx} \right]_{x=0} \quad (14)$$

Aus Gl. (4) bis (8) und den Gl. (13) & (14) ergibt sich die Lösung:

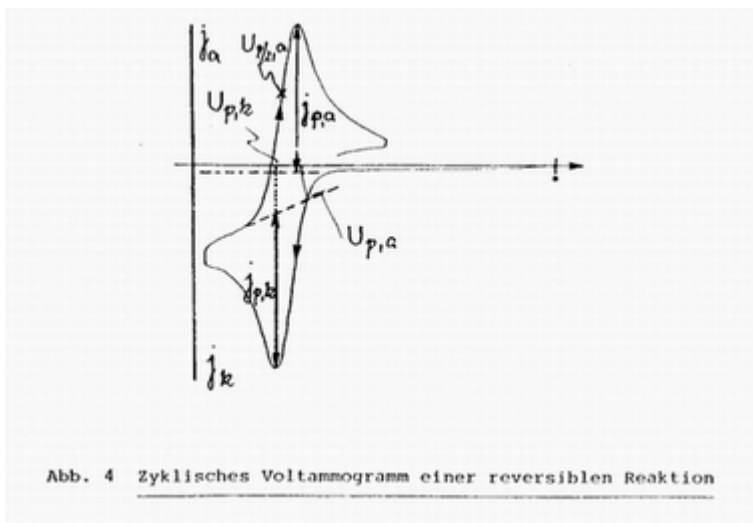
$$j = zF * \sqrt{\pi} * \sqrt{\alpha \frac{zF}{RT}} * \sqrt{D_{red}} * c_{red} * \left(\alpha \frac{zF}{RT} v_S t \right) * Q \quad (15)$$

Die Funktion Q ähnelt der Funktion P, hat aber ihr Maximum bei $Q_{max} = 0,282$. Bei 25 °C ist dann:

$$j_p = 301 * \sqrt{\alpha} * \sqrt[3]{z} * \sqrt{D_{red}} * c_{red} * \sqrt{v_S} \quad (16)$$

Bei der Cyclovoltammetrie wollen wir im folgenden die Grenzfälle I – V qualitativ diskutieren:

1. Reversibler Ladungsaustausch



Die Höhe des Strommaximums ist durch die ursprünglich für die „single – sweep“ – Methode abgeleitete Randles – Sevcik – Gleichung gegeben [1,2], vgl. Gl. (12).

Wie aus dieser Gleichung hervorgeht, ist bei einer reversiblen Elektrodenreaktion die Peakstromdichte j_p proportional der Wurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit:

$$j_p \sim \sqrt{v_s} \quad (17)$$

Ferner gilt, dass jedes auf dem „Hinweg“ erzeugte Teilchen auf dem „Rückweg“ wieder in die Ausgangsverbindung umgewandelt wird, d.h. die anodischen und kathodischen Peakstromdichten müssen gleich sein:

$$\frac{j_{pA}}{j_{pK}} = 1 \quad (18)$$

Als Basislinie zur Messung von j_{pA} und j_{pK} kann in den meisten Kurven, wie auch in Abb. 4, nicht einfach die Linie $j = 0$ gewählt werden, da das Cyclovoltammogramm durch den kapazitiven Stromanteil verfälscht wird. Hier hilft in der Regel ein Vergleich mit der Nullkurve, bestehend aus Lösungsmittel und Leitsalz.

$$U_{p,a} - U_{p,k} = \frac{58}{z} \text{mV} \quad (19)$$

Bei reversiblen Elektronentransfer beträgt die Differenz der Peakpotentiale $U_{p,a} - U_{p,k}$ bei Übertragung eines Elektrons also 58 mV. Die Lage der Spannungsmaxima ist dabei unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit:

$$U_p = \text{const.} \quad (20)$$

Die „Peakbreite“, gegeben durch die Differenz zwischen dem Halbstufenpotential $U_{p/2}$ (vgl. Abb. 2) und dem Peakpotential U_p beträgt 57 mV:

$$U_p - U_{p/2} = \frac{57}{z} \text{mV} \quad (21)$$

Diese fünf Kriterien müssen bei einem reversiblen Ladungsaustausch erfüllt sein.

