

Neue Konzepte in der Voltammetrie

Tropfende Kohleelektrode und ionische Flüssigkeiten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Joanna Bestry
aus Posen

September 2011

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Surmann

2. Gutachter: Herr PD. Dr. Mörsel

Disputation am 02. März 2012

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. J. P. Surmann für die Bereitstellung des Themas, für die stete Hilfsbereitschaft sowie die gewährten Freiheiten bedanken.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich PD Dr. J.-T. Mörsel.

Für das angenehme Arbeitsklima ein ganz herzlicher Dank allen Kollegen und Kolleginnen des Arbeitskreises.

Frau Dr. Sabine Andrée danke ich für das Korrekturlesen des englischen Teils meiner Arbeit.

Weiterhin gilt ein besonderer Dank der Familie Kulanek für die Unterstützung vor allem während des Studiums und der anschließenden Promotionszeit.

Meiner Familie und der Familie Schulze danke ich für das entgegengebrachte Interesse.

Außerdem danke ich meinem Freundeskreis sowie meinem Micha für die Geduld, Beistand und steten Zuspruch.

Allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danke ich ganz herzlichst.

Joanna Bestry

Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben.

*Der sicherste Weg zum Erfolg ist immer,
es doch noch einmal zu versuchen.*

Thomas Alva Edison (1847-1931)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1	Elektrodenentwicklung auf Graphitbasis	2
1.2	Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten	3
1.3	Aufgabenstellung.....	4
2	Theoretischer Teil.....	5
2.1	Voltammetrie und Polarographie.....	5
2.1.1	Definition und Messaufbau.....	5
2.1.2	Mechanismus des Elektrodenprozesses	6
2.1.3	Elektroden	9
2.1.3.1	Anforderungen an eine ideale Arbeitselektrode	9
2.1.3.2	Elektrodenarten	10
2.1.3.3	Quecksilberelektrode.....	11
2.1.4	Elektrolytlösung	13
2.1.5	Methoden	16
2.1.5.1	Gleichstrompolarographie und -voltammetrie.....	16
2.1.5.2	Cyclische Voltammetrie	17
2.1.5.3	Normale Puls-Polarographie und normale Puls-Voltammetrie	18
2.1.5.4	Differentielle Puls-Polarographie und differentielle Puls-Voltammetrie	19
2.1.5.5	Anodische Stripping-Voltammetrie, Kathodische Stripping-Voltammetrie und Adsorptions-Stripping-Voltammetrie	20
2.2	Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis.....	23
2.2.1	Festkörperelektroden aus Kohlenstoff.....	23
2.2.2	Kohlepastelektroden.....	25
2.2.3	Elektroden auf Graphitbasis - Ausgangssituation.....	25
2.2.4	Tropffähige Elektrode auf Graphitbasis - Anforderungen	27
2.2.4.1	Anforderungen an die feste Phase	27
2.2.4.2	Anforderungen an die flüssige Phase.....	28
2.2.5	Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis - ein Ansatz	28
2.3	Ionische Flüssigkeiten	30
2.3.1	Definition und Nomenklatur	30
2.3.2	Geschichte der ionischen Flüssigkeiten	31
2.3.3	Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten und ihre Anwendungsmöglichkeiten	32
2.3.4	Ionische Flüssigkeiten in der Voltammetrie und Polarographie - ein Ansatz.....	35
2.3.5	Auswahl der ionischen Flüssigkeiten.....	36
2.3.6	1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat.....	36

2.3.7 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.....	37
3 Ergebnisse und Diskussion	39
3.1 Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis	39
3.1.1 Fließverhalten der Suspensionen.....	40
3.1.2 Widerstandsmessungen	41
3.1.3 Überlegungen zur Rezepturentwicklung.....	42
3.1.4 Konstruktion der Arbeitselektrode	45
3.1.5 Ersatzmöglichkeiten für Dekalin	47
3.1.5.1 Glycerol	49
3.1.5.2 1,2-Propandiol	50
3.1.5.3 Octansäure	50
3.1.5.4 Decansäure	50
3.1.6 Herstellung von Suspensionen mit zwei Komponenten	51
3.1.6.1 Verwendung von Dekalin.....	51
3.1.6.2 Verwendung von Glycerol	53
3.1.6.3 Verwendung von 1,2-Propandiol	55
3.1.6.4 Verwendung von Octansäure	55
3.1.6.5 Suspensionen mit zwei Komponenten - Zusammenfassung.....	56
3.1.7 Herstellung von Suspensionen mit drei Komponenten.....	57
3.1.7.1 System Graphit, Dekalin und Wasser.....	58
3.1.7.2 System Graphit, Dekalin und Glycerol.....	61
3.1.7.2.1 System Graphit, Dekalin und Glycerol - Graphitanteil 17 Gew.-%	61
3.1.7.2.2 System Graphit, Dekalin und Glycerol - Graphitanteil 20 Gew.-%	63
3.1.7.2.3 Vergleich der Systeme Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%	66
3.1.7.3 System Graphit, Dekalin und 1,2-Propandiol	68
3.1.7.4 System Graphit, Dekalin und Decansäure	70
3.1.7.5 Suspensionen mit drei Komponenten - Zusammenfassung.....	72
3.1.8 Elektrochemische Untersuchungen.....	73
3.1.8.1 Potentialfenster und Grundströme.....	74
3.1.8.1.1 Zwei-Komponenten-Systeme	75
3.1.8.1.2 Drei-Komponenten-Systeme	79
3.1.8.2 Elektrochemische Untersuchungen an ausgewählten Substanzen.....	85
3.1.8.3 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Elektroden und Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen	92
3.1.9 Reproduzierbarkeit der Messdaten	94
3.1.9.1 Wiederholte Messungen an einem Tropfen.....	94
3.1.9.2 Wiederholte Messungen an verschiedenen Tropfen	96

3.1.10 Stabilität der Suspensionen im Tropfstand und über einen längeren Zeitraum...	98
3.1.10.1 Langzeitstabilität.....	98
3.1.10.2 Stabilität der Suspensionen im Tropfstand.....	100
3.1.11 Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis - Zusammenfassung und Diskussion der erhaltenen Ergebnisse.....	101
3.2 Ionische Flüssigkeiten	106
3.2.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat.....	107
3.2.1.1 Etonatuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode.....	107
3.2.1.1.1 Das Potentialfenster - cyclovoltammetrische Untersuchungen	108
3.2.1.1.2 Einfluss der Spannungsvorschubgeschwindigkeit.....	110
3.2.1.1.3 Das Potentialfenster - differentielle Untersuchungen	111
3.2.1.2 Etonatuntersuchungen mit der KFEE	112
3.2.1.2.1 Das Potentialfenster - cyclovoltammetrische Untersuchungen	112
3.2.1.2.2 Einfluss der Spannungsvorschubgeschwindigkeit.....	115
3.2.1.2.3 Das Potentialfenster - differentielle Untersuchungen	116
3.2.1.3 Allgemeine Beobachtungen beim Arbeiten mit Etonat und Zusammenfassung der Ergebnisse zur Grundstromuntersuchung.....	117
3.2.2 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.....	119
3.2.2.1 Das Potentialfenster - cyclovoltammetrische Untersuchungen	120
3.2.2.2 Das Potentialfenster - differentielle Untersuchungen	121
3.2.2.3 Allgemeine Beobachtungen beim Arbeiten mit Butmid und Zusammenfassung der Ergebnisse zur Grundstromuntersuchung.....	122
3.2.3 Untersuchungen an ausgewählten Substanzen.....	124
3.2.3.1 Zink.....	124
3.2.3.1.1 Zinkuntersuchungen in Etonat.....	124
3.2.3.1.2 Zinkuntersuchungen in Butmid	129
3.2.3.2 Blei.....	132
3.2.3.2.1 Bleiuntersuchungen in Etonat.....	132
3.2.3.2.2 Bleiuntersuchungen in Butmid.....	135
3.2.3.3 Cadmium	135
3.2.3.3.1 Cadmiumuntersuchungen in Etonat	135
3.2.3.3.2 Cadmiumuntersuchungen in Butmid	138
3.2.3.4 Kupfer	138
3.2.3.4.1 Kupferuntersuchungen in Etonat	138
3.2.3.4.2 Kupferuntersuchungen in Butmid	141
3.2.3.5 Simultanbestimmung von Blei, Cadmium und Zink in Etonat und Butmid....	141
3.2.3.5.1 Diskussion der erhaltenen Ergebnisse der Simultanbestimmung	148

3.2.3.6 Nickel.....	149
3.2.3.6.1 Nickeluntersuchungen in Etonat.....	149
3.2.3.7 Kalium.....	151
3.2.3.7.1 Kaliumuntersuchungen in Etonat.....	151
3.2.3.8 Elektrochemische Anreicherung in Etonat.....	152
3.2.3.9 Verwendung der Quecksilberelektrode als Tropfelektrode.....	153
3.2.3.10 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Untersuchungen an ausgewählten Substanzen	155
3.2.4 Ionische Flüssigkeiten - Zusammenfassung	159
4 Zusammenfassung.....	164
4 Abstract	166
5 Experimenteller Teil.....	168
5.1 Messplatz	168
5.1.1 Arbeitselektroden.....	168
5.1.1.1 Arbeitselektrode: Tropffähige Elektrode auf Graphitbasis	168
5.1.1.2 Arbeitselektrode: MME	168
5.1.1.3 Arbeitselektrode: KFEE	169
5.1.2 Referenzelektrode	169
5.1.3 Hilfselektrode.....	169
5.1.4 Elektrolytlösungen	170
5.1.4.1 Elektrolytlösungen: Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis.....	170
5.1.4.2 Elektrolytlösungen: Ionische Flüssigkeiten.....	170
5.1.5 Sauerstoffentfernung.....	170
5.1.6 Auswertung	171
5.2 Geräte und Materialien	171
5.3 Chemikalien.....	171
5.4 Herstellung der Untersuchungslösungen	173
5.4.1 Untersuchungslösungen: Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis	173
5.4.2 Untersuchungslösungen: Ionische Flüssigkeiten	173
5.5 Tabellen mit Beobachtungen bezüglich des Fließverhaltens an der Luft und in Wasser	175
5.6 Messwerte	187
6 Literatur	200

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Eine Dreielektroden-Anordnung in einer elektrochemischen Zelle

AE: Gegenelektrode, WE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode

Abb. 2: Aufbau eines Messstandes

DAC: digital-to-analog-Wandler, DO: Digitaler Output, ADC: analog-to-digital-Wandler, AI: Analoger Input, DI: Digitaler Input, WE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, AE: Gegenelektrode

Abb. 3: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht im Fall einer negativ geladenen Elektrode

IHP: innere Helmholtz-Schicht, die Solvathülle der Ionen wird teilweise abgestreift,
OHP: äußere Helmholtz-Schicht, die Solvathülle der Ionen bleibt intakt

Abb. 4: Einige Elektroden in der Polarographie und Voltammetrie

Abb. 5: Multi-Mode-Elektrode der Metrohm AG

Abb. 6: Nutzbare Spannungsbereiche verschiedener Lösungsmittel an der Quecksilber-, Platin- und Kohlenstoffelektrode, TEAP: Tetraethylammoniumperchlorat

Abb. 7: Strukturformel von cis- und trans-Decahydronaphthalin

Abb. 8: Typische Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten

Abb. 9: SciFinder: Veröffentlichungen zum Thema „ionische Flüssigkeiten“

Abb. 10: In der vorliegenden Arbeit untersuchte RTILs

Abb. 11: 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat

Abb. 12: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Abb. 13: Vorrichtung zur Widerstandsmessung

Abb. 14: Tropfstand

Abb. 15: Widerstandsmessung: System Graphit/Dekalin

Abb. 16: Widerstandsmessung: Graphit/Glycerol-Systeme

rechts: Ohne Suspension mit Graphitanteil 17 Gew.-% und ohne Zeitpunkt 0

Abb. 17: Widerstandsmessung: Graphit/Octansäure-Systeme

Abb. 18: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Wasser-Systeme

rot unterlegt: Graphitanteil 17 Gew.-%, schwarz unterlegt: Graphitanteil 20 Gew.-%

Abb. 19: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol-Systeme - Graphitanteil 17 Gew.-%, Dispersionsmedium Gesamt 83 Gew.-%, gemessen nach 5 und 20 min

Abb. 20: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol-Systeme - Graphitanteil 20 Gew.-%, Dispersionsmedium Gesamt 80 Gew.-%, gemessen nach 5 und 20 min

Abb. 21: Vergleich der Widerstandswerte der Systeme Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%

Abb. 22: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/1,2-Propandiol-Systeme

Abb. 23: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Decansäure-Systeme

Abb. 24: Pulsvoltammetrische Untersuchungen an tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis

Links: differentielle Pulsvoltammetrie; rechts: normale Pulsvoltammetrie

Abb. 25: Zwei-Komponenten-Systeme: Grundstrommessungen

oben links: 0,1 molare Kaliumnitratlösung; oben rechts: 0,025 molare Schwefelsäure,
unten: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung

Abb. 26: Grundstrommessungen der drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%

oben links: 0,1 molare Kaliumnitratlösung; oben rechts: 0,025 molare Schwefelsäure
unten: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung

Abb. 27: Grundstrommessungen der drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%

oben links: 0,1 molare Kaliumnitratlösung; oben rechts: 0,025 molare Schwefelsäure
unten: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung

Abb. 28: Tetracainmessung mit der zwei-Komponenten-Elektrode Graphit/Glycerol 25/75

in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

Abb. 29: Vier Tetracainmessungen mit der drei-Komponenten-Elektrode

Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

Abb. 30: Vier Tetracainmessungen mit der drei-Komponenten-Elektrode

Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in 0,025 molarer Schwefelsäure

Abb. 31: Drei Brenzkatechinmessungen mit der drei-Komponenten-Elektrode

Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in 0,025 molarer Schwefelsäure

Abb. 32: Bestimmung von Tetracain und Brenzkatechin in 0,1 molarer

Ammoniumacetatlösung mit der drei-Komponenten-Elektrode
Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25

Abb. 33: Bestimmung von Tetracain und Brenzkatechin mit der drei-Komponenten-Elektrode

Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25

dünne Linie: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung, dicke Linie: 0,025 molare
Schwefelsäure

Abb. 34: Tropfenabfall während einer Messung

Abb. 35: Wiederholte Messungen an einem Tropfen,

0,1 molare Ammoniumacetatlösung, Elektrode: Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51

Abb. 36: Wiederholte Messungen an verschiedenen Tropfen,

0,1 molare Ammoniumacetatlösung, Elektrode: Graphit/Glycerol 20/80

Abb. 37: Widerstandsmessung: Langzeitstabilität der Suspensionen

Abb. 38: Stabilität im Tropfstand, 0,1 molare Kaliumnitratlösung, Elektrode: Graphit/Glycerol
25/75

Abb. 39: Cyclovoltammogramm von Etonat, aufgenommen mit der Quecksilberelektrode,

$v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Abb. 40: Ein nicht auswertbares Cyclovoltammogramm von Etonat, erhalten mit der
Quecksilberelektrode, 1. Scan, weitere Scans nicht auswertbar

- Abb. 41: Cyclische Voltammogramme von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode mit variierten zweiten Umkehrpotentialen: rot: -0,10 V; blau: -0,05 V; grün: -0,01 V und schwarz: +0,20 V
- Abb. 42: Cyclische Voltammogramme von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode mit variierten Spannungsvorschubgeschwindigkeiten:
schwarz: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, grün: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, blau: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und rot: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 43: Grundströme von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, DPV-Modus aufgenommen von -0,2 V bis -4,0 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, rechts: Abbildung vergrößert
- Abb. 44: Cyclovoltammogramm von Etonat, aufgenommen mit KFEE,
 $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 45: Cyclovoltammogramme von Etonat, erhalten mit der KFEE mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen; Startpotential liegt jeweils bei +1,2 V
- Abb. 46: Cyclovoltammogramme von Etonat, erhalten mit KFEE
blau: zehnte Messung, rot: erste Messung nach der Polierung
- Abb. 47: Cyclovoltammogramme von Etonat, erhalten mit KFEE mit variierten Spannungsvorschubgeschwindigkeiten: blau: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, rot: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 48: Grundstrom von Etonat, erhalten mit KFEE, DPV-Modus; aufgenommen von +1,2 V bis -1,6 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 49: Drei sukzessive Grundströme von Etonat, erhalten mit der KFEE, DPV-Modus; aufgenommen von 0 V bis -2 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 50: Fünf Cyclovoltammogramme von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode,
 $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 51: Cyclische Voltammogramme von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode,
 $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, aufgenommen zwischen -0,1 V und -2,5 V
- Abb. 52: Grundstrom von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode, DPV-Modus, aufgenommen zwischen -0,1 V und -2,5 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 53: Grundstrom von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode, DPV-Modus, aufgenommen von +0,2 V bis -1,2 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 54: Cyclovoltammogramme der Zinkuntersuchung in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, einmalige Zugabe, Untersuchungsfenster von -0,2 V bis -2,0 V, scan rate 50 mV/s
- Abb. 55: Cyclovoltametrische Zinkuntersuchung in Etonat mit der Quecksilberelektrode
grün: Grundstrom, rot: zweite Zinkzugabe, blau: eine weitere Zinkzugabe
- Abb. 56: Cyclovoltametrische Untersuchungen von hohen Konzentrationen an Zink in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, grün: Grundstrom
- Abb. 57: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von -0,2 V nach -2,1 V

- und rechts: von -2,1 V nach -0,2 V
- Abb. 58: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat,
links: Laufrichtung von -2,1 V nach -0,2 V; DP 50, 5 mV•s⁻¹
rechts: Konzentrationsberechnung $y = 2625x + 3835,7$; $R^2 = 0,9448$
- Abb. 59: Cyclovoltammetrische Zinkuntersuchungen in Etonat mit der KFEE
blau: Grundstrom, rot: Zinkbestimmung
- Abb. 60: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der KFEE in Etonat, DP 50, 5 mV•s⁻¹
- Abb. 61: Cyclovoltammogramm der Zinkuntersuchung in Butmid, erhalten mit der
Quecksilberelektrode
- Abb. 62: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP50,
5 mV•s⁻¹, Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von -0,1 V nach -2,5 V
und rechts: von -2,5 V nach -0,1 V
- Abb. 63: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Butmid,
links: Laufrichtung von -2,5 V nach -0,1 V; DP 50, 5 mV•s⁻¹
rechts: Konzentrationsberechnung $y = 436,18x - 55,833$; $R^2 = 0,9995$
- Abb. 64: Fünf Cyclovoltammogramme der Bleiuntersuchung in Etonat mit der
Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -1,95 V, scan rate 50
mV/s
- Abb. 65: Differentielle Bleiuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50,
5 mV•s⁻¹, Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von -0,2 V nach -
2,12 V und rechts: von -2,12 V nach -0,2 V
- Abb. 66: Differentielle Bleiuntersuchungen mit der KFEE in Etonat, DP 50, 5 mV•s⁻¹
- Abb. 67: Differentielle Bleiuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP50,
5 mV•s⁻¹, Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von -0,1 V nach -2,5 V
und rechts: von -2,5 V nach -0,1 V
- Abb. 68: Cyclovoltammogramm der Cadmiumuntersuchung in Etonat mit der
Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -1,95 V, scan rate 50
mV/s; Abbildung stark vergrößert
- Abb. 69: Differentielle Cadmiumuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat,
DP50, 5 mV•s⁻¹; Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von -0,2 V nach
-2,16 V und rechts: von -2,16 V nach -0,2 V
- Abb. 70: Cyclovoltammetrische Cadmiumuntersuchungen in Etonat mit der KFEE
- Abb. 71: Differentielle Cadmiumuntersuchungen mit der KFEE in Etonat, DP 50, 5 mV•s⁻¹
- Abb. 72: Vier Cyclovoltammogramme der Kupferuntersuchung in Etonat mit der
Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -1,95 V, scan rate 50
mV/s

- Abb. 73: Differentielle Kupferuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von $-0,2 \text{ V}$ nach $-2,12 \text{ V}$ und rechts: von $-2,12 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$
- Abb. 74: Cyclovoltammetrische Kupferuntersuchung in Etonat mit der KFEE
- Abb. 75: Differentielle Kupferuntersuchung mit der KFEE in Etonat, DP 50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
- Abb. 76: Differentielle Kupferuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP 50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Messungen aufgenommen in der Laufrichtung von $-2,12 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$, links: einmalige Kupferzugabe; rechts: einmalige und zweite Kupferzugabe
- Abb. 77: Differentielle Simultanbestimmungen von Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen in der Laufrichtung links: von $-0,2 \text{ V}$ nach $-2,16 \text{ V}$ und rechts: von $-2,16 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$
- Abb. 78: Differentielle Simultanbestimmungen von Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen in der Laufrichtung von $-2,16 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$; untere Kurve: Cadmium und Zink bestimmter Konzentration, obere Kurve: Konzentrationserhöhung von Cadmium
- Abb. 79: Differentielle Simultanbestimmungen von Blei und Zink mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen in der Laufrichtung von $-0,1 \text{ V}$ nach $-2,5 \text{ V}$; unterste Kurve: Zink bestimmter Konzentration und erste Bleizugabe; die oberen zwei Kurven: Zink bestimmter Konzentration und zweite Zugabe von Blei
- Abb. 80: Cyclovoltammogramm der Untersuchung von Blei und Zink in Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode
- Abb. 81: Drei differentielle Simultanbestimmungen von Blei, Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen in der Laufrichtung von $-0,4 \text{ V}$ nach $-1,8 \text{ V}$
- Abb. 82: Differentielle Simultanbestimmung von Blei, Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messung aufgenommen in die Laufrichtung von $-2,16 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$
- Abb. 83: Drei Cyclovoltammogramme der Untersuchung von Blei, Cadmium und Zink in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode
- Abb. 84: Cyclovoltammogramme der Nickeluntersuchung in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von $-0,1 \text{ V}$ bis $-2,0 \text{ V}$, scan rate 50 mV/s rechts: Abbildung vergrößert
- Abb. 85: Differentielle Nickelbestimmung mit der Quecksilberelektrode in Etonat, links: Laufrichtung von $-2,12 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$; DP 50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ rechts: Konzentrationsberechnung $y = 124,6x + 1263$; $R^2 = 0,9607$

Abb. 86: Cyclovoltammogramme der Kaliumuntersuchung in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,2 V bis -1,95 V, scan rate 50 mV/s, Abbildung vergrößert

Abb. 87: Differentielle Kaliumbestimmung mit der Quecksilberelektrode in Etonat,
links: Laufrichtung von -0,2 V nach -2,12 V; DP 50, 5 mV•s⁻¹
rechts: Konzentrationsberechnung $y = 191,4x - 251$; $R^2 = 0,9887$

Abb. 88: Differentielle Bestimmung mit der Quecksilbertropfelektrode in Etonat,
links: Zink; rechts: Kalium

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ADC	Analog-zu-Digital-Wandler
AdSV	adsorptive Stripping-Voltammetrie (engl. adsorptive stripping voltammetry)
AE	Gegenelektrode (engl. auxiliary electrode)
AGE	Silberelektrode (engl. silver electrode)
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
AI	Analoger Input
ASV	anodische Stripping-Voltammetrie (engl. anodic stripping voltammetry)
AUE	Goldelektrode (engl. gold electrode)
Bsp.	Beispiel
Butmid	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
CE	Gegenelektrode (engl. counter electrode)
CFE	Kohlefaserelektrode (engl. carbon fiber electrode)
CPE	Kohlepastelektrode (engl. carbon paste electrode)
CSV	kathodische Stripping-Voltammetrie (engl. cathodic stripping voltammetry)
CV	Cyclovoltammetrie (engl. cyclic voltammetry)
C-x	Kohlenstoffanzahl
DAC	Digital-zu-Analog-Wandler
DC	Gleichstrom (engl. direct current)
DCP	Gleichstrompolarographie (engl. direct current polarography)
DCV	Gleichstromvoltammetrie (engl. direct current voltammetry)
Dekalin	Decahydronaphthalin
DI	Digitaler Input
DL	elektrochemische Doppelschicht (engl. double layer)
DME	Quecksilbertropfelektrode (engl. dropping mercury electrode)
DO	Digitaler Output
DPP	differentielle Puls-Polarographie (engl. differential pulse polarography)
DPV	differentielle Puls-Voltammetrie (engl. differential pulse voltammetry)
ECW	elektrochemisches Fenster (engl. electrochemical window)

EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (engl. ethylenediaminetetraacetic acid)
Etonat	1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat
GCE	Glaskarbonelektrode (engl. glassy carbon electrode)
GSE	Graphitscheibenelektrode
Hg	Quecksilber
HMDE	hängende Quecksilberelektrode (engl. hanging mercury drop electrode)
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
IHP	innere Helmholtz-Schicht (engl. inner Helmholtz plane)
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. ionic liquid)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KFEE	Kohlefaserepoxidharzmatrizelektrode
LC ₅₀	Letale Konzentration (engl. lethal concentration)
LD ₅₀	Letale Dosis (engl. lethal dose)
MFE	Quecksilberfilmelektrode (engl. mercury film electrode)
mim	Methylimidazol
MME	Multi-Mode-Elektrode
MW	Mittelwert
NH ₄ AC	Ammoniumacetat
NPP	Normale Puls-Polarographie (engl. normal pulse polarography)
Nr.	Nummer
NPV	Normale Puls-Voltammetrie (engl. normal pulse voltammetry)
OHP	äußere Helmholtz-Schicht (engl. outer Helmholtz plane)
Pa	Pascal
PCFE	pyrolytische Kohlefilmelektrode (engl. pyrolytic carbon film electrode)
PTE	Platinelektrode (engl. platinum electrode)
py	Pyridin
RE	Referenzelektrode (engl. reference electrode)
RSD	relative Standardabweichung
RTIL	Ionische Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur flüssig ist (engl. room temperature ionic liquid)
SCE	Kalomel-Elektrode GKE (engl. saturated calomel electrode)
SDV	Standardabweichung
SMDE	statische Quecksilberelektrode (engl. static mercury drop electrode)

Tab.	Tabelle
TEAP	Tetraethylammoniumperchlorat
vs.	versus: gemessen gegen
WE	Arbeitselektrode (engl. working electrode)
$[\text{C}_2\text{mim}]^+[\text{tfms}]^-$	1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat
$[\text{C}_3\text{mpyrr}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Hergestellte Suspensionen und gemessene Widerstandswerte
- Tab. 2: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin
- Tab. 3: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/Glycerol
- Tab. 4: Graphit/Glycerol-Systeme unter Wasser
- Tab. 5: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/1,2-Propandiol
- Tab. 6: Graphit/1,2-Propandiol-Systeme unter Wasser
- Tab. 7: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/Octansäure
- Tab. 8: Graphit/Octansäure-Systeme unter Wasser
- Tab. 9: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Wasser
- Tab. 10: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Glycerol - Graphit 17 Gew.%
- Tab. 11: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol - Systeme
- Tab. 12: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Glycerol - Graphit 20 Gew.%
- Tab. 13: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol - Systeme
- Tab. 14: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/1,2-Propandiol
- Tab. 15: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Dekansäure
- Tab. 16: Zwei-Komponenten-Systeme: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Kaliumnitratlösung
- Tab. 17: Zwei-Komponenten-Systeme: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,025 molarer Schwefelsäure
- Tab. 18: Zwei-Komponenten-Systeme: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung
- Tab. 19: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Kaliumnitratlösung
- Tab. 20: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,025 molarer Schwefelsäure
- Tab. 21: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung
- Tab. 22: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,025 molarer Schwefelsäure
- Tab. 23: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Kaliumnitratlösung
- Tab. 24: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung
- Tab. 25: Ergebnisse der vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen an Brenzkatechin und Tetracain

Tab. 26: Widerstandsmessung: Langzeitstabilität

Tab. 27: Anreicherungsuntersuchungen an Blei, Cadmium und Zink in Etonat;
Die Peakhöhen sind Mittelwerte aus drei Messungen

Tab. 28: Ergebnisse der Untersuchungen an ausgewählten Substanzen

Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A		Elektrodenoberfläche
A_F		Oberfläche des Quecksilberfilms
a_{ox}		Aktivität der oxidierten Spezies
a_{red}		Aktivität der reduzierten Spezies
c	$mmol \cdot L^{-1}$	Konzentration des Analyten in Lösung
$c_{Me(Hg)}$		Konzentration des Analyten im Amalgam
C_D		Doppelschichtkapazität
D	$cm^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
e^-	$1,602 \cdot 10^{-19} C$	Elementarladung
E		Potential der Elektrode
E^0		Standardpotential
$E_{1/2}$		Halbstufenpotential
ΔE_A		Pulsamplitude
E_{acc}		Anreicherungsspannung (engl. accumulation time)
$E_{P[Red]}$		Peakpotential, bei dem der Analyt reduziert wird
$E_{P[Ox]}$		Peakpotential, bei dem der Analyt oxidiert wird
F	$96485 C \cdot mol^{-1}$	Faraday-Konstante
I		Gesamtstrom
I_C		kapazitiver Strom
I_D	μA	Diffusionsgrenzstrom
I_F		faradayscher Strom
I_P		Peakstrom
$I(t)$		Strom als Funktion der Zeit
k		Konstante
L		Ligand
m	$mg \cdot s^{-1}$	Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers
Me		Metall
n		Anzahl der übertragenen Elektronen
n_a		Anzahl der übertragenen Elektronen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt
r		Radius des Quecksilbertropfens
R	$8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
R_E		Entladungswiderstand

Symbole

T	K	absolute Temperatur
t	s	Zeit
t_{acc}		Anreicherungsdauer (engl. accumulation time)
t_p		Pulsdauer
t_{Tropfen}	s	Lebensdauer eines Tropfens
X		Analyt
α		Durchtrittsfaktor
η	mPa*s	dynamische Viskosität
π	3,14159...	
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	(Ωm) ⁻¹	Leitfähigkeit
v		Spannungsvorschubgeschwindigkeit (engl. scan rate)

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bis zu Anfang des XX. Jahrhunderts bestand die Analytik im Abtrennen der zu untersuchenden Substanz von der Probenmatrix und dem anschließenden Quantifizieren der Substanz. Dabei wurden fast ausschließlich titrimetrische und gravimetrische Messungen angewendet. Bei den heute immer mehr eingesetzten Methoden spricht man von instrumentellen Methoden. Hierfür werden vor allem die physikalischen Eigenschaften der gesuchten Verbindung genutzt, die als Signale erfasst und ausgewertet werden. Der Vorteil gegenüber den klassischen Methoden liegt vor allem darin, dass die Abtrennung des Analyten meistens nicht mehr notwendig ist. Allerdings setzt die Anwendung moderner Methoden das Vorhandensein entsprechender Geräte voraus, was durchaus auch mit hohen Anschaffungs- und Betreuungskosten verbunden sein kann.

Bei der vorliegenden Arbeit fungierte als analytisches Signal der elektrische Strom und die dazugehörige instrumentelle Vorgehensweise ist die Voltammetrie und Polarographie. Hierbei wird die Information über den Analyten aus der Messung der Stromstärke in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gewonnen. Zu diesem Zweck wird eine elektrochemische Zelle, im einfachsten Fall bestehend aus zwei Elektroden und einer geeigneten Elektrolytlösung, benötigt. Die Arbeitsbedingungen begünstigen die Polarisation der Arbeitselektrode, wobei in den meisten Fällen mit Mikroelektroden gearbeitet wird, um eine möglichst hohe Polarisation zu erreichen und den Umsatz des Analyten niedrig zu halten. In der Voltammetrie und Polarographie hat sich seit ihrer Entdeckung durch Heyrovsky¹ in den 20er Jahren des XX. Jahrhunderts die Quecksilberelektrode sehr bewährt. Ihre Vorteile liegen vor allem in der hohen Überspannung von Wasserstoff an ihr, die die Abscheidung von unedlen Metallen ermöglicht, sowie in der Fähigkeit zur stetigen und reproduzierbaren Neubildung der Oberfläche. Leider erweist sich die Handhabung der Elektrode aufgrund der Toxizität des Quecksilbers sowie der Problematik der Entsorgung als nicht unbedenklich.

Aus diesem Grund wird nach Alternativen gesucht, wobei die Elektrodenentwicklung und Untersuchung von neuen Materialien in Vordergrund stehen. Diese beiden Ansätze wurden in dieser Arbeit aufgegriffen. Zum einen die Elektrodenentwicklung, hier auf Graphitbasis, zum anderen die Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten für eine mögliche Verwendung in Voltammetrie und Polarographie.

