

Polarographie

Ziel des Versuches

- Kennenlernen des Prinzips und der Grenzen der Gleichstrompolarographie (Halbstufenpotential, Diffusionsgrenzstrom, nichtfaradayscher Strom).
- Untersuchung der Reversibilität des Ladungsaustauschs und Bestimmung der Zahl der ausgetauschten Elektronen bei der Reduktion anorganischer Ionen.
- Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen ausgewählter anorganischer Ionen und organischer Verbindungen mittels differentieller Impulspolarographie (DPP) mit einem modernen Polarographiegerät.

Vorausgesetzte Kenntnisse

Thermodynamische Grundlagen der Elektrochemie (Elektrodenpotential, potentialbestimmende Reaktion, elektrochemisches Gleichgewicht, Nernst-Gleichung, Helmholtzsche Doppelschicht). Kinetik der Elektrodenvorgänge und des Stofftransports (Geschwindigkeit des Ladungsübergangs, Konvektion, Migration im elektrischen Feld, Diffusion (Ficksche Gesetze!)), kinetische Hemmungen, Überspannung).

Literatur

- [1] H. Naumer, W. Heller (Hrsg.) "Untersuchungsmethoden der Chemie" Georg Thieme Verlag Stuttgart 1990
- [2] P. W. Atkins "Physikalische Chemie" VCH Weinheim 1999
- [3] G. Korthüm "Lehrbuch der Elektrochemie" VCH Weinheim 1972
- [4] G. Rücker, M. Neugebauer, G.G. Willems "Instrum. pharm. Analytik", Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1992

Theoretische Grundlagen

Die Polarographie ist ein Spezialfall der Voltammetrie. Man versteht darunter die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien an Quecksilber als Arbeitselektrode. Der Name leitet sich davon ab, dass *Polarisationserscheinungen* an einer kleinen, tropfengroßen Quecksilberelektrode *graphisch* (d.h. nach Registrierung mittels Schreiber) untersucht werden. Im Gegensatz zu den Zellspannungsmessungen, die an unbelasteten galvanischen Zellen ($I=0$) durchgeführt werden, handelt es sich hier um eine elektrochemische Untersuchungsmethode *mit Stromfluss*. Der Stoffumsatz ist bei der Polarographie jedoch i.a. vernachlässigbar klein.

Der einfachste Versuchsaufbau (Abb.1) enthält nur die Hg-Tropfelektrode und eine Ag/AgCl-Referenzelektrode, die in den zu untersuchenden Elektrolyten eintauchen. Eine äußere Spannungsquelle erzeugt eine zeitlich ansteigende Potentialdifferenz zwischen der Hg-Tropfelektrode und dem Elektrolyten (bzw. der Referenzelektrode). Der Elektrolysestrom I wird als Funktion der Spannung U registriert ("Polarogramm"). Ein typisches Polarogramm zeigt Stromstufen bei einer Spannung, die für die Ionenart charakteristisch ist, während die Höhe der Stromstufe (der "Grenzstrom", Abb.2) ein Maß für die Konzentration der betreffenden Ionen ist.

2.2

(Da der Messstrom in der einfachen Zweielektroden-Anordnung durch die Ag/AgCl-Elektrode fließt, ist bei größeren Messströmen eine Verfälschung der Spannungsmessung zu erwarten. Man arbeitet deshalb in der Regel mit einer dritten Elektrode (z.B. Bodenquecksilber oder eine Pt-Elektrode). Der Messstrom in diesen Dreielektroden-Anordnungen wird zwischen der Hg-Tropfelektrode und der Hilfelektrode, die korrekte Potentialdifferenz zwischen der Tropfelektrode und der **stromlosen** Ag/AgCl-Elektrode gemessen).

Abb.1: Schema eines einfachen Polarographen

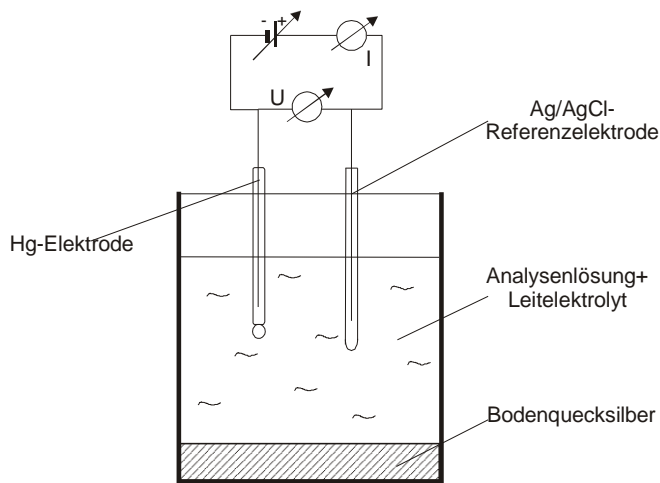
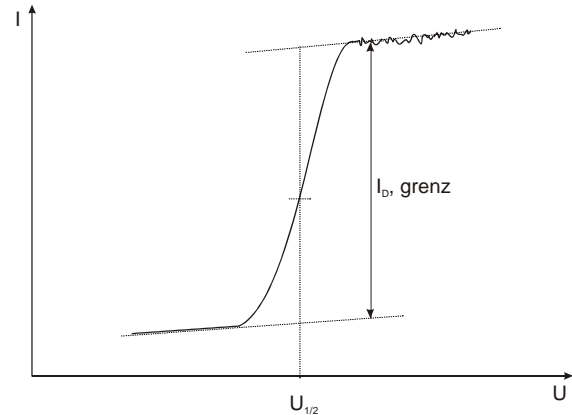