Im Vergleich zum Halbstufenpotential für eine stationäre „Welle“ erhält man aus der Theorie (vgl. Abb. 1):

$$(22)$$

$$U_{1/2} - U_{p/2} = \frac{28}{z} \text{ mV} \quad (23)$$

$$U_p - U_{p/2} = \frac{57}{z} \text{ mV} \quad (24)$$

II. Irreversibler Ladungsaustausch

Beim irreversiblen Ladungsübergang wird der Abstand zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential größer. Im Extremfall wird im Rücklauf kein Signal mehr beobachtet. Dies ist eine Folge des im Vergleich zum reversiblen System langsameren Elektronentransfers, der bewirkt, dass die umgesetzte Substanz aus dem Elektrodenbereich herausdiffundiert oder durch Weiterreaktion nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht.

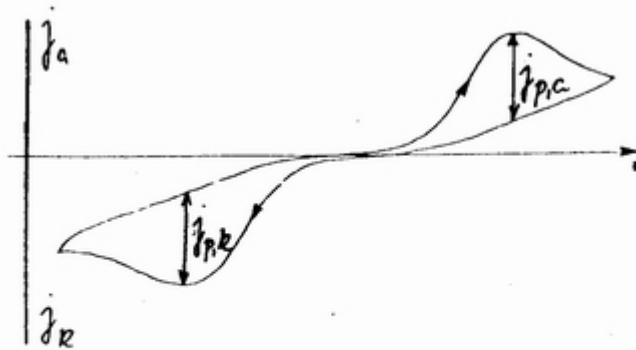


Abb. 5 Zyklisches Voltammogramm einer irreversiblen Elektrodenreaktion

Die Lage des Peakmaximums wird eine Funktion der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Bei einer Erhöhung von dU/dt um 10 verschiebt sich U_p um $30/(\alpha \cdot z)$ mV (α = Durchtrittsfaktor).

Gegenüber der reversiblen Durchtrittsreaktion nimmt die Peakbreite zu:

$$U_p - U_{p/2} = \frac{48}{\alpha \cdot z} \text{ mV} \quad (24)$$

Für das Strommaximum gilt die folgende, um den Faktor $\sqrt{\alpha \cdot z}$ erweiterte Randles – Sevcik – Gleichung:

$$j_p = 301 \cdot c_0 \cdot \sqrt[3]{z} \cdot \sqrt{D \cdot v_S \cdot \alpha} \quad , \text{ (vgl. Gl. (16))} \quad (25)$$

Man sieht, dass die Stromdichte wie im reversiblen Fall proportional der Wurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ist (vgl. Gl. (17)).

III. Quasi – reversibler Ladungsaustausch

Bei quasi – reversiblen Ladungsaustausch liegen die Geschwindigkeiten von Diffusion und Durchtrittsreaktion in vergleichbarer Größenordnung. Beide Prozesse nehmen gleichermaßen Einfluss auf die Reaktionskinetik.

Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ähnelt die Kurve mehr dem Diagramm bei reversiblen Elektronenübergang, während eine Erhöhung des Spannungsvorschubs zu sehr hohen Werten zu irreversiblen Verhalten führt. Deshalb können keine konstanten Kriterien wie in den beiden zuerst besprochenen Fällen angegeben werden, sondern lediglich Änderungsbereiche. Bei Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ändert sich hier die Lage des Peakpotentials. Die Differenz $U_p(\text{Hin}) - U_p(\text{Rück})$ ist bei kleinem Potentialvorschub ca. $60/z$ mV, nimmt jedoch bei dessen Erhöhung zu.

IV. Reversibler Ladungsaustausch mit chemischer Folgereaktion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Kriterien vorgestellt, wonach je nach seiner Ablaufgeschwindigkeit der Ladungsübergang in die Kategorien reversibel, quasi – reversibel oder irreversibel eingeordnet werden kann. Insbesondere in der organischen Elektrochemie folgt jedoch häufig auf einen Elektronentransfer (e) eine chemische Reaktion (c). Man spricht dann von einem e – c – Mechanismus. Die theoretische Behandlung dieser Reaktionsfolge ist sehr komplex. Bei der einfachsten Möglichkeit – einem reversiblen Ladungstransfer – lassen sich drei Fälle unterscheiden:

- a) Auf einen schnellen Ladungsübergang folgt eine langsame chemische Reaktion. Die Kurve „bemerkt“ die chemische Reaktion nicht und hat somit das gleiche Aussehen, wie beim reversiblen Ladungstransfer ohne nachfolgende Reaktion.
- b) Der chemische Reaktionsschritt läuft viel schneller ab als der elektrochemische. Während die Höhe des Peaks auf dem „Hinweg“ annähernd konstant bleibt, verschwindet der Gegenpeak.
- c) Die Geschwindigkeiten der chemischen und der elektrochemischen Reaktion liegen auf ähnlichem Niveau. Man erhält einen Peak auf dem „Hinweg“ und den korrespondierenden Peak auf dem „Rückweg“.