1.1 Elektrodenentwicklung auf Graphitbasis

„Die internationale Staatengemeinschaft hat am 20.02.2009 beschlossen, multilaterale Verhandlungen für ein weltweites Verbot von Quecksilber aufzunehmen. Ziel ist, es innerhalb von 4 Jahren bindende Regelungen für die Produktion und Emissionen dieses hochgiftigen Stoffes zu erreichen.“ - heißt es in der Pressemitteilung Nr. 055/09 „Grünes Licht für weltweites Quecksilberverbot“ auf den Internetseiten des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit². Quecksilber und seine Verbindungen sind giftig, des Weiteren ist es persistent und reichert sich in der Umwelt an. Auch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie schafft der Gesetzgeber durch immer mehr Regulierungen eine Grundlage für die Suche nach Möglichkeiten Quecksilber zu ersetzen.

Bis jetzt gilt die Quecksilberelektrode in der Polarographie und Voltammetrie als unübertroffen. Mit der Multi-Mode-Elektrode (MME) konnten die Arbeitstechnik und der Umgang mit Quecksilber vollautomatisiert werden. Eine Einschränkung für den Einsatz einer Quecksilberelektrode gibt es praktisch nur im anodischen Bereich. Dort wird Quecksilber in Abhängigkeit von der Elektrolytflüssigkeit bei +200 mV bis +500 mV oxidiert³. Deshalb wurde für Untersuchungen in diesem Bereich schon zahlreich nach Ersatz gesucht. Durchgesetzt haben sich hierfür Feststoffelektroden⁴ aus Platin^{5, 6}, Gold^{7, 8}, Silber^{9, 10, 11} und Iridium¹². Auch Elektroden auf Kohlenstoffbasis sind in der Elektrochemie weit verbreitet. Dazu gehört die Glaskarbonelektrode (engl. glassy carbon electrode, GCE)^{13, 14, 15}, pyrolytische Kohle-Film-Elektrode (engl. pyrolytic carbon film electrode, PCFE)¹⁶, Graphit-Suspensions-Elektrode (engl. carbon paste electrode, CPE)^{17, 18} und Kohlefaserelektroden (engl. carbon fiber electrode, CFE)¹⁹. In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Surmann wurden einige Arten von den eben genannten Elektroden untersucht^{20, 21, 22}. Ihr Vorteil gegenüber Quecksilber ist nicht nur der Einsatz im anodischen Bereich. Sie sind in der Herstellung wenig kostenintensiv, zudem chemisch inert, haben einen geringen Grundstrom und liefern relativ gut reproduzierbare Messergebnisse. Entscheidend für die elektrochemischen Ergebnisse bei den Festkörperelektroden auf Kohlenstoffbasis ist die Vorbehandlung und Regenerierung der Elektrodenoberfläche. Unebenheiten auf der Oberfläche können zur Entstehung von erhöhten Grundströmen und zur Verkleinerung des Potentialfensters führen²³, welches mit dem nutzbaren Arbeitsbereich gleichzusetzen ist. Zieht man die Quecksilberelektrode mit ihrer erneuerbaren Elektrodenoberfläche als Vorbild in Betracht, sind tropffähige Elektroden auf Graphitbasis eine Möglichkeit diese Problematik zu umgehen. Dies begründet die Notwendigkeit einer genaueren Untersuchung in dieser Richtung.

1.2 Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten

Das Hauptziel der „grünen Chemie“ (engl. green chemistry) ist die Verwendung und Herstellung von umweltgefährlichen Substanzen zu reduzieren bzw. zu eliminieren.

So ist die Suche nach umweltverträglichen Lösungsmitteln und Trennungsprozessen eins der aktivsten Forschungsfelder heute. Die meisten traditionellen chemischen Verfahren benötigen in großen Mengen organische Lösungsmittel, die aufgrund ihrer Flüchtigkeit, Entflammbarkeit und Toxizität nicht mit den Zielen der „grünen Chemie“ verträglich sind. Denn ein ideales Lösungsmittel sollte wenig flüchtig sein, chemisch und physikalisch stabil, einfach zu handhaben, recycelbar und wieder verwendbar und außerdem eine geringe Öko- und Humantoxizität aufweisen. Mögliche Alternativen zu den klassischen organischen Medien sind perfluorierte Lösungsmittel, superkritische Fluide und solche, die Wasser beinhalten²⁴.

Neuerdings werden auch ionische Flüssigkeiten als eine mögliche Alternative gehandelt. Sie können mit für ihre Anwendung zugeschnittenen Eigenschaften gezielt hergestellt werden. Dabei erweist sich ein kaum vorhandener Dampfdruck, niedrige Entflammbarkeit und die hohe Löslichkeit der organischen, nicht organischen und polymerischen Materialien als besonders nützlich. Hohe Konduktivität, breites elektrochemisches Fenster, kaum Korrosionstendenzen, gute thermische Stabilität, niedrige Viskosität und hohe Dichteunterschiede um schnelle Phasentrennung zu erreichen, sind weitere wertvolle Eigenschaften.

Der rein ionische Aufbau der Flüssigkeiten macht sie interessant für die Elektrochemie. Als mögliche regenerative Energieträger werden sie auch unter dem Aspekt der green chemistry für die Verwendung in Solarzellen, Brennstoffzellen und Batterien untersucht²⁵. Sie bieten sich auch für den Einsatz in Voltammetrie und Polarographie als Elektrolytflüssigkeit an, denn sie sind gut leitfähig. Dabei muss beachtet werden, dass die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten die Geschwindigkeit beeinflusst, mit welcher die Ionen zwischen den Elektroden wandern. Mit steigender Anzahl der Ionen der Flüssigkeit wächst aber nicht unbedingt ihre Leitfähigkeit. Oft besitzen die ionischen Flüssigkeiten ähnliche Leitfähigkeiten wie konventionelle Elektrolyte und das trotz höherer Ionenkonzentration²⁵. Außerdem kann wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Ionen die Beweglichkeit gehemmt werden und die Viskosität ansteigen, was sich für die Anwendung nachteilig auswirken kann.

Auch eine geringe Toxizität der Flüssigkeiten wäre zweckmäßig. Leider sind die Toxizitätsdaten, vor allem für die Langzeituntersuchungen, für ionische Flüssigkeiten bis dato knapp. Auch ihr Einfluss auf die Umwelt verbleibt noch zu bestimmen.

1.3 Aufgabenstellung

Die Quecksilberelektrode hat sich im Laufe der Jahre in der Polarographie und Voltammetrie zu einer fast idealen Arbeitselektrode entwickelt. Aber der für Quecksilber verschlossene anodische Bereich, in dem Quecksilber selbst oxidiert wird, sowie das steigende Interesse nach Nachhaltigkeit und umweltbewusster Arbeitsweise, auch in der Analytik, erfordert Alternativen. In der vorliegenden Arbeit sollen zwei Ansätze aufgegriffen werden. Einmal die Entwicklung einer Elektrode auf Graphitbasis, die das Arbeiten bei positiven Potentialen ermöglicht, wo das Quecksilber durch seine anodische Auflösung beschränkt ist. Außerdem sollen ionische Flüssigkeiten, die bekannt für ihre guten elektrochemischen Eigenschaften sind, für einen möglichen Einsatz in der Polarographie und Voltammetrie untersucht werden. Aus den Bestimmungen können Informationen über die ablaufenden Elektrodenprozesse und ihre Art gewonnen werden. Ob die hier ausgewählten Beispiele erfolgreich in den analytischen Arbeitstechniken eingesetzt werden können, soll im Rahmen dieser Arbeit geprüft werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Voltammetrie und Polarographie

2.1.1 Definition und Messaufbau

1922 beginnt die Geschichte der Polarographie durch Heyrovsky¹, der 1959 für die Arbeiten auf diesem Gebiet den Nobelpreis für Chemie erhält. Heute ist die Polarographie ein Spezialgebiet der Voltammetrie. In beiden Fällen werden Strom-Spannungsmessungen an elektrochemischen Zellen durchgeführt. Das analytisch auswertbare Signal ist der Strom. Im einfachsten Falle besteht die elektrochemische Zelle aus zwei Elektroden, der Arbeitselektrode (engl. working electrode, WE) und der Gegenelektrode (engl. auxiliary electrode, AE oder counter electrode, CE). Üblich ist eine Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode (engl. reference electrode, RE). Hier hat die Referenzelektrode die Aufgabe eines Bezugssystems für die Einstellung der Arbeitselektrode auf den Sollwert des Potentials. Die Einstellung erfolgt stromlos, im Gegensatz zu einer Zweielektroden-Anordnung.

Eine typische Dreielektroden-Anordnung ist aus der Abbildung 1 zu entnehmen.

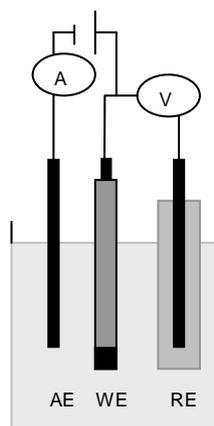


Abb. 1: Eine Dreielektroden-Anordnung in einer elektrochemischen Zelle
AE: Gegenelektrode, WE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode

Der Strom fließt durch die Zelle sobald eine Reaktion des Analyten an der Arbeitselektrode stattfindet. Dabei ist es hier wichtig, im Unterschied zu der Coulometrie, dass möglichst

kaum Umsetzung des Analyten stattfindet. Deshalb wird die Arbeitselektrode, die für polarographische und voltammetrische Zwecke genutzt wird, möglichst klein gehalten. Werden flüssige Arbeitselektroden verwendet, deren Oberfläche periodisch oder kontinuierlich erneuert wird, so handelt es sich laut IUPAC²⁶ um Polarographie. Werden dagegen die Strom-Spannungs-Kurven mit stationären oder festen Arbeitselektroden aufgenommen, so spricht man von Voltammetrie.

Die teilweise extrem kleinen Messsignale werden analog erfasst, verstärkt und digitalisiert. Zusätzlich zu der Messzelle mit drei Elektroden besteht ein Messstand aus einem Potentiostaten, einem Strommessverstärker, einem Wandler (Digital-zu-Analog (DAC) und Analog-zu-Digital (ADC)) sowie einer Steuerfunktion für die Gasventile und die Rührung (siehe Abbildung 2).

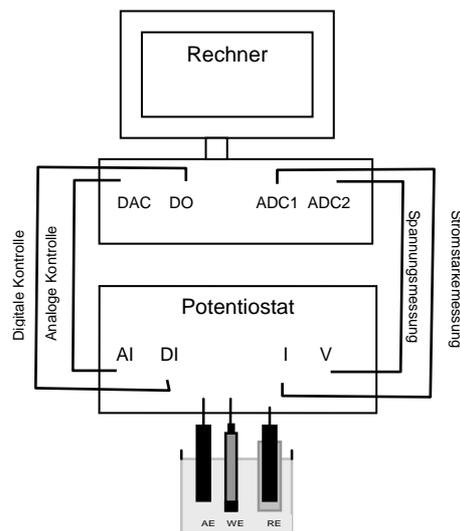


Abb. 2: Aufbau eines Messstandes

DAC: digital-to-analog-Wandler, DO: Digitaler Output, ADC: analog-to-digital-Wandler, AI: Analoges Input, DI: Digitaler Input, WE: Arbeitselektrode, RE: Referenzelektrode, AE: Gegenelektrode

Messparameter wie Messmodus oder Spannungsbereich können am Rechner ausgewählt werden. Nach der Messung werden die erhaltenen Daten mit Hilfe einer Software ausgewertet.

2.1.2 Mechanismus des Elektrodenprozesses

Befindet sich eine Elektrode in einer Elektrolytlösung und es wird mit Hilfe einer Gegenelektrode elektrische Spannung angelegt, so werden durch die Ladung auf der

Elektrode Ionen entgegengesetzter Ladung angezogen²⁷. An der Oberfläche der Elektrode kommt es zur Adsorption der Ione, diese „Anlagerung“ wird innere Helmholtz-Schicht (engl. inner Helmholtz plane, IHP) genannt. An sie schließt sich die äußere Helmholtz-Schicht (engl. outer Helmholtz plane, OHP), in der die Ionen solvatisiert vorliegen. Beide Schichten verursachen einen Spannungsabfall, der linear verläuft. An sie grenzt die diffuse Gouy-Chapman-Schicht (engl. Gouy-Chapman-layer), in der sich auch der Elektrode entgegengesetzt geladene Ionen befinden. Diese werden hier aber aufgrund der Ionen-Wärmebewegung nicht adsorbiert. Auch in der diffusen Schicht kommt es zum Spannungsabfall, allerdings verläuft dieser exponentiell. Die innere und äußere Helmholtz-Schicht sowie die Gouy-Chapman-Schicht bilden die elektrochemische Doppelschicht (engl. double layer, DL), ihre schematische Darstellung ist der Abbildung 3 zu entnehmen.

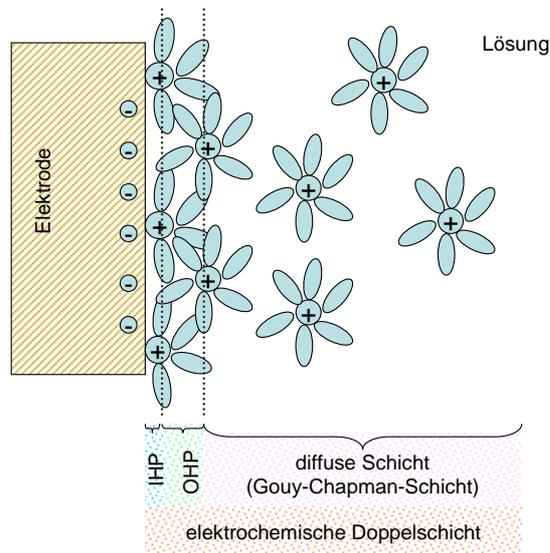


Abb. 3: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht im Fall einer negativ geladenen Elektrode

IHP: innere Helmholtz-Schicht, die Solvathülle der Ionen wird teilweise abgestreift,

OHP: äußere Helmholtz-Schicht, die Solvathülle der Ionen bleibt intakt

Die Phasengrenze kann als Kondensator aufgefasst werden, die Doppelschichtkapazität ändert sich mit dem Potential der Elektrode. So kommt es zum kapazitiven Ladestrom I_C , der durch die Auf- bzw. Entladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht wird. Dem kapazitiven Strom I_C ist das Messsignal (Faradayscher Strom, I_F) überlagert, beide werden als Gesamtheit (Gleichung 1) gemessen. Der Verlauf beider Ströme ist jedoch entgegengesetzt.

$$I = I_F + I_C \quad \text{Gleichung 1}$$

Befindet sich eine zu analysierende Substanz in der Elektrolytlösung, so kann das Potential der Elektrode nach Nernst (Gleichung 2) bei reversiblen Prozessen zur Bestimmung der Analytkonzentration herangezogen werden.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Wird beim Durchfahren der Spannung der Punkt erreicht, an dem der Analyt an der Elektrodenoberfläche oxidiert oder reduziert wird, so kommt es zum erhöhten Stromfluss. Je nach Messtechnik entstehen stufen- oder peakförmige Signale, über ihre Lage im Polarogramm oder Voltammogramm sind qualitative Aussagen möglich. Dem Faradayschen Diffusionsstrom I_F liegt die Reduktion bzw. Oxidation des Analyten an der Arbeitselektrode zugrunde. Da er von der Konzentration des Analyten abhängig ist, sind die Signale über die Höhe der Stufe, des Peaks oder der Peakfläche quantitativ auswertbar.

Während des Stromanstiegs bei stattfindender Oxidation oder Reduktion ist die Elektrode depolarisiert. Die den Strom verursachende Substanz, hier auch als Analyt bezeichnet, wird daher „Depolarisator“ genannt. Dieser kann auf drei verschiedene Wege zur Elektrode gelangen: durch Diffusion, Migration und Konvektion. Die Umsetzung des Analyten an der Elektrode bewirkt ein Konzentrationsgefälle der Spezies zwischen der Elektrodenoberfläche und der Lösung, welches wiederum die Diffusion beeinflusst. Die Migration entsteht durch das elektrische Feld (Potentialgradient) und die Konvektion durch mechanisches Bewegen (Rühren) der Lösung. Sowohl die Migration wie auch die Konvektion sind meistens jedoch in der Voltammetrie und Polarographie unerwünscht.

Wird eine elektrochemisch aktive Substanz in der Nähe der Elektrode umgesetzt, so bestimmt der Diffusionsvorgang, d.h. die Diffusionsgeschwindigkeit, den Stromfluss. Die dann an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Prozesse können mit Hilfe der Faradayschen und Fickschen Gesetze erklärt werden. Löst man diese entsprechend auf, so erhält man die Cottrell-Gleichung (Gleichung 3), aus der die Konzentration des Analyten ablesbar ist, da diese proportional zu dem gemessenen Strom ist.

$$I(t) = n \cdot F \cdot A \cdot c \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad \text{Gleichung 3}$$

1934 leitete Ilkovič²⁸ den Zusammenhang (Gleichung 4) für die tropfende Quecksilberelektrode her. Er stellt eine Erweiterung der Cottrell-Gleichung dar, da darin die Zeitabhängigkeit der Größe einer kugelförmigen Elektrode enthalten ist. Bei der hier dargestellten Gleichung 4 wurde die Mittelung des Diffusionsgrenzstromes über die Tropfenlebensdauer berücksichtigt. Das Produkt $m^{2/3} t_{\text{Tropfen}}^{1/6}$ wird als Kapillarkonstante bezeichnet, da es von der verwendeten Kapillare abhängt.

$$I_D = 607 \cdot n \cdot c \cdot \sqrt{D} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad \text{Gleichung 4}$$

Ein Problem bleibt bei den Messungen. Da sich der gemessene Strom laut Gleichung 1 aus kapazitiven und faradayschen Strom zusammensetzt, ist die Nachweisgrenze je nach Methode begrenzt. So reicht die Nachweisgrenze von ca. 10^{-5} M bei der Linear Sweep Voltammetrie bis zu 10^{-12} M bei der Stripping-Voltammetrie. Generell gilt: will man die Nachweisgrenze verbessern, so muss man den faradayschen I_F erhöhen oder den kapazitiven I_C Strom eliminieren.

2.1.3 Elektroden

2.1.3.1 Anforderungen an eine ideale Arbeitselektrode

Für die Registrierung der Strom-Spannungs-Kurven sind Arbeitselektroden notwendig. An ihnen spielen sich die elektrochemischen Prozesse ab, der dabei entstehende und durch die Arbeitselektrode fließende Strom wird über die Gegenelektrode ab- bzw. zugeleitet. Die Reproduzierbarkeit sowie die Empfindlichkeit der gemessenen Ströme sind von der Arbeitselektrode abhängig. Dabei spielt nicht nur das Material sondern auch die Geometrie und Oberflächenart der Elektrode eine entscheidende Rolle.

Eine ideale Arbeitselektrode sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- großer anodischer und kathodischer Anwendungsbereich in unterschiedlichen Grundelektrolyten. Für das Arbeiten in kathodischen Bereich ist eine hohe Wasserstoffüberspannung von Vorteil.
- niedriger Grundstrom
- günstiges elektrochemisches Verhalten zum Analyten

- einfache mechanische Handhabung mit reproduzierbaren bzw. leicht konditionierbaren Oberfläche
- so klein wie realisierbar, damit möglichst kaum Analytumsatz stattfindet
- hohe Empfindlichkeit
- chemische Inertheit sowie Stabilität gegenüber Vergiftungs- oder Ermüdungserscheinungen

2.1.3.2 Elektrodenarten

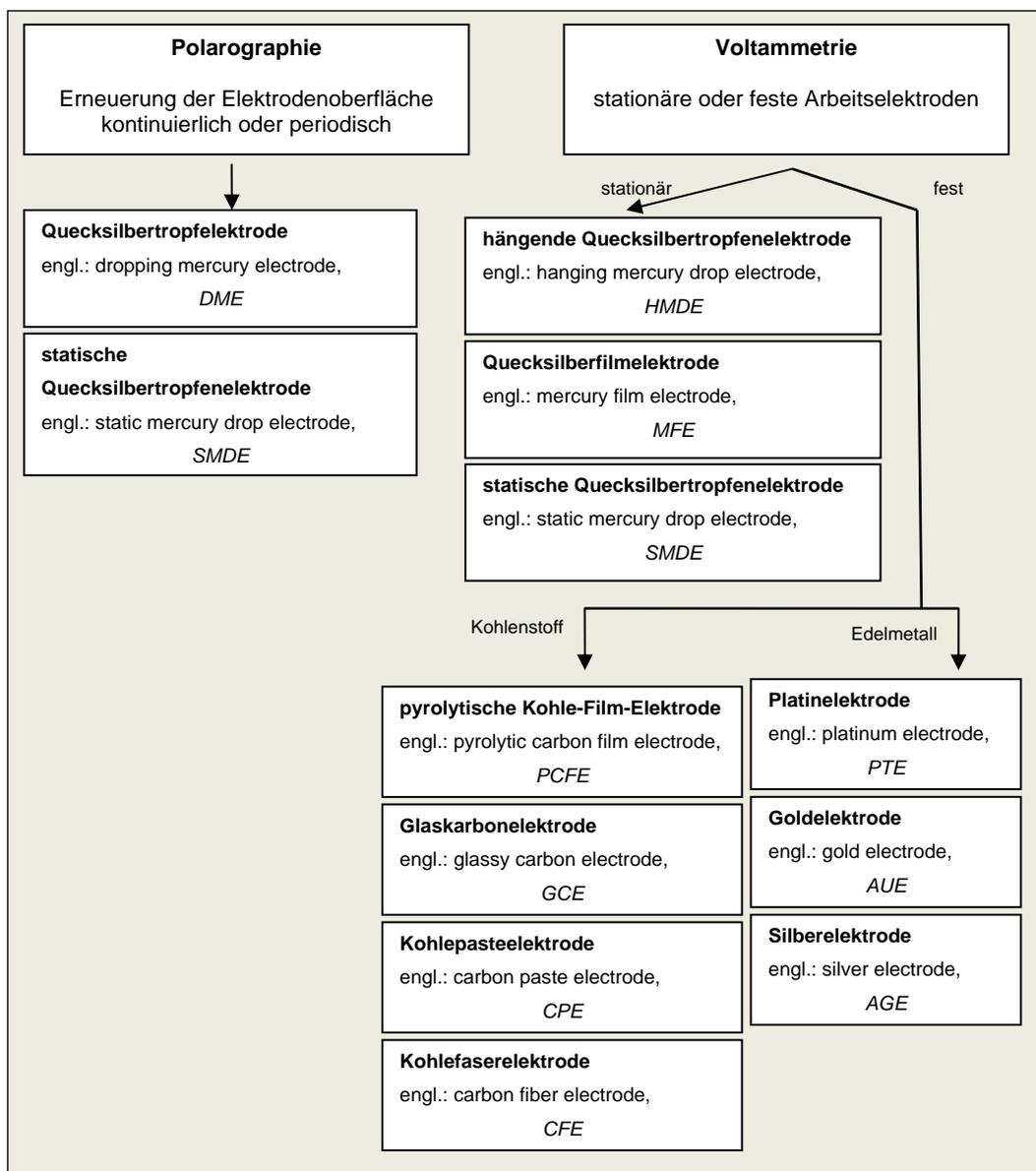


Abb. 4: Einige Elektroden in der Polarographie und Voltammetrie

Je nach dem Einsatz in der Polarographie oder Voltammetrie unterscheidet man zwischen Elektroden, deren Elektrodenoberfläche sich kontinuierlich oder periodisch erneuert und stationären oder festen Elektroden. Einen Überblick über existierende Elektroden zeigt die Abbildung 4.

2.1.3.3 Quecksilberelektrode

Durch seine einzigartigen elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften ist Quecksilber das wichtigste und am universellsten einsetzbare Elektrodenmaterial in der Elektrochemie. Es dient als Vorbild für die tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis, die im *Kapitel 2.2* besprochen werden.

Die im *Kapitel 2.1.3.1* genannten Anforderungen an eine ideale Arbeitselektrode werden von Quecksilber zum größten Teil erfüllt. Es hat den Vorteil einer sehr hohen Wasserstoffüberspannung, wodurch der für polarographische bzw. voltammetrische Bestimmungen verfügbare Anwendungsbereich sehr weit in Richtung negativer Potentiale ausgedehnt ist. Leider ist der positive Abschnitt durch die leichte Oxidierbarkeit von Quecksilber begrenzt. Insgesamt ist jedoch die Größe des gesamten elektrochemischen Fensters enorm, viele Ionen und Verbindungen lassen sich an Quecksilber reduzieren, einige auch oxidieren. Im günstigsten Fall kann man die Hg-Elektrode im Messbereich von +0,4 V bis -2,8 V (vs. SCE) einsetzen. Die sehr kleine Oberfläche führt zum geringen Stromfluss, gleichzeitig bleibt die Konzentration des Analyten beinahe unverändert. Ein weiterer Vorzug dieser Elektrode ist die einfache Oberflächenerneuerung, wodurch die Freiheit von Verunreinigungen und somit keine Verkleinerung des Messbereichs durch Vergiftungen gewährleistet ist. Die glatte Struktur eines Quecksilbertropfens erlaubt eine exakte Berechnung der definierten Oberfläche. Besonders im Vergleich zu Festkörperelektroden zeigen sich die Vorzüge von Quecksilber, das problemlos höchstrein zu beziehen ist und durch erneute Tropfenbildung die Fläche einfach reproduzierbar ist. Bei Festkörperelektroden wird an derselben Oberfläche gemessen, die, um Vergiftungen und Ermüdungserscheinungen zu vermeiden, mechanisch am Ende der Bestimmung oder von Zeit zur Zeit durch Polieren gereinigt werden muss.

Die gängigste Elektrode, bei der Quecksilber eingesetzt wird, ist die Multi-Mode-Elektrode (MME) der Metrohm AG (siehe Abbildung 5). Hier wird der Hg-Fluss aus dem Vorratsgefäß pneumatisch über ein Nadelventil gesteuert, somit kann die Elektrode als statische Quecksilbertropfenelektrode (SMDE), hängende Quecksilbertropfenelektrode (HMDE) oder Quecksilbertropfelektrode (DME) betrieben werden. Zusätzlich zu den verschiedenen

Elektrodenarten kann an der MME die Tropfengröße, die Lebensdauer und das Wachstum des Tropfens eingestellt werden.

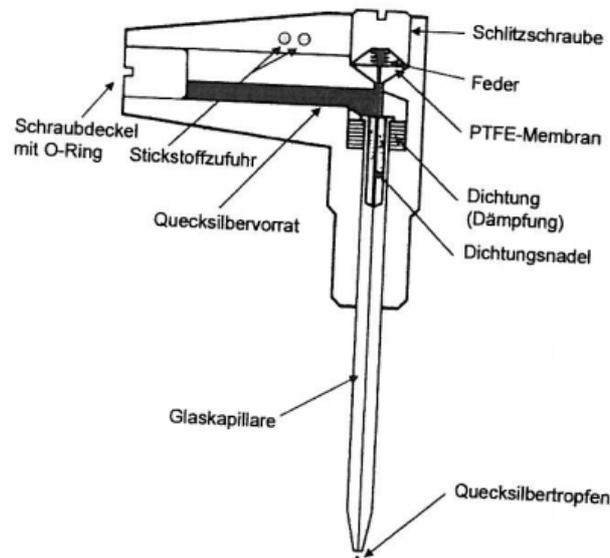


Abb. 5: Multi-Mode-Elektrode der Metrohm AG²⁹

Die DME ist die erste Hg-Elektrode, die entwickelt wurde. Hier fließt das Quecksilber mit einer definierten Geschwindigkeit und einer periodischen Tropfzeit aus der Kapillare. So wird eine sich ständig erneuernde Oberfläche gewährleistet, aber ihr ständiger Zuwachs sowie das starke Ausströmen aus der Kapillare können Stromschwankungen und Maxima 2. Art in den Polarogrammen verursachen, was sich bei der Auswertung als nachteilig herausstellt. Ein weiterer Makel der DME ist die kurze Lebensdauer des Tropfens, d.h. die Tropfzeit vom Tropfbeginn bis zum Tropfenabfall. Mit einer konstanten Oberfläche wie bei der hängenden Quecksilbertropfenelektrode (HMDE) umgeht man geschickt die eben dargestellten Schwierigkeiten. Bei der HMDE strömt durch kurzzeitiges Öffnen des Ventils eine definierte Materialmenge aus dem Vorratsgefäß und bildet einen hängenden Tropfen am Kapillarende. Der Tropfen ist von langer Lebensdauer, so dass die Messung an einem einzigen durchführbar ist. Die statische Quecksilberelektrode (SMDE) kann sowohl stationär als auch nichtstationär (vergleiche hierzu Abbildung 4) benutzt werden. Auch hier wird ein Tropfen konstanter Oberfläche gebildet, die Besonderheit ist die Möglichkeit die Tropfenbildung mit dem Messvorgang zu synchronisieren. In beiden Fällen wird eine Verringerung des Kapazitätsstroms erreicht, welche zur höheren Empfindlichkeiten führt.

Beim Arbeiten mit der Quecksilberelektrode ist besondere Vorsicht geboten. Bei oraler Aufnahme ist elementares Quecksilber zwar ungiftig³⁰, aber im Gegensatz dazu sind die aufgrund des hohen Dampfdrucks schon bei Zimmertemperatur freiwerdenden Dämpfe sehr

gefährlich, vor allem bei chronischer Inhalation. Reizbarkeit, Schlaflosigkeit, Angstgefühle, Sprach-, Konzentrations- und Gedächtnisstörungen, aber auch feinschlägiges Zittern und Lähmungserscheinungen sind die Effekte auf das Nervensystem bei chronischer Einwirkung, wobei Todesfälle bei schweren Vergiftungen nicht ungewöhnlich sind. Außerhalb des beruflichen Bereichs sind die Methylquecksilberverbindungen in Lebensmitteln für den Menschen von Bedeutung. Diese Verbindungen sind, wie alle Hg-Verbindungen, giftig, wobei im Allgemeinen die zweiwertigen toxischer als die einwertigen sind. Beunruhigend ist die hohe Belastung der Umwelt mit Hg, besonders große Mengen sind in Gewässern zu finden. Durch das Plankton wird das elementare Quecksilber zu Methylquecksilber umgewandelt, welches von den Fischen akkumuliert wird. Daneben ist das Quecksilber im globalen Kreislauf aufgrund natürlicher und anthropogener Eintrittsquellen ubiquitär vorhanden. Zinnober (HgS) ist die wichtigste Verbindung, die natürlich zu finden ist. In der Industrie ist Hg in Thermometern, Barometern und Hg-Dampflampen zu finden. Verwendet wird es auch in der Papier-, Holz- und Plastikindustrie, über die Abwässer gelangt es in die Umwelt. Früher erfolgte der Eintrag in die Umwelt auch aus Saatbeizmitteln und Fungiziden, die vom Regen ausgewaschen in das Wasser gelangten. Diese sind mittlerweile weitgehend verboten. Im menschlichen Körper wird Quecksilber größtenteils als Methylquecksilber gespeichert. Laut Eyl³¹ beträgt die normale tägliche Aufnahme durch die Nahrung 5-20 µg. Durch die ubiquitäre Ausbreitung beträgt die Menge an Quecksilber im Gewebe von Lebewesen und Menschen im Durchschnitt 0,2 ppm³².

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)^{a, 33} beträgt bei Quecksilber 0,1 mg/m³, bei Quecksilberverbindungen 0,1 mg/m³ E^{b, 34}.

2.1.4 Elektrolytlösung

Die elektronenleitende Phase stellt die Elektrode dar, dagegen ist die Elektrolytlösung, auch Grundlösung genannt, die ionenleitende Phase. Sie hat die Aufgabe die Migration des Analyten zu verhindern sowie den ohmschen Spannungsabfall herabzusetzen. Die Elektrolytlösung ist oft eine Lösung eines im Nutzbereich elektrochemisch indifferenten

^a Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) ist der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) der Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum. Er gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind.

^b Von den gesamten im Atembereich eines Beschäftigten vorhandenen Schwebstoffen wird lediglich ein Teil eingeatmet. Er wird als einatembarer Anteil bezeichnet und messtechnisch als einatembare Fraktion erfasst. Arbeitsplatzgrenzwerte, die sich auf diese Fraktion beziehen, sind in der Grenzwerteliste mit einem nachgestellten „E“ gekennzeichnet.

Elektrolyten (Leitsalz). Als Lösungsmittel wird vielfach Wasser verwendet, aber auch andere polare Mittel oder Lösungsmittelgemische wie z.B. alkoholische kommen zum Einsatz. Im Wasser und Lösungsmitteln mit ähnlicher Protonenverfügbarkeit laufen viele Elektrodenprozesse als irreversible Mehrelektronenvorgänge ab. Bei Verwendung aprotischer Lösungsmittel, zu denen z.B. Dimethylformamid³⁵ oder Propylencarbonat³⁶ gehören, verlaufen zahlreiche Reaktionen als reversible Ein-Elektronenvorgänge und sind somit übersichtlicher und informativer³⁷. Aufgrund des rein ionischen Aufbaus der ionischen Flüssigkeiten müssten diese sich hervorragend für die Anwendung eignen.