Abb.2: Strom-Spannungs-Kennlinie (Polarogramm)

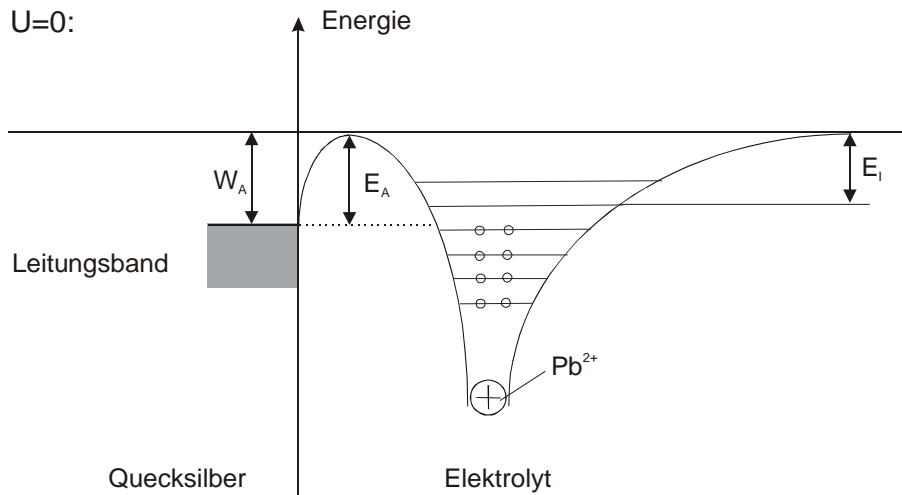


Die Quecksilberelektrode ermöglicht wegen der sich ständig erneuernden Oberfläche des Tropfens gut reproduzierbare Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien. Vorteilhaft ist weiterhin die hohe Wasserstoffüberspannung, die in wässriger Lösung kathodische Spannungen von über -2V ermöglicht. Der anodische Spannungsbereich ist wegen der Oxydation des Quecksilbers bei + 0.2V allerdings nur begrenzt nutzbar.

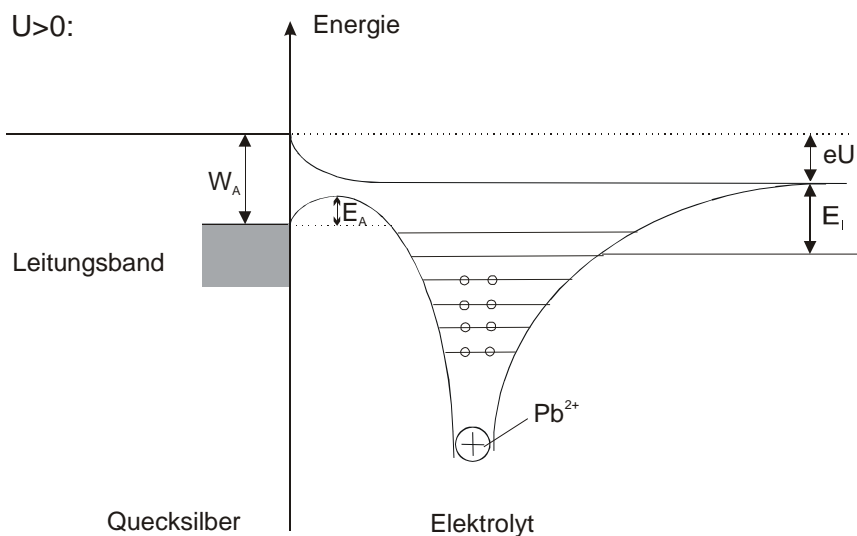
Die Entstehung der Stromstufen sei am Beispiel der Reduktion von Pb^{2+} erläutert:



Damit ein Strom fließen kann, müssen Elektronen aus dem Quecksilber austreten und in die vor der Hg-Oberfläche in der "Doppelschicht" befindlichen Pb-Ionen eingebaut werden. Die Energieniveaus der Elektronen im Quecksilber (Leitungsband, kontinuierliche Energieverteilung) und in einem in der Nähe der Hg-Oberfläche befindlichen Pb-Ion (diskrete Energieniveaus) sind in den folgenden Abbildungen schematisch für die Fälle $U = 0$ (Elektrolyt und Hg auf gleichem Potential) und $U > 0$ (Elektrolyt positiv gegenüber der Hg-Elektrode) dargestellt.