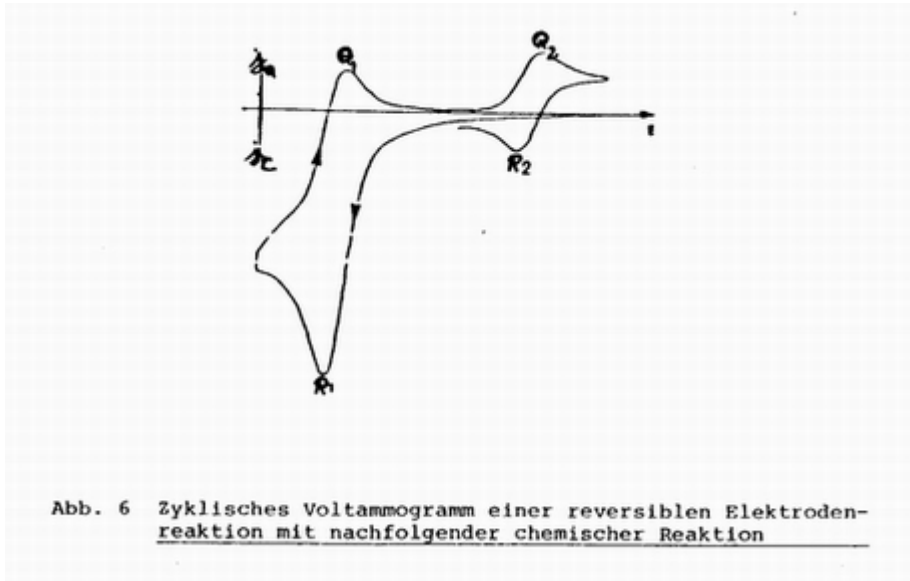
Der Peakstrom des Rücklaufs ist jedoch kleiner als beim reversiblen Ladungsübergang, da ein Teil der elektrochemisch erzeugten Verbindung chemisch weiterreagiert und nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht. Aus der Höhe des Stroms beim Rücklauf lässt sich die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion berechnen [5,6].

Bei einer Erhöhung der Spannungsvorschubgeschwindigkeit sollte das Verhältnis $j_p(\text{Hin})/j_p(\text{Rück})$ gegen 1 gehen. Die dazu benötigten hohen Potentialvorschübe können jedoch wegen der Verzerrung der Cyclovoltammogramme durch die kapazitiven Ströme in vielen Fällen nicht erreicht werden.

Das Peakpotential verschiebt sich mit wachsendem Spannungsvorschub zu höheren Werten, und zwar bis zu $60/\alpha \cdot z$ mV bei einer Verzehnfachung von v_s .

V. Der e – c – e – Mechanismus

Häufig entsteht bei den chemischen Folgereaktionen wieder eine elektrochemisch aktive Verbindung. Dies zeigt sich im Auftreten eines weiteren Peaks in der Kurve. Wenn der zweite Elektronentransfer reversibel ist, findet man auch den dazu gehörenden Gegenpeak.



2.1.2 Cyclovoltammogramme für Systeme mit Reaktionen in der Deckschicht

Wenn die Reaktionspartner in der Deckschicht der Elektrode verbleiben und wenn der Ladungsaustausch reversibel erfolgt, sind der Oxidations – und Rückreduktionspeak nicht zueinander verschoben, sondern treten bei gleichem Potential auf [9,10]. Dies setzt natürlich ideales Verhalten voraus, welches für die meisten experimentellen Systeme nicht gegeben ist.

Wenn man voraussetzt, dass das Substrat in einem vom Potentialvorschub unabhängigen Spannungsbereich vollständig oxidiert bzw. reduziert wird, dann muss aus Gründen der Ladungsbilanz bei doppelter Spannungsvorschubgeschwindigkeit die Peakstromdichte doppelt so hoch sein. Die Abszisse fungiert hier als Zeitachse.