Auch Chloride, Nitrate, Sulfate von Kalium, Natrium und Lithium gehören zu den häufig gebrauchten Elektrolyten. Des Weiteren werden Perchlorate von Lithium und Natrium sowie Tetraalkylammoniumsalze benutzt. Häufig benutzte Tetraalkylammoniumsalze sind TMA (Tetramethyl-), TEA (Tetraethyl-) und TBA (Tetraethylammoniumsalz).

In Abbildung 6 sind nutzbare Spannungsbereiche einiger gebräuchlicher Lösungsmittel an der Quecksilber-, Platin- und Kohlenstoffelektrode dargestellt.

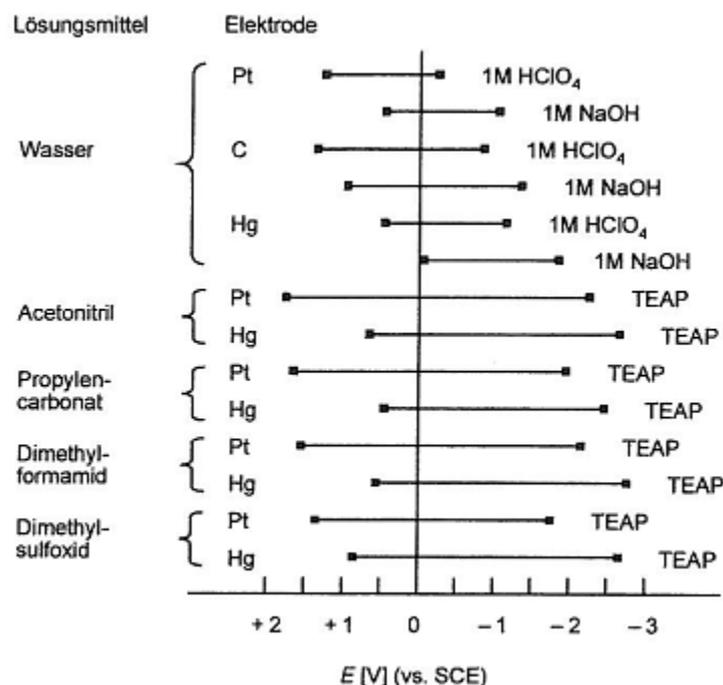


Abb. 6: Nutzbare Spannungsbereiche verschiedener Lösungsmittel an der Quecksilber-, Platin- und Kohlenstoffelektrode³⁸, TEAP: Tetraethylammoniumperchlorat

Nahezu alle organischen Redoxreaktionen laufen unter Protonenbeteiligung ab. Aus diesem Grund muss die Elektrolytlösung bei der Bestimmung einer organischen Substanz gut

gepuffert sein. Hierfür werden Puffersysteme eingesetzt, in vielen Fällen wird durch starke Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) oder Basen (Lithium-, Natron- oder Tetraalkylammoniumlaugen) der pH-Wert konstant gehalten. Der Stromtransport innerhalb der Messzelle (siehe Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2) wird vom gelösten Elektrolyten übernommen, deshalb ist der Ladungstransport in verschiedenen Medien unterschiedlich in seinen Eigenschaften. Um den Transport zu gewährleisten, sollte der Elektrolyt in einem Bereich von 0,1 mol/L bis 1 mol/L gelöst und im Vergleich zum Analyten im großen Überschuss sein.

Neben dem Elektrolyten und dem pH-Wert der Elektrolytlösung bestimmt auch das Elektrodenmaterial die Größe des für das polarographische bzw. voltammetrische Verfahren nutzbaren Arbeitsbereiches. Kathodisch ist der Bereich durch die Reduktion der Kationen begrenzt. Dabei findet die Wasserstoffionen-Entladung je nach pH-Wert der Lösung bei -1,0 V bis -1,5 V statt und weist am Quecksilber als Elektrodenmaterial die größte Überspannung auf. Alkali- und Erdalkaliionen werden bei -1,8 V bis -2,2 V reduziert, quartäre Tetraalkylammoniumkationen bei -2,5 V bis -2,8 V. Anodisch erfolgt die Begrenzung durch die Oxidation des Wassers oder der Anionen aus der Elektrolytlösung, bei Verwendung der Quecksilberelektrode auch durch die Oxidation des Elektrodenmaterials. Diese findet in Nitrat- oder Perchlorathaltigen Elektrolyten bei etwa +0,4 V statt. Sie wird sogar in die negative Richtung verschoben, wenn sich schwerlösliche Quecksilbersalze oder stabile Quecksilberkomplexe bilden. Dieses ist zu beobachten bei Chloriden, Jodiden, Cyaniden und Sulfiden.

Der verwendete Elektrolyt übt auch einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten des Analyten aus. Er beeinflusst nicht nur die Lage der Halbstufen- oder Peakpotentiale sondern auch die Empfindlichkeit. Außerdem kann der Elektrolyt mit dem Analyten Komplexe eingehen, so dass sich das elektrochemische Verhalten der zu untersuchenden Substanz verändert und hierdurch die Lage der Potentiale verschoben wird.

Zu den eben schon erwähnten Bestandteilen der Elektrolytlösung werden gelegentlich Komplexbildner und Maximadämpfer zugesetzt. Die Komplexbildner haben die Aufgabe störende Ionen zu maskieren oder auch die Halbstufen- bzw. die Peakpotentiale in den Arbeitsbereich zu verschieben und so das voltammetrische bzw. polarographische Verfahren zu optimieren. Zu bekannten Vertretern der Komplexbildner gehören z.B. Sulfosalicylsäure, Weinsäure, Oxalsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure, die bei der Bestimmung anorganischer Substanzen eingesetzt werden.

Da es an einer Tropfelektrode gelegentlich zu störenden Strömungen der Lösung kommt, die polarographische Maxima³⁹ hervorrufen, werden sogenannte Maximadämpfer eingesetzt. Es

handelt sich dabei um geringe Zusätze von grenzflächenaktiven Substanzen wie z.B. Gelatine oder Triton X-100.

Ein wichtiger Punkt, wenn es um das elektrochemische Verhalten der zu untersuchenden Substanz geht, ist die Viskosität der Grundlösung. Durch sie wird das Diffusionsverhalten des Analyten beeinflusst. Hohe Salzgehalte sind meistens für die veränderte Viskosität verantwortlich. Nimmt der Gehalt zu, werden die erfassten Ströme kleiner und verlagern sich nach negativeren Potentialen.

2.1.5 Methoden

Nicht nur die Wahl der Arbeitselektrode und der Elektrolytlösung ist für die voltammetrische und polarographische Analyse von Bedeutung, auch die gewählte Messtechnik ist entscheidend. Dabei ist insbesondere der Faradaysche Strom I_F von Interesse, in einigen wenigen Fällen der kapazitive I_C . Jede Technik hat ihre Vor- und Nachteile; Empfindlichkeit, Auflösung oder die Möglichkeit Grundlagen und Zusammenhänge von Reaktionen zu ergründen, begründen die Methodenvielfalt.

Nachfolgend sind die in der Arbeit genutzten Techniken kurz vorgestellt. Für weitergehende grundlegende Ausführungen sei auf die Literatur^{29, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48} verwiesen.

2.1.5.1 Gleichstrompolarographie und -voltammetrie

Bezeichnend für die klassische Gleichstrompolarographie (engl. direct current polarography, DCP) ist die tropfende Quecksilberelektrode. Die hier angelegte Gleichspannung wird linear und mit konstanter Anstiegsgeschwindigkeit in anodische oder kathodische Richtung verändert. Gemessen wird der resultierende Gleichstrom (engl. direct current, DC), entsprechend der Ilkovič-Gleichung (Gleichung 4). Das kontinuierliche Oberflächenwachstum sowie der Tropfenabfall verursachen Stromschwankungen, die im Polarogramm als oszillierender Strom zu sehen sind. Um die Auswertung zu ermöglichen, wird eine elektronische Dämpfung eingesetzt, so dass sich Polarogramme mit Stromstufen in Funktion der Spannung ergeben. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, also der Punkt, an dem die polarographische Stufe gerade zur Hälfte ausgebildet ist, ist für jedes polarographisch bestimmbare Ion oder Molekül charakteristisch. Der Grenzstrom der Stufen ist der Konzentration der entsprechenden Verbindung proportional und damit ein quantitatives Maß. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass die Strommessung über die gesamte Lebensdauer

des Tropfens erfolgt und dadurch der kapazitive Anteil des Stroms I_C bei kleinen Analytkonzentrationen gleich groß oder sogar größer als der Faradaysche Strom I_F sein kann. Nimmt I_C den gleichen Wert wie I_F an, so ist das Messsignal vom Ladestrom nicht zu unterscheiden. Das bedeutet, dass das Messstrom-Ladestrom-Verhältnis I_F/I_C die Nachweisgrenze des Verfahrens bestimmt.

Bei der Gleichstromvoltammetrie (engl. direct current voltammetry, DCV) wird genauso verfahren wie bei der Gleichstrompolarographie, wobei eine stationäre oder feste Arbeitselektrode eingesetzt wird. Man erhält Voltammogramme mit Stromspitzen. Meistens wirken sich die Störungen (z.B. Vergiftungserscheinungen) hier stärker aus als bei der Gleichstrompolarographie, wo mit jedem Tropfen eine neue Oberfläche für die Messung zur Verfügung steht, die unverbraucht und exakt reproduzierbar ist.

2.1.5.2 Cyclische Voltammetrie

An die Arbeitselektrode (HMDE oder feste Elektrode) wird bei der cyclischen Voltammetrie^{49, 50, 51} (engl. cyclic voltammetry, CV) eine Dreiecksspannung, oder Sägezahnspannung genannt, angelegt. Deshalb wird die cyclische Voltammetrie im angelsächsischen Sprachraum auch als „tri-angle-sweep voltammetry“^{52, 53, 54} bezeichnet. Die Spannung wird hin und zum Ausgang zurück linear und meist mit relativ hoher Geschwindigkeit gefahren. Erhalten werden zwei Voltammogramme, ein anodisches und ein kathodisches. Es werden Peaks registriert, denen Reduktions- oder Oxidationsreaktionen zugrunde liegen. Das Produkt einer Reduktionsreaktion, das im Hinlauf zu sehen ist, wird im Rücklauf oxidiert oder umgekehrt. Im Falle eines reversiblen Prozesses kann der Peakstrom mit Hilfe der Randles-Sevčik-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 5).

$$I_p = k \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot \nu^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Dabei ist der Peakstrom proportional zur Wurzel aus Spannungsvorschubgeschwindigkeit, d.h. der Geschwindigkeit der Spannungsänderung ($\nu = dE/dt$). Die Potentiale $E_{P[\text{Red}]}$ und $E_{P[\text{Ox}]}$, also Peakpotentiale bei denen der Analyt reduziert bzw. oxidiert wird, sind charakteristische Stoffgrößen, die bei reversiblen Prozessen von der Scangeschwindigkeit nicht beeinflusst werden. Die Differenz zwischen den beiden Größen ist konstant (Gleichung 6).

$$E_{P[\text{Red}]} - E_{P[\text{ox}]} = -0,057 V / n \quad \text{Gleichung 6}$$

Bei irreversiblen Vorgängen ist diese Differenz größer und wird von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung beeinflusst. Abhängig davon, ob die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion messbar ist, kann auch nur der kathodische oder anodische Peak im Voltammogramm erscheinen. Für einen nicht reversiblen Ladungsaustausch gilt auch die Randles-Sevcik-Gleichung, allerdings um den Durchtrittsfaktor α ergänzt (Gleichung 7).

$$I_p = k^l \cdot n \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot (\alpha \cdot n_a)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 7}$$

n_a ist dabei die Zahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgetauschter Elektronen und kann kleiner oder gleich n sein.

Erhaltene Kurven geben Auskunft über Reaktionsmechanismen anorganischer und organischer Verbindungen an der Elektrode und deren Kinetik. Auch weitere Informationen wie Diffusionskoeffizienten, Standardpotentiale, vor- und nachgelagerte Reaktionen, Bildung von Zwischen- und Nebenprodukten sowie Adsorptionserscheinungen sind hieraus entnehmbar. Somit eignet sich die cyclische Voltammetrie nicht nur für analytische Zwecke sondern auch für die elektrochemische Forschung, in der Elektrodenprozesse und ihre Reversibilität untersucht werden.

2.1.5.3 Normale Puls-Polarographie und normale Puls-Voltammetrie

Bei der normalen Puls-Polarographie (engl. normal pulse polarography, NPP) werden auf das Gleichspannungsniveau kurz vor dem Ende der Tropfzeit Rechteckspannungsimpulse stetig größerer Amplitude appliziert. Jedem Tropfen wird nur ein Spannungsimpuls aufgesetzt, wobei die Pulsamplitude von einem Tropfen zum anderen um einen gleich bleibenden Betrag wächst. An den Tropfen ist die Spannungsänderung sehr groß und die Dauer des Pulses kurz. Es resultiert ein hoher Konzentrationsgradient und somit ein großer Faradayscher Strom I_F . Der unerwünschte Kapazitätsstrom I_C ist hier sehr klein, weil die Messung bei konstanter Tropfenoberfläche, nämlich zum Ende des Tropfenlebens, erfolgt. Dadurch ist die Methode empfindlicher als die Gleichstrompolarographie, die Nachweisgrenze ist bei 10^{-7} mol/L. Werden die einzelnen Stromwerte gegen die Spannungsänderung der Pulse aufgetragen, erhält man ähnliche Polarogramme wie bei der Gleichstrompolarographie. Wird der Strom jedes vorgehenden Pulses vom nachfolgenden subtrahiert, so resultieren im Polarogramm Peaks. Diese Messtechnik kann auch voltammetrisch betrieben werden (engl. normal pulse voltammetry, NPV).

2.1.5.4 Differentielle Puls-Polarographie und differentielle Puls-Voltammetrie

Die differentielle Puls-Polarographie^{55, 56, 57} (engl. differential pulse polarography, DPP) als Kombination der Gleichstrom- und Pulspolarographie geht auf Barker und Mitarbeiter⁵⁸ zurück. Um möglichst gut den kapazitiven Strom I_C zu eliminieren, wird hier einer langsam linear ansteigenden Gleichspannung eine kleine Rechteckspannung konstanter Amplitude gegen Ende der Lebensdauer eines Tropfens überlagert. Gleiches gilt bei der Voltammetrie (engl. differential pulse voltammetry, DPV), wobei hier gegen Ende des Messintervalls die Überlagerung der Rechteckspannung durchgeführt wird. In beiden Fällen führt die plötzliche Potentialerhöhung zur Zunahme des Analyten in Elektrodennähe und somit zur Zunahme des kapazitiven I_C und faradayschen Stromes I_F . Mit der Zeit nehmen beide wieder ab, wobei I_C wie bei einem Kondensator exponentiell abnimmt, I_F nimmt aber langsamer ab. Die Beziehungen sind in Gleichung 8 und 9 dargestellt.

$$I_F = D \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c / \sqrt{\pi \cdot D \cdot t^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Gleichung 8}$$

$$I_C = \frac{\Delta E_A}{R_E} \cdot \exp\left(-\frac{1}{R_E \cdot C_D}\right) \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Strommessung erfolgt vor der Impulsaufgabe sowie kurz vor deren Beendigung, also wenn praktisch nur noch der faradaysche I_F Anteil erfasst wird. Beide Messungen finden am selben Tropfen statt, durch die Differenzbildung dieser zwei Messwerte erhält man besser auswertbare Kurven, die anstelle von Stufen die Form der Peaks annehmen. Für reversible Elektrodenprozesse gilt:

$$I_P = \frac{n^2 \cdot F^2}{4 \cdot R \cdot T} \cdot A \cdot c \cdot \Delta E_A \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t_p}} \quad \text{Gleichung 10}$$

Die differentielle Pulstechnik führt zu einer Verringerung der kapazitiven Stromstärke, was sich in höherer Empfindlichkeit zeigt. Die Nachweisgrenzen liegen bei etwa 10^{-7} - 10^{-8} M.

2.1.5.5 Anodische Stripping-Voltammetrie, Kathodische Stripping-Voltammetrie und Adsorptions-Stripping-Voltammetrie

Bereits 1931 wurde die inverse Voltammetrie^{59, 60, 61, 62} (ursprüngliche Bezeichnung der Methodik) von Zbinden⁶³ für die Spurenanalytik eingeführt. Hierbei wird der Analyt vor seiner Bestimmung an der Arbeitselektrode angereichert, wodurch eine hohe Empfindlichkeit und Selektivität gewährleistet wird. Diese elektrochemische Anreicherung wird bei konstanter Spannung E_{acc} (Anreicherungsspannung, engl. accumulation potential) über vordefinierten Zeitraum t_{acc} (Anreicherungsdauer, engl. accumulation time) unter Konvektion der Lösung durchgeführt. Die Menge des angereicherten Analyten ist vom Elektrolysestrom, vom Volumen des Tropfens oder des Films sowie von der Anreicherungsdauer bestimmt. Der Elektrolysestrom ist vom Transport des Analyten zur Elektrode und von der Spannung, bei der die Anreicherung erfolgt, abhängig. Der Vorgang wird von der Diffusion beeinflusst, wobei die Konvektion den Prozess unterstützt. Die Ablösung von der Arbeitselektrode erfolgt während der Bestimmung durch kontinuierliche Änderung der Spannung und ist ein Oxidations- oder Reduktionsvorgang. Die Methoden werden nach der Richtung des im Ablösungsschritt angelegten Potentials benannt. Handelt es sich um anodische Auflösung des Analyten, so wird die Methode als anodische Stripping-Voltammetrie (engl. anodic stripping voltammetry, ASV) bezeichnet, bei kathodischer Auflösung als kathodische Stripping-Voltammetrie (engl. cathodic stripping voltammetry, CSV). Die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven kann prinzipiell mit jedem voltammetrischen Messverfahren erfolgen, so steht DCASV für die Aufnahme durch die Gleichstromvoltammetrie und DPASV durch differentielle Pulse-Voltammetrie. In den eben genannten Fällen ist die Methode die ASV.

Dank der Anreicherung erhält man höhere faradaysche Ströme und somit niedrigere Nachweisgrenzen, die bei inversen Techniken zwischen 10^{-9} und 10^{-11} mol/L liegen. Zusätzlicher Vorteil der Stripping-Techniken ist die potentialkontrollierte Aufnahme der Voltammogramme, bei der der Auflösungsprozess bei einer bestimmten Spannung angehalten werden kann. Dadurch ist eine selektive Auflösung der Metalle möglich, die die eigentliche Bestimmung stören und unter Umständen das Analytsignal überdecken können.

Metalle (Me), die unter Bildung von Amalganen in Quecksilber löslich sind oder auf Feststoffelektroden elektrolytisch abgeschieden werden können, können mit Hilfe der anodischen Stripping-Voltammetrie bestimmt werden. Der Anreicherungsprozess gehorcht der Gleichung 11 und 12.





Die anodische Auflösung, also die eigentliche Bestimmung, wird durch die Gleichung 13 beschrieben:



Registriert werden Strompeaks, sie entsprechen der Gleichung 14 bei Verwendung von HMDE:

$$I_p = k^{III} \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}}_{Me^0(Hg)} \cdot c_{Me^0(Hg)} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot r^2 \cdot t_{acc} \quad \text{Gleichung 14}$$

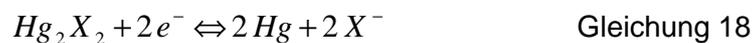
Für die MFE gilt die Gleichung 15:

$$I_p = k^{III} \cdot n^2 \cdot A_F \cdot v \cdot t_{acc} \cdot c_{Me^0(Hg)} \quad \text{Gleichung 15}$$

Bei der kathodischen Stripping-Voltammetrie wird der Analyt (X) anodisch als schwerlösliches Quecksilber(I)salz oder kathodisch als intermetallische Verbindung auf der Oberfläche der Elektrode abgeschieden. Der Vorgang geschieht nach Gleichung 16 und 17:

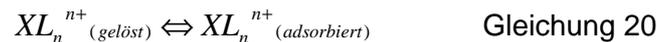
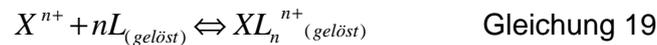


Den Stripping-Schritt beschreibt die Gleichung 18:

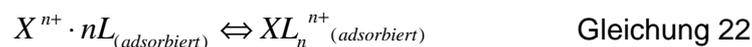


Bei adsorptiver Anreicherung des Analyten auf der Elektrodenoberfläche nennt man das Verfahren Adsorptions-Stripping-Voltammetrie (engl. adsorptiv stripping voltammetry, AdSV). Die Bestimmung erfolgt durch Reduktion oder Oxidation. Die Methode ist für die Art von Analyten interessant, die wegen fehlender Amalgambildung an Quecksilberelektroden nicht angereichert und nicht bestimmt werden können. Eine direkte Adsorption an die Elektrodenoberfläche führen organische Substanzen mit oberflächenaktiven Eigenschaften aus. Bei Elementspuren müssen zunächst schwerlösliche und adsorbierfähige Komplexe gebildet werden. Diese werden dann entweder durch die Reduktion des Zentralatoms,

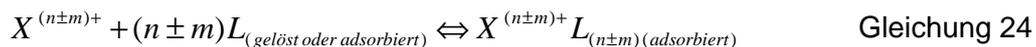
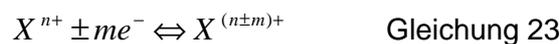
katalytische Wasserstoffentwicklung oder durch die Reduktion von Liganden bestimmt. Es werden drei Verfahren der AdSV differenziert. Sie unterscheiden sich im Verlauf der Komplexbildung zwischen dem Analyten (X^{n+}) und dem Liganden (L) und im Mechanismus der Anreicherung. Im Fall der Komplexbildung in der Lösung wird der Komplex nach der Bildung an der Oberfläche der Elektrode adsorbiert (Gleichung 19 und 20).



Bei der Komplexbildung nach Adsorption des Komplexbildners an der Elektrode gehorcht der Vorgang den Gleichungen 21 und 22.



Bildet der Analyt mit dem Komplexbildner keine oberflächenaktive Verbindung, wird er oxidiert oder reduziert und so in eine für die Komplexbildung geeignete Oxidationsstufe gebracht. Die Überführung findet in der Lösung oder auf der Oberfläche der Elektrode statt (Gleichung 23 und 24).



Der Peakstrom wird von der Gleichung 25 beschrieben, wobei Γ die Menge der adsorbierten Verbindung ist.

$$I_p = k^{IV} \cdot A \cdot \Gamma = k^{IV} \cdot A \cdot c \cdot \left[\frac{D}{r} \cdot t_{acc} \cdot 2 \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot t_{acc}^{\frac{1}{2}}} \right] \quad \text{Gleichung 25}$$

2.2 Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis

Quecksilber als Elektrodenmaterial erfüllt viele der Anforderungen, die an eine ideale Arbeitselektrode gestellt werden (siehe Abschnitt 2.1.3.1). Es hat auch den Vorzug einer sehr großen Wasserstoffüberspannung. Aus diesem Grunde ist der kathodische Bereich gut zugänglich und die Elektrode kann im günstigsten Fall bis zu -2,8 V (vs. SCE) eingesetzt werden. Aber die Oxidation von Quecksilber je nach Elektrolytflüssigkeit zwischen +200 mV und +500 mV³ schränkt die Arbeitsmöglichkeiten im anodischen Bereich sehr ein. Außerdem zwingen die Giftigkeit von Quecksilber sowie die Forderung nach Nachhaltigkeit und einer umweltbewussten Arbeitsweise zur Umschau nach möglichen Alternativen. Aus diesem Grunde wurde schon früh das Augenmerk auf Festelektroden z. B. aus inerten Edelmetallen gerichtet. Diese werden bei einer Mehrzahl von Untersuchungen, insbesondere bei anodischen Oxidationsvorgängen⁶⁴, eingesetzt. Aber besonders Elektroden aus Kohlenstoff eignen sich für Bestimmungen im anodischen Bereich. Sie besitzen insgesamt einen sehr weit nutzbaren Potentialbereich, zusätzlich spielen Einschränkungen durch die Toxizität und die Entsorgung des Altmaterials keine Rolle. Auch in wässrigen als auch in organischen Lösungsmitteln sind die Elektroden einsetzbar und zudem gegen die meisten korrosiven Materialien inert und resistent. Dabei findet die Anwendung z.B. in Form von Graphit, Kohlepaste oder als Glaskohlenstoff statt.

2.2.1 Festkörperelektroden aus Kohlenstoff

Aus der Gruppe der Festkörperelektroden aus Kohlenstoff sind die Glaskarbonelektroden (GCE) als das gängigste Material zu nennen. Glaskohlenstoff wird durch Pyrolyse unter Inertgasatmosphäre aus unschmelzbaren Polymeren hergestellt. Bei der Ausführung als Elektroden, die seit Mitte der 60er Jahre verwendet werden⁶⁵, handelt es sich um Stäbe oder Stifte, die sich in einer Kunststoffhalterung befinden. Sie können in einem Potentialbereich von -1,5 V bis +1,5 V (vs. SCE) in neutralen wässrigen Lösungen betrieben werden⁶⁶. Des Weiteren findet Glaskohlenstoff Anwendung als Material für Arbeitselektroden in voltammetrischen Detektoren⁴². Ein Nachteil des Materials ist, dass es hart und spröde und auch bei höheren Temperaturen nicht in weichere Formen zu überführen⁶⁷ ist. Überdies sind Unebenheiten der Oberfläche sowie die Existenz von funktionellen Gruppen für diese Elektrode kennzeichnend. Da der Stoffumsatz von der aktiven Elektrodenoberfläche abhängig ist, ist eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nicht immer gewährleistet.

Ein weiteres Material wird seit 1962 als Feststoffelektrode verwendet - pyrolytischer Kohlenstoff^{68, 69}. Sein Charakteristikum ist die sehr glatte Oberfläche⁷⁰. Die Herstellung wird

durch thermische Zersetzung von organischen Substanzen durchgeführt, dabei kann Kohlenstoff als massiver Körper^{71, 72} oder als dünner Film auf geeigneten Trägern^{73, 74, 75} abgeschieden werden. Es weist nahezu ausschließlich sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome auf und dementsprechend ähnelt die Nahordnung der des Graphits. Die hohe Kristallanordnung wirkt sich positiv auf eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen aus. 1964 wurde von Beilby⁷³ und Mitarbeitern die erste Filmelektrode aus pyrolytischem Kohlenstoff (PCFE) entwickelt. Die Beständigkeit beider Elektrodenarten in 0,1 molaren sauren Chlorid- oder Nitratmedium erstreckt sich über einen Potentialbereich von -0,8 V bis +1,0 V (vs. SCE)⁷⁶.

Kohlefaserelektroden (CFE) werden durch Hochtemperaturpyrolyse von synthetischen oder natürlichen Fasern in Inertgasatmosphäre hergestellt. Je nach Herstellungsverfahren erhält man Kohlefasern mit verschiedenen Mikrostrukturen. Eine graphitähnliche Ordnungsstruktur ist auch hier für einen guten Elektronentransfer verantwortlich. Wegen des geringen Durchmessers von 5-20 µm⁴⁷ findet CFE breite Anwendung, vor allem aber in Mikrosystemen - wie bei der Bestimmung der Neurotransmitter, z.B. Dopamin^{77, 78}, in Extrazellulärraum im Gehirn⁷⁹.

Neben der chemischen Inertheit gehören zu den Vorteilen der eben genannten Festkörperelektroden ein geringer Grundstrom sowie gut reproduzierbare Messergebnisse. Leider ist eine Vorbehandlung notwendig um eine angemessene elektrochemische Aktivität zu erhalten. Diese kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden⁸⁰: thermisch^{81, 82}, chemisch^{83, 84}, elektrochemisch^{85, 86}, durch Plasmabildung^{87, 88} oder durch einen thermochemischen Schock, erzeugt mittels Laserstrahlung^{89, 90, 91}. Auch eine Regenerierung der Elektroden ist unabdingbar um reproduzierbare Messbedingungen und somit reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Denn durch Filmbildungen und Adsorptionen an der Oberfläche werden die Elektroden inaktiviert. Eine nicht saubere oder unebene Elektrodenoberfläche führt zu erhöhten Grundströmen und Verkleinerung der Potentialfenster. Die Reinigung wird elektrochemisch oder mechanisch durchgeführt. Die elektrochemische findet bei einem vorgewählten Potential⁹² statt. Unter Umständen kann aber dabei die Rauheit der Elektrodenfläche verstärkt werden^{93, 94, 95}. Die mechanische Abtragung von Schichten, die auf den Elektroden haften können, wird durch Polieren mit feuchtem Aluminiumoxid feinsten Korngrößen erreicht⁹⁶. Allerdings kann die mechanische Behandlung unterschiedliche Topographie der Oberfläche als Folge haben und sogar eine Oberflächenbeschädigung nach sich ziehen. Gleichzeitig kann eine eventuelle Einarbeitung der Aluminiumoxidpartikel in die Elektrode nicht absehbare Effekte hervorrufen, so dass die Ergebnisse der Vorbehandlung vom Durchführenden und seiner Arbeitsweise abhängig sind⁶⁶.

2.2.2 Kohlepasteelektroden

Eine weitere Entwicklung der Elektroden auf Kohlenstoffbasis stellen die Kohlepasteelektroden (CPE) dar. Sie sind Gemische aus spektralreinem Graphitpulver und wasserunlöslichen, organischen Bindemittel. Nujol, α -Bromnaphthalin, Trimethylbenzol, Paraffinöl, Silikonöl oder Ethylennaphthalin werden oft als Bindemittel verwendet^{97, 98}. Dieses wird mit dem Graphitpulver im Mörser verrieben. Die Paste wird anschließend in ein Rohr aus Glas oder Teflon überführt, welches als Elektrodenschaft dient. Die Kohlenpaste kann dann mittels eines Kolbens aus dem Schaft herausgedrückt werden und durch Abstreifen mit einer Klinge oder einem Messer wird so eine neue Oberfläche erzeugt⁹⁹. Die Zusammensetzung und auch das Mischungsverhältnis der Paste sind entscheidend für die Lage und Höhe der voltammetrischen Signale^{100, 101}. Besonders bezeichnend für diese Elektroden ist ein niedriger Grundstrom, der sich im Vergleich zu Festelektroden schneller einstellt und laut *Monien et al.*¹⁰² eine höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, insbesondere bei Anwendung der inversen Voltammetrie, erreicht wird. Der nutzbare Potentialbereich für die Messungen mit den Kohlepasteelektroden in neutralen und schwach sauren Medien befindet sich zwischen -1,5 V und +1,2 V (vs. SCE)¹⁰².

Manchmal wird auch die Möglichkeit genutzt die Kohlepasteelektroden zu modifizieren^{103, 104}. Hierfür wird die Kohlepaste z.B. für die Elementbestimmungen mit einem Chelatbildner vermischt. Auf diese Weise wird die Oberfläche der Elektroden für einige Bestimmungen selektiver und die Empfindlichkeit kann dadurch gesteigert werden.

2.2.3 Elektroden auf Graphitbasis - Ausgangssituation

Im Vergleich zu der Hg-Elektrode machen die Festkörperelektroden aus Kohlenstoff zwar den anodischen Bereich für analytische Bestimmungen zugänglich, gleichzeitig offenbart sich leider aber auch der besondere Vorteil von Quecksilber - die Elektrode ist jederzeit durch erneute Tropfenbildung reproduzierbar. Eine Elektrode, deren Oberfläche sich erneuert, ist auch frei von störenden Substanzen, also ohne störende Adsorptionsphänomene oder Filmbildungen, was der Fall bei den Festkörperelektroden ist. Kohlepasteelektroden wiederum haben zwar den Vorteil, dass die Oberschicht durch das Abstreifen erneuert werden kann, nachteilig ist allerdings u. a. die Handhabung, bei der die Abnahme der benutzten Elektrode mit einer Klinge oder einem Messer durchgeführt werden muss. Außerdem ist die durch das Abstreifen neu erzeugte Arbeitsfläche bezüglich der Topographie nicht unbedingt mit der vorhergehenden vergleichbar. Auch können bei der Prozedur die Bestandteile des Leitsalzes oder gar der Analyt in das Elektrodenmaterial

eingedrückt werden und anschließend während der Betriebsnahme die elektrochemische Aktivität der Elektrode beeinflussen⁷³. Von Vorteil wäre es, wenn die Kohlepasteelektroden die Fähigkeit besitzen würden die Oberfläche selbstständig auszubilden.