Wenn die Austrittsarbeit W_A größer als die Ionisierungsenergie E_I des neutralen Pb-Atoms ist, können keine Elektronen aus dem Quecksilber in das Pb^{2+} -Ion übertreten, da unbesetzte Energieniveaus im Pb^{2+} nur oberhalb der höchsten besetzten Niveaus im Hg liegen.



Wird der Elektrolyt jedoch gegenüber der Hg-Elektrode um die Spannung U *positiver*, können Elektronen die fehlende Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen. Die Reduktion $Pb^{2+} \rightarrow Pb$ ist *thermodynamisch* möglich, wenn $eU_s = W_A - E_I$ wird. Oberhalb der Schwellspannung U_s sollte ein Elektronenstrom vom (negativen) Quecksilber zu den Pb^{2+} -Ionen fließen (kathodischer Strom), die reduzierten Species (Pb) können in das Quecksilber eingebaut werden. Ob beim Erreichen der Schwellspannung U_s *tatsächlich* ein merklicher Strom fließt, wird von der *Kinetik* der Elektrodenreaktion bestimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ladungsdurchtritts entspricht der pro Zeit- und Flächeneinheit der Elektrode übertragenen Ladung, ist also gleich der Stromdichte. Für eine Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit (die Stromdichte) gleich dem Produkt aus Geschwindigkeitskonstante k und der Konzentration $[Ox]$ der oxidierten Species (hier Pb^{2+}) an der Elektrodenoberfläche

$$j = k \cdot [Ox] .$$

Die Geschwindigkeitskonstante k wird von der Aktivierungsenergie E_A bestimmt (Arrheniusgleichung). Da mit steigender Spannung die Energiebarriere kleiner wird, kann man setzen:

$$E_A = E_{A0} - \alpha \cdot F \cdot (U - U_S) ,$$

wobei E_{A0} die Aktivierungsenergie bei der Schwellspannung U_S ist (F = Faradaykonstante). Der Parameter α hat häufig einen Wert nahe $1/2$.

Damit wird die kathodische Stromdichte

$$j = j_0 \cdot [\text{Ox}] \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot F \cdot (U - U_S)}{R \cdot T}\right] , \quad (1)$$

wobei alle Konstanten in der "Austauschstromdichte" j_0 zusammengefasst sind. Bei konstanter Konzentration $[\text{Ox}]$ der Ionen an der Elektrodenoberfläche steigt die Stromdichte exponentiell mit der "Überspannung" $U - U_S$.

Wenn die Austauschstromdichte klein ist (hohe Aktivierungsenergie E_{A0} der Durchtrittsreaktion), muss zum Erreichen einer gewünschten Stromdichte j eine Spannung angelegt werden, die deutlich größer als die *thermodynamische* Schwellspannung U_S ist. Eine solche Elektrode ist "polarisiert". Da nach Gl.(1) die durchtrittsfähigen Species $[\text{Ox}]$ (z.B. Pb^{2+}) die Überspannung verringern, die für eine gegebene Stromdichte j erforderlich ist, nennt man sie "Depolarisatoren".

Mit dem Ablauf der Durchtrittsreaktion ist ein Stoffumsatz verbunden, der zu Konzentrationsänderungen an der Elektrode führt. Die Nachlieferung der bei der Durchtrittsreaktion verbrauchten Stoffe aus elektrodenfernen Bereichen der Lösung bedingt Transportvorgänge, die ihrerseits kinetische Hemmungen darstellen. Hierzu gehören Diffusion, Konvektion und Wanderung der Ionen im elektrischen Feld (Migration).

Der Transport durch Migration im elektrischen Feld kann durch Zugabe eines weiteren, nicht potentialbestimmenden Elektrolyten (Leitelektrolyt) weitgehend unterdrückt werden.

