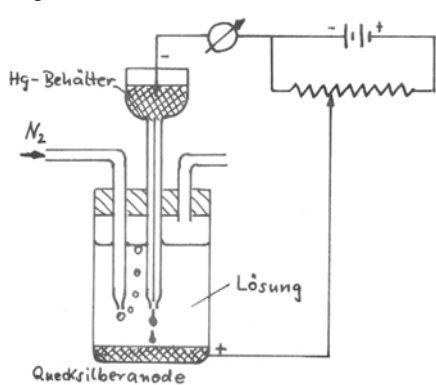


## Polarographie

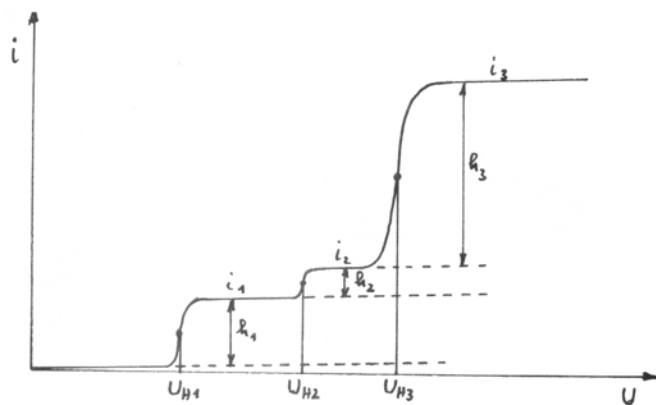
### Theorie

Die Polarographie ist ein Analysenverfahren der Voltmetrie, bei dem eine Quecksilbertropfelektrode als Indikatorelektrode oder polarisierbare Elektrode dient. Das für qualitative und quantitative analytische Bestimmungen geeignete Verfahren beruht auf der elektrolytischen Abscheidung von Molekülen oder Ionen aus der zu untersuchenden Lösung, wobei die Stromspannungskurve, das sogenannte Polarogramm, aufgenommen wird. Nach Heyrovský, der die Polarographie 1921 entwickelte und 1959 dafür den Nobelpreis erhielt, wird folgende Methode verwandt: In das Messgefäß wird etwas Quecksilber als praktisch unpolarisierbare



Bezugselektrode gegeben, darüber gießt man die zu untersuchende Lösung und lässt in diese eine mit einem Quecksilberreservoir verbundene Glaskapillare eintauchen, aus deren Öffnung bei der Rapid-Polarographie alle 0,2 Sekunden ein Quecksilbertropfen von ca. 0,5 mm Durchmesser austritt und abfällt. Dadurch wird immer eine neue Mikroelektrode mit frischer Oberfläche gebildet, so dass keine störenden Korrosionseffekte berücksichtigt werden müssen. Um Störungen durch Sauerstoff (Oxidation) auszuschließen, wird die Lösung mit Inertgas, hier Stickstoff, gespült. Zwischen Bodenanode und Tropfkathode wird eine Gleichspannung angelegt; der Spannungsabfall im Elektrolyten wird durch Zusatz eines Grundelektrolyten, hier Kaliumnitrat, vernachlässigbar klein gemacht. Nur

der Grundelektrolyt (Leitsalz) bewirkt den Stromfluss, so dass die reduzierbaren Stoffe nur infolge von Diffusion an die Quecksilberkathode gelangen und dort z.B. unter Amalgambildung gebunden werden. Bezeichnet man die an jedem Tropfen bei diesem Vorgang abgegebene Ladung mit  $Q$  und die Lebensdauer des Tropfens mit  $t$ , so ist die mittlere Stromstärke wegen der guten Reproduzierbarkeit bei der Quecksilberkathode  $I = Q/t$ , sie ist um so größer, je höher die Konzentration an reduzierbaren Stoffen in der Lösung ist. Dem Polarogramm ist folgendes zu entnehmen: Bei kleinen Spannungen fließt nur der Grundstrom. Wird durch Spannungserhöhung das



Abscheidungspotential  $U_H$  einer Ionenart erreicht, so nimmt die Stromstärke bei wachsendem Potential stark zu, weil die Reduktion der Ionenart einsetzt. Da die Diffusionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur allein von der Konzentration der Ionenart bestimmt wird, ist die Stufenhöhe zwischen zwei Sättigungsströmen direkt proportional zur Konzentration dieser Ionenart. Wenn das Elektrodenpotential den Wert des Abscheidungs potentials der nächsten Ionenart erreicht hat, wiederholt sich der Vorgang. Das Halbstufenpotential (Wendepunkt der Strom-

Spannungskurve) ist weitgehend unabhängig von der Konzentration und für den reduzierbaren Stoff somit charakteristisch. Wegen der hohen Wasserstoffüberspannung an Quecksilber können auch Stoffe mit einem geringeren Potential, als das zur Wasserstoffbildung normalerweise erforderlich wäre, reduziert werden. Qualitative und quantitative Aussagen können bei dem im Versuch benutzten Verfahren nur nach vorangegangener Eichung mit Normallösungen gemacht werden.

## Versuch

Ziel des Versuches war es, aus dem Polarogramm von zwei Proben die Konzentrationen der darin enthaltenen Cadmium- und Nickelionen zu bestimmen. Dazu wurde zuerst mittels 7 Eichlösungen bekannter Konzentration, die gemäß der nachstehenden Tabelle angesetzt wurden, eine Eichkurve aus den Werten der jeweiligen Polarogramme aufgetragen:

<u>Lösung</u>	<u>CdCl<sub>2</sub> (0,1 mol · L<sup>-1</sup>)</u>	<u>NiSO<sub>4</sub> (0,05 mol · L<sup>-1</sup>)/ml</u>	<u>KNO<sub>3</sub> (0,5 mol · L<sup>-1</sup>)/ml</u>	<u>Gelatinelösung/mL</u>
1	3	3	20	10
2	6	6	20	10
3	8	8	20	10
4	12	12	20	10
5	15	15	20	10
6	15	–	20	10
7	–	15	20	10
Probe A	–	–	20	10
Probe B	–	–	20	10

<u>Ionenart</u>	<u>Lösung</u>	<u>Höhe/mm</u>	<u>Empfindlichkeit</u>	<u>Stromstärke</u>
Cadmium	1	55,0	1,0	5,5
	2	44,0	2,5	11,0
	3	60,0	2,5	15,0
	4	57,0	4,0	22,8
	5	46,5	6,0	27,9
	Probe A	36,2	2,5	9,05
	Probe B	65,5	2,5	16,4
Nickel	1	18,0	1,0	1,8
	2	14,0	2,	3,5
	3	22,0	2,5	5,5
	4	21,0	4,0	8,4
	5	17,5	6,0	10,5
	Probe A	20,2	2,5	5,05
	Probe B	11,1	2,5	2,8

Gemäß der graphischen Auswertung, die relativ gut mit der Regressionsanalyse übereinstimmt, enthielten die Probenlösungen folgende Mengen an Cadmium und Nickel:

<u>Lösung</u>	<u>Ionenart</u>	<u>Konzentration/mol · L<sup>-1</sup></u>	<u>Masse/mg</u>
A	Cd	$4,8 \cdot 10^{-3}$	54
A	Ni	$3,7 \cdot 10^{-3}$	22
B	Cd	$8,7 \cdot 10^{-3}$	98
B	Ni	$2,0 \cdot 10^{-3}$	12