Ein tropffähiges Material würde die Befähigung zur selbstständigen Oberflächenausbildung aufweisen. Außerdem liegt es klar auf der Hand, dass auch umständliche und zeitaufwändige Reinigungsprozesse entfallen würden, da für jede Messung eine neue, unverbrauchte Oberfläche zur Verfügung steht. Auch unerwünschte Effekte durch Verunreinigungen oder Vergiftungen, die zu Memory-Effekten führen können, blieben dann fern. All dies führt dazu, dass die Forschung auf dem Gebiet der Graphitsuspensionen stark vorangetrieben wird. Eine reproduzierbar erneuerbare Elektrode, ähnlich der DME, ist dabei die Hauptintention.

Wenders¹⁰⁵ untersuchte für die Herstellung von Suspensionselektroden die Verwendung von Rußen und Graphiten, ausgehend von dem Ansatz die Formulierung von Kohlepasteelektroden so zu verändern, dass dünnflüssigere Systeme erhalten werden. Diese sollten tropffähig bzw. unter Druck fließfähig sein und demnach selbstständig Oberflächen ausbilden. Anhand der enthaltenen Daten konnte sie feststellen, dass in Hinblick auf die Stabilität, Leitfähigkeit und das Fließverhalten besonders Graphit der Firma Riedel de Haën als feste Phase geeignet ist, wobei der Hersteller keine Angaben bezüglich der Teilchengröße und Klassifizierung macht. Der Anteil der festen Phase in der Suspension soll optimalerweise 30 Gew.-% bis 40 Gew.-% betragen, da Suspensionen mit einem Feststoffanteil von weniger als 30 Gew.-% innerhalb weniger Sekunden bis Minuten instabil werden und sedimentieren. Die von ihr ausführlicher untersuchten Systeme, mit einem Feststoffanteil von etwa 40 Gew.-%, sollen über mehrere Tage in einem Aufbewahrungsgefäß stabil sein. Sie sind streichfähig und deutlich schwerer als Wasser und sinken in Flüssigkeiten dadurch zu Boden. Leider aber sind sie nicht in der Lage in Wasser eine vorgegebene Form zu verändern.

Bei den Arbeiten von Weilandt⁷⁰ kristallisierte sich heraus, dass Decahydronaphthalin, ein Isomerengemisch, als flüssige Phase besonders zweckdienlich ist. Wenders¹⁰⁵ konnte feststellen, dass aufgrund der räumlichen Struktur trans-Decahydronaphthalin (siehe Abb. 7) eine Erniedrigung des Widerstands der Suspension bewirkt und somit als flüssige Phase sehr gut geeignet ist. Allerdings ist unter Betrachtung des Preis-Leistungs-Verhältnisses die Verwendung des Isomerengemisches durchaus vertretbar, solange der trans-Decahydronaphthalinanteil mindestens 50 % beträgt.

König²² führte die Arbeiten weiter und konnte nachweisen, dass Systeme mit einem Feststoffanteil von etwa 20 Gew.-% doch stabil sind. Die Stabilität wird durch eine lange und

gründliche Homogenisierung sichergestellt. Auf diese Art und Weise hergestellte Dispersionen sind auch fähig unter Wasser eine zumindest tropfenähnliche Form auszubilden und reproduzierbare Oberflächen zu produzieren, was von einem für qualitative und quantitative elektrochemische Messungen geeigneten Material erwartet wird.

Außerdem hat er Systeme, die aus drei Komponenten bestehen, untersucht: Graphit, Decahydronaphthalin und Wasser bzw. Ethanol. Der zugesetzte Ethanol bewirkt eine bessere Benetzbarkeit von Graphit sowie Stabilität der Suspensionen, der Wasserzusatz führt zu einer besseren Leitfähigkeit. Beide Suspensionsarten lieferten gute Ergebnisse bei elektrochemischen Messungen.

2.2.4 Tropffähige Elektrode auf Graphitbasis - Anforderungen

Suspensionen auf Graphitbasis müssen als Elektrodenmaterial für sich erneuernde Elektroden verschiedene Ansprüche erfüllen:

- um möglichst niedrigen Spannungsabfall in der Elektrode zu gewährleisten, sollte die Leitfähigkeit der Suspension möglichst hoch sein
- Stabilität und Homogenität der Suspensionen müssen über einen längeren Zeitraum konstant bleiben
- die Systeme müssen tropffähig sein, vor allem in wässrigen Medien, die als Elektrolytlösung dienen
- gegenüber gängigen Materialien, aus denen Elektrodenschicht oder Vorratsgefäß bestehen, möglichst keine Adhäsionen ausbilden

Selbstverständlich hat die Auswahl der festen und der flüssigen Phase der dispersen Systeme Auswirkungen auf die genannten Parameter.

2.2.4.1 Anforderungen an die feste Phase

Der Feststoffgehalt von Graphit, die Teilchengröße und deren Streuung haben einen Einfluss auf die Stabilität, Leitfähigkeit und Fließverhalten der Suspensionen. Um die Herstellungs- und auch die späteren Messbedingungen konstant zu halten, sollte es sich bei der festen Phase um möglichst reines Kohlenstoffmaterial handeln.

Bei der Zusammensetzung der Suspension wirkt sich die eingearbeitete Menge an Graphit auf die Eigenschaften folgendermaßen aus: Ein hoher Anteil erhöht die Stabilität und die

Leitfähigkeit, wirkt sich aber nachteilig auf die Fließeigenschaften aus. So ist wiederum ein niedriger Gehalt an Graphit verantwortlich für eine geringe Stabilität und Homogenität sowie eine erhöhte Sedimentation der Dispersion.

2.2.4.2 Anforderungen an die flüssige Phase

An die flüssige Phase werden folgende Anforderungen gestellt:

- der Eigenwiderstand soll möglichst klein sein, um die Leitfähigkeit der Suspension nicht negativ zu beeinflussen
- sie soll nicht flüchtig sein, denn ein zu hoher Dampfdruck führt zur Inhomogenität der Suspension
- um Veränderungen in der Zusammensetzung der Suspension bei Untersuchungen in wässrigen Elektrolytlösungen zu verhindern, soll sie nicht mit Wasser mischbar sein
- chemisch inert
- möglichst ungiftig

2.2.5 Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis - ein Ansatz

Ausgehend von den Anforderungen, die an die feste Phase gestellt werden und den Erfahrungen der vorangehenden Arbeiten, wird Graphit der Firma Riedel de Haën als feste Phase gewählt. Es ist bezüglich der Stabilität, der Leitfähigkeit und des Fließverhaltens der damit hergestellten Suspensionen zuverlässig, was bereits in den erwähnten Manuskripten bewiesen worden ist. Die damit hergestellten Suspensionen sind mit einem Anteil von etwa 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% gut in der Anwendung einsetzbar.

Bei Kohlepasteelektroden werden hochviskose Flüssigkeiten eingesetzt, hier sind sie jedoch nicht geeignet. Eine hohe Viskosität stabilisiert zwar die Suspension, aber die Fließfähigkeit wird sehr eingeschränkt. Bei den Arbeiten von König²² und Wenders¹⁰⁵ wurde als flüssige Phase Decahydronaphthalin (siehe Abb. 7), im Folgenden als Dekalin bezeichnet, eingesetzt. Dekalin ist im angewandten Bereich inert und hat eine niedrige Viskosität in Verbindung mit einem relativ hohen Dampfdruck. Die Konfigurationsisomere besitzen unterschiedliche physikalische Eigenschaften, wobei hier besonders die unterschiedliche Dichte auffallend ist. So hat das cis-Isomer eine Dichte von 0,8963 g/cm³, das trans-Isomer 0,8700 g/cm³ und das Isomerenmisch 0,8800 g/cm³ ^{106, 107}.

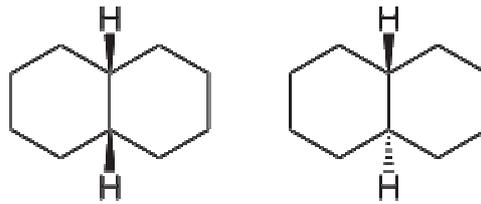


Abb. 7: Strukturformel von cis- und trans-Decahydronaphthalin

Das Sicherheitsdatenblatt von Merck¹⁰⁸, gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG, weist darauf hin, dass Dekalin gesundheitsschädlich beim Einatmen ist. Dieses wirkt sich in Schleimhautreizungen, Husten und Atemnot aus, an systemischen Wirkungen wurde Schwindel, Erregung, Krämpfe, Kopfschmerzen, Übelkeit, Erbrechen und Bewusstlosigkeit festgestellt. Der Wert für LC_{50} (inhalativ, Ratte) beträgt 4 mg/L/4h. Außerdem verursacht es Verätzungen. Deshalb ist beim Arbeiten auf ausreichende Schutzausrüstung zu achten, insbesondere den Hautschutz mit speziellen Handschuhen. Ferner ist Dekalin giftig für Wasserorganismen und kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben, weshalb es nicht in die Kanalisation gelangen darf und als umweltgefährlich eingestuft worden ist.

Aus den Erkenntnissen und Problematiken, auch der oben genannten Arbeiten, wird ein Ansatz für eigene Untersuchungen aufgestellt. Dabei wird als feste Phase Graphit der Firma Riedel de Haën beibehalten und bei der flüssigen Phase wird nach einem adäquaten Ersatz für Dekalin bzw. nach einer Möglichkeit den Einsatz zu verringern, gesucht. Das Ziel ist dabei eine tropffähige Elektrode auf Graphitbasis mit einer erneuerbaren Oberfläche. Gleichzeitig gilt es zu betonen, dass zu einer reproduzierbaren Elektrode mit voraussagbaren Eigenschaften gewiss eine reproduzierbare Arbeitsmethode gehört.

2.3 Ionische Flüssigkeiten

2.3.1 Definition und Nomenklatur

Die ionischen Flüssigkeiten (engl. ionic liquids), im Weiteren mit IL abgekürzt, bestehen ausschließlich aus Ionen und sind bei Temperaturen von unter 100°C flüssig^a.

Auf Grund der wenigen bekannten, wurden bis vor kurzem als chemische Kuriositäten die Salze behandelt, deren Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur liegt. Die Situation änderte sich innerhalb kurzer Zeit drastisch mit gegenwärtig über 200 bekannten ionischen Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Diese werden in der vorliegenden Arbeit im Weiteren als RTIL bezeichnet.

Die Klassifizierung der ionischen Flüssigkeiten erfolgt meist über das Kation. Die vorwiegend verwendeten Kationen sind Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- oder Phosphonium-Ionen. Anionen sind hauptsächlich anorganischer, seltener organischer Natur. So können einfache Halogenide aber auch größere Ione wie Hexafluorophosphat als Anion fungieren. Abbildung 8 zeigt typische Kationen und Anionen, aus denen die ionischen Flüssigkeiten häufig bestehen.

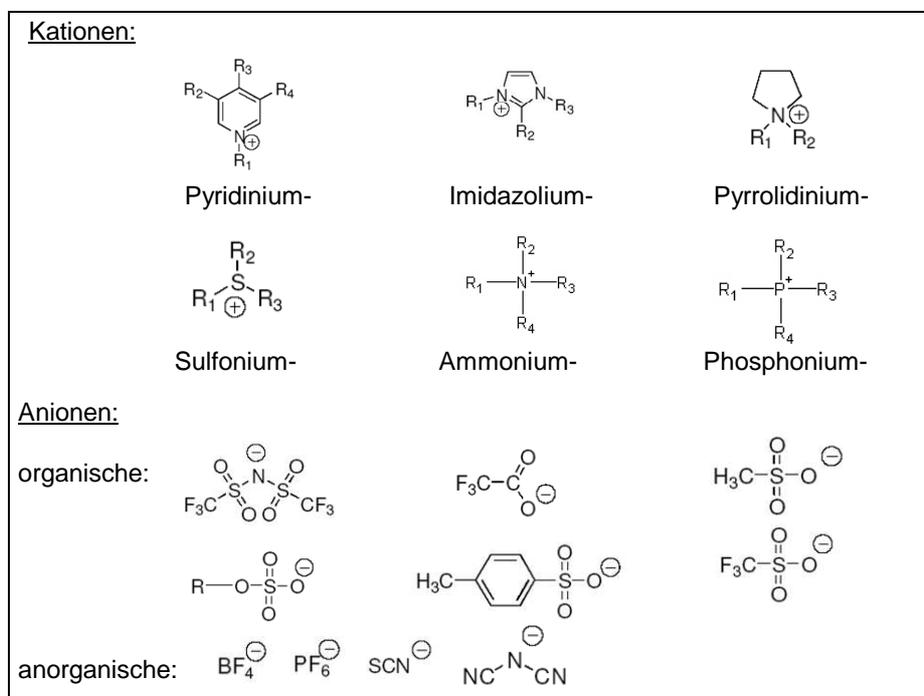


Abb. 8: Typische Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten

^a Die Temperatur von 100°C wurde willkürlich festgelegt. Teilweise werden in der Literatur 150°C erwähnt.

Bei der Kurzbezeichnung der ILs wird nach folgenden Regeln vorgegangen¹⁰⁹:

- Mehratomige Ionen werden in eckigen Klammern geschrieben
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)-Bezeichnungen und Trivialnamen werden abgekürzt
Bsp.: Pyridin: py, Methylimidazol: mim
- Aliphatische Seitenketten werden als C_n angegeben
Bsp.: 1-Butyl-3-methylimidazolium: [C₄mim]⁺
- Sind Phosphonium- und Ammoniumkationen vorhanden, so werden sie mit [PC_wC_xC_yC_z]⁺ oder [P_{wxyz}]⁺ abgekürzt. Die Indices w, x, y und z geben Auskunft über die Länge der aliphatischen Ketten.

Allerdings haben sich die Bezeichnungsregeln noch nicht durchgehend eingebürgert.

2.3.2 Geschichte der ionischen Flüssigkeiten

Im frühen 20. Jahrhundert wurden einige flüssige Alkylammoniumnitrate gefunden. Paul Walden¹¹⁰ berichtete 1914 über Ethylammoniumnitrat, dieses besitze einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von 12°C und sei somit bei Raumtemperatur flüssig. Intensive Forschung auf diesem Gebiet gab es erst später, als man nach einem Ersatz von LiCl/KCl Elektrolyten in Batterien suchte. Aufgrund eines alten Patents von 1948¹¹¹ wurde AlCl₃/1-Butylpyridiniumchlorid „wiederentdeckt“. Langsam begann die Ära der ionischen Flüssigkeiten. Als dann die Entwicklung der bei Raumtemperatur flüssigen Chloraluminat-Schmelzen zur Herstellung von Hochleistungsbatterien-Systemen^{112, 113, 114} in den 70er Jahren startete und in den 80er Jahren die Synthese der Chloraluminat-Schmelzen¹¹⁵ als nicht wässrige und polare Lösungsmittel für Übergangskomplexe bekannt wurde, ging die Erforschung voran. Die Arbeiten konzentrierten sich zunächst jedoch nur auf elektrochemische Anwendungen. Aber die Chloraluminat-Ionen erwiesen sich auch als gute Friedel-Crafts-Katalysatoren¹¹⁶. Ein neues Anwendungsgebiet von ILs eröffnete sich. Bald folgte die Verwendung der ILs als Reaktionsmedien. Anfang der 90er beschrieb *Wilkes et al.*¹¹⁷ die Synthese von hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten. Heute existieren zahlreiche Arbeiten und Patente, die sich mit der auf die Anwendung zugeschnittenen Herstellung von ILs beschäftigen. Die Abbildung 9 zeigt das zunehmende Interesse an ionischen Flüssigkeiten anhand der jährlich erschienenen Veröffentlichungen.

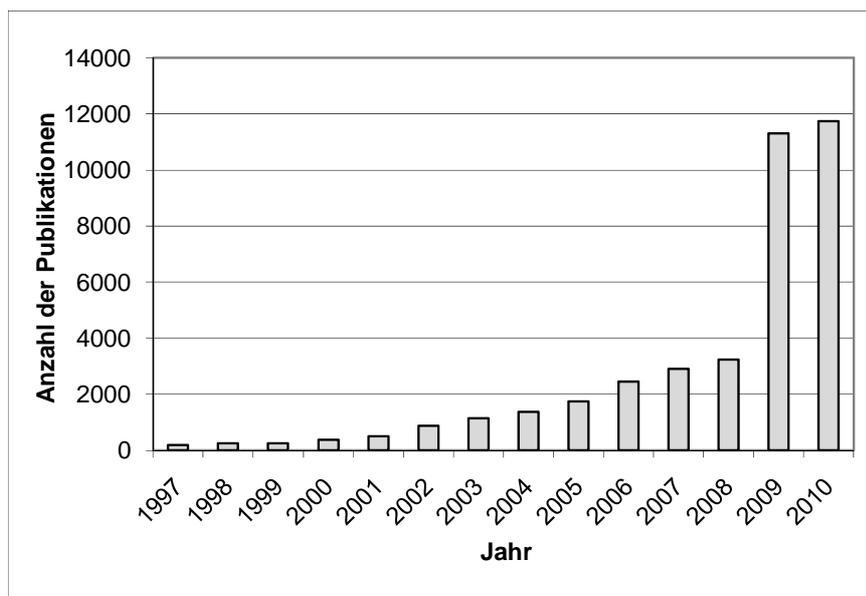


Abb. 9: SciFinder: Veröffentlichungen zum Thema „ionische Flüssigkeiten“

Wegen ihrer vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten werden ionische Flüssigkeiten als „designer solvents“ bezeichnet. Als theoretische Anzahl der ILs wird in der Literatur oft die Zahl 10^{18} genannt, die sich durch die Kombination aller Möglichkeiten errechnet. Die tatsächliche Zahl ist vermutlich um einige Größenordnungen geringer, dürfte aber dennoch sehr groß sein. Gegenwärtig sind schon einige Tausend Verbindungen beschrieben worden, rund 400 davon sind kommerziell erhältlich. Physikalisch-chemisch hinreichend charakterisiert sind allerdings nur wenige Verbindungen.

2.3.3 Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten und ihre Anwendungsmöglichkeiten

Das Interesse an ILs steigt mit wachsender Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten. Sie werden z.B. als neuartige Lösungsmittel mit einzigartigen technischen Eigenschaften für organische Synthesen, Trennungen, Elektrochemie und Verarbeitungschemie gehandelt. Bezeichnend für ILs ist, dass ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften durch die Wahl der Kationen und Anionen eingestellt werden können.

Zu den besonderen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten, neben dem niedrigen Schmelzpunkt, zählen:

- kaum vorhandener Dampfdruck

- niedrige Entflammbarkeit
- hohe Löslichkeit der organischen, nicht organischen und polymerischen Materialien
- hohe Leitfähigkeit von bis zu $25/\Omega\text{cm}$ ¹¹⁸
- breites elektrochemisches Fenster mit Werten von 5 bis 6 Volt¹⁰⁹
- kaum Korrosionstendenzen
- gute thermische Stabilität
- niedrige Viskosität
- über weiten Temperaturbereich flüssig
- weiter Polaritätsbereich bis hin zu stark polar
- weitester Bereich von Solvatisierungs-Wechselwirkungen aller bekannten Lösungsmittel¹¹⁹

Aus vielen dieser, in ihrer Kombination oft einzigartigen, physikalisch-chemischen Charakteristika leitet sich eine Vielzahl interessanter Anwendungen ab, die sich derzeit in verschiedenen Stadien der Umsetzung in Prozesse befinden.

Eine großindustrielle Verwendung finden die ILs bei der Synthese von Alkoxyphenolphosphinen. Während des von der BASF AG entwickelten BASIL™ - Prozesses (Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids)¹²⁰ entsteht Salzsäure, die durch 1-Methylimidazol zu einer ionischen Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 75°C umgesetzt wird. Bei der flüssig-flüssig-Phasenseparation bei 80°C kommt es zur Trennung von Produkt und Salz. Ein weiteres Beispiel ist der DIFASOL-Prozess^{121, 122}. Unter dem Namen versteckt sich eine Kommerzialisierung einer zweiphasigen, nickelkatalysierten Dimerisierung von Propen in Chloroaluminat-Schmelzen.

Des Weiteren finden die Flüssigkeiten ihren Einsatz auch bei Trennungen, wie z.B. bei der Entschwefelung von Dieseltreibstoff^{123, 124} oder bei der Abtrennung von Ethanol aus dem Antiklopfmittel tert-Amylethylether^{125, 126}. Mit der Verwendung als stabile Batterieelektrolyte^{127, 128} und als Laufelektrolyte in der Kapillarelektrophorese¹²⁹ begründen sie ihre Stellung in der Elektrochemie.

In der organischen Synthese werden sie als Lösungsmittel verwendet. Sie erhöhen die Ausbeute, gleichzeitig haben sie eine bessere Chemo- und Regioselektivität in Vergleich zu traditionellen organischen Lösungsmitteln. Neben der Verwendung bei Diels-Alder-Reaktionen^{130, 131}, nucleophilen Substitutionsreaktionen¹³² sowie der Friedel-Crafts-Alkylierung¹³³ fungieren die ILs auch als Lösungsmittel für Übergangsmetall-katalysatorreaktionen bei der Hydroformulierung¹³⁴, Oxidation¹³⁵ oder der Hydrierung¹³⁶. Die

kommerzielle Verfügbarkeit einer steigenden Zahl von ionischen Flüssigkeiten führt zu zunehmenden Studien in der organischen Synthese und des Verfahrensdesigns.

In der Biokatalyse dienen sie als Medium für Enzymreaktionen¹³⁷. Dabei können insbesondere Lipasen ihre katalytische Aktivität aufrechterhalten. Ferner werden die designer solvents bei der Solvation von lebenden Zellen¹³⁸ verwendet.

Ionische Flüssigkeiten werden auch als stationäre Gaschromatographie-Phasen¹³⁹ verwendet. Dabei wird nicht nur der weite Polaritätsbereich genutzt, sondern auch die Fähigkeit über große Temperaturbereiche flüssig zu bleiben. Aufgrund der Möglichkeit die ILs auf die Anwendung zuzuschneiden, kann der Selektivitätsbereich erweitert werden.

Bei der Herstellung von Metall- und Metalloxid-Nanopartikel^{140, 141} finden die flüssigen Salzschnmelzen ebenfalls ihre Anwendung, hier als Synthesemedium. Dabei werden stabile Nanopartikel mit sehr kleiner Partikelgröße und enger Größenverteilung hergestellt. Durch die Wahl der eingesetzten ionischen Flüssigkeit kann die Partikelgröße gesteuert werden. Nach der erfolgten Synthese können die Nanopartikel durch Zentrifugieren leicht abgetrennt werden.

Es handelt sich hierbei um eine Auswahl der heutzutage bekannten Einsatzmöglichkeiten. Der stetige Fortschritt in der Entwicklung und Erforschung von ILs geht schnell voran, so ist es unmöglich vorauszusagen in welchen Bereichen sie in den nächsten Jahren noch ihre Anwendung finden.

Allerdings gestaltet sich, bei vorgesehener Verwendung, die Suche nach einer geeigneten IL aus dem Pool bereits existierender zweifellos schwierig. Denn bei der Vielzahl bekannter Substanzen ist eine Katalogisierung kaum vorhanden. So publizierte *Zhang et al.*¹⁴² einen Überblick über 588 ionische Flüssigkeiten mit ihren physikalisch-chemischen Charakteristika, zusammengefasst aus verschiedenen Literaturquellen. Es folgte eine weitere Übersicht von *Hu et al.*¹⁴³ Nachteil beider Veröffentlichungen ist, dass die Suche nur über den Namen der IL erfolgen kann und die Angabe der Reinheiten fehlt. Ein erster elektronischer Katalog wurde von IUPAC („Thermo-IL“)¹⁴⁴ geschaffen, wo auch die Reinheiten zu finden sind. Auch bei den Herstellern von ionischen Flüssigkeiten ist es mittlerweile möglich auf ihren Internet-Plattformen die physikalisch-chemischen Daten ihrer Produkte einzusehen. Allerdings ist auch hier der Name das Suchkriterium. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Richtung sicherlich noch Handlungsbedarf besteht.

2.3.4 Ionische Flüssigkeiten in der Voltammetrie und Polarographie - ein Ansatz

Für die Voltammetrie und Polarographie interessant ist die rein ionische Zusammensetzung der Flüssigkeiten. Die Tatsache, dass sie eine große Leitfähigkeit besitzen, die auch von einer hohen elektrochemischen Stabilität begleitet wird, prädestiniert sie für eine genauere Untersuchung. Außerdem sind sie über einen großen Temperaturbereich flüssig und lösen eine Vielfalt von anorganischen, organischen und organometallischen Verbindungen. Somit ist das Interesse groß, die Elektrodenvorgänge und ihre Reversibilität bzw. Irreversibilität in den ILs zu untersuchen.

Die Leitfähigkeit ist ein Maß für die verfügbaren Ladungsträger und ihre Beweglichkeit. ILs bestehen nur aus Ionen, d.h. das erste Kriterium ist erfüllt. Die Beweglichkeit könnte sich aufgrund der Ionengröße als problematisch erweisen. Dies gilt bei den ausgewählten Beispielen zu untersuchen.

Die elektrochemische Stabilität hängt bei den ILs von der Widerstandsfähigkeit des Kations gegen Reduktion und des Anions gegen Oxidation ab. Damit ist die elektrochemische Stabilität mit dem elektrochemischen Fenster (engl. electrochemical window, ECW) gleichzusetzen und stellt eine sehr wichtige Kenngröße für elektrochemische Anwendungen dar. Das Wasser ist in der Elektrochemie ein weit verbreitetes Lösemittel. Allerdings wird Wasser zu Wasserstoff reduziert, was das elektrochemische Fenster auf 1,23 Volt begrenzt. Aus der Literatur ist es bekannt, dass einige ILs ein breites elektrochemisches Fenster aufweisen^{145, 146}. Das bedeutet, dass ihre Zersetzungsspannung über der Abscheidungs- spannung einiger interessanter Metallione liegen könnte und sie als Lösungsmittel in der Voltammetrie und Polarographie fungieren könnten. Es würden sich Möglichkeiten eröffnen bisher polarographisch nicht untersuchte Substanzen zu bestimmen. Deshalb werden die „designer solvents“ auf ihre Verwendung in der Voltammetrie und Polarographie bei der vorliegenden Arbeit untersucht. Hierbei gilt das besondere Augenmerk den ionischen Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur keine feste Kristallstruktur aufweisen und somit als Elektrolytflüssigkeit fungieren können.

Mit unterschiedlichen Methoden der Voltammetrie und Polarographie werden Informationen über die elektrochemische Stabilität der Salze gegen Oxidationen und Reduktionen gewonnen. So ergeben sich nutzbare Potentialbereiche, die in den Vergleich zu denen der üblicherweise genutzten Elektrolytflüssigkeiten gestellt werden. Ferner wird das elektrochemische Verhalten einiger Substanzen untersucht, ob und inwieweit ionische Flüssigkeiten in ihrer Doppelfunktion als Leitelektrolyt und Lösungsmittel in der Voltammetrie und Polarographie einsetzbar sind.

2.3.5 Auswahl der ionischen Flüssigkeiten

Für die Untersuchungen wurden zwei Vertreter der ILs ausgewählt. Bei der Auswahl wurde die Arbeitstemperatur berücksichtigt und die Löslichkeit von Wasser in den Flüssigkeiten. Die Untersuchungen sollten bei Raumtemperatur stattfinden, so wurden beide Flüssigkeiten aus dem Bereich der RTILs ausgewählt. Ferner war der Einfluss der Eigenschaft der Mischbarkeit mit Wasser zu untersuchen. Deswegen sollte die eine Flüssigkeit mit Wasser und zum Vergleich dazu die andere nicht mit Wasser mischbar sein. Zusätzlich zu den genannten Kriterien wurde anhand der existierenden toxikologischen Daten sowie des Kostenpunkts die Entscheidung getroffen.

So wurde 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ausgewählt. Die Strukturformeln der beiden Substanzen sind in der Abbildung 10 nachfolgend dargestellt.

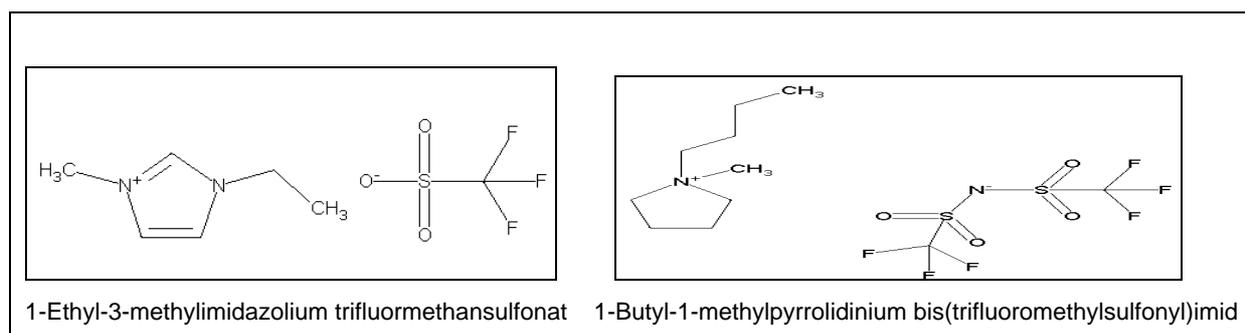


Abb. 10: In der vorliegenden Arbeit untersuchte RTILs

2.3.6 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat

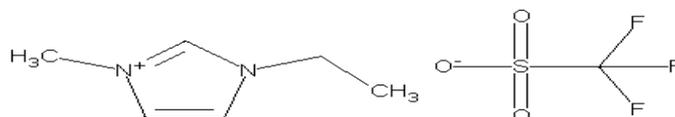


Abb. 11: 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat

Beim 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat handelt es sich um eine Substanz mit der Summenformel $C_7H_{11}F_3N_2O_3S$ und der molaren Masse von 260,24 g/mol. Dabei fällt

der Anteil mit 111,17 g/mol auf das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ion ($C_6H_{11}N_2$) und mit 149,07 g/mol auf das Trifluormethansulfonion (CF_3O_3S).

Laut den Angaben der Produktinformation der Firma Merck¹⁴⁷, von der beide Flüssigkeiten bezogen wurden, besitzt die Substanz einen Schmelzpunkt von $-12^\circ C$ und eine Dichte bei $20^\circ C$ von $1,386 \text{ g/cm}^3$. Die Viskosität, gemessen bei $20^\circ C$, beträgt $37,20 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Die Mischbarkeit wurde wie nachfolgend angegeben:

- Wasser (totally miscible)
- Isopropanol (totally miscible)
- Toluol (immiscible)
- Hexan (partly miscible)
- Acetonitril (totally miscible)

1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat wird nachfolgend mit „Etonat“ abgekürzt.

2.3.7 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

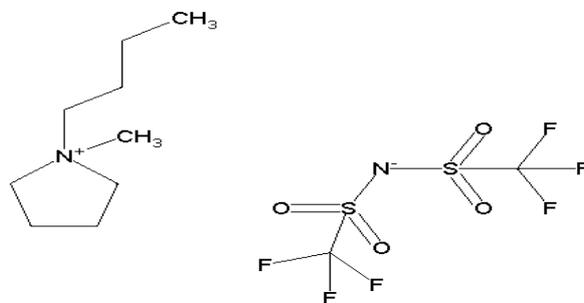


Abb. 12: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Die molare Masse von 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid beträgt $422,41 \text{ g/mol}$. Dabei fällt der Anteil mit $142,26 \text{ g/mol}$ auf 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-ion ($C_9H_{20}N$) und mit $280,15 \text{ g/mol}$ auf bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-ion ($C_2F_6NO_4S_2$). Die Dichte beträgt $1,40 \text{ g/cm}^3$ und die Viskosität $71,50 \text{ mm}^2/\text{s}$, beide bei $20^\circ C$ gemessen. Die Summenformel lautet $C_{11}H_{20}F_6N_2O_4S_2$.

Aus der Produktinformation der Firma Merck¹⁴⁸ ist zu entnehmen, dass es sich bei der vorliegenden ionischen Flüssigkeit um eine Substanz mit dem Schmelzpunkt bei $-6^\circ C$ handelt und die Mischbarkeit ist wie nachfolgend angegeben:

- Wasser (immiscible)
- Isopropanol (totally miscible)
- Toluol (immiscible)
- Hexan (immiscible)
- Acetonitril (totally miscible)

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid wird in der Arbeit mit "Butmid" abgekürzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis

Unter Berücksichtigung der an die feste und flüssige Phase (siehe *Kapitel 2.2.4.1* und *2.2.4.2*) gestellten Anforderungen werden Dispersionen hergestellt und auf ihre Eignung als tropffähiges Elektrodenmaterial untersucht und beurteilt. Hierzu werden folgende Kriterien abgefragt, bewertet und in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert:

1. Charakteristische Eigenschaften

a) Aussehen, Fließverhalten und Tropfeigenschaften

Dabei soll zusätzlich die Frage beantwortet werden: Kann die hergestellte Dispersion ihre vorgegebene Form behalten und ist auch eine selbständige Oberflächenausbildung zu erwarten?