*In unserem Beispiel ($[\text{Ox}] = 10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ mol/l Pb}^{2+}$) könnte z.B. eine 0.1m ... 1m KCl-Lsg. als Leitelektrolyt verwendet werden. Kalium hat eine viel kleinere Ionisierungsenergie als Pb, demzufolge kann die Reduktion von K^+ erst bei einer viel größeren Spannung erfolgen. Kaliumionen werden deshalb zwar in die Nähe der negativen Hg-Elektrode wandern, dort aber **nicht** reduziert. Die Wolke positiver Kaliumionen kompensiert jedoch das elektrische Feld der negativen Elektrode, so dass das Innere der Lösung praktisch feldfrei ist.*

Beim Transport der Elektronen zur Hg-Oberfläche sind zwei Grenzfälle möglich: **nichtgerührter Elektrolyt** (Transport der Ionen allein durch Diffusion) und **intensiv gerührter Elektrolyt**. Im letzteren Fall werden die Pb^{2+} -Ionen im wesentlichen durch Konvektion in die Nähe der Elektrode transportiert. Nun haftet aber an der Elektrode, wie an jeder festen Oberfläche im Kontakt mit einer Flüssigkeit, ein Film, in dem keinerlei Konvektion mehr wirkt. Durch diese *Diffusionsschicht* (Dicke $\delta = 1 \dots 10 \mu\text{m}$) wandert das Ion allein durch Diffusion.

Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist die Geschwindigkeit des Stofftransportes dem Konzentrationsgradienten proportional. Unter der Annahme eines linearen Konzentrationsgefälles wird

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{c_0 - c}{\delta} .$$

(D = Diffusionskoeffizient, A = Elektrodenoberfläche, c_0 = Konzentration in der Lösung, c = Konzentration an der Elektrodenoberfläche).

Die in der Zeiteinheit aus dem Inneren der Lösung an die Elektrode diffundierende Menge der Pb^{2+} -Ionen muss der umgesetzten Ladung äquivalent sein. Damit ergibt sich für den Strom

$$I = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{c_0 - c}{\delta} . \quad (2)$$

Erhöht man die Spannung an der Elektrode (die Hg-Elektrode wird zunehmend *negativer*), wird mehr Pb abgeschieden. Die Pb^{2+} -Konzentration c an der Hg-Oberfläche sinkt deshalb, der Konzentrationsgradient wird größer. Er nimmt einen Maximalwert bei $c_{\text{Pb}^{2+}} = 0$ an, wenn jedes ankommende Pb^{2+} -Ion *sofort* reduziert und abgeschieden wird.

Diesem maximalen Konzentrationsgradienten entspricht ein Maximalwert des Stromes, der als Diffusionsgrenzstrom I_{grenz} bezeichnet wird.

$$I_{\text{grenz}} = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{c_0}{\delta} . \quad (\text{gerührte Lösung}) \quad (3)$$

Da der Diffusionskoeffizient wegen des großen Überschusses an Fremdelektrolyt (Leitsalz) praktisch nicht von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen abhängt, ist der Grenzstrom proportional zur Konzentration dieser Ionen im Elektrolyten.

Bei der Polarographie mit tropfender Quecksilberelektrode wird in der Regel mit *ungerührtem Elektrolyten* gearbeitet. In diesem Falle muss der Diffusionsvorgang am wachsenden Tropfen mit Hilfe der Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz) behandelt werden, die den Konzentrationsverlauf als Funktion der Zeit und des Abstandes von der Elektrodenoberfläche zu berechnen gestattet. Die Dicke der Diffusionsschicht wächst bei nichtbewegtem Elektrolyten proportional zu $\sqrt{(Dt)}$ in die Lösung hinein. Eine exakte Behandlung dieses Problems liefert die nach ihrem Entdecker benannte Ilković-Gleichung für den zeitlichen Mittelwert des Diffusionsstromes (Ableitung siehe spezielle polarographische Literatur [3]):

$$I_{\text{diff}} = 708 \cdot z \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot (c_0 - c) . \quad (\text{ungerührte Lösung}) \quad (4)$$

(I_{diff} in μA , m = Hg-Strömungsgeschwindigkeit in mg/s, t = Tropfzeit in s, D = Diffusionskoeffizient des potentialbestimmenden Ions in cm^2/s , c = Konzentration an der Elektrodenoberfläche, c_0 = Konzentration im Elektrolyten (in mmol/l)).

Wenn Tropfzeit, Quecksilberdurchsatz und Temperatur (wegen der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten) bekannt sind und konstant gehalten werden, kann die Depolarisatorkonzentration über die Ilković-Gleichung direkt aus dem Diffusionsgrenzstrom bestimmt werden. In der Praxis wird jedoch die Depolarisatorkonzentration wesentlich genauer durch Kalibrierung mit Lösungen bekannter Konzentrationen bestimmt.