Die Peakstromdichte ist also bei der Reaktion in der Deckschicht direkt proportional zu v_s und nicht, wie im vorhergehenden Kapitel für gelöste Reaktionspartner beschrieben, der Wurzel des Potentialvorschubs $\sqrt{v_s}$ proportional.

Nach dem Faraday'schen Gesetz ist:

$$Q_A = n_A \cdot z \cdot F \quad (27)$$

mit n_A = flächenspezifische Molzahl der elektroaktiven Substanz

Q_A = flächenspezifische Strommenge

Andererseits ergibt sich Q_A aus der Peakfläche:

$$Q_A = \int_0^t j dt \quad (28)$$

$$Q_A = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{j}{v_S} dU \quad (29)$$

Hieraus folgt, dass alle Stromdichten und damit auch j_p proportional zu v_S ansteigen müssen, falls die Kurvenform mathematisch identisch ist:

$$j_p \sim v_S \quad (30)$$

3. Praktische Bedeutung der Meßmethode

Die Cyclovoltammetrie ist seit den sechziger Jahren sowohl für den analytisch als auch für den präparativ arbeitenden Chemiker ein wichtiges Hilfsmittel bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Die Methode ermöglicht bei relativ einfacher experimenteller Anordnung einen raschen qualitativen oder auch halbquantitativen Einblick in das untersuchte System. Das Auffinden optimaler Parameter für präparative Elektrolysen, z.B. die Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien, Lösungsmittel, Leitsalze und Elektrodenpotentiale, ist schnell möglich. Weiterhin liefert ein Cyclovoltammogramm Aussagen über reaktive Zwischenstufen, die neue Synthesewege aufzeigen können. Zur quantitativen Aufklärung der Kinetik ist ein größerer Aufwand erforderlich, der oftmals nur von Rechnersystemen bewältigt werden kann [5,6,7,8].

Ein prinzipieller Nachteil der Methode besteht darin, dass man mit kleinen Substratkonzentrationen (~ 1 mMol/L) arbeiten muss, während man bei präparativen oder technischen Elektrolysen von molaren Konzentrationen ausgeht. Bei einer Änderung der Eduktkonzentration im Bereich von Zehnerpotenzen kann sich aber leicht der Mechanismus der Phasengrenzreaktion ändern.

Im vorliegenden Fall wird das elektrochemische Verhalten von Kaliumhexacyanoferrat- II, $K_4[Fe(CN)_6]$ (gelbes Blutlaugensalz), untersucht.

Dieses geht bei der Elektrooxidation von der Oxidationsstufe +2 innerhalb des extrem stabilen Komplexes in die Oxidationsstufe +3 über, die der des roten Blutlaugensalzes entspricht, welches sehr giftig ist (Warum?)

Die im Potentialbereich zwischen 0 und +0,6 V erhaltenen Signale interpretieren Sie bitte anhand der Fragen, die unter 5.3 angegeben sind.

Ein zweites wichtiges Anwendungsgebiet der Cyclovoltammetrie neben der oben beschriebenen Untersuchung gelöster Systeme ist das Studium der Adsorption und der Bildung von Deckschichten auf Elektrodenoberflächen. Bei Wahl von geeigneten Bedingungen erhält man für verschiedenen Elektrodenmaterialien charakteristische Diagramme. Am besten untersucht sind die Verhältnisse an Platinelektroden.

Selbst in aprotischen Lösungsmitteln kann es durch Spuren von Wasser und/oder Sauerstoff in der Lösung zur Bildung von Deckschichten oder zur Adsorption an der Elektrodenoberfläche kommen, was dazu führt, dass es schwierig ist, bei festen Elektroden genau definierte Oberflächen zu reproduzieren. Deshalb ist es außerordentlich wichtig, alle zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zu nutzen, um den Eintrag von Feuchtigkeit oder Sauerstoff in die zu untersuchende Messanordnung zu vermeiden.