Wie die Fließ- und Tropfeigenschaften in der Arbeit beschreiben werden, ist im *Kapitel 3.1.1* erklärt.

b) Verhalten der eingesetzten flüssigen Phase gegenüber der festen Phase, also gegenüber Graphit

c) Feststellen der Leitfähigkeit

(siehe *Kapitel 3.1.2*)

d) Verhalten der Suspension gegenüber anderen Materialien

Bei diesem Punkt ist es wichtig festzustellen, ob aufgrund von Adhäsionen gegenüber bestimmten Materialien eine spätere Handhabung erschwert wird.

e) Beständigkeit und Verhalten in Wasser bzw. wässrigen Elektrolytlösungen

Die meisten Elektrolytlösungen sind auf wässriger Basis. Aus diesem Grund muss eine zukünftige Elektrode bevorzugt in diesem Medium beständig bleiben. Des Weiteren gilt es zu untersuchen, ob die Dispersionen in Wasser tropffähig sind und ob die entstandenen Tropfen für die Bildung von neuen Tropfen ohne Schwierigkeiten vom Tropfstand abgetrennt werden können. Für die Konstruktion des Tropfstandes soll die MME mit der Abschlagvorrichtung als Model dienen.

f) Zeitliches Verhalten

Hier gilt es folgende Fragen zu beantworten: Wie ist die zeitliche Stabilität? Kann sie nur durch Rühren gehalten werden oder ist durch eine gründliche Homogenisierung die Stabilität erhöht und ausreichend?

2. Grundströme und Potentialfenster

Die Potentialfenster geben Auskunft über den nutzbaren Potentialbereich von Elektroden. Außerdem sind die Höhe und ein ungestörter Verlauf des Grundstromes für einen späteren Einsatz der Elektroden von entscheidender Bedeutung. Die Untersuchungen finden in ausgewählten Elektrolytlösungen statt. Auch ein Vergleich mit anderen Elektroden, auch aus der Literatur bekannten Werten, sollte an dieser Stelle durchgeführt werden.

3. Elektrochemische Untersuchungen

Sind die Elektroden über einen ausreichend langen Zeitraum stabil und in den ausgewählten Elektrolytlösungen beständig, werden elektrochemische Untersuchungen an Substanzen durchgeführt. Dabei sind die Lage der Peakpotentiale, das Verhältnis vom Peakstrom zum Grundstrom und die Reproduzierbarkeit von erhaltenen Messdaten zu beachtende Eigenschaften. Denn da es sich bei den Suspensionen um keine Einphasensysteme handelt, hat ihre Zusammensetzung und Herstellung zweifelsohne einen Einfluss auf die elektrochemischen Ergebnisse. Dieses soll auch bei Punkt 2 beachtet werden. Auch hier wird ein Vergleich mit anderen Elektroden stattfinden, um die Eignung der tropffähigen Materialien besser bewerten zu können.

Selbstverständlich bauen die Punkte zwei und drei auf dem ersten Punkt auf. Ist dieser nicht ausreichend positiv beantwortet, werden die nachfolgenden Kriterien nicht abgefragt.

3.1.1 Fließverhalten der Suspensionen

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Systeme sollen nicht nur fließfähig sondern auch tropffähig sein. Je nach Zusammensetzung und Herstellung der Gemische ist ihre Viskosität unterschiedlich und damit auch die Fließfähigkeit verschieden ausgeprägt. Sind die Bestandteile der Dispersionen stark aneinander gebunden, so sind sie unbeweglich und es ist zur Überwindung der inneren Reibung Kraft von außen erforderlich. Die innere Reibung ist unter anderem ein Resultat der Anziehungskräfte (Kohäsion) zwischen den Bestandteilen. Ab einem bestimmten Gehalt an Feststoff sind die Suspensionen nicht mehr fließfähig, sondern streichfest und werden als Pasten bezeichnet.

Die nachfolgend verwendeten Bezeichnungen charakterisieren die Suspensionen bezüglich der an sie gestellten Anforderungen. Um das Fließverhalten zu beschreiben und die Systeme untereinander zu vergleichen, wird optisch festgestellt, ob sie *homogen* sind. Die

Unterscheidung, ob sie *streichfest* oder *fließfähig* sind, folgt anschließend. Werden sie als *fließfähig* klassifiziert, gilt es zu untersuchen, ob sie zunächst an der Luft und dann im Wasser *selbständig die Tropfenform* ausbilden können. Denn die Fähigkeit, Tropfen auszubilden, wird als Vorbedingung für die Erzeugung reproduzierbarer Oberflächen gesetzt. Außerdem gilt es die Art des Abtropfens sowie die Stabilität der Tropfen in Wasser zu beurteilen. Sind diese Anforderungen erfüllt, werden die Systeme als mögliche Elektrodenmaterialien elektrochemisch bewertet.

Für weitergehende Ausführungen bezüglich der Bezeichnung sei auf die Literatur verwiesen^{149, 150}.

3.1.2 Widerstandsmessungen

Als hilfreich erwies sich schon bei den vorangegangenen Arbeiten^{22, 105} die indirekte Messung der Leitfähigkeit durch die Feststellung des Widerstandes der hergestellten Systeme. Diese Untersuchung bietet eine Hilfestellung an, qualitativ ähnliche Gemische untereinander vergleichen zu können und je nach Aussagewert zu optimieren. Dabei werden keine Absolutwerte sondern Abschätzungen für den Widerstandsbereich der jeweiligen Dispersion erhalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Elektrodenmaterialien werden mit einem Multimeßgerät der Fa. Electronic und einer Doppelplatinelektrode mit Schliff der Fa. Metrohm untersucht. Der Abstand der beiden Platinstifte der Elektrode zueinander beträgt 0,3 cm. Nach jedem Messvorgang werden die Stifte gereinigt und der Abstand mit Hilfe eines Messschiebers überprüft und bei Bedarf neu justiert.

Ein Reagenzglas (16 x 100 mm) mit Schliff (siehe Abb. 13) wird soweit mit dem zu messenden Material gefüllt, dass durch das Einführen der Doppelplatinelektrode die Suspension zum Überlaufen gebracht wird und der Schliff des Reagenzglases und der Elektrode ein weiteres Einführen verhindert. Diese Konstruktion ist fest und nicht verschiebbar.

Das Ablesen und Notieren der Messwerte erfolgt nach einem festgelegten Zeitschema: direkt nach dem Positionieren der Elektrode (Zeitpunkt 0), nach 3, 5, 10, 15 und 20 Minuten. Dieses Vorgehen ist notwendig, da durch das Einführen der Elektrode die Suspension zerstört wird und erst nach einer Weile die innere Ordnung wiederhergestellt wird. Nach einem anfänglichen hohen Betrag für den Widerstand sinken die Werte bis sie einen Endwert

annehmen. Um die Messungen wiederholen zu können, wird der nicht vermessene Anteil des hergestellten Elektrodenmaterials mit Hilfe des Magnetrührers in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben homogen gehalten. Jede Dispersion, sollte es nicht anders vermerkt sein, wird fünfmal vermessen und bei den nachfolgend dargestellten Werten handelt es sich, sofern nicht anders bezeichnet, um Mittelwerte aus den Messungen an verschiedenen Chargen der Suspension. Die Standardabweichungen der Mittelwerte werden, wenn nicht anders vermerkt, nicht graphisch dargestellt. Da es sich um Abschätzungen und keine Absolutwerte handelt, ist die Bedeutung der Standardabweichungen nur von untergeordneter Wichtigkeit.

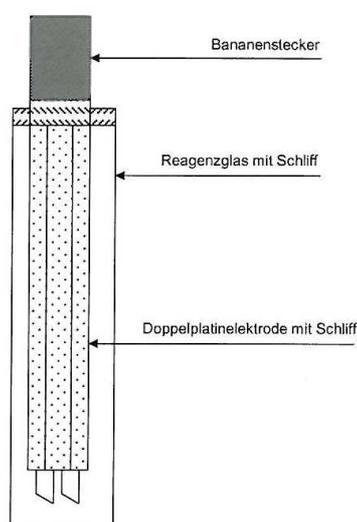


Abb. 13: Vorrichtung zur Widerstandsmessung

3.1.3 Überlegungen zur Rezepturentwicklung

Für die Rezepturentwicklung werden zunächst Voruntersuchungen durchgeführt, wobei von den üblichen Zusammensetzungen der Kohlepasteelektroden ausgegangen wird. Als feste Phase dient hierbei Graphit der Firma Riedel de Haën, als Bindemittel Silikonöl (Hochvakuumfett). Es wird vielfach in der Literatur^{37, 46, 97} erwähnt, dass, um möglichst gute Benetzung des Graphits sowie eine leichtere Handhabung der Paste zu erreichen, das Bindemittel mit Aceton oder Petrolether verdünnt und dann mit Graphitpulver verrieben wird. Die Überführung der Paste in ein Glasrohr findet nach dem Verreiben und Verdampfen des Acetons bzw. Petrolethers statt. Diese Vorrichtung dient anschließend als Elektrode.

Den Vorgaben folgend, wird bei der Herstellung zunächst das Silikonöl mit Aceton vermischt. Anschließend wird in einer Reibschale der abgewogene Feststoffanteil vorgelegt und mit etwas Silikonöl/Aceton-Gemisch vermengt. Die Zugabe des Gemisches erfolgt sukzessive bis zum gewünschten Anteil. Die Homogenisierung findet in der Reibschale statt und nach der Überführung der Dispersion in verschließbare Erlenmeyerkolben mit Schliff wird sie mit Hilfe eines Magnetrührers fortgesetzt. Nach dem Abdampfen des Acetons, was über den Gewichtsverlust kontrolliert wird, werden die Erlenmeyerkolben verschlossen, wobei die Homogenisierung fortgeführt wird. Da König²² in seiner Arbeit nachwies, dass sich eine Benetzung von Graphit mit Ethanol auch als günstig erweist, wird bei den Voruntersuchungen ebenfalls anstatt Aceton auch Ethanol angewendet. Dabei wird die Vorgehensweise, wie eben erwähnt, beschrrieben. Sollte eine Gewichtsabnahme wegen Ethanolverdampfens festgestellt werden, so wird der abgedampfte Teil durch erneute Zugabe ergänzt.

Die Suspensionen werden jeweils, in etwa vergleichbaren Graphit/Bindemittel-Verhältnissen, dreifach hergestellt und am nächsten Tag, nachdem das vollständige Abdampfen des Acetons festgestellt wird, für die Bestimmungen verwendet. Die Suspensionen mit dem Silikonöl/Ethanol-Gemisch werden auch nach 24 Stunden Homogenisierung untersucht, um vergleichbare Prüfbedingungen herzustellen. Da sich bei den vorangegangenen Arbeiten^{22, 105} die Dispersionen mit einem Graphitanteil zwischen 20 Gew.-% und 40 Gew.-% als günstig erwiesen, wird bei den Vorversuchen ein Graphitanteil in diesem Bereich angestrebt.

Die nachfolgend dargestellte Tabelle 1 stellt die Verhältnisse der hergestellten Graphit/Bindemittel-Gemische und die Ergebnisse der Widerstandsmessungen nach 20 Minuten dar. Die Durchführung der Widerstandsmessungen sowie der Bedarf dieser Untersuchung sind in *Kapitel 3.1.2* erläutert, bei der Darstellung der Werte handelt es sich um Mittelwerte aus fünf Messungen.

Gewichtsanteile	Nummer	Widerstand in kΩ
Graphit 26 % Silikonöl 74 %	1	155
	2	156
	3	160
Graphit 41 % Silikonöl 59 %	4	140
	5	132
	6	141
Graphit 26 % Silikonöl 21 %	7	200
	8	202

Ethanol 53 %	9	223
Graphit 40 %	10	170
Silikonöl 21 %	11	152
Ethanol 39 %	12	166

Tab. 1: Hergestellte Suspensionen und gemessene Widerstandswerte

Bei den Nummern 1 bis 6 handelt es sich um Suspensionen, die mit Silikonöl/Aceton-Gemisch hergestellt wurden, die Nummern 7 bis 12 wurden mit Silikonöl/Ethanol-Gemisch hergestellt. Die Angaben zu Aceton werden hier nicht gemacht, denn es ist davon auszugehen, dass dieses bei der fertigen Suspension nicht mehr vorhanden ist. Bei der Herstellung wird mit einem Silikonöl/Aceton-Gemisch 80/20 (v/v) gearbeitet.

Die Suspensionen sind bezüglich des Aussehens gleichmäßig homogen und über mehrere Tage stabil, wobei die Homogenisierung mittels des Magnetrührers fortgeführt wird. Allerdings ist nach ein paar Tagen ein dünner Flüssigkeitsfilm an der Oberfläche der Dispersionen mit dem Silikonöl/Ethanol-Gemisch festzustellen. Bei dem Flüssigkeitsfilm handelt es sich um ausgetretenes Ethanol. Diese Beobachtung wurde auch bei den Arbeiten von König²² und Wenders¹⁰⁵ gemacht. Der Grund dafür ist, dass die Stabilität der Gemische zwar durch die lange Homogenisierung gesteigert worden ist, allerdings werden aus dem System durch das Rühren Teile des eingearbeiteten Ethanols wieder freigesetzt und können nicht mehr in der Dispersion gehalten werden. Es handelt sich um etwa 20 % des eingearbeiteten Ethanols.

Bei der genauen Betrachtung der Ergebnisse aus der Widerstandsmessung ist es besonders auffallend, dass alle hier vorgestellten Dispersionen einen sehr hohen Widerstandswert aufweisen. Dieser befindet sich in k Ω Dimension. Für tropffähige Systeme ist dieser Bereich nicht wünschenswert, denn die Leitfähigkeit ist dementsprechend klein. Angestrebt wird mindestens eine Zehnerpotenz kleinere Ordnung.

Insgesamt konnte beim Vergleich der Suspensionen mit dem Feststoffanteil von 40 Gew.-% und 26 Gew.-% bestätigt werden, dass ein höherer Graphitanteil für niedrigere Widerstandswerte verantwortlich ist und somit die Materialien auch leitfähiger sind. Bezüglich der Leitfähigkeit liefert die Verwendung von Ethanol keine Vorteile, im Gegenteil, es entsteht der Eindruck, dass dadurch die Leitfähigkeit kleiner wird (Vergleiche hierzu bspw. Dispersionen 1 bis 3 mit 7 bis 9).

Je kleiner der Feststoffanteil ist, umso fließfähiger sind die Dispersionen. Graphitanteile von 40 Gew.-% liefern eher streichfähige Suspensionen, wobei die Bezeichnung Pasten sie besser charakterisiert. Die Verwendung von Ethanol liefert nicht nur in Bezug auf die Leitfähigkeit keine Vorteile. Im Vergleich zur Acetonverwendung erweist sich die Handhabung nicht als günstiger, die Benetzung von Graphit ist in beiden Fällen ähnlich.

Grundsätzlich vermitteln diese Untersuchungen auch ein erstes Gefühl für die praktische Handhabung von Graphit. Es stellt sich heraus, dass diese Gemische nicht leicht zu handhaben sind. Sie erfüllen zwar teilweise die Bedingung (siehe *Kapitel 2.2.4*) hinsichtlich der Fließfähigkeit, aber allein die Befüllung von Einwegspritzen oder Glaskapillaren, die später als Elektroden(-schäfte) dienen sollen, ist reichlich problematisch. Weiterhin benetzen sie alle Kontaktstellen, vor allem die, die angeraut sind, wie Schliffstellen. Somit ist die Reinigung der Geräte, auch jener aus Glas, beinah unmöglich.

Deshalb wird nach anderen Komponenten gesucht. Diese sollen umweltverträglich und abbaubar sein. Ihre Handhabung und auch die Beschaffung sollen keine Schwierigkeiten bereiten.

3.1.4 Konstruktion der Arbeitselektrode

Sind die Eigenschaften der hergestellten Dispersionen positiv charakterisiert, werden Grundströme, Potentialfenster sowie elektrochemische Messungen an ausgewählten Substanzen durchgeführt. Hierfür ist ein Tropfstand erforderlich. Als Vorbild dient der Tropfstand der MME (Abb. 5), an dem die Tropfzeit, die Tropfengröße und der Abschlagmechanismus gesteuert werden können. Für die durchzuführenden Untersuchungen wird eine tropfende Elektrode in Form eines Prototyps, dargestellt in Abbildung 14, konstruiert. An ihr wird die Tropfgeschwindigkeit durch ein seitliches manuelles Klopfen kontrolliert, wodurch der gebildete Tropfen nach einer bestimmten Zeit nach seiner Bildung entfernt wird. So kann die Elektrode wahlweise tropfend oder mit hängenden Tropfen betrieben werden.

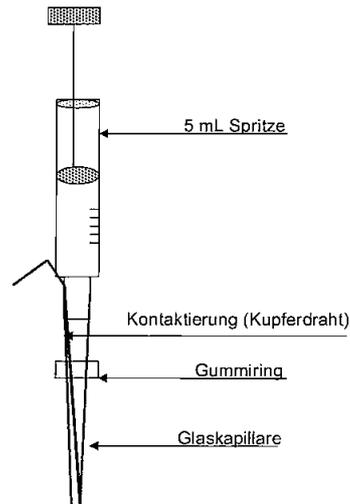


Abb.14: Tropfstand

Die Elektrode besteht aus einer 5 cm langen Glaskapillare und einer 5 mL seitlich skalierten Spritze, die als Materialreservoir fungiert. Aufeinander aufgesetzt schließen sie dicht ab, so dass beim Hereindrücken des Spritzenkolbens der entstandene Druck auch in die Kapillare weitergegeben wird und so durch Nachdosierung der Elektrodensuspension neue Tropfen erhalten werden. Das Arbeiten allein mit Luftdruck und Schwerkraft hat sich nämlich als ungünstig herausgestellt, denn in dem Fall können nur Systeme eingesetzt werden, deren Kohäsionskräfte ein unkontrolliertes Fließen verhindern. Sie sind aber durch einen hohen Graphitanteil von etwa 40 Gew.-% charakterisiert und können unter Wasser nicht selbständig eine Tropfenform ausbilden. Die Verwendung der Spritze hat zusätzlich den Vorteil, dass die herausgedrückte Suspensionsmenge von der Skala abgelesen, notiert und bei Bedarf reproduziert werden kann. Damit ist ein erster Schritt getan eine exakte Dosierungsmöglichkeit der Elektrodensuspension zu gewährleisten.

Selbstverständlich darf die Glaskapillare nicht zu lang sein, da sonst die Kohäsionskräfte innerhalb des Materials nachlassen und auch der aufgebaute Druck ist dann geringer. Dies führt zur Unterbrechung der Kontaktierung innerhalb der Elektrode. Die Tropfgeschwindigkeit der Dispersionen wird von dem Innendurchmesser der Glaskapillare beeinflusst. Ist der groß, so geht die Bildung der Tropfen sehr viel schneller vor sich. Andererseits ist der Durchmesser einer Suspensionszuführung so gering wie möglich zu halten, um ein unkontrolliertes Fließen des Materials zu erschweren. Der Innendurchmesser der in dieser Anordnung verwendeten Glaskapillare beträgt 0,15 cm. Je nach eingesetzter Dispersion kann der Durchmesser des gebildeten Tropfens auf zwischen 0,2 - 0,5 cm geschätzt werden. Es darf nicht vergessen werden, dass der Strom mit dem Wachstum des Tropfens als Folge der Oberflächenzunahme ansteigt. Denn an einer großen Elektrodenoberfläche findet die

Diffusion verstärkt statt, gleichzeitig aber vergrößert sich der Abstand der Elektrodenoberfläche zur Stromableitung und somit auch der Gesamtwiderstand der Elektrode. Auch der Anstieg des Grundstroms kann sich negativ auf die Auswertung auswirken, deshalb sollten die gebildeten Tropfen möglichst klein sein.

Der vorgestellte Tropfstand wird zusammen mit den 20 mL Messzellen der Firma Metrohm (siehe *Kapitel 5.1*) in einem Aufbau verwendet. Auf die Messzellen wird ein Deckel mit Öffnungen aufgesetzt, durch die die Elektroden, ein Rührer sowie die Gaszuleitung ihren festen Platz finden. Nicht verwendete Öffnungen werden mit dafür vorgesehenen Stopfen verschlossen, um einen ungewollten Gasaustausch zwischen dem Mess- und Außenraum zu verhindern. Um die Glaskapillare des vorgestellten Tropfstandes ist ein Gummiring angebracht. Dieser verhindert ein unabsichtliches Verrücken, wenn der Tropfstand in einer Öffnung des eben erwähnten Deckels platziert wird. Zusätzlich ist dadurch stets eine konstante Eintauchtiefe in die Elektrolytlösung garantiert.

Der entscheidende Faktor für die Güte der Elektrode und somit von enormer Bedeutung ist eine gute Kontaktierung. Sie befindet sich möglichst nah an der Elektrodenspitze, um einen zu großen Spannungsabfall in der Arbeitselektrode zu verhindern. Der verwendete dünne Kupferdraht geht durch die Glaskapillare und wird seitlich abgeführt um anschließend mit Hilfe einer Krokodilklemme einen Kontakt zum VA Stand herzustellen. Der relativ hohe Eigenwiderstand der Graphitsuspensionen erfordert eine gute Stromableitung, um den Gesamtwiderstand, und damit den Spannungsabfall in der Elektrode zu minimieren, weshalb auch die Länge des Drahtes möglichst kurz gehalten wird.

Schließlich ist zu erwähnen, dass die hergestellten Suspensionen gegenüber Glas ein abstoßendes Verhalten aufweisen. Somit ist die Verwendung einer Glaskapillare empfehlenswert, denn die Graphitreste können mühelos entfernt und bei längerer Nichtinbetriebnahme kann die Sauberkeit des Messstandes gewährleistet werden. Der entscheidende Faktor ist aber, dass die innere Ordnung und somit die Stabilität der Dispersionen durch etwaige Anziehungskräfte zur Glaswand nicht zerstört werden. Gleichzeitig kann das Gleiten der Suspensionen aus der Kapillare ungehindert stattfinden.

3.1.5 Ersatzmöglichkeiten für Dekalin

Aufgrund der Human- und Ökotoxizität von Dekalin wird nach möglichen Alternativen gesucht. Diese sollen es ermöglichen den Dekalineinsatz zu minimieren oder gar vollständig zu ersetzen.

Die Ersatzsubstanzen werden mit Graphit zu zwei-Komponenten-Suspensionen verarbeitet und auf die Eignung als Elektrodenmaterial untersucht. Außerdem werden Systeme hergestellt, die aus drei Komponenten bestehen: Graphit, Dekalin und die Ersatzsubstanz. Dabei wird vom konstanten Graphitanteil ausgegangen, die Zusammenstellung des Dispersionsmediums variiert nach einem festgelegten Schema. Dieses Vorgehen ermöglicht die bestmögliche Zusammensetzung der flüssigen Phase festzustellen. Hierbei wird als optimale Suspension die bezeichnet, bei der bezüglich der Homogenität, der Stabilität, der Leitfähigkeit, des Fließverhaltens und des elektrochemischen Verhaltens möglichst die besten Ergebnisse erzielt werden. Diese Suspension eignet sich folglich als tropffähiges Elektrodenmaterial auf Graphitbasis.

Da Dekalin unpolarer Natur ist, wird der Gedanke aufgegriffen die Suspensionen durch das Einbringen von polaren Gruppen polarer zu gestalten. Den Polaritätseinfluss auf die Homogenität und Stabilität von Suspensionen gilt es zu untersuchen. Außerdem werden die Leitfähigkeit und die Auswirkung auf die Elektrochemie bestimmt. Gewiss sollen die Bestandteile die gestellten Bedingungen an die flüssige Phase (siehe *Kapitel 2.2.4.2*) erfüllen. Zunächst bieten sich Alkohole mit ihrer Hydroxylgruppe an, allerdings sind kurzkettige einwertige gut wasserlöslich und können zur Instabilität der Dispersionen führen. Mehrwertige wie 1,2-Propandiol oder Glycerol sind viskos und können sich dadurch positiv auf das Fließverhalten auswirken. Sie sollen deshalb trotz ihrer Wasserlöslichkeit auf einen möglichen Einsatz untersucht werden.

Carboxylgruppen sind wesentlich polarer als Hydroxylgruppen, deshalb werden auch Fettsäuren als mögliche flüssige Phase untersucht. Dabei wird die Wahl auf gesättigte und aus einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen bestehenden, beschränkt. Ungesättigte Fettsäuren besitzen reaktive Doppelbindungen, die hier zunächst unerwünscht sind. Außerdem werden bei diesen Säuren im Vergleich mehr Peroxide gebildet und ihre Haltbarkeit ist von kürzerer Dauer.

Mit zunehmender Kohlenstoffanzahl (C-x) nimmt die Schmelztemperatur der Säuren zu und sie sind ab C-12 bei Raumtemperatur fest. Andererseits steigt die Löslichkeit im Wasser mit abnehmender Kohlenstoffanzahl - Butansäure ist vollständig mit Wasser mischbar. So bleiben für die Auswahl C-6, C-8 und C-10 übrig. Die Hexansäure (C-6) ist bei Zimmertemperatur eine farblose und ölige Flüssigkeit. Ihr Trivialname - Capronsäure - leitet sich vom lateinischen Capra für die Ziege ab, weil die Fettsäure einen stechenden schweißartigen übelriechenden Geruch nach Ziege besitzt. Unter Beachtung der eben genannten Faktoren fällt die Entscheidung auf die Octan- und die Decansäure. Sie werden praktisch auf die mögliche Verwendung für die Herstellung von Graphitelektroden erprobt.

Graphit besteht aus übereinander gelagerten Schichten. In diesen ebenen Schichten ist jedes Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert und von drei weiteren umgeben, zu denen eine σ -Bindung ausgebildet ist. Im p-Orbital, das senkrecht zu den Schichtebenen steht, befindet sich das vierte delokalisierte Elektron. Die delokalisierten p-Orbitale erstrecken sich über die gesamte Schicht und sind für die gute Leitfähigkeit Graphits verantwortlich.

Zwischen den Graphitschichten herrschen nur schwache van der Waals Kräfte, weshalb die Schichten verschiebbar sind und einen relativ großen Abstand zueinander haben.

Werden Fettsäuren als Dispersionsmedium eingesetzt, können sich die unpolaren Kohlenwasserstoffketten zwischen den Graphitschichten gut platzieren, ohne die bestehende Struktur zu stören. Es ist zu erwarten, dass dies deutlich zur Homogenität und damit der Stabilität der Suspensionen beiträgt. Außerdem sollte der Tensidcharakter der Säuren zu einer erhöhten Stabilität der Dispersionen führen und sich durchaus positiv auf die elektrochemischen Bestimmungen auswirken. Die polaren Köpfe der Fettsäuren sollten sich nach außen orientieren und bei Ausbildung der Tropfenform in die Lösung ausgerichtet sein. So ist es durchaus vorstellbar, dass die Carboxylgruppen durch ihre delokalisierte negative Ladung Anziehungskräfte auf entgegengesetzt geladene Gruppen der zu bestimmenden Substanzen ausbilden und dieser Effekt eine Untersuchung begleitend unterstützt.

Sowohl bei den oben genannten Alkoholen sowie den Fettsäuren handelt es sich um natürlich vorkommende Substanzen. Sie sind umweltverträglich und biologisch abbaubar. Demnach sind einerseits ihre biologische Unbedenklichkeit und andererseits gleichzeitig die Arbeitssicherheit gewährleistet.

Für die Herstellung der Elektroden werden selbstverständlich großtechnisch produzierte Substanzen benutzt. So kann ein hoher Reinheitsgrad gewährleistet und mögliche Störfaktoren ausgeschaltet werden. Gleichzeitig können auf diese Weise gleiche Eigenschaften der Elektroden und reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Dies sicherzustellen entspricht der Aufgabenstellung.

3.1.5.1 Glycerol

Glycerol¹⁵¹ ist eine klare Flüssigkeit, die einen Schmelzpunkt von 18°C aufweist. Sie ist hygroskopisch und hat bei 20°C eine Viskosität von 1760 mPa, eine Dichte von 1,26 g/cm³ und einen Dampfdruck von < 0,1 Pa. Es werden keine R- und S-Sätze bei den Sicherheitshinweisen aufgeführt, die LD₅₀ (Maus, oral) ist 4090 mg/kg.

Eine Forderung, die an die flüssige Phase gestellt wird, kann nicht erfüllt werden - Glycerol ist mit Wasser mischbar. Trotzdem fallen schon erste Stabilitätsversuche einer Graphit/Glycerol-Dispersion im Wasser zufriedenstellend aus. Des Weiteren weist der Widerstand einen kleinen Wert auf und die Handhabung der Suspension erfolgt ohne Schwierigkeiten. Deshalb wird die Untersuchung von Glycerol als mögliche Komponente des Elektrodenmaterials fortgeführt.

3.1.5.2 1,2-Propandiol

Die ölige, hygroskopische Flüssigkeit^{107, 152, 153} besitzt einen Schmelzpunkt von -68°C . Ihr Dampfdruck weist einen Wert von 0,11 hPa bei 20°C auf. Sie hat eine Dichte von $1,04\text{ g/cm}^3$, festgestellt bei 25°C und es gibt keine R- und S-Sätze.

1,2-Propandiol ist mit Wasser mischbar, aber wie auch bei Glycerol verlaufen die Vorversuche bezüglich der Stabilität in wässrigen Medien akzeptabel, was eine weitere Untersuchung durchaus begründet.

3.1.5.3 Octansäure

Octansäure^{154, 155} ist eine gelbliche Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt bei 16°C . Ihre Dichte beträgt $0,91\text{ g/cm}^3$ und der Dampfdruck liegt bei 0,1 Pa, beides bei 20°C gemessen. Bezüglich der Sicherheitshinweise gilt es zu beachten, dass Octansäure ätzend wirkt und Augen und Haut reizt. Die Flüssigkeit ist schlecht wasserlöslich.

Die Stabilitätsversuche einer Graphit/Octansäure-Suspension in Wasser sind viel versprechend.

3.1.5.4 Decansäure

Der weiße Feststoff^{107, 156} schmilzt knapp oberhalb der Raumtemperatur, nämlich bei 31°C . Der Dampfdruck beträgt bei 79°C 13 Pa und die Dichte weist einen Wert von $0,89\text{ g/cm}^3$ auf. Die Decansäure ist sehr schlecht in Wasser löslich - 150 mg/L bei 20°C . Sie wird als reizend eingestuft, für den Menschen ist sie ungiftig (LD_{50} (Ratte, peroral) 129 mg/kg).

Aufgrund des Aggregatzustandes können mit Graphit nur Pasten hergestellt werden, allerdings sollte untersucht werden, ob in Kombination mit einer dritten Komponente sich die Fließeigenschaften verbessern und die Eignung als Elektrodenmaterial festgestellt werden kann.

3.1.6 Herstellung von Suspensionen mit zwei Komponenten

Es werden Suspensionen hergestellt, die aus zwei Komponenten bestehen. Für die disperse Phase wird Graphit benutzt, für die zweite Komponente, das Dispersionsmedium, wird Glycerol, 1,2-Propandiol und Octansäure eingesetzt und die praktische Verwendbarkeit geprüft. Wird die Homogenität des Gemisches optisch als gut beurteilt, handelt es sich um eine günstige Verhältniszusammensetzung Graphit/Dispersionsmedium, die weiter untersucht wird. Dazu gehört u.a. das Verhalten gegenüber anderen Materialien, wie Glas oder Kunststoff, oder die Bestimmung des Fließverhaltens. Hierzu werden die Systeme nach einer langen Homogenisierung begutachtet. Darunter ist ein drei Stunden langes Rühren mittels Magnetrührer zu verstehen. Für die Bestimmung des Fließverhaltens, zunächst an der Luft, wird das Material in eine 5 mL Spritze gefüllt (siehe Abb. 14) und langsam herausgepresst. Die Bildung von Oberflächen wird optisch bewertet.

Sind die Homogenität und das Fließverhalten als ausreichend eingestuft, werden die Suspensionen in den Tropfstand (siehe *Kapitel 3.1.4*) gebracht und das Fließverhalten und die Beständigkeit des Materials unter Wasser bestimmt. Außerdem werden die als fließ- und tropffähig klassifizierte Systeme einer Widerstandsuntersuchung zugeführt.