2.6

Die polarographische Strom-Spannungskennlinie kann dann aus der Nernst-Gleichung berechnet werden, wenn der Ladungsdurchtritt schnell (ungehemmt) erfolgt:

$$U = U^\theta + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_{ox} \cdot f_{ox}}{c_{red} \cdot f_{red}} \right), \quad (5)$$

wobei c_{ox} , c_{red} , f_{ox} und f_{red} die Konzentrationen bzw. Aktivitätskoeffizienten der oxydierten bzw. der reduzierten Species an der Elektrodenoberfläche sind.

Nach der Ilković-Gleichung ergibt sich für das Konzentrationsverhältnis c_{ox}/c_{red} :

$$\frac{c_{ox}}{c_{red}} = \frac{I_{grenz} - I}{I} \cdot \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

und für die Strom-Spannungskennlinie

$$U = U^\theta + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{f_{ox}}{f_{red}} \cdot \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \left(\frac{I_{grenz} - I}{I} \right). \quad (6)$$

Wenn der Strom halb so groß wie der Grenzstrom ist ($I = \frac{1}{2} I_{grenz}$), wird die Spannung

$$U_{\frac{1}{2}} = U^\theta + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{f_{ox}}{f_{red}} \left(\frac{D_{red}}{D_{ox}} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (\text{"Halbstufenpotential"}). \quad (7)$$

Falls Diffusionskonstanten und Aktivitätskoeffizienten der oxidierten und der reduzierten Species gleich sind, stimmen die Halbstufenpotentiale mit dem Standardpotential überein. Tabelle 1 enthält die Halbstufenpotentiale wichtiger Ionen. Man erkennt, dass $U_{1/2}$ von Konzentration und Art des Leitelektrolyten abhängt (über D_i und f_i).

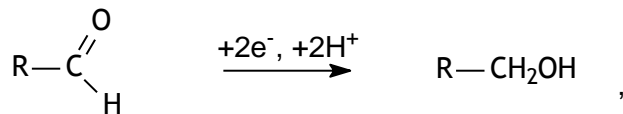
(Hinweis: Man beachte, dass üblicherweise das Potential der Hg-Elektrode gegen die Ag/AgCl-Elektrode angegeben wird. Die Halbstufenpotentiale sind also bei den meisten Reduktionen negativ.)

Eine polarographische Strom-Spannungskennlinie kann auf Reversibilität (ungehemmten Ladungsübertritt) überprüft werden, indem $\ln((I_{grenz} - I)/I)$ gegen U aufgetragen wird.

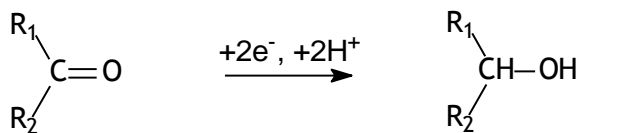
Reversibilität liegt vor, wenn sich ein linearer Zusammenhang ergibt. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Spannungsachse liegt bei $U_{1/2}$. Aus dem Anstieg kann nach Gl.(6) die Zahl z der ausgetauschten Elektronen ermittelt werden.

Die Anwendbarkeit der Polarographie ist nicht auf anorganische Systeme beschränkt, da sich viele funktionelle Gruppen von organischen Verbindungen elektrochemisch reduzieren bzw. oxydieren lassen. Wegen des eingeschränkten Potentialbereichs der Quecksilberelektrode (+ 0.3 V ... - 2 V) können Oxidationen allerdings nur in Ausnahmefällen beobachtet werden (wie z.B. die Oxidation von Endiolen zu Di-Ketonen im Potentialbereich - 0.2 ... + 0.3 V (Beispiel: Ascorbinsäure)). Oxydationsreaktionen sind an der umgekehrten Stromrichtung der polarographischen Stufe leicht zu erkennen ("anodischer Strom").

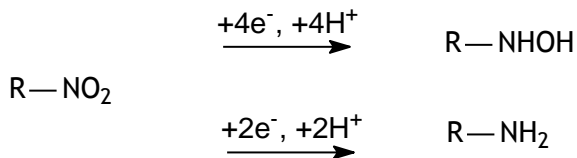
Im Reaktionsmechanismus der Reduktionsreaktionen spielen außer den an der Elektrode ausgetauschten Elektronen oft auch Protonen eine entscheidende Rolle. Beispielsweise verläuft die Reduktion von Aldehyden nach dem Schema