4. Aufbau des Versuchs

4.1. Stückliste

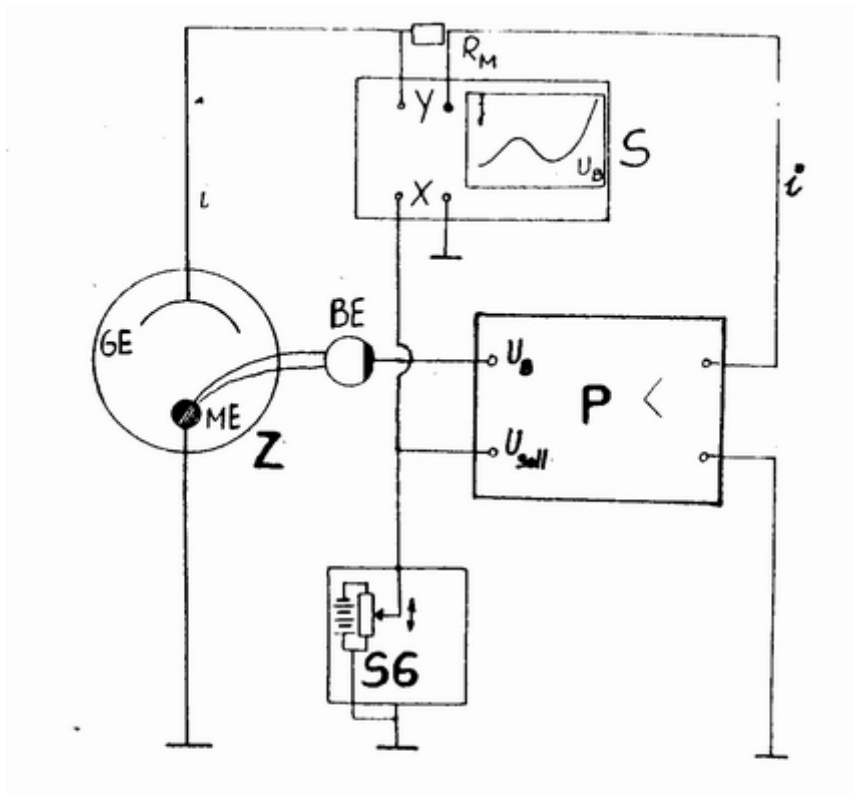
- 1 Potentiostat, Model HEKA 28 DD 5
- 1 X – Y- Schreiber, Model ABB SE 790
- 1 Messzelle mit fünf Glasschliffen
- 1 Platinmeselektrode ($A = 0,09 \text{ cm}^2$)
- 1 Platin – Gegenelektrode
- 1 Referenzelektrode Ag/AgCl (gesättigte KCl - Lösung)
- diverse Kabel
- Kaliumhexacyanoferrat- II, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10^{-3} mol/l)
- Kaliumchlorid als Leitsalz (0.1 mol/l)
- 1 Teflonrührfloh
- 1 15 ml- Vollpipette
- 1 Peleus - Ball
- 1 Gaseinleitungsrohr
- diverse Spatel
- 1 Magnetrührer
- Gasanschluss, Stickstoff 5.0

Bemerkungen zur Bezugselektrode

Als Referenzelektrode wird eine Ag/AgCl – Elektrode verwendet, die in eine gesättigte Kaliumchlorid – Lösung eintaucht und über eine semipermeable Membran mit der Elektrolytlösung in Kontakt steht. Die Elektrode selbst besteht dabei aus einem Silberdraht, dessen Oberfläche elektrolytisch mit konz. HCl chloriert wurde. Das Standardpotential gegen die Normalwasserstoff – Elektrode wurde zu +0,223 V bestimmt.

4.2. Schaltung

Die für die Aufnahmen von Cyclovoltammogrammen benötigte Schaltung geht aus der folgenden Abbildung hervor. Die Schaltung nehmen Sie bitte unter Anleitung des Assistenten vor.



- P = Potentiostat
- Z = Zelle
- ME = MeBelektrode
- GE = Gegenelektrode
- BE = Bezugselektrode
- SG = Funktionsgenerator
- S = XY-Schreiber
- R_M = Meßwiderstand

5. Durchführung des Versuchs

5.1 Vorbereitungen

Bei diesem Versuch ist auf den Ausschluss von Luftsauerstoff zu achten, da die Oxidationsprodukte der Substanzen mit O₂ reagieren können. Aus diesem Grund wird die Lösung in der Messzelle nach dem Zusammenbau mind. 15 Min. lang mit Inertgas gespült. Der Aufbau der Messzelle hat, wie der Schaltungsaufbau, unter Anleitung des Assistenten zu erfolgen.