Die Herstellung und Untersuchung des Fließverhaltens der Suspensionen, sowohl an der Luft als auch im Wasser, wird zweifach durchgeführt. Die dabei gemachten Beobachtungen sind nachfolgend dargestellt. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt, wie unter *Kapitel 3.1.2* beschrieben, fünffach. Zum Vergleich werden auch Systeme mit Dekalin hergestellt.

3.1.6.1 Verwendung von Dekalin

Der Feststoffanteil wird in einer Reibschale vorgelegt und mit etwas Dekalin vermengt, die sukzessive Dekalinzugabe erfolgt langsam. Die Verarbeitung sowie anschließende Homogenisierung bereitet keine Schwierigkeiten. Da die Kombination Graphit und Dekalin ausführlich in den Manuskripten von König²² und Wenders¹⁰⁵ beschrieben worden ist, beschränkt sich die Untersuchung auf drei ausgewählte Systeme mit einem Graphitanteil von 20, 30 und 40 Gew.-%. Diese sollen ausreichend stabil sein und gleichzeitig

Fließeigenschaften aufweisen. Die Tabelle 2 zeigt die gemachten Beobachtungen bezüglich des Fließverhaltens an der Luft und in Wasser. Die nachfolgend gemachten Beobachtungen, zusammengefasst in Tabellen, sind in *Kapitel 5.5* zu finden.

Graphit in Gew.-%	Dekalin in Gew.-%	Beobachtung
40	60	Die Dispersion ist nicht fließfähig, zeigt aber die Eigenschaft streichfähig zu sein. Sie ist deutlich schwerer als Wasser, aber nicht in der Lage eine vorgegebene Form zu ändern. Die Ausbildung von Tropfen ist nicht möglich.
30	70	Das Graphit/Dekalin-Gemisch ist homogen und an der Luft fließfähig. Im Wasser werden kleine Tropfen gebildet, die in den meisten Fällen gut manuell abgeschlagen werden können.
20	80	Die Dispersion ist flüssig. Im Wasser können Tropfen gebildet werden, diese jedoch wandern sofort zur Wasseroberfläche. Dort zerplatzen sie und bilden eine ölige Oberfläche. Als Elektrodenmaterial eignet sich diese Suspension nicht.

Tab. 2: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin

Gegenüber Glas zeigen die Gemische abweisendes Verhalten, von Kunststoffmaterialien lassen sie sich leicht entfernen. Sie sind demnach leicht handzuhaben.

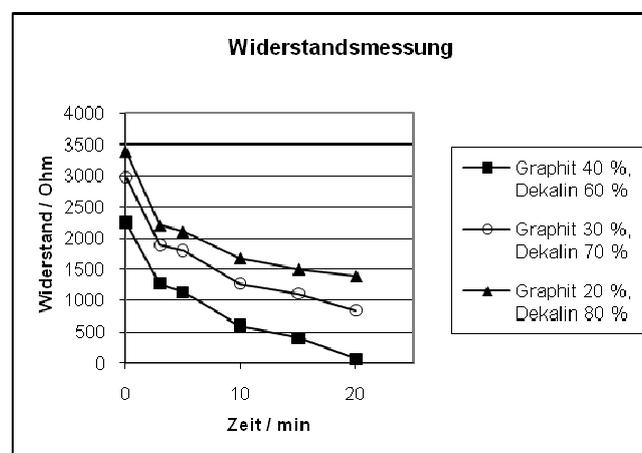


Abb. 15: Widerstandsmessung: System Graphit/Dekalin

Die Widerstände der hergestellten Gemische werden vermessen, die Ergebnisse sind in der Abbildung 15 graphisch dargestellt. Aus der Graphik wird deutlich, dass mit zunehmendem Graphitanteil der Widerstand abnimmt. Innerhalb der vorgegebenen Zeit wird bei keiner der vorgestellten Suspension ein Endwert erreicht. Da Dekalin selbst nicht leitfähig ist, führt die Einarbeitung zur Behinderung der Leitfähigkeit von Graphit. Durch die Einführung der Doppelplatinelektrode wird die Homogenität des Gemisches für den Moment zerstört und die Anzahl der Berührungsstellen der Graphitpartikel untereinander nimmt drastisch ab, was auch den hohen Widerstandswert zu Anfang der Messung erklärt. Die Graphik verdeutlicht, dass die Suspensionen eine längere Zeit brauchen um die innere Ordnung und die Leitfähigkeitsbrücken wieder herzustellen.

Weiterhin konnte bestätigt werden, dass Suspensionen mit einem Graphitanteil von 20 und weniger Gew.-% sich nicht als Elektrodenmaterial eignen. Erst eine lange Homogenisierung entfernt anfangs eingearbeitete Luft und führt zur guten Langzeitstabilität. Diese wird durch stetiges Rühren gehalten. Ohne diese Bedingung neigen die Systeme nach kurzer Zeit dazu zu sedimentieren. Von Nachteil ist es außerdem, dass die Suspensionen leichter als Wasser sind. Weshalb die gebildeten Tropfen zur Wasseroberfläche wandern, wo sie einen öligen Film bilden. Wahrscheinlich wären diese Suspensionen gut einsetzbar, wenn ihre Gesamtdichte größer als die von Wasser wäre. Dieser Gedanke sollte in den Untersuchungen zu den drei-Komponenten-Gemischen fortgeführt werden. Die dritte Komponente sollte die Gesamtdichte erhöhen, so dass die Suspensionen schwerer als Wasser werden und die gebildeten Tropfen zu Boden sinken.

Das Gemisch mit einem Graphitanteil von 40 Gew.-% ist eine homogene Paste, die gut streichfähig ist. Aufgrund des hohen Graphitanteils kommt es unter Wasser nur zur Ausbildung von Strängen, die sehr schwer abgeschlagen werden können. Als ein tropffähiges Elektrodenmaterial eignet sich die Paste deshalb nicht.

Die Suspension mit dem Graphitanteil von 30 Gew.-% zeigt die günstigsten Tropfeigenschaften, die anschließenden elektrochemischen Untersuchungen werden deshalb an ihr durchgeführt.

3.1.6.2 Verwendung von Glycerol

Wie bei der vorangegangenen Untersuchung wird der Feststoffanteil vorgelegt und mit etwas Glycerol langsam vermengt, wobei der Glycerolanteil sukzessive zugegeben wird. Es stellt sich alsbald heraus, dass sich für die Praktikabilität der Herstellung dieser Suspension das Vorlegen von Glycerol und die langsame Zugabe des Graphitanteils als günstiger erweist.

Glycerol als zweite Komponente besitzt die Fähigkeit Graphit sehr leicht zu benetzen. Gegenüber Glas zeigen die Gemische abweisendes Verhalten, von Kunststoffmaterialien lassen sie sich leicht entfernen. Demnach ist auch die Herstellung von Suspensionen recht unproblematisch. Mit einem Graphitanteil von mehr als 60 Gew.-% können keine homogenen Systeme hergestellt werden. Ein Anteil von 17 und weniger Gew.-% führt wiederum zu instabilen Gemischen, die innerhalb von wenigen Minuten zerfallen. Aufgrund der gemachten Beobachtungen werden nur die Suspensionen ab einen Glycerolanteil von 55 Gew.-% genauer untersucht. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 3 und 4 im *Kapitel 5.5* zu finden.

Von den eben vorgestellten Suspensionen werden Widerstandswerte aufgenommen. Die Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse.

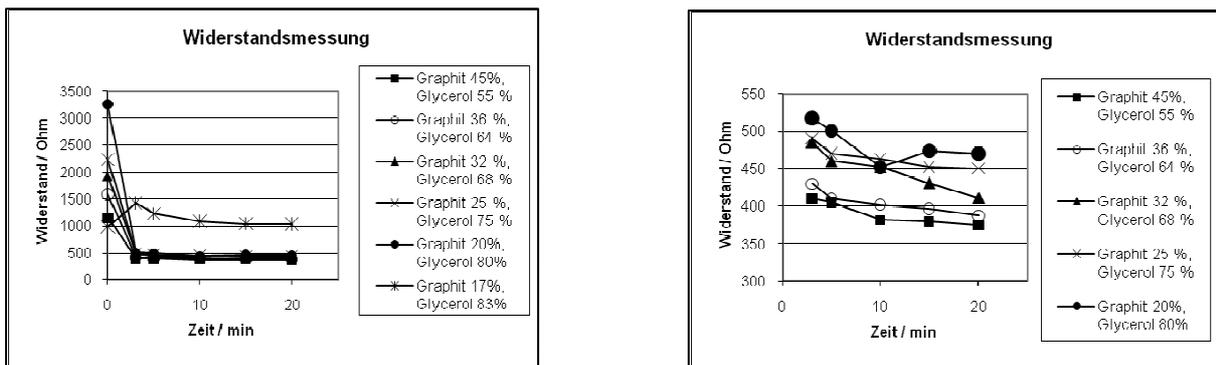


Abb. 16: Widerstandsmessung: Graphit/Glycerol-Systeme
rechts: Ohne Suspension mit Graphitanteil 17 Gew.-% und ohne Zeitpunkt 0

Die Abbildung zeigt deutlich, dass die Dispersion mit dem Graphitanteil von 17 Gew.-% einen sehr hohen Widerstand im Vergleich zu den anderen Dispersionen aufweist. Die Ursache hierfür ist die stärkere Isolierung der Leitfähigkeitsbrücken untereinander, unter anderem bedingt durch den niedrigen Anteil an fester Phase. Um die restlichen Systeme besser betrachten können, wird in der rechten Abbildung auf die Darstellung dieser Suspension verzichtet. Aus dem gleichen Grund werden auch die Messungen bei 0 min nicht gezeigt.

Aus der Graphik ist gut zu erkennen, dass mit steigendem Graphitanteil die Leitfähigkeit zunimmt, da der Feststoffanteil die stromleitende Phase des Systems darstellt. Bei dem Wert - Graphit 20%/Glycerol 80 %, 10 min - handelt es sich um einen Ausreißer. Die Suspensionen werden jeweils fünfmal vermessen und zeigen im Schnitt eine relative

Standardabweichung um die 10 %. Hier zeigen untereinander vier der Messungen einen ähnlichen Wert für den Widerstand. Die fünfte Messung weicht deutlich ab, was sich in der relativen Standardabweichung von 21 % widerspiegelt.

Glycerol besitzt die Fähigkeit Graphit sehr gut zu benetzen, deshalb ist die Handhabung besonders gut. Zu beachten gilt, dass entgegen der sonstigen Herstellung in diesem Fall Glycerol vorgelegt und der Graphitanteil langsam zugegeben wird.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen werden nur die Suspensionen mit dem Graphitanteil von 32, 25 und 20 Gew.-% einer elektrochemischen Untersuchung zugeführt.

3.1.6.3 Verwendung von 1,2-Propandiol

In der Reibschale wird der Graphitanteil mit etwas 1,2-Propandiol vermengt. Die weitere Zugabe erfolgt sukzessive bis zum gewünschten Anteil. 1,2-Propandiol benetzt Graphit gut, so dass die Handhabung unproblematisch verläuft. Gegenüber Glas und Kunststoff ist ein adhäsives Verhalten nicht feststellbar. Die hergestellten Suspensionen zeigen ein gutes Fließverhalten an der Luft erst mit einem Feststoffanteil von weniger als 30 Gew.-%. Deshalb werden im Wasser Suspensionen folgender Zusammensetzung Graphit Gew.-%/1,2-Propandiol Gew.-% 30/70, 25/75, 20/80 und 17/83 untersucht. Obwohl in den Voruntersuchungen gut handhabbare Systeme hergestellt werden konnten, die auch eine gute Stabilität im Wasser aufwiesen, überzeugten die genaueren Bestimmungen vom Gegenteil. Aufgrund der Mischbarkeit des 1,2-Propandiols mit Wasser sind die hergestellten Gemische im Wasser nicht stabil, die Elektrode löst sich innerhalb kürzester Zeit auf. Die Messung der Leitfähigkeit entfällt deshalb. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 5 und 6 im *Kapitel 5.5* zu finden.

Da jedoch 1,2-Propandiol Graphit sehr gut benetzt, sollte es als ein möglicher Bestandteil in den drei-Komponenten-Systemen überprüft werden. Der Anteil sollte dabei nicht all zu hoch sein, da das zur Instabilität der Elektrode führen kann.

3.1.6.4 Verwendung von Octansäure

Die Octansäure wird in kleinen Mengen zu dem vorgelegtem Graphitanteil zugegeben. Vor jeder weiteren Zugabe wird gründlich homogenisiert. Die Suspensionen sind recht zäh und

erst als die feste Phase einen Anteil von höchstens 25 Gew.-% aufweist, sind sie pastös. Die Gemische zeigen gegenüber Glas abweisendes Verhalten, von Kunststoffmaterialien lassen sie sich leicht entfernen.

Die Suspensionen sind erst bei einem sehr niedrigen Feststoffanteil fließfähig. Im Wasser darf der Graphitanteil höchstens 20 Gew.-% betragen, damit die Dispersion selbständig Oberflächen ausbildet. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 7 und 8 im *Kapitel 5.5* zu finden. Die Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchung.

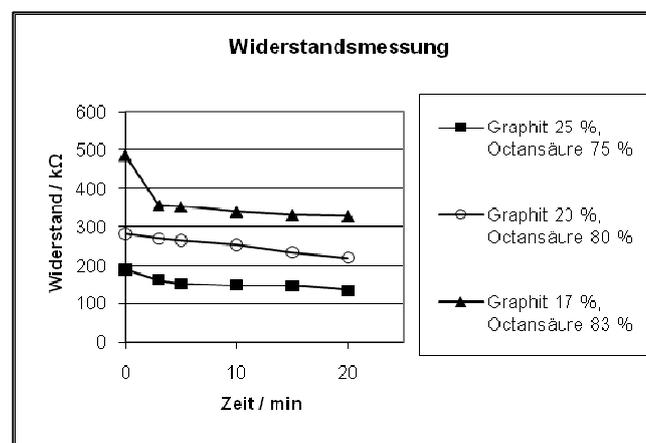


Abb. 17: Widerstandsmessung: Graphit/Octansäure-Systeme

Bei der Abbildung 17 ist zu beachten, dass die aufgetragenen Widerstandswerte sich in kΩ Bereich befinden (vergleiche hierzu die y-Achse).

Die Systeme haben eine sehr kleine Leitfähigkeit. Einerseits trägt hierzu der sehr niedrige Feststoffanteil bei, andererseits wirkt die Octansäure wie ein Isolator. Ein hoher Widerstand bedeutet einen großen Spannungsabfall innerhalb der Arbeitselektrode und ist aufgrund der Aufgabenstellung nicht akzeptabel. Eine Verwendung als Elektrodenmaterial ist somit ausgeschlossen.

3.1.6.5 Suspensionen mit zwei Komponenten - Zusammenfassung

Von den Bezugssystemen eignet sich nur das Gemisch Graphit/Dekalin 60/40 Gew.-%/Gew.-% für weitere Untersuchungen. Bei Verwendung von 1,2-Propandiol sind die

Dispersionen im Wasser nicht stabil, die Elektrode löst sich innerhalb kürzester Zeit auf. Da jedoch 1,2-Propandiol gut handhabbar ist und Graphit sehr gut benetzt, soll es als ein möglicher Bestandteil in drei-Komponenten-Systemen überprüft werden. Die Octansäure führt zu sehr hohen Widerständen, weshalb sie als eine mögliche Komponente einer tropffähigen Elektrode sowohl in zwei- wie auch in drei-Komponenten-Systemen ausgeschlossen wird.

Als einzig wirklich interessanter Bestandteil der zwei-Komponenten-Gemische erweist sich Glycerol. Nicht nur, dass es Graphit sehr leicht benetzt und die Handhabung besonders gut ist, die drei Suspensionen der Zusammensetzung Graphit/Glycerol 32/68, 25/75 und 20/80 Gew.-%/Gew.-% zeigen ein gutes Fließverhalten sowohl an der Luft als auch im Wasser. Auch die Widerstandsuntersuchung ist vielversprechend. Im Vergleich zu den Suspensionen Graphit/Dekalin, die einen Widerstand von zwischen 500 und 2200 Ω aufweisen – selbstverständlich abhängig vom Graphitanteil und ohne Zeitpunkt 0 zu betrachten – sind die Graphit/Glycerol-Gemische viel leitfähiger. Ihr Widerstand bewegt sich zwischen 380 und 500 Ω . Dieser nimmt zudem viel schneller einen Endwert an, was eine stabile Suspension andeutet. Deshalb werden die eben genannten drei Graphit/Glycerol-Dispersionen elektrochemisch untersucht.

Insgesamt ist bei den zwei-Komponenten-Systemen bezüglich der eingearbeiteten Menge an Graphit zu sagen, dass die meisten Suspensionen erst mit einem Anteil von höchstens 30 Gew.-% die gestellten Anforderungen an eine tropffähige Elektrode auf Graphitbasis erfüllen. Der geringe Feststoffanteil ist für das gute Fließverhalten und die selbständige Ausbildung der Tropfenform im Wasser verantwortlich. Aber auch Stabilität und Homogenität sind gewährleistet und die Ergebnisse der Widerstandsuntersuchungen bestätigen eine gute Leitfähigkeit. Natürlich darf die Graphitmenge nicht zu gering werden. Mit etwa einem Anteil von 17 und weniger Gew.-% an Graphit neigen alle dargestellten Dispersionen zu Sedimentation und schlechter Stabilität und eignen sich somit nicht als Elektrodenmaterial.

3.1.7 Herstellung von Suspensionen mit drei Komponenten

Eine Minimierung des Einsatzes von Dekalin in den Suspensionen kann in drei-Komponenten-Systemen erreicht werden. Hierzu wird von einem konstanten Graphitanteil ausgegangen, die jeweiligen Anteile der Komponenten des Dispersionsmediums variieren. So wird die bestmögliche Zusammensetzung ermittelt, die die gewünschten Eigenschaften aufweist.

Bei zwei-Komponenten-Systemen erweist sich im Allgemeinen die Feststoffmenge zwischen 17 und 30 Gew.-% für die Aufgabenstellung dienlich. Die Systeme zeigen unter anderem gutes Fließverhalten und sind leitfähig. Teilweise weisen sie jedoch eine kleinere Dichte als Wasser auf, was dazu führt, dass die gebildeten Tropfen nach oben steigen und mit der neu gebildeten Elektrodenoberfläche in Wechselwirkung treten. Das Einbringen einer dritten Komponente soll auch die Gesamtdichte der Suspensionen erhöhen. Die Voruntersuchungen zu den drei-Komponenten-Gemischen zeigen, dass Anteile an Graphit von 17 und 20 Gew.-% gute Ergebnisse liefern.

Bei der Herstellung der Dispersionen wird zunächst Graphit vorgelegt. Die beiden möglichen Bestandteile des Dispersionsmediums werden nacheinander, immer in kleinen Mengen, zugegeben. Nach jeder Zugabe wird gründlich vermischt und mittels Magnetrührer drei Stunden lang gerührt. Das Verhalten gegenüber Glas und Kunststoffen sowie die Homogenität und das Fließverhalten an Luft und in Wasser werden anschließend beurteilt. Es folgt die Widerstandsuntersuchung, sowie bei als mögliches Elektrodenmaterial eingestuften Systemen, die elektrochemische Untersuchung.

Die Herstellung der Dispersionen erfolgt jeweils zweifach. Die dabei gemachten Beobachtungen sind nachfolgend dargestellt. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt wie unter *Kapitel 3.1.2* beschrieben fünffach. Folgende Dispersionen werden hergestellt:

- System Graphit, Dekalin und Glycerol
- System Graphit, Dekalin und 1,2-Propandiol
- System Graphit, Dekalin und Decansäure

Zum Vergleich werden auch Systeme mit Dekalin und Wasser hergestellt.

3.1.7.1 System Graphit, Dekalin und Wasser

In den vorangegangenen Arbeiten wurden Suspensionen mit Graphit, Dekalin und Wasser hergestellt und untersucht^{22, 105}. Die Systeme sind leitfähiger als die wasserfreien zwei-Komponenten-Gemische bestehend aus Graphit und Dekalin. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Wassermenge in den Dispersionen zu. Gleichzeitig führt jedoch ein Wasserzusatz in Höhe des 1,4fachen Graphitanteils zur schnellen Auflösungserscheinungen. Eine Suspension bei der dem Graphit ein gleicher Anteil Wasser zugesetzt wird, ist in Wasser noch stabil.

Auf diesen Erkenntnissen basierend werden für die Vergleichsuntersuchungen Systeme folgender Zusammensetzungen hergestellt:

- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 66 Gew.-%, Wasser 17 Gew.-%
- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 71 Gew.-%, Wasser 12 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 60 Gew.-%, Wasser 20 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 66 Gew.-%, Wasser 14 Gew.-%

Die zu untersuchenden Systeme können nach Graphitanteil (17 und 20 Gew.-%) in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die Wassermenge in der flüssigen Phase in beiden Gruppen soll im ersten Fall der Graphitmenge gleich, im zweiten Fall kleiner sein. Willkürlich als Anteil wurde 7/10 der eingesetzten Graphitmenge gewählt. Das ergibt in der ersten Gruppe 12 Gew.-%, in der zweiten 14 Gew.-% des einzuarbeitenden Wassers.

Für die Herstellung der Suspensionen wird der Feststoffanteil vorgelegt, die Zugabe von Dekalin und Wasser erfolgt sukzessive bis zum gewünschten Anteil nacheinander. Eine Vermengung in umgekehrter Reihenfolge ist nicht möglich. Wie oben erwähnt, wird nach jeder Zugabe gründlich homogenisiert. Nach dem Zufügen von Wasser bilden sich zwei Phasen, aber eine anschließende dreistündige Homogenisierung zeigt sich diesbezüglich vorteilhaft, denn die Suspensionen sind danach einphasig. Allerdings werden sie ohne Rühren mit der Zeit instabil. Das Wasser scheidet sich ab und das Gemisch ist nicht mehr homogen. Um dem entgegenzuwirken, ist durchgängiges Rühren mit einem Magnetrührer notwendig.

Die Suspensionen zeigen gegenüber Glas abweisendes Verhalten und auch von Kunststoffmaterialien lassen sie sich sehr gut entfernen. Die Herstellung ist demnach unproblematisch. Die Tabelle 9, *Kapitel 5.5*, zeigt die gemachten Beobachtungen bezüglich des Fließverhaltens an der Luft und in Wasser, dabei nimmt das Dispersionsmedium in der Gesamtheit einen Anteil von 83 Gew.-% bzw. 80 Gew.-% ein. Die einzelnen Anteile sind in der Tabelle dargestellt. Zusätzlich sind die Anteile der Komponenten des Dispersionsmediums in Klammer abgebildet, wenn das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet wird.

Die hergestellten Suspensionen sind homogen und zeigen an der Luft und unter Wasser untereinander keine Unterschiede. Alle sind tropffähig und die entstandenen Tropfen können ohne Schwierigkeiten vom Tropfstand entfernt werden. Leider sind die Suspensionen für eine Verwendung als hängende Tropfelektrode ungeeignet, denn wenn ein Tropfen über

längere Zeit an der Kapillare hängt, fängt er an zu sedimentieren und löst sich schließlich auf. Eine Bestimmung ist dann nicht mehr möglich.

Die Widerstände der hergestellten Gemische werden vermessen. Die folgende Abbildung 18 stellt die Ergebnisse graphisch dar. Für ein besseres Verständnis sind die Suspensionen mit dem Graphitanteil von 20 Gew.-% schwarz und die mit 17 Gew.-% in der Abbildung rot dargestellt.

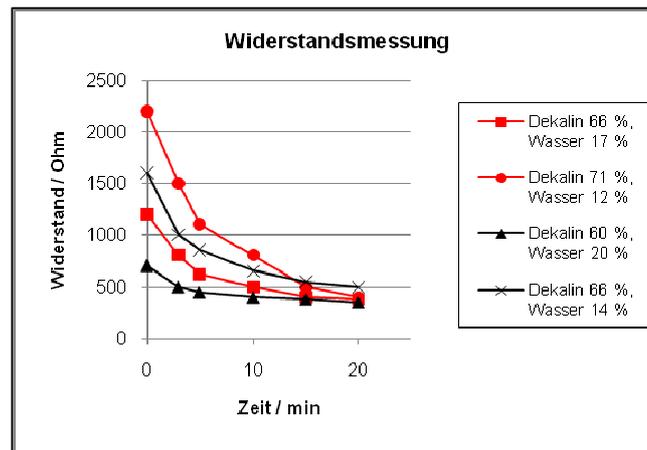


Abb.18: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Wasser-Systeme
rot unterlegt: Graphitanteil 17 Gew.-%
schwarz unterlegt: Graphitanteil 20 Gew.-%

So weisen die Dispersionen mit einem Graphitanteil von 20 Gew.-% einen geringeren Widerstand als die mit einem Feststoffanteil von 17 Gew.-% auf.

Zwar ist das Wasser für das Ausbilden von Leitfähigkeitsbrücken in den Suspensionen zuständig und führt somit auch zur Erniedrigung des Widerstandes, gleichzeitig nimmt aber mit höherem Wasseranteil auch die Gleichmäßigkeit der Suspensionen ab. Diese fangen an zu sedimentieren und lösen sich schließlich auf. Zur Erwarten wäre, dass dieses Verhalten aus dem Verlauf der Widerstandskurven zu erkennen ist. Systeme mit niedrigeren Wasseranteilen müssten Widerstandskurven erzeugen, die wesentlich flacher verlaufen, da sie wesentlich stabiler sind und ihre innere Ordnung nach dem Einführen der Doppelplatinelektrode schneller wieder hergestellt ist. Die Annahme konnte jedoch, wie in der Abbildung 18 zu sehen, nicht eindeutig bestätigt werden.

Die hergestellten Gemische müssen ständig gerührt werden, denn sonst scheidet sich das Wasser ab und die Homogenität der Dispersionen ist nicht mehr gegeben. Dieses Verhalten ist natürlich unvorteilhaft, wenn es um Langzeitstabilität des Materials geht. Für Arbeiten, bei denen sich das Material länger im Tropfstand befinden soll, muss diesbezüglich eine Lösung

gefunden werden. Anderenfalls sind reproduzierbare Bestimmungen nicht mehr gewährleistet.

Die vier hier vorgestellten Systeme werden der elektrochemischen Untersuchung zugeführt.

3.1.7.2 System Graphit, Dekalin und Glycerol

Die gewünschte Graphitmenge wird vorgelegt und die Zugabe von Dekalin und Glycerol erfolgt nacheinander und sukzessive bis zum gewünschten Anteil. Erfolgt die Einarbeitung in umgekehrter Reihenfolge kann eine vollständige Vermengung nicht durchgeführt werden, da es zum Austritt vom Glycerol kommt.

Alle hergestellten Gemische sind gut zu handhaben, zeigen auch gegenüber Glas und Kunststoffmaterialien abweisendes Verhalten.

In den nachfolgend vorgestellten Suspensionen mit einem Feststoffanteil von 17 und 20 Gew.-% sind Glycerolanteile von 0 bis 100 Gew.-% eingearbeitet.

3.1.7.2.1 System Graphit, Dekalin und Glycerol - Graphitanteil 17 Gew.-%

Es werden Suspensionen mit einem Graphitanteil von 17 Gew.-% hergestellt. Das Dispersionsmedium nimmt in der Gesamtheit einen Anteil von 83 Gew.-% ein. Ist der Anteil an Glycerol in dem Dispersionsmedium größer als 51 Gew.-%, sind die Suspensionen dünnflüssig und als Elektrodenmaterial nicht einsetzbar. Ähnlich verhält sich die Situation, wenn die Menge an Glycerol 25 Gew.-% unterschreitet. In beiden Fällen können keine Tropfen gebildet werden, was aber für die Aufgabenstellung nötig ist. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 10 im *Kapitel 5.5* zu finden. Zusätzlich sind die Anteile der Komponenten des Dispersionsmediums in Klammer in der Tabelle abgebildet, wenn das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet wird.

Von den vorgestellten Dispersionen werden Widerstandswerte aufgenommen. Die Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse. Bei näherer Betrachtung der Werte fällt auf, dass ein hoher Anteil an Glycerol aber auch ein hoher Anteil an Dekalin verantwortlich für hohe Widerstandswerte der Dispersionen ist.

	Dekalin 0 %, Glycerol 83 %	Dekalin 8 %, Glycerol 75 %	Dekalin 16 %, Glycerol 67 %	Dekalin 25 %, Glycerol 58 %	Dekalin 32 %, Glycerol 51 %	Dekalin 38 %, Glycerol 45 %	Dekalin 50 %, Glycerol 33 %	Dekalin 58 %, Glycerol 25 %	Dekalin 67 %, Glycerol 16 %	Dekalin 75 %, Glycerol 8 %	Dekalin 83 %, Glycerol 0 %
Zeit in min	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm
0	986	1800	2980	590	132	409	1052	1121	1955	1963	5560
3	1430	2140	961	327	127	266	545	708	1198	1322	5080
5	1230	1960	945	307	130	258	494	675	1107	1244	4930
10	1091	1830	962	297	137	247	456	605	1012	1155	4600
15	1045	1780	971	299	142	243	443	586	974	1100	4220
20	1036	1740	980	301	145	240	431	565	957	1068	3840

Tab.11: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol - Systeme
Graphitanteil: 17 Gew. %

Erstaunlicherweise sind die Widerstandswerte sehr klein, wenn Dekalin und Glycerol in etwa gleichen Anteilen vorliegen. Die niedrigsten Werte liefert die Dispersion „Dekalin 32 %, Glycerol 51 %“. Wird das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet, ergibt sich in dem Fall für Dekalin 40 Gew.-% und für Glycerol 60 Gew.-%. Das eben Erläuterte wird besonders deutlich in der Abbildung 19, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die gemessenen Widerstandskurven nicht einzeln graphisch dargestellt, sondern die Verläufe der Widerstandskurven in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Dispersionsmediums, gemessen bei 5 und 20 Minuten, gezeigt sind.

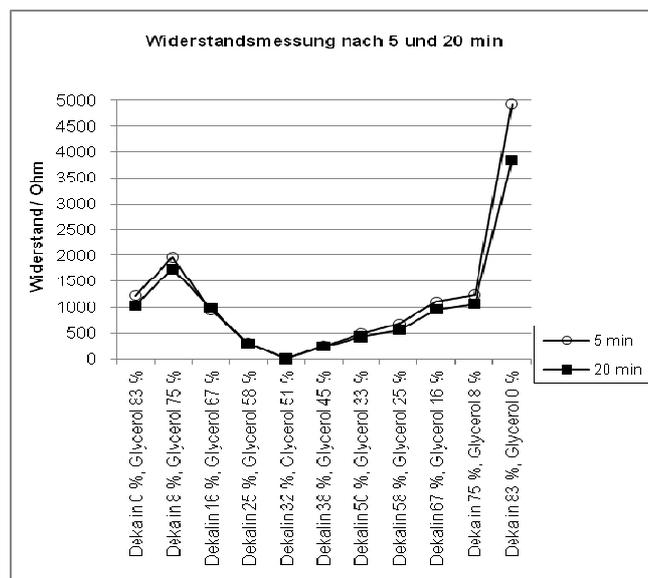


Abb. 19: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol-Systeme - Graphitanteil 17 Gew.-%, Dispersionsmedium Gesamt 83 Gew.-%, gemessen nach 5 und 20 min

Mit Ausnahme des Gemisches „Dekalin 0 %, Glycerol 83 %“, also wo nur Glycerol als Dispersionsmedium fungiert, verlaufen beide Kurven ähnlich einer Parabel. Betrachtet man die beiden äußeren Punkte bei denen nur Glycerol bzw. nur Dekalin als flüssige Phase vorhanden sind, ist Glycerol in der Suspension für einen relativ niedrigen, Dekalin wiederum für einen sehr hohen Widerstandswert verantwortlich. Die Mischung aus den beiden, ab einem Anteil an Dekalin von mindestens 16 Gew.-%, führt aber zu noch niedrigeren Werten als wenn nur Glycerol allein die flüssige Phase darstellt.

Eine weitere wichtige Information, die aus der Graphik (Abb. 19) zu entnehmen ist, ist dass die Suspensionen unterschiedlich schnell ihre innere Ordnung wiederherstellen und Leitfähigkeitsbrücken ausbilden. Das Verhalten ist am Abstand der beiden gezeigten Kurven zueinander zu erkennen. Je kleiner der ist, umso weniger Zeit benötigt das Gemisch um einen Endwert bei der Widerstandsmessung anzunehmen. Bei den Dispersionen mit etwa gleichen Anteilen an Dekalin und Glycerol ist der Abstand der Kurven zueinander besonders klein. Der Extremfall ist das Dispersionsmedium „Dekalin 32 %, Glycerol 51 %“. Des Weiteren ist der Widerstandswert des Gemisches besonders niedrig. Dies weist darauf hin, dass es besonders viele Leitfähigkeitsbrücken ausbilden kann und dadurch auch sehr schnell die innere Stabilität wiedererlangt.