die Reduktion von Ketonen nach



die Reduktion von Nitroverbindungen nach

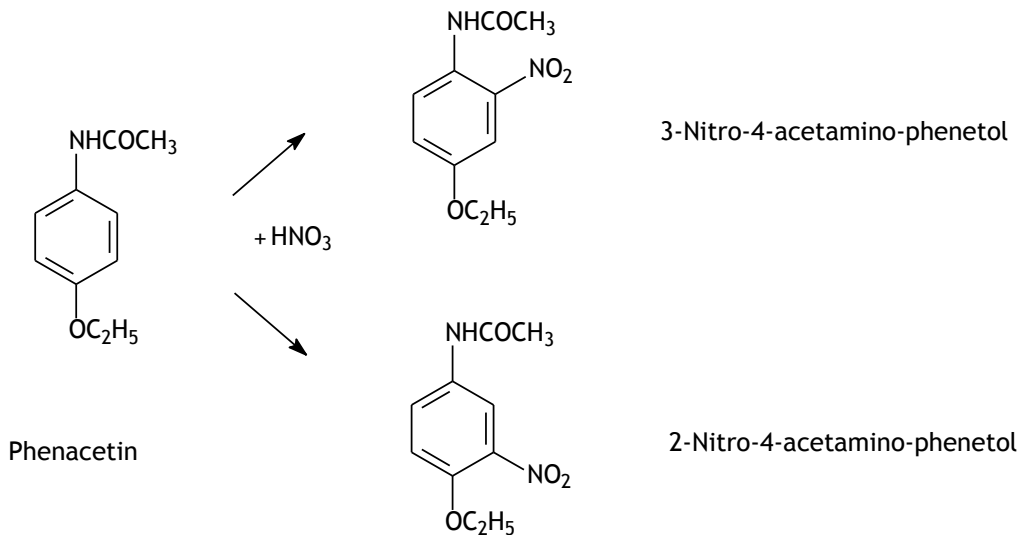


Weitere polarographisch aktive Gruppen sind -C=N - Doppelbindungen, Chinone, N=N - Doppelbindungen, Nitrosoverbindungen (R-NO), Sulfoxide (R-SO₂-R), Sulfone und Halogenverbindungen.

Bei Reaktionen unter Beteiligung von Protonen spielt naturgemäß der pH-Wert des Grundelektrolyten eine wichtige Rolle hinsichtlich des Reaktionsverlaufs und der Halbstufenpotentiale. Reproduzierbare Messungen verlangen deshalb oft die Verwendung von Puffersystemen. Einige Halbstufenpotentiale von Arzneistoffen sind in Tabelle 2 (Anhang) zusammengestellt. Die pH-Abhängigkeit von $U_{1/2}$ ist z.B. beim Riboflavin deutlich zu erkennen.

Substanzen, die polarographisch inaktiv sind, können unter Umständen durch eine vorgeschaltete Reaktion in polarographisch aktive Verbindungen überführt werden. Ein Beispiel für eine solche vorgelagerte Aktivierung ist die nitrosierende Nitrierung des Phenacetins.

Die Reaktion von Phenacetin in verdünnter Salpetersäure (15% HNO₃ bei 50 °C, Dauer 5 min unter Rühren) führt zu einem Gemisch von 85 % 3-Nitro-4-acetamino-phenetol und 15 % 2-Nitro-4-acetamino-phenetol, die sich im pH-Bereich 8 ...10 an der Quecksilbertropfelektrode wie ein einheitlicher Depolarisator verhalten.



Die Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung des Phenacetins verwendet werden [H. Oelschläger, C. Welsch, *Archiv der Pharmazie*, 297 (1964), 608].

Die Gleichstrompolarographie hat einige Nachteile, die ihre Anwendbarkeit auf Depolarisator-konzentrationen oberhalb von 10^{-6} mol/l begrenzen. Diese Nachteile sind:

- Stromoszillationen, die durch Wachstum und Abreißen der Hg-Tropfen hervorgerufen werden und deren Amplitude größer als der Grenzstrom einer Ionensorte geringer Konzentration sein kann.
- ein "nichtfaradayscher" Strom, der durch die Aufladung der Wolke positiver Ionen des Leitelektrolyten an der Hg-Elektrode bei steigender Spannung verursacht wird. Nur in einfachen Fällen kann dieser Strom genau rechnerisch eliminiert (Abb.2) oder apparativ durch einen Gegenstrom kompensiert werden.

Moderne Polarographie-Verfahren vermeiden diese Nachteile. Stromoszillationen werden vermieden, indem man die Hg-Tropfen kontrolliert abschlägt und den Strom nur in den letzten Millisekunden vor dem Tropfenfall misst und abspeichert ("sampled DC polarography"). Da zum Zeitpunkt der Strommessung der nichtfaradaysche Strom bereits weitgehend abgeklungen ist, ist sein Anteil am Messstrom gering.