Wichtig ist, dass während des Aufbaus und den Messungen kontinuierlich mit Schutzgas gespült wird, um das Eindringen von Luftsauerstoff zu vermeiden.

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Verbindung mit entsprechender Vorsicht gehandhabt werden muss, da sie wie fast alle Chemikalien in entsprechenden Konzentrationen gesundheitlich nicht unbedenklich ist. Im Zuge dessen informieren Sie sich bitte über die passenden R- und S- Sätze und haben diese bei Fragen parat.

5.2 Messungen

- 1) Grundkurve des Leitsalzes im Lösungsmittel.
- 2) Vermessen Sie die anodische Oxidation von K₄[Fe(CN)₆]. Die Durchführung geschieht in destilliertem Wasser in einem Potentialbereich von 0 bis + 0,6 Volt. Es werden jeweils Doppelbestimmungen bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von 10, 20, 50 und 100 mV/s durchgeführt.

Alle cyclovoltammetrischen Messungen werden in der Regel gegen das System Fc/Fc⁺ als internem Standard referenziert. Dazu muß im Anschluß an die Messreihe (erst nach der Chronoamperometrie!!!) eine kleine Menge Ferrocen zur Lösung hinzugegeben werden. Daraufhin werden die Messungen für alle Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wiederholt. Man erhält im CV eine zusätzliche, reversible Welle des Fc/Fc⁺- Systems, dessen Halbstufenpotential E_{1/2} zwischen 0,35 und 0,45 Volt liegt. Dieses wird gleich 0 Volt gesetzt und alle Substanzsignale darauf normiert, um eine vergleichende Interpretation der einzelnen Messungen untereinander zu ermöglichen. Da Sie aber in diesem Versuch eine Referenzelektrode zweiter Ordnung verwenden ist dieses Vorgehen nicht notwendig.

5.3 Auswertung

- a) Die Peaks in den verschiedenen Potentialbereichen sind qualitativ zu interpretieren. Ordnen Sie die einzelnen Peaks den entsprechenden Elektrodenreaktionen zu.
- b) Charakterisieren Sie die den Peaks zuzuordnenden Elektrodenreaktionen als „reversibel“ bzw. „irreversibel“ für gelöste Reaktionspartner, indem Sie folgende Kriterien anwenden:

$$j_{pA} / j_{pK} = 1$$

$$U_p(\text{Hin}) - U_p(\text{Rück}) = \Delta E_p = 59/z \text{ mV (mit } z \equiv \text{Ladungszahl)}$$

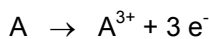
$$j_p / \sqrt{v_s} = \text{const.}$$

Zusätzlich dazu tragen Sie bitte ΔE_p gegen v auf und extrapolieren auf $v=0$ (daraus erhält man den Diffusionskoeffizienten D_{ox})

- c) Prüfen Sie, ob Reaktionen aus der Deckschicht auftreten. Hierfür gilt:

$$j_p / v_s = \text{const.}$$

- d) Wie groß wäre ΔE_p für den hypothetisch reversiblen Fall der folgenden Reaktion:



- e) Die Cyclovoltammetrie und die Polarographie sind eng miteinander verwandt. Erläutern Sie sowohl die wesentlichen Gemeinsamkeiten als auch die Unterschiede.

Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammenzufassen und wenn sinnvoll graphisch darzustellen. Beachten Sie, dass bei der Ermittlung der Peakstromdichte jeweils der Grundstrom (aus der entsprechenden Leermessung) bei identischem Potential subtrahiert werden muss.

6. Literatur

- [1] A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Comm. 13, 349 (1948)
- [2] J. Randles, Trans. Faraday. Soc. 44, 327 (1948)
- [3] L. Matheson, N. Nichols, Trans. Electrochem. Soc. 73, 193 (1938)
- [4] F. Will, C. Knorr, Z. Elektrochem. 64, 258 (1960)
- [5] R. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964)
- [6] R. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 37, 178 (1965)
- [7] M. Mastragostino, L. Nadjo, J. Saveant, Electrochimica Acta 13, 721 (1968)
- [8] C. Andrieus, L. Nadjo, J. Saveant, Electroanal. Chem. 26, 147 (1970)
- [9] J. Heitbaum, W. Vielstich, Angew. Chem. internat. Ed. 13, 683 (1974)
- [10] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical methods – Fundamentals and applications, J. Wiley & Sons New York 1980