Die an der Luft und im Wasser gemachten Beobachtungen gehen mit den Erkenntnissen aus der Widerstandsuntersuchung fast Hand in Hand. Es kann eine Grenze gezogen werden, ab wann die Suspensionen sich nicht mehr als Elektrodenmaterial eignen. Bei dem Graphitanteil von 17 Gew.-% ist das ab einen Wert von 1000 Ohm (gemessen nach 20 Minuten), ab dann sind die Dispersionen nicht einsetzbar.

Für die elektrochemischen Untersuchungen werden deshalb folgende Suspensionen eingesetzt: „Dekalin 32 %, Glycerol 51 %“, „Dekalin 38 %, Glycerol 45 %“, „Dekalin 50 %, Glycerol 33 %“ und „Dekalin 58 %, Glycerol 25 %“.

3.1.7.2.2 System Graphit, Dekalin und Glycerol - Graphitanteil 20 Gew.-%

Es werden Suspensionen hergestellt mit einem Graphitanteil von 20 Gew.-%. Das Dispersionsmedium nimmt in der Gesamtheit einen Anteil von 80 Gew.-% ein. Auch hier, bei einem Graphitanteil von 20 Gew.-%, sind die Dispersionen nicht einsetzbar sobald der Anteil an Glycerol größer als 48 Gew.-% in dem Dispersionsmedium wird. Die Suspensionen sind dann instabil und zerfallen unter Rieseln. Beträgt die Menge an Glycerol weniger als 16 Gew.-% sind die Suspensionen so flüssig, dass sie unkontrolliert aus dem Reservoir

fließen. Teilweise wandert das Material zur Wasseroberfläche, was auf eine geringere Dichte der Gemische als Wasser deutet und für die Aufgabenstellung unerwünscht ist. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 12 im *Kapitel 5.5* zu finden. Zusätzlich sind die Anteile der Komponenten des Dispersionsmediums in Klammer in der Tabelle abgebildet, wenn das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet wird.

Von den vorgestellten Systemen werden Widerstandswerte aufgenommen. Die folgende Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse.

	Dekalin 0 %, Glycerol 80 %	Dekalin 8 %, Glycerol 72 %	Dekalin 16 %, Glycerol 64 %	Dekalin 24 %, Glycerol 56 %	Dekalin 32 %, Glycerol 48 %	Dekalin 40 %, Glycerol 40 %	Dekalin 48 %, Glycerol 32 %	Dekalin 56 %, Glycerol 24 %	Dekalin 64 %, Glycerol 16 %	Dekalin 72 %, Glycerol 8 %	Dekalin 80 %, Glycerol 0 %
Zeit in min	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm
0	3250	2280	1582	1094	680	330	429	1410	1530	1613	3400
3	517	1030	446	529	51	228	264	497	606	924	2210
5	500	1047	430	521	49	220	248	486	587	860	2100
10	452	1019	427	522	47	208	227	460	557	795	1680
15	474	1008	426	525	46	199	214	442	551	753	1502
20	470	997	426	527	46	194	207	428	537	720	1386

Tab.13: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol - Systeme
Graphitanteil: 20 Gew.%

Es fällt auch hier auf, dass ein hoher Anteil an Glycerol aber auch ein hoher Anteil an Dekalin verantwortlich für hohe Widerstandswerte der Dispersionen ist. Auch hier sind die Widerstandswerte besonders niedrig, wenn Dekalin und Glycerol in etwa gleichen Anteilen vorliegen. Die niedrigsten Werte liefert die Dispersion „Dekalin 32 %, Glycerol 48 %“. Wird das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet, ergibt sich in dem Fall für Dekalin 40 Gew.-% und für Glycerol 60 Gew.-%.

In der Abbildung 20 sind die Widerstandskurven aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht einzeln graphisch dargestellt, sondern nur die Verläufe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Dispersionsmediums, gemessen bei 5 und 20 Minuten. Wie bei den drei-Komponenten-Systemen mit Graphitanteil von 17 Gew.-% zeigt diese Darstellung, bis auf das Gemisch „Dekalin 0 %, Glycerol 80 %“ und den Bereich um „Dekalin 24 %, Glycerol 56 %“, annähernd eine Parabel. Hier gibt es die gleichen Ausnahmen, nämlich wenn nur Dekalin oder nur Glycerol als Dispersionsmedium fungieren. Glycerol als flüssige Phase führt zu einem relativ niedrigen, Dekalin zu einem hohen Widerstandswert. Die Mischung aus

beiden führt aber zu noch niedrigeren Werten als wenn nur Glycerol allein die flüssige Phase darstellt.

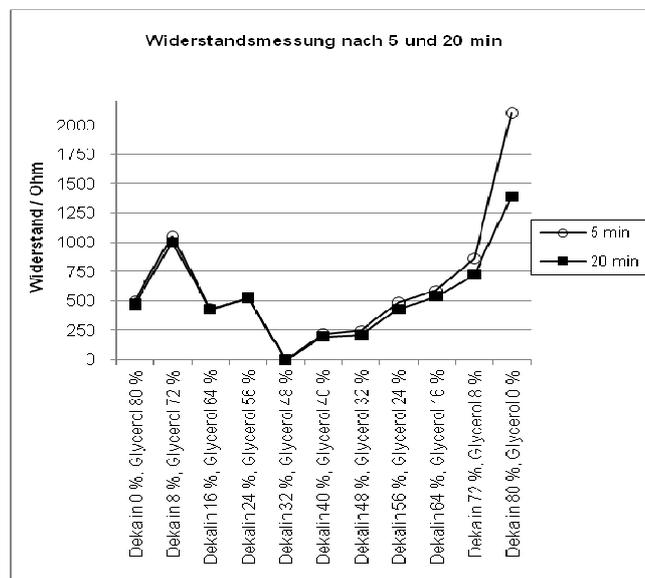


Abb. 20: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Glycerol-Systeme - Graphitanteil 20 Gew.-%, Dispersionsmedium Gesamt 80 Gew.-%, gemessen nach 5 und 20 min

Vergleichbar mit dem System Graphit/Dekalin/Glycerol mit einer Graphitmenge von 17 Gew.-% ist auch an dieser Stelle zu erkennen, dass die Suspensionen unterschiedlich schnell ihre innere Ordnung wiederherstellen. Der Abstand der beiden Kurven zueinander ist nicht so groß, was darauf hindeutet, dass die größere Graphitmenge offensichtlich zur Stabilität beiträgt.

Auch hier ist bei den Dispersionen, mit etwa gleichen Anteilen an Dekalin und Glycerol, der Abstand der Kurven zueinander besonders klein. Der Extremfall ist das Dispersionsmedium „Dekalin 32 %, Glycerol 48 %“. Ein niedriger Widerstandswert deutet darauf hin, dass dieses Gemisch besonders viele Leitfähigkeitsbrücken ausbildet und die innere Stabilität schnell wiedererlangt.

Beobachtungen, die an der Luft und im Wasser gemacht worden sind, werden gemeinsam mit den Ergebnissen aus der Widerstandsuntersuchung betrachtet. Die hohe Leitfähigkeit der Dispersionen „Dekalin 24 %, Glycerol 56 %“, „Dekalin 32 %, Glycerol 48 %“, „Dekalin 40 %, Glycerol 40 %“, „Dekalin 48 %, Glycerol 32 %“ und „Dekalin 56 %, Glycerol 24 %“ prädestiniert diese für weitere Untersuchungen. Zieht man zur Bestätigung die Beobachtungen an der Luft und im Wasser heran, stellt sich heraus, dass diese Suspensionen bis auf die zuletzt genannten drei keine Tropfen ausbilden, nicht durchgängig homogen sind und das Material von geringer Stabilität ist. Deshalb werden die Systeme

„Dekalin 40 %, Glycerol 40 %“, „Dekalin 48 %, Glycerol 32 %“ und „Dekalin 56 %, Glycerol 24 %“ den elektrochemischen Untersuchungen zugeführt.

3.1.7.2.3 Vergleich der Systeme Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%

Beide Suspensionsarten (Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%) mit einem hohen Anteil an Glycerol sind dünnflüssig und fließen teilweise unkontrolliert aus dem Tropfstand heraus. Sie sind im Wasser wenig stabil, die Auflösung ist fasslich durch die sichtbaren Glycerolschlieren und in der Lösung frei schwebenden Graphitteilchen. Die Gemische scheinen eine geringere Dichte als Wasser aufzuweisen, da aus der Kapillare austretendes Material teilweise zur Flüssigkeitsoberfläche aufsteigt. Ähnlich verhält sich die Situation bei hohen Anteilen an Dekalin. Auch hier sind die hergestellten Suspensionen dünnflüssig und instabil. Die inneren Kohäsionskräfte sind kaum vorhanden - die Gemische fließen ohne Druckausübung aus dem Reservoir heraus. Die ebenfalls geringe Dichte führt dazu, dass die Dispersionen zur Wasseroberfläche aufsteigen und einen Graphitfilm bilden.

Besteht die flüssige Phase nur aus Glycerol bzw. Dekalin, ist die Leitfähigkeit der Suspensionen klein, was sich in hohen Widerstandswerten äußert. Dabei ist der Widerstand im Falle von Dekalin besonders hoch. Interessanterweise weisen die Gemische, sobald das Dispersionsmedium sich aus Dekalin und Glycerol zusammensetzt, nicht nur deutlich kleinere Widerstandswerte auf, sie sind weniger dünnflüssig und ihre Stabilität ist deutlich erhöht. Einige davon sind homogen und ergeben in Wasser neben Strängen auch gleichmäßige gut abschlagbare Tropfen. Die Dichte dieser Systeme ist größer als die von Wasser, die Tropfen sinken nach dem Abschlagen ab. Die homogenen Suspensionen sowie die Oberfläche der Tropfen sehen glatt und leicht glänzend aus. Das zeugt von einer gleichmäßigen Verteilung des Dispersionsmediums in den Systemen.

In der Abbildung 21 sind die Widerstandswerte beider Suspensionsarten in Abhängigkeit von der Dekalinmenge, gemessen jeweils nach 20 min, dargestellt. Der Verlauf beider Kurven ist sehr ähnlich. Bis auf die beiden Punkte, wenn nur Glycerol die flüssige Phase darstellt, ähneln die Verläufe einer Parabel. Zusätzliche Ausnahme ist bei „Dekalin 16 %, Glycerol 64 %“ bzw. „Dekalin 24 %, Glycerol 56 %“ beim Graphitanteil von 20 Gew.-% zu sehen. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine ungenaue Herstellung, wobei der Fehler beim Abwiegen der einzelnen Bestandteile und/oder bei der Vermengung liegt. Ein Fehler bei Bestimmung der Widerstände kann praktisch ausgeschlossen werden, da die Suspensionen zweifach hergestellt und jeweils fünfmal vermessen worden sind. Die Widerstandswerte zeigen keine Auffälligkeiten, die auf Ausreißer schließen lassen. Zudem

ist es, auch aus dem Kurvenverlauf, nicht möglich zu sagen, ob die Werte für „Dekalin 16 %, Glycerol 64 %“ zu niedrig bzw. für „Dekalin 24 %, Glycerol 56 %“ zu hoch sind. Für weitere Untersuchungen ist der Sachverhalt jedoch nicht entscheidend, weshalb nicht weiter nach einer Ursache gesucht wird.

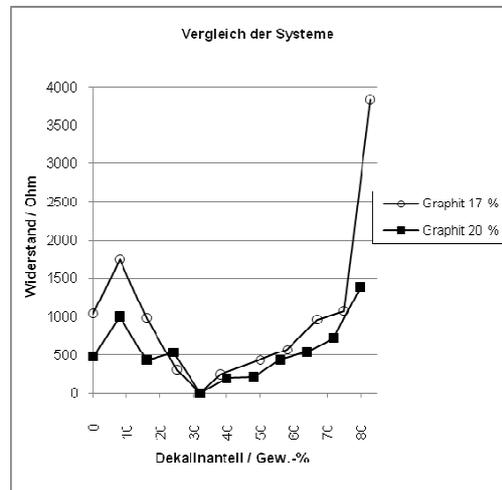


Abb. 21: Vergleich der Widerstandswerte der Systeme Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%

Bemerkenswert ist, dass unabhängig von der eingesetzten Menge an Graphit es ein und denselben Tiefpunkt bei der Bestimmung des Widerstandes gibt. Dieser liegt beim Graphitanteil 17 Gew.-% bei „Dekalin 32 %, Glycerol 51 %“ und beim Graphitanteil 20 Gew.-% bei „Dekalin 32 %, Glycerol 48 %“. Betrachtet man in beiden Fällen die flüssige Phase als 100 %, so ist an den Tiefpunkten jeweils die Zusammensetzung Dekalin 40 Gew.-% und Glycerol 60 Gew.-%. Es scheint, als ob es sich hierbei um die optimale Komposition des Dispersionsmittels handelt, die durch eine sehr gute Verteilung von Dekalin und Glycerol zwischen den Graphitschichten zur Ausbildung vieler Leitfähigkeitsbrücken führt.

Der Eigenwiderstand der flüssigen Phase und ihr Einfluss auf die Leitfähigkeit der Dispersion spielt bei den vorliegenden geringen Anteilen an Graphit eine sehr wichtige Rolle. Bei der Betrachtung der Widerstandswerte wird klar, dass Glycerol eine hervorragende Komponente darstellt.

Dekalin kann leicht zwischen den Graphitschichten diffundieren, aber der Abstand zwischen den Schichten wird mit zunehmenden Anteilen an Dekalin größer und die Leitfähigkeit nimmt ab. Dieses wird in der Abbildung 21 bestätigt. Mit abnehmender Menge an Dekalin und zunehmendem Anteil an Glycerol sind die drei-Komponenten-Gemische leitfähiger als wenn nur Dekalin als flüssige Phase fungiert. Teilweise erzeugt die Mischung aus den beiden Substanzen niedrigere Widerstandswerte als wenn nur Glycerol als Dispersionsmedium vorhanden ist. Es ist dennoch unklar, warum ab einem bestimmten Punkt, trotz weiterer

Abnahme der Menge an Dekalin, die Widerstandswerte wieder ansteigen, so dass ein Tiefpunkt sich deutlich herauskristallisiert. Auffällig ist des Weiteren, dass der Tiefpunkt unabhängig von der Graphitmenge gebildet wird. Für die Aufgabenstellung in der vorliegenden Arbeit ergeben sich Graphitmengen von unter 20 Gew.-% als dienlich. Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen zwei Arten gewählt: Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%. Selbstverständlich müssten, um die Gegebenheit zu bestätigen, dass der Tiefpunkt von der eingesetzten Graphitmenge unabhängig ist, weitere Untersuchungen mit variierenden Graphitanteilen durchgeführt werden. Die Fragestellung kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden und es kann deshalb nur eine Vermutung abgegeben werden: Besteht das Dispersionsmedium aus Dekalin mit 40 Gew.-% und Glycerol 60 Gew.-%, liegt ein Optimum vor, bei dem die positiven Eigenschaften in Bezug auf die Leitfähigkeit vereinbart werden. Dekalin sorgt dafür, dass es genügend Abstand zwischen den Graphitschichten gibt, so dass das Glycerol sich gut in den Lücken platzieren kann. Da der Platz begrenzt ist, kann bei größeren Glycerolmengen überschüssiges Glycerol ebenfalls größere Abstände zwischen den Schichten verursachen. Höhere Anteile an Dekalin führen wiederum zu sehr großen Abständen zwischen den Graphitmolekülen, wodurch der Kontakt zwischen den einzelnen Graphitteilchen erschwert wird und die Leitfähigkeit dadurch deutlich abnimmt.

Das Optimum ist jedoch in Bezug auf die Leitfähigkeit nicht gleichzeitig das Optimum wenn es um die Stabilität der Dispersionen unter Wasser sowie die Fähigkeit Tropfen auszubilden geht. Diesbezüglich gute Gemische liegen bei beiden Dispersionsarten (Graphitanteil 17 und 20 Gew.-%) rechts vom Tiefpunkt (siehe Abb. 21), d.h. wenn der Dekalinanteil zwischen 45 und 70 Gew.-% liegt. Dabei wird das Dispersionsmedium mit 100 % gewichtet. Diese Suspensionen sind noch sehr gut leitfähig und erlangen nach dem Einführen der Doppelplatinelektrode für die Bestimmung des Widerstandes schnell ihre innere Ordnung wieder, was von hoher Stabilität der Dispersionen zeugt und Voraussetzung für ein mögliches Elektrodenmaterial ist. Sie werden deshalb aus den eben genannten Gründen den elektrochemischen Untersuchungen zugeführt.

3.1.7.3 System Graphit, Dekalin und 1,2-Propandiol

Basierend auf den Ergebnissen der zwei-Komponenten (siehe *Kapitel 3.1.6.3*) sollte der Anteil an 1,2-Propandiol 25 Gew.-% in den Suspensionen nicht übersteigen, da es ansonsten zur erhöhten Instabilität der Elektroden kommen kann. Aus diesem Grund werden Systeme folgender Zusammensetzung hergestellt:

- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 58 Gew.-%, 1,2-Propandiol 25 Gew.-%
- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 68 Gew.-%, 1,2-Propandiol 15 Gew.-%
- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 78 Gew.-%, 1,2-Propandiol 5 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 55 Gew.-%, 1,2-Propandiol 25 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 65 Gew.-%, 1,2-Propandiol 15 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 75 Gew.-%, 1,2-Propandiol 5 Gew.-%

Die gewünschte Graphitmenge wird vorgelegt und die Zugabe von Dekalin und 1,2-Propandiol erfolgt nacheinander und sukzessive bis zum gewünschten Anteil. Wird die Reihenfolge der Einarbeitung nicht eingehalten, tritt 1,2-Propandiol aus den Suspensionen aus. Nach jeder Zugabe wird gründlich homogenisiert. Alle hergestellten Gemische sind gut zu handhaben, zeigen auch gegenüber Glas und Kunststoffmaterialien abweisendes Verhalten.

Im Wasser fehlt allerdings den hergestellten Suspensionen die Fähigkeit Tropfen auszubilden. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 14 im *Kapitel 5.5* zu finden. Dabei nimmt das Dispersionsmedium in der Gesamtheit, bei der Graphitmenge von 17 Gew.-% einen Anteil von 83 Gew.-% und bei der Graphitmenge von 20 Gew.-% 80 Gew.-% ein. Die einzelnen Anteile sind in der Tabelle dargestellt. Zusätzlich sind die Anteile der Komponenten des Dispersionsmediums in Klammer in der Tabelle abgebildet, wenn das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet wird.

Da sich die Suspensionen als Elektrodenmaterialien nicht eignen, ist eine Durchführung der Widerstandsmessung deshalb nicht notwendig. Um Aussagen machen zu können wie sich die Zugabe von 1,2-Propandiol auf die Leitfähigkeit auswirkt, wird die Messung nur an zwei ausgewählten Dispersionen vorgestellt und in der Graphik (Abb. 22) dargestellt.

Vermessen wurden die Dispersionen „Graphit 17 Gew.-%, Dekalin 58 Gew.-%, 1,2-Propandiol 25 Gew.-%“ und „Graphit 20 Gew.-%, Dekalin 55 Gew.-%, 1,2-Propandiol 25 Gew.-%“. Beide weisen sehr hohe Widerstandswerte auf, die für die Aufgabenstellung ungeeignet sind. Bemerkenswert ist aber der ungewöhnliche Verlauf der beiden Widerstandskurven. Nach einem hohen anfänglichen Wert, der durch das Einführen der Doppelplatinelektrode in die Suspension und somit Zerstörung der Leitfähigkeitsbrücken verursacht wird, fallen die Werte auf einen Minimalwert. Von diesem Wert steigen die Kurven stetig an, bis sie nach 15 Minuten wieder abfallen, ohne dass sie innerhalb der vorgegebenen Zeit einen Endwert annehmen.

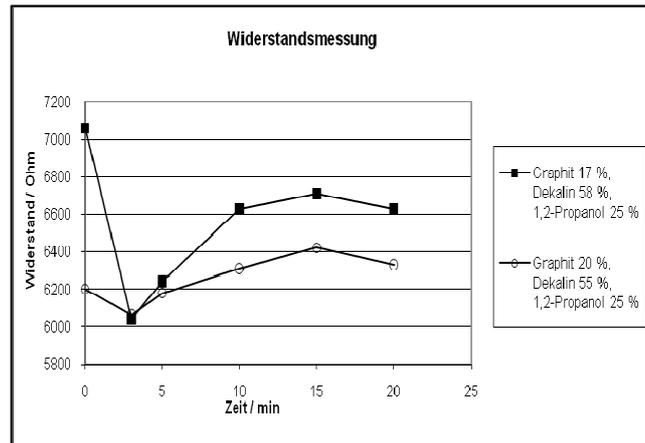


Abb. 22: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/1,2-Propandiol-Systeme

In der Zusammensetzung der Dispersionen ist 1,2-Propandiol, bei den oben vorgestellten Beispielen, in Anteilen von 25 Gew.-%, 15 Gew.-% und 5 Gew.-% vorhanden. Der Anteil an Dekalin bewegt sich zwischen 55 und 78 Gew.-%. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist den Dekalineinsatz zu minimieren oder gar vollständig zu ersetzen. Betrachtet man die verwendeten Mengen an Dekalin, sind keine Vorteile sichtbar 1,2-Propandiol als Ersatzsubstanz zu verwenden. Hinzu kommen die Instabilität des Elektrodenmaterials und der hohe Widerstand, weshalb die Substanz als mögliche Komponente des Elektrodenmaterials ausgeschlossen wird.

3.1.7.4 System Graphit, Dekalin und Decansäure

Der Feststoffanteil wird in der Reibschale vorgelegt und mit etwas Dekalin vermengt. Die weitere Dekalinzugabe erfolgt sukzessive bis zum gewünschten Anteil. Anschließend wird der Anteil an Decansäure langsam und in kleinen Mengen eingearbeitet. Die Reihenfolge der Einarbeitung sollte beibehalten werden, da es ansonsten zum Austritt von Decansäure kommt.

Da Decansäure ein Feststoff ist, können nur geringe Mengen eingearbeitet werden um tropffähige Materialien zu erhalten. Deshalb werden folgende Zusammensetzungen untersucht:

- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 58 Gew.-%, Decansäure 25 Gew.-%
- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 68 Gew.-%, Decansäure 15 Gew.-%
- Graphitanteil 17 Gew.-%, Dekalin 78 Gew.-%, Decansäure 5 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 55 Gew.-%, Decansäure 25 Gew.-%

- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 65 Gew.-%, Decansäure 15 Gew.-%
- Graphitanteil 20 Gew.-%, Dekalin 75 Gew.-%, Decansäure 5 Gew.-%

Gegenüber Glas und Kunststoff ist ein adhäsives Verhalten der Suspensionen nicht feststellbar und sie sind gut handhabbar. Das Fließverhalten der Dispersionen, an der Luft und in Wasser, wird untersucht. Vier der Suspensionen eignen sich aufgrund der gemachten Beobachtungen nicht als Elektrodenmaterialien. Details zu den an der Luft gemachten Beobachtungen sowie Untersuchungen bezüglich des Verhaltens und der Beständigkeit in Wasser sind in Tabelle 15 im *Kapitel 5.5* zu finden. Das Dispersionsmedium nimmt in der Gesamtheit, bei der Graphitmenge von 17 Gew.-%, einen Anteil von 83 Gew.-% und bei der Graphitmenge von 20 Gew.-%, 80 Gew.-% ein. Die einzelnen Anteile sind in der Tabelle dargestellt. Zusätzlich sind die Anteile der Komponenten des Dispersionsmediums in Klammer in der Tabelle abgebildet, wenn das Dispersionsmedium in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet wird.

Die Widerstände der zwei übrig gebliebenen Suspensionen werden vermessen. Es handelt sich hierbei um die Dispersionen „Graphit 17 %, Dekalin 78 %, Decansäure 5 %“ und „Graphit 20 %, Dekalin 75 %, Decansäure 5 %“, die Ergebnisse sind in der Abbildung 23 graphisch dargestellt.

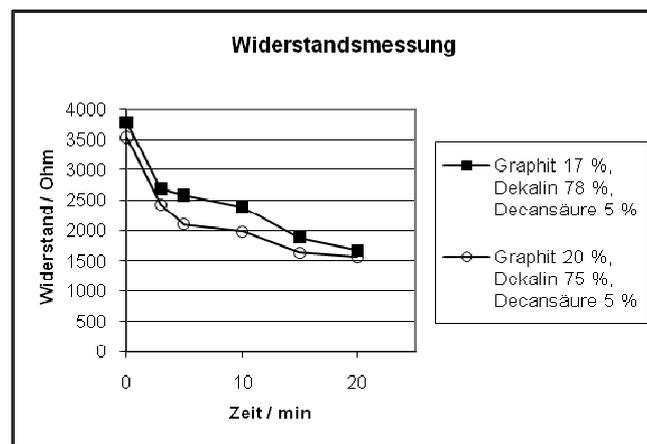


Abb. 23: Widerstandsmessung: Graphit/Dekalin/Decansäure-Systeme

Für die hohen Widerstände sind sowohl der niedrige Anteil an Graphit als auch der hohe Anteil an Dekalin in den Suspensionen verantwortlich. Vergleicht man die obere Graphik mit der Abbildung 15, in der die zwei-Komponenten-Systeme Graphit/Dekalin vorgestellt wurden, so liegen die hier vorliegenden Werte für die Widerstände höher. Das bedeutet, dass bereits der geringe Anteil an Decansäure die Leitfähigkeit in den Systemen verringert. Aus der Abbildung ist außerdem zu entnehmen, dass die beiden Kurven nicht deckungsgleich sind.

Der Unterschied zwischen ihnen wird wahrscheinlich durch den Anteil an Graphit, also der stromleitenden Phase, bewirkt. So führt eine höhere Graphitmenge zu besserer Leitfähigkeit und somit zu niedrigeren Widerstandswerten.

Bezüglich der Minimierung des Einsatzes von Dekalin bei Suspensionen sind, bei der Betrachtung der eingesetzten Mengen, keine Vorteile bei der Verwendung der Fettsäure ersichtlich. Die Idee, Dispersionen der Zusammensetzung Graphit/Dekalin/Decansäure herzustellen, wird deshalb verworfen.

Decansäure kann, aufgrund ihrer Feststoffeigenschaften, dazu führen, dass die vorgegebene Form von Suspensionen beibehalten wird, weshalb sie hilfreich bei mehr-Komponenten-Systemen sein kann. Diese Überlegung sollte bei der Herstellung solcher Gemische in Betracht gezogen werden.

3.1.7.5 Suspensionen mit drei Komponenten - Zusammenfassung

Bei allen drei-Komponenten-Gemischen werden konstante Graphitmengen untersucht, nämlich 17 Gew.-% und 20 Gew.-%. Als Bezugssysteme werden die Graphit/Dekalin/Wasser-Suspensionen gewählt, die bereits bei früheren Arbeiten untersucht wurden^{22, 105}. Leider kommt eine Verwendung der Bezugssysteme als hängende Tropfelektrode wegen der schnellen Sedimentation und in Folge dessen zügig eintretenden Zerfalls nicht in Frage. Zusätzlich nachteilig ist, dass die Gemische ohne Unterbrechung gerührt werden müssen, was sich beim Umfüllen des Materials in den Tropfstand und beim Verweilen in der Arbeitselektrode als besonders schwierig oder gar als nicht möglich darstellt.

Bei der Untersuchung der Ersatzsubstanzen konnte festgestellt werden, dass 1,2-Propandiol bei drei-Komponenten-Gemischen für den Einsatz ungeeignet ist. Obwohl die verwendete Menge gering ist, sind die hergestellten Elektroden wegen der Mischbarkeit mit Wasser instabil. Die Decansäure konnte auf Grund des festen Aggregatzustandes nur in den drei-Komponenten-Systemen eingesetzt werden. Leider erwies sich die Verwendung auch hier als nicht praktikabel, da um tropffähige Suspensionen zu erhalten, der Anteil 5 Gew.-% nicht übersteigen durfte. Das Ziel der Arbeit, Dekalineinsatz zu minimieren, konnte somit nicht erreicht werden.

Glycerol zeigte sich bei drei-Komponenten-Systemen als Ersatzsubstanz als die beste Wahl. Sowohl Gemische mit Graphitanteilen von 17 Gew.-% wie auch mit 20 Gew.-% lieferten sehr

gute Ergebnisse. Beide Suspensionsarten besitzen das gleiche Optimum bezüglich der Leitfähigkeit. Die Zusammensetzung des Dispersionsmediums an der Stelle ist: Dekalin 40 Gew.-% und Glycerol 60 Gew.-%, wenn die flüssige Phase in der Gesamtheit mit 100 % gewichtet wird. Betrachtet man dazu die Vergleichssysteme, also Systeme Graphit/Dekalin/Wasser, sind die Widerstandswerte bei Gemischen mit Glycerol deutlich niedriger (siehe hierzu Abb. 18 und 21). Die noch mit Glycerolgemischen vergleichbare Graphit/Dekalin/Wasser-Suspension ist die Graphit 20 %/Dekalin 66 %/Wasser 20 %. Hier ist der Anteil an Graphit und Wasser und dementsprechend auch an der stromleitenden Phase hoch. Hierfür ist aber ein höherer Anteil an Dekalin nötig als bei den Graphit/Dekalin/Glycerol-Systemen. Demzufolge bieten die glycerolhaltigen Suspensionen einige Vorzüge.

Das Leitfähigkeitsoptimum ist aber nicht gleichzeitig das Optimum, wenn es um die Fließeigenschaften und Ausbildung von Tropfen geht. Hier sollte die Menge an Dekalin zwischen 45 und 70 Gew.-%, bezogen auf 100 % Dispersionsmedium, liegen. Nichtsdestotrotz bieten die Dispersionen mit Glycerol einige Vorteile und sollen eingehend bei den elektrochemischen Bestimmungen untersucht werden.

3.1.8 Elektrochemische Untersuchungen

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten und in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten und besprochenen Suspensionen werden nachfolgend auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Als Tropfstand dient die im *Kapitel 3.1.4* vorgestellte Arbeitselektrode. Für jede Messung wird, wenn nicht anders vermerkt, durch manuelles Abschlagen ein neuer Tropfen und somit eine neue Oberfläche geschaffen. Die bei den Bestimmungen angewandten Methoden sowie eingestellte Parameter sind jeweils an der entsprechenden Stelle aufgeführt.

Zunächst werden die Grundströme sowie die nutzbaren Potentialbereiche bestimmt. Anschließend werden elektrochemische Untersuchungen an ausgewählten Substanzen durchgeführt. Aus der Literatur bekannten Werte für andere Elektroden werden für den Vergleich und die Beurteilung der Elektrodenmaterialien herangezogen.

Die Bestimmungen erfolgen in einer 0,1 molaren Kaliumnitratlösung, 0,025 molaren Schwefelsäure und einer 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung, die hier als Elektrolytlösungen fungieren. Vor jeder Bestimmung wird aus den Lösungen Sauerstoff entfernt. Dies geschieht durch fünf Minuten langes Einleiten von reinem Stickstoff in die

jeweilige Lösung (siehe *Kapitel 5.1.5*). Bei Verwendung der Quecksilberelektrode bieten die Lösungen ein breites elektrochemisches Fenster an, in dem viele Bestimmungen durchgeführt werden können. Ob sie sich auch bei den tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis als günstig erweisen, gilt es zu untersuchen.

3.1.8.1 Potentialfenster und Grundströme

Die Größe des Potentialfensters gibt Auskunft über den nutzbaren Potentialbereich von Elektroden. Weiterhin sind die Höhe und der Verlauf des Grundstroms entscheidend für die Verwendung der Suspensionen als Elektrodenmaterial. Beide, der erhaltene Grundstrom sowie der nutzbare Potentialbereich, charakterisieren somit die Elektrode.

Für die Bestimmung der elektrochemischen Fenster sowie der Verläufe der Grundströme erfolgen die Untersuchungen in ruhender Lösung am hängenden Tropfen in den drei oben genannten Elektrolytlösungen.

Messungen in den Modi normale Pulsvoltammetrie und differentielle Pulsvoltammetrie erzeugen sehr niedrige Ströme. Sie sind aber im Falle der tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis mit sehr vielen Störungen behaftet, wie in der unteren Graphik 24 dargestellt. Polarographische Bestimmungen an den tropffähigen Graphitelektroden haben noch mehr Unregelmäßigkeiten in den Strom-Spannungskurven. Elektrochemische Untersuchungen von Substanzen sind mit diesen Methoden gar nicht durchführbar, da die Auswertung wegen des unruhigen Verlaufs nicht möglich ist. Der Grund für die Behinderungen liegt wahrscheinlich in der Art der Methode. Hier tritt verstärkt ein elektrochemisches Rauschen auf. Die Ursache kann eine nicht einwandfreie Kontaktierung sein.

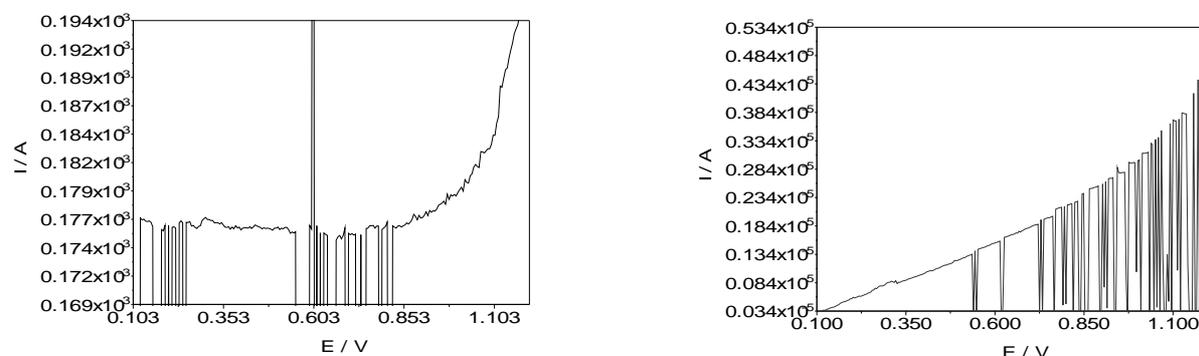


Abb. 24: Pulsvoltammetrische Untersuchungen an tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis
 links: differentielle Pulsvoltammetrie; rechts: normale Pulsvoltammetrie

Wegen der Nichtauswertbarkeit der Polarogramme und der Voltammogramme werden die nachfolgenden Bestimmungen nur in DCV-Modus durchgeführt. Gearbeitet wird in einem Bereich von 0,1 V bis 1,2 V in 4 mV Schritten.

3.1.8.1.1 Zwei-Komponenten-Systeme

Von den im *Kapitel 3.1.6* vorgestellten zwei-Komponenten-Systemen werden folgende elektrochemisch untersucht, wobei die Anteile in Gew.-% angegeben sind:

1) Graphit/Dekalin	30/70	Gew.-%/Gew.-%	Vergleichssystem
2) Graphit/Glycerol	32/68	Gew.-%/Gew.-%	
3) Graphit/Glycerol	25/75	Gew.-%/Gew.-%	
4) Graphit/Glycerol	20/80	Gew.-%/Gew.-%	

Bei den Bestimmungen verursacht insbesondere System 4) einige Schwierigkeiten, die schon bei den Untersuchungen in Wasser beobachtet worden sind (*Kapitel 3.1.6.2*). Am Ende der Kapillare bilden sich nur einige wenige Tropfen und diese zerfallen auch sehr schnell. Eine vollständige Aufnahme von Voltammogrammen ist nicht immer möglich. Bei System 2) werden hauptsächlich Stränge gebildet. Es wird deutlich, dass, um eine Messung garantieren zu können, die Fähigkeit zur Bildung von Tropfen essentiell ist.

In der Graphik 25 sind die Ergebnisse der Untersuchungen abgebildet.

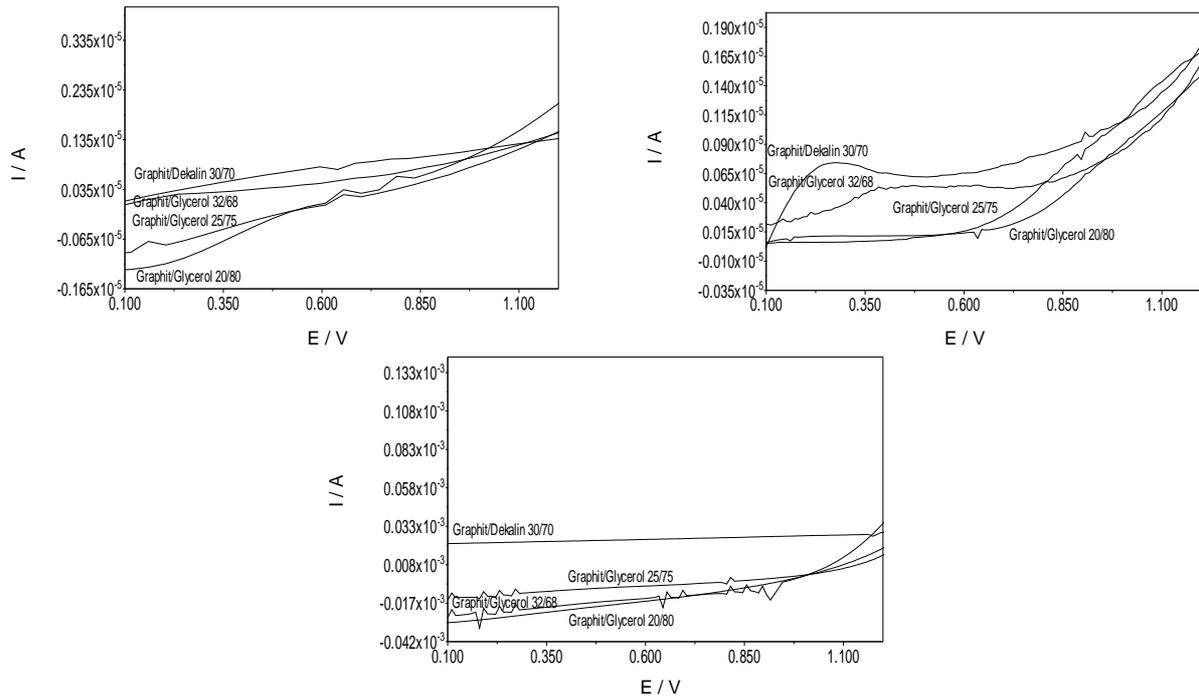


Abb. 25: Zwei-Komponenten-Systeme: Grundstrommessungen
 oben links: 0,1 molare Kaliumnitratlösung; oben rechts: 0,025 molare Schwefelsäure
 unten: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung

Oben links in der Abbildung 25 sind die Messungen der zwei-Komponenten-Systeme in der Kaliumnitratlösung dargestellt. Die Grundströme der Suspensionen sind fast störungsfrei und eben. Alle Suspensionen können deshalb in dem gewählten Arbeitsbereich eingesetzt werden. Das nutzbare Potentialfenster beträgt demnach 1,1 V. Betrachtet man den Verlauf des Grundstroms, so ist ein Unterschied zwischen Suspensionen 1), 2) und 3), 4) festzustellen. Die ersten beiden Grundströme verlaufen fast horizontal, wogegen die beiden letzteren einen steilen Anstieg innerhalb des Arbeitsbereiches aufweisen. Beim Betrachten der Kurven der Suspensionen Graphit/Glycerol 20/80 und Graphit/Glycerol 25/75, fällt auf, dass diese in negativen Strömen starten. Die zunächst tiefer verlaufende Kurve der Suspension Graphit/Glycerol 20/80 kreuzt dann die der Graphit/Glycerol 25/75 bei etwa 570 mV und steigt anschließend steil an. Für den Vergleich der Grundströme untereinander wird die Höhe bei willkürlich festgelegten Werten von 600 mV und 1000 mV bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 16 zu sehen.

Der eben erläuterte Sachverhalt wird beim Anschauen der Werte deutlich. Die Suspension 4), die bei 600 mV den niedrigsten Stromwert aufweist, liegt bei 1000 mV mit dem höchsten Wert bei 1115 nA. Am Ende des Arbeitsfensters liegen die Stromwerte für alle Suspensionsarten in einem Bereich.

	600 mV	1000 mV
1) Graphit/Dekalin 30/70	800 nA	1114 nA
2) Graphit/Glycerol 32/78	470 nA	1030 nA
3) Graphit/Glycerol 25/75	70 nA	890 nA
4) Graphit/Glycerol 20/80	30 nA	1115 nA

Tab. 16: Zwei-Komponenten-Systeme: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Kaliumnitratlösung

Untersuchungen der zwei-Komponenten-Systeme in Schwefelsäure sind in der Abbildung 25 oben rechts dargestellt. Die Materialien werden besonders stark angegriffen. Sie fangen teilweise schon während der Messung an zu rieseln und die Tropfen fallen unkontrolliert ab. An den Stromantworten ist dieses Verhalten jedoch nicht auszumachen. Der gewählte Arbeitsbereich kann vollständig genutzt werden und beträgt 1,1 V. Auch in dieser Elektrolytlösung ist ein Unterschied zwischen den Suspensionen 1), 2) und 3), 4) festzustellen. Sie verlaufen nicht nur getrennt voneinander, die ersten beiden weisen zusätzlich ein inhomogenes Signal im ersten Drittel des Voltammogramms auf. Es hat die Form eines Buckels. Dieses inhomogene Signal ist zwischen 200 mV und 400 mV zu finden und wurde auch bei früheren Arbeiten beobachtet¹⁵⁷. Es ist wahrscheinlich auf die Interkalation von Schwefelsäure in die Materialien zurückzuführen. Graphit besteht aus Schichten und es ist bekannt¹⁵⁸, dass es in konzentrierter Schwefelsäure oxidiert wird, wobei die Hydrogensulfationen zwischen die Schichten einwandern. Zusätzlich kann Schwefelsäure eingelagert werden. Warum diese Interkalation bei den anderen Suspensionen nicht zu finden ist, liegt wahrscheinlich an der Art und der Menge der eingearbeiteten Bestandteile sowie an der vollständigen Homogenisierung der Suspension während der Herstellung.

Die beiden Elektrodenmaterialien Graphit/Glycerol 25/75 und Graphit/Glycerol 20/80 zeigen dagegen ein typisches Voltammogramm mit einem zum Ende des Potentialbereiches steil ansteigenden Strom. Hier erfolgt der Anstieg ab etwa 700 mV. Die Höhe der ermittelten Stromantworten bei 600 mV und 1000 mV ist aus der Tabelle 17 ersichtlich. Die Stromwerte aller Systeme liegen bei 1000 mV nah beieinander und unterscheiden sich kaum voneinander.

	600 mV	1000 mV
1) Graphit/Dekalin 30/70	650 nA	1100 nA
2) Graphit/Glycerol 32/78	540 nA	860 nA
3) Graphit/Glycerol 25/75	160 nA	1110 nA
4) Graphit/Glycerol 20/80	140 nA	910 nA

Tab. 17: Zwei-Komponenten-Systeme: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,025 molarer Schwefelsäure

Die Grundströme der Suspensionen in der Ammoniumacetatlösung sind in der Graphik 25 unten zu sehen. Die Kurven sehen flach und eben aus und nur die Suspension Graphit/Glycerol 32/78 ist mit einigen wenigen Störungen behaftet. Alle Elektrodenmaterialien können in dem gewählten Arbeitsbereich eingesetzt werden, somit beträgt auch hier das nutzbare Potentialfenster 1,1 V. In der Ammoniumacetatlösung ist zum ersten Mal ein Unterschied zwischen dem Vergleichssystem und den Suspensionen zu erkennen. Der Grundstrom von Graphit/Dekalin 30/70 verläuft horizontal und deutlich mit höheren Strömen als die Suspensionen 2) bis 4). Verschiedenheiten zwischen den tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis mit Glycerol als Bestandteil sind bezüglich ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen aus den Voltammogrammen jedoch nicht auszumachen. Die Werte bei 600 mV und 1000 mV können aus der Tabelle 18 abgelesen werden.

	600 mV	1000 mV
1) Graphit/Dekalin 30/70	24,4 μ A	26,8 μ A
2) Graphit/Glycerol 32/78	-13,9 μ A	1 μ A
3) Graphit/Glycerol 25/75	-5,9 μ A	1 μ A
4) Graphit/Glycerol 20/80	-15,8 μ A	1 μ A

Tab. 18: Zwei-Komponenten-Systeme: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

Beim Betrachten der Tabelle wird klar, dass alle untersuchten Systeme einen höheren Stromverlauf in der Ammoniumacetatlösung aufweisen, als in der Kaliumnitratlösung und in der Schwefelsäure. Weiterhin weist Graphit/Dekalin 30/70 kaum einen Anstieg innerhalb des Potentialfensters auf, was anhand der Werte bei 600 mV und 1000 mV bestätigt wird. Die Systeme 2) bis 4) fangen ihren Lauf im negativen Strombereich an und steigen verhältnismäßig steil auf 1 μ A bei 1000 mV an.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle untersuchten Suspensionen für elektrochemische Untersuchungen geeignete Grundströme und Potentialfenster aufweisen. Einige Punkte sollten dennoch beachtet werden: Von den zu untersuchenden Systemen eignen sich das Vergleichssystem und System 2) nicht für Bestimmungen in Schwefelsäure. Auch die Bestimmungen in Ammoniumacetatlösung weisen bei allen Materialien hohe Ströme auf. Grundsätzlich gilt, dass der limitierende Faktor für den Einsatz der Elektrodenmaterialien in der Elektrochemie ihre Beständigkeit sowie die Fähigkeit, Tropfen auszubilden, sind. Wie schon bei den Untersuchungen der Fließfähigkeit erweist sich die Zusammensetzung Graphit/Glycerol 25/75 als besonders gut handhabbar. In allen drei Elektrolytlösungen weist diese Suspension auch ebene und flache Grundströme auf, die gut auswertbar sind. Für elektrochemische Bestimmungen sind die festgestellten Stromhöhen in den Lösungen durchaus geeignet. Deshalb wird für die Untersuchungen an ausgewählten Substanzen die Suspension Graphit/Glycerol 25/75 ausgewählt.

3.1.8.1.2 Drei-Komponenten-Systeme

Von den im *Kapitel 3.1.7* vorgestellten drei-Komponenten-Systemen werden folgende elektrochemisch untersucht, wobei die Anteile in Gew.-% angegeben sind:

1) Graphit/Dekalin/Wasser	17/66/17	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	} Vergleichs- systeme
2) Graphit/Dekalin/Wasser	17/71/12	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
3) Graphit/Dekalin/Wasser	20/60/20	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
4) Graphit/Dekalin/Wasser	20/66/14	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
5) Graphit/Dekalin/Glycerol	17/32/51	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
6) Graphit/Dekalin/Glycerol	17/38/45	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
7) Graphit/Dekalin/Glycerol	17/50/33	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
8) Graphit/Dekalin/Glycerol	17/58/25	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
9) Graphit/Dekalin/Glycerol	20/40/40	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
10) Graphit/Dekalin/Glycerol	20/48/32	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	
11) Graphit/Dekalin/Glycerol	20/56/24	Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%	

Bei den Systemen 1) bis 4) handelt es sich um jeweils zwei Vergleichssuspensionen mit dem betreffenden Graphitanteil. System 1) und 2) werden als Vergleich für die Materialien auf Graphitbasis 5) bis 8) verwendet, da sie 17 Gew.-% Graphitanteil aufweisen. System 3) und 4) gelten als Bezug für die Elektroden 9) bis 11).

Alle drei-Komponenten-Systeme, auch die Vergleichssysteme, sind in Vergleich zu den zwei-Komponenten-Systemen schwieriger zu handhaben. Die Vergleichssysteme sedimentieren sehr schnell, dadurch sind die Untersuchungen als hängende Tropfenelektrode problematisch. Das Abschlagen von Tropfen ist wiederum bei Dekalin/Glycerol-Systemen als mühsam zu verzeichnen.

Die Graphik 26 zeigt die erhaltenen Voltammogramme der drei-Komponenten-Systeme mit einem Graphitanteil von 17 Gew.-% in den drei Elektrolytlösungen.

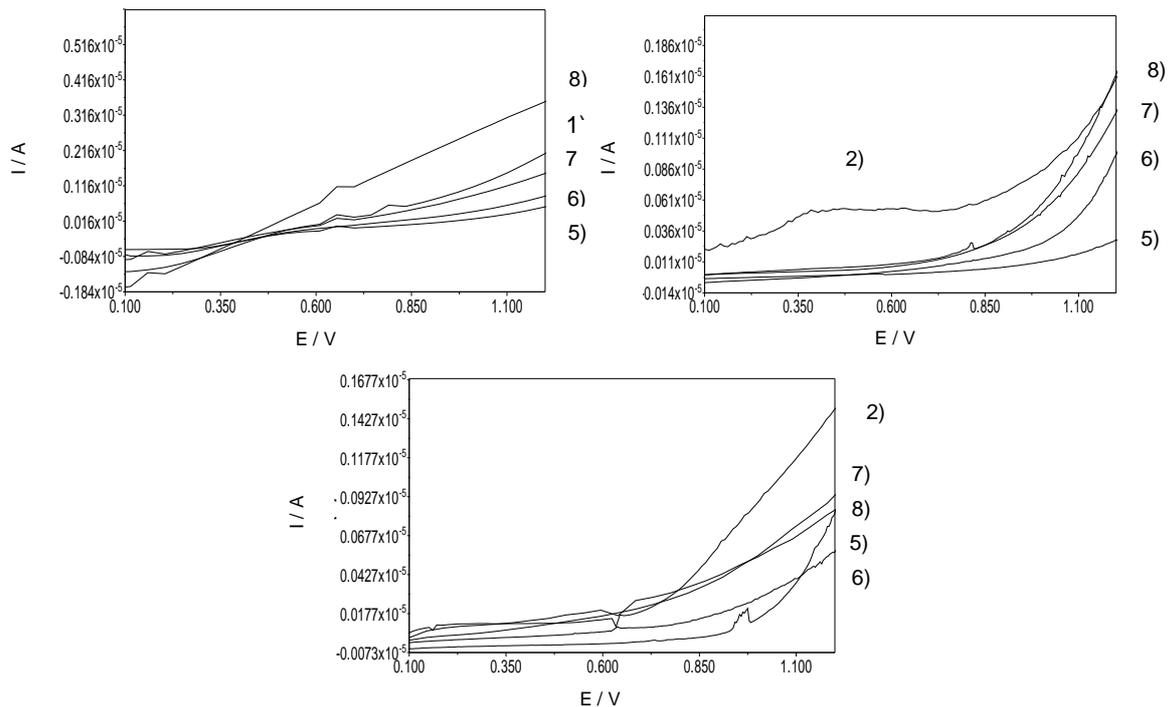


Abb. 26: Grundstrommessungen der drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%
 oben links: 0,1 molare Kaliumnitratlösung; oben rechts: 0,025 molare Schwefelsäure
 unten: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung

In der Kaliumnitratlösung sind die Strom-Spannungskurven der Suspensionen mit einem Graphitanteil von 17 Gew.-% sehr geradlinig und verlaufen mit sehr geringem Anstieg. Der übliche abrupte Stromanstieg zum Ende des elektrochemischen Fensters ist hier nicht zu sehen. Dieses deutet darauf hin, dass das nutzbare Potentialfenster sich weiter erstreckt als die angesetzten 1,2 V. Der nutzbare Arbeitsbereich beträgt 1,1 V. Das Vergleichssystem 1) harmoniert sehr gut mit den Suspensionen 5) bis 8). Der Grundstrom der Suspension 8) verläuft zu Anfang unterhalb des der Vergleichssuspension. Ab etwa 400 mV steigt der Grundstrom der zu untersuchenden Elektrode, bis er zum Ende sogar höher ist als der des Materials 1). Obwohl diese Suspension von den anderen sichtlich abweicht, sind der

Grundstromverlauf sowie seine Höhe für elektrochemische Untersuchungen durchaus annehmbar. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Zusammensetzung des Elektrodenmaterials. Der Gewichtswert für Dekalin beträgt 58 % und liegt viel höher als bei den anderen. Die restlichen Suspensionen weisen einen untereinander ähnlichen Verlauf auf. Die Grundströme der Suspensionen 5) und 6) haben ihren Anfang bei negativen Strömen, der anschließende Verlauf ist fast waagrecht und endet dann im positiven Strombereich. Die festgestellten Ströme bei 600 mV und 1000 mV sind der Tabelle 19 zu entnehmen.

	600 mV	1000 mV
1) Graphit/Dekalin/Wasser 17/66/17	70 nA	1140 nA
5) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51	-50 nA	230 nA
6) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/38/45	-12 nA	440 nA
7) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/50/33	30 nA	890 nA
8) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25	680 nA	2680 nA

Tab. 19: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Kaliumnitratlösung

Die obere rechte Abbildung der Graphik 26 zeigt die Voltammogramme der drei-Komponenten-Systeme in der Schwefelsäure. Bis auf den Grundstrom des Vergleichssystems weisen die Suspensionen ruhige und ungestörte Grundströme auf. Innerhalb des gewählten Fensters von 0,1 V bis 1,2 V kann somit gearbeitet werden. Demnach beträgt der nutzbare Bereich 1,1 V. Der anfängliche Verlauf der zu untersuchenden Suspensionen ist sehr eben, bis etwa 750 mV verlaufen die Ströme gemeinsam. Erst danach steigen sie an und Unterschiede zwischen den einzelnen Elektroden werden sichtbar. Bei 8) und 7) ist ein steiler Anstieg des Stromes ab 1000 mV erkennbar, dieser setzt bei den Elektroden 5) und 6) erst später ein. Der Grundstrom des Vergleichssystems weist im Verlauf zwischen 200 mV und 400 mV ein Signal auf. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Interkalation, die in dem Medium Schwefelsäure passiert, was bereits im *Kapitel 3.1.8.1.1* erläutert wurde. In der Tabelle 20 sind die Stromhöhen zu sehen, die bei 600 mV und 1000 mV ermittelt wurden.

	600 mV	1000 mV
2) Graphit/Dekalin/Wasser 17/71/12	540 nA	860 nA
5) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51	10 nA	113 nA
6) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/38/45	30 nA	264 nA
7) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/50/33	70 nA	510 nA
8) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25	90 nA	580 nA

Tab. 20: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,025 molarer Schwefelsäure

Graphik 26 unten zeigt die Voltammogramme der Elektroden aufgenommen in Ammoniumacetatlösung. Die Grundströme der Suspensionen sind bis auf wenige Unebenheiten flach und gut auswertbar. Alle Suspensionen können deshalb in dem gewählten elektrochemischen Fenster eingesetzt werden, welches somit 1,1 V groß ist. Beim Betrachten der Grundströme fällt auf, dass die Systeme 5) bis 8) sehr ähnlich verlaufen. Der Anstieg der Kurven erfolgt sehr langsam, eine typische steile Zunahme der Stromhöhen ist innerhalb des Fensters nicht zu sehen. Der Grundstrom der Vergleichssuspension hat diesen typischen steilen Anstieg ab etwa 800 mV. Die gemessenen Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV sind der Tabelle 21 zu entnehmen.

	600 mV	1000 mV
2) Graphit/Dekalin/Wasser 17/71/12	198 nA	910 nA
5) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51	-17 nA	147 nA
6) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/38/45	60 nA	270 nA
7) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/50/33	159 nA	550 nA
8) Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25	139 nA	539 nA

Tab. 21: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 17 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

Die untersuchten Elektrodenmaterialien der drei-Komponenten-Systeme mit einem Graphitanteil von 17 Gew.-% weisen in allen drei Elektrolytlösungen einen guten Verlauf des Grundstromes auf. Die Höhe der Ströme bewegt sich bei allen drei Fällen im mittleren nA-Bereich. Das gewählte elektrochemische Fenster von 0,1 V bis 1,2 V kann vollständig genutzt werden. Eindeutige Unterschiede zwischen den einzelnen Suspensionen können anhand der vorgestellten Voltammogramme nicht festgestellt werden.

Die Graphik 27 zeigt die erhaltenen Voltammogramme der drei-Komponenten-Systeme mit einem Graphitanteil von 20 Gew.-% in den drei Elektrolytlösungen.

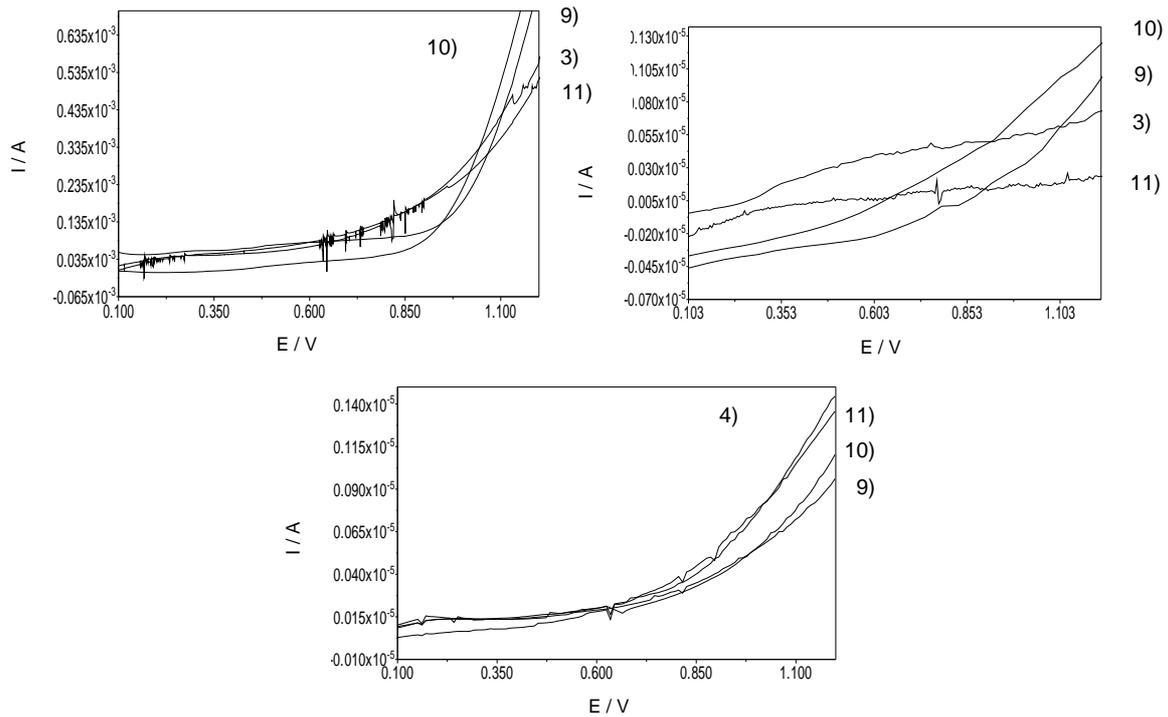


Abb. 27: Grundstrommessungen der drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%
 oben links: 0,025 molare Schwefelsäure; oben rechts: 0,1 molare Kaliumnitratlösung
 unten: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung

Untersuchungen der Grundströme in der Schwefelsäure sind in der Graphik 27 oben links dargestellt. Wie bei der Kaliumnitratlösung sind auch hier zwei Gruppen zu erkennen: System 9) mit 10) und System 3) mit 11). Die erste Gruppe fängt wie die zweite im Bereich 30 μA - 80 μA an, steigt aber ab etwa 900 mV steiler an und endet bei höheren Strömen. Der festgesetzte Untersuchungsraum von 0,1 V bis 1,2 V kann aber von allen vollständig genutzt werden, so dass das nutzbare Fenster 1,1 V groß ist. Bis auf das Vergleichssystem, das mit einigen Störpeaks behaftet ist, sind die Grundströme der Suspensionen eben und flach. Das inhomogene Signal, das bei den o.g. Bestimmungen in Schwefelsäure in einigen Voltammogrammen beobachtet wurde, ist an dieser Stelle bei keiner der Suspensionen zu erkennen. Die Ströme bei 600 mV und 1000 mV sind in der Tabelle 22 zu sehen.

	600 mV	1000 mV
3) Graphit/Dekalin/Wasser 20/60/20	68 μA	250 μA
9) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/40/40	81 μA	200 μA
10) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/48/32	30 μA	280 μA
11) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/56/24	80 μA	240 μA

Tab. 22: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,025 molarer Schwefelsäure

In der Abbildung 27 oben rechts sind die Ergebnisse der Untersuchungen der drei-Komponenten-Systeme mit einem Graphitanteil von 20 Gew.-% in der Kaliumnitratlösung zu sehen. Die Grundströme der Elektroden teilen sich in zwei Gruppen auf. Das System 9) ist dem System 10) sehr ähnlich und Suspension 11) ähnelt der Vergleichssuspension 3). Dieses ist mit der vergleichbaren Zusammensetzung der Systeme zu erklären. Die ersten beiden starten mit kleineren Strömen als die beiden anderen, steigen jedoch schneller an und kreuzen letztlich die Elektroden 3) und 11) um mit höheren Strömen zu enden. Von beiden Gruppen kann der Arbeitsbereich aber vollständig genutzt werden. Demnach beträgt das elektrochemische Fenster 1,1 V. Insgesamt ist bei allen Elektroden der Verlauf eben und störungsfrei. Die Ströme bei 600 mV und 1000 mV sind der Tabelle 23 zu entnehmen.

	600 mV	1000 mV
3) Graphit/Dekalin/Wasser 20/60/20	390 nA	760 nA
9) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/40/40	50 nA	550 nA
10) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/48/32	20 nA	1650 nA
11) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/56/24	-220 nA	300 nA

Tab. 23: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Kaliumnitratlösung

In der Darstellung 27 unten sind die Voltammogramme der Materialien in Ammoniumacetatlösung abgebildet. Die Grundströme aller Suspensionsarten sind eben und flach und können gut in dem Arbeitsbereich von 0,1 V bis 1,1 V eingesetzt werden. Demnach ist das nutzbare Potentialfenster 1,1 V groß. Auch hier teilen sich die Suspensionen in zwei Gruppen auf: System 4) mit System 11) und System 10) mit System 11). Anders als bei den vorherigen Untersuchungen verlaufen die Grundströme der zweiten Gruppe viel flacher und enden bei niedrigeren Strömen als die erste Gruppe. Besonders beim Betrachten der Ergebnisse aus der Tabelle 24 fällt auf, dass die Ströme der Elektrodenmaterialien innerhalb der Gruppen zum Schluss fast deckungsgleich verlaufen. Obwohl alle in gleichem Bereich starten, liegen die Stromwerte bei 1000 mV für die erste Gruppe etwa 230 nA höher.

	600 mV	1000 mV
4) Graphit/Dekalin/Wasser 20/66/14	200 nA	790 nA
9) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/40/40	180 nA	558 nA
10) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/48/32	190 nA	560 nA
11) Graphit/Dekalin/Glycerol 20/56/24	200 nA	770 nA

Tab. 24: Drei-Komponenten-Systeme, Graphitanteil 20 Gew.-%: Stromhöhen bei 600 mV und 1000 mV in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

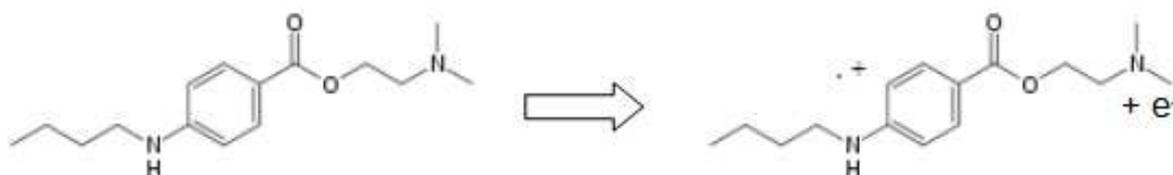
Fasst man die Ergebnisse für die drei-Komponenten-Systeme mit einem Graphitanteil von 20 Gew.-% zusammen, so fällt auf, dass auch in diesem Fall gute Ergebnisse für die Grundströme in den drei Elektrolytlösungen erhalten wurden. Selbstverständlich ist die 0,025 molare Schwefelsäure eine kritische Elektrolytlösung, die besonders stark die Elektrodenmaterialien angreift. Sie sind nicht lange stabil und die Messungen müssen zügig durchgeführt werden. Grundsätzlich kann das gewählte Fenster von 0,1 V bis 1,2 V vollständig bei allen Elektroden genutzt werden. Die Höhe der Ströme liegt im mittleren nA-Bereich.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen wird für die elektrochemischen Untersuchungen an ausgewählten Substanzen das System Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 als Beispiel für die drei-Komponenten-Systeme ausgewählt. Da sich die drei-Komponenten-Gemische unabhängig von dem Graphitanteil elektrochemisch ähnlich verhalten, reicht es aus, einen Repräsentanten auszusuchen. Der Vorteil in dem gewählten Elektrodenmaterial liegt insbesondere in der Langzeitstabilität des Tropfens. Das unproblematische Abschlagen des Tropfens ohne Nachfließen des Materials ist ein weiterer Aspekt der die Wahl begründet.

3.1.8.2 Elektrochemische Untersuchungen an ausgewählten Substanzen