Bei der differentiellen Impulspolarographie wird am Ende eines jeden Tropfenlebens *an demselben Tropfen* die Spannung U und einige ms später $U + \Delta U$ angelegt. Aus den zu beiden Spannungen gehörigen Strömen wird die erste Ableitung des Stromes nach der Spannung gebildet ($\Delta I / \Delta U$) und als Funktion der Spannung U aufgetragen. Diese Differentielle Puls Polarographie liefert anstelle der Stromstufen peakförmige Kurven. Das Peakmaximum liegt nahe dem Halbstufenpotential, die Peakfläche (oder auch die Peakhöhe) ist zur Konzentration des Depolarisators proportional. Durch die Bildung der Ableitung wird erstens die Auflösung verbessert (Depolarisatoren ähnlichen Halbstufenpotentials können besser nebeneinander bestimmt werden), zweitens liefert der verbliebene Rest des nichtfaradayschen Stroms nur eine Parallelverschiebung der Basislinie. Die differentielle Impulspolarographie ist das Standardverfahren bei analytischen Anwendungen.

Konzentrationen werden nach zwei Verfahren bestimmt.

1.) Mit Kalibrierungskurven

(Peakhöhe als Funktion der Konzentration einer Testlösung bekannter Konzentration)
Berechnung einer Ausgleichsgeraden mit deren Hilfe aus der Peakhöhe der unbekanntes Substanz ihre Konzentration in der Messlösung berechnet wird. *Achtung: Verdünnung durch Leitelektrolyt beachten!*

2.) Standardaddition

Das Polarogramm der unbekanntes Lösung wird gemessen. Durch mehrmalige Zugabe eines geeigneten Volumens einer Standardlösung bekannter Konzentration („Aufstockung“) wird erreicht, dass die Peakhöhe ungefähr verdoppelt, verdreifacht ... wird. *(Wenn der Zusammenhang zwischen Peakhöhe und Konzentration bekannt ist, z. B. aus einer vorhergehenden Messung der Standardlösung, kann die zur Signalverdopplung erforderliche Standardkonzentration aus der Peakhöhe der unbekanntes Substanz abgeschätzt werden.)*

Die Darstellung $I_{\text{Peak}} = f(\Delta c_{\text{Standard}})$ liefert eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der x-Achse die (negative) Konzentration c_x der unbekanntes Substanz ergibt. *Um zu erreichen, dass das Volumen der Probelösung bei der Standardzugabe praktisch konstant bleibt, wählt man die Standardkonzentration so, dass bei einer Zugabe von 50 - 100 μl Standardlösung bereits die gewünschte Verdopplung des Peakstroms auftritt.*

Das Verfahren mit der höchsten Nachweisempfindlichkeit bis in den Spurenbereich ist die *inverse Polarographie*, bei der mit einem stationären (hängenden) Tropfen gearbeitet wird. An den hängenden Tropfen wird eine solche Spannung angelegt, dass bereits der Diffusionsgrenzstrom fließt und die nachzuweisenden Stoffe an der Oberfläche über einige Minuten angereichert werden. Nach der Anreicherung erfolgt die Analyse, indem bei *fallender* Spannung die angereicherten Stoffe wieder in Lösung gebracht werden. Der dem Lösungsvorgang entsprechende Strom als Funktion der Spannung ergibt für jede in Lösung gehende Ionensorte einen Peak, der zur quantitativen Bestimmung mittels Eichkurven ausgewertet werden kann.

Aufgaben

Versuchsteil A: Grundversuch

A1.) Einfluss des gelösten Luftsauerstoffs:

Messung des Gleichstrompolarogramms und des Impulspolarogramms im Bereich +0.1 .. - 1.4 V

a) ohne Stickstoffspülung, Interpretation der beiden Stufen des gelösten Sauerstoffs (Reaktionsgleichung)

b) nach 5-10 min Spülung der Lösung mit Reinststickstoff

Lösung nicht verwerfen!

A2.) Messung der Cd²⁺-Stufe

- Gleichstrompolarogramm, Bereich: -0.3 ... -0.8 V
- 4 Zugaben von je 100 µl einer 0.01 mol/l-Cd²⁺-Stammlösung zum sauerstofffreien Leitelektrolyten
- Messung des Halbstufenpotentials $U_{1/2}$ und des Diffusionsgrenzstromes I_{grenz}
- Darstellung $I_{\text{grenz}} = f(c_{\text{Cd}^{2+}})$ (Ausgleichsgerade)
- Bestimmung der Zahl z der übertragenen Elektronen (einschließlich Streuung $s(z)$) aus der grafischen Darstellung / **Lösung nicht verwerfen!**

$$U = U_{\frac{1}{2}} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{I_{\text{grenz}} - I}{I} \right) \quad (\text{Ausgleichsgerade})$$

A3.) Polarographisches Spektrum

- Spannungsbereich +0.1 ... -1.7 V (differentielles Impulspolarogramm)
- Bestimmung der Halbstufen- und Peakpotentiale von Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ (nach Auswahl des Assistenten) sowie Zuordnung zu den jeweiligen Ionen
- Vergleich der Potentiale von der Gleichstrom- (DC) und differentielle Polarographie (DP)
- Bestimmung der Verhältnisse I_{Peak} / c und A_{Peak} / c für diese Ionensorten

A4.) Bestimmung des Gehaltes eines anorganischen Metallions

- Spannungsbereich nach dem entsprechenden Ion wählen, Aufnahme im DP-Mode (differentielles Impulspolarogramm)
- Bestimmung des Gehaltes über eine Kalibrierungskurve

Versuchsteil B: Qualitative und quantitative Analyse von Arzneistoffen

B1.) Quantitative Analyse einer Arzneiprobe nach Arbeitsplatzanweisung

Messung des differentiellen Impulspolarogramms (DP) der Probe, Bestimmung der Halbstufenpotentiale der Hauptwirkstoffe.

B2.) Quantitative Bestimmung eines oder mehrerer Bestandteile im Arzneimittel nach ausliegender Arbeitsplatzanweisung (Auswahl durch den Assistenten)

Konzentrationsangabe (einschließlich Streuung) in mg/l

Achtung:

Die detaillierten Arbeitsschritte sind immer der ausliegenden Arbeitsplatzanweisung zu entnehmen bzw. werden vom Assistenten erklärt.

Arbeitsschutzhinweis:

Beim Arbeiten mit Quecksilber ist dessen große Giftigkeit zu beachten (Hg-Dampf führen zu chronischen Vergiftungen).

(MAK-Wert 0.1 mg/m^3 . Der Dampfdruck von Hg bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt 0.25 Pa . Berechnen Sie daraus die Massenkonzentration und vergleichen Sie diese mit dem MAK-Wert!)

Informieren Sie sich vor Versuchsbeginn über Gefahren und Sicherheitsbestimmungen!

Beachten Sie das Sicherheitsdatenblatt und die vorliegende Betriebsanweisung!

Außerdem ist zu beachten!

Verschüttetes Hg muss sofort mit der Hg-Zange aufgenommen und in der verschlossenen Abfallflasche gelagert werden. Mit der Zange nicht erfassbare Reste werden mit Jodkohle gebunden.

Bodenquecksilber wird zusammen mit der Probelösung in der bereitstehenden Hg-Abfallflasche gesammelt. Abfallflasche stets verschließen.

Alle Umschüttvorgänge mit Hg haben grundsätzlich über einer Fotoschale zu erfolgen.

Unter die tropfende Hg-Elektrode muss stets ein Gefäß/ Schutzschale gestellt werden, wenn das Probegefäß abgeschraubt ist.

Anhang**Tabelle 1:** Halbstufenpotentiale $U_{1/2}$ in verschiedenen Grundelektrolyten gegen Ag/AgCl-Elektrode(aus: H. Naumer, W. Heller "Untersuchungsmethoden in der Chemie"
Georg Thieme Verl. Stuttgart 1986 S. 103)

$U_{1/2}$ [V] in folgenden Grundelektrolyten (DC)		
Kation	KCl (1m)	KNO ₃ (0.1m)
Al ³⁺	- 1.58	
Cd ²⁺	- 0.61	- 0.54
Co ²⁺	- 1.37	- 1.53
Cr ³⁺	- 1.02	- 0.86 / - 1.00
Cu ²⁺	- 0.17	
Fe ²⁺	- 1.56	- 1.30
Fe ³⁺	- 1.41	- 1.28
Mn ²⁺	- 1.54	- 1.45
Ni ²⁺	- 1.02	- 0.99
Pb ²⁺	- 0.40	- 0.35
Sn ²⁺	- 0.42	- 0.34
Zn ²⁺	- 0.98	- 0.96

Tabelle 2: Halbstufenpotentiale ausgewählter Arzneistoffe

Arzneistoff	$U_{1/2}$ [V]	Vergleichselektrode	Leitelektrolyt
Ascorbinsäure	- 0.08	Ag/AgCl	0.1m B(OH) ₃ /NaOH (2+1)
Chinin	- 1.60	Kalomel	Britton-Robinson-Puffer(BR) pH 11.98
Diazepam	- 0.60 - 1.07	Ag/AgCl Ag/AgCl	H ₂ SO ₄ 0.05m Na ₂ HPO ₄ 0.1m
Nicotinamid	- 1.74 - 1.58	Ag/AgCl Ag/AgCl	NaOH 0.2m Na ₂ HPO ₄ 0.2m
Riboflavin	- 0.20 - 0.34 - 0.51 - 0.68	Kalomel Kalomel Kalomel Kalomel	BR-Puffer pH 1.8 BR-Puffer pH 4.1 BR-Puffer pH 8.0 BR-Puffer pH 12
Thiamin	- 0.41	Ag/AgCl	Na ₂ CO ₃ 0.1m, KCl 0.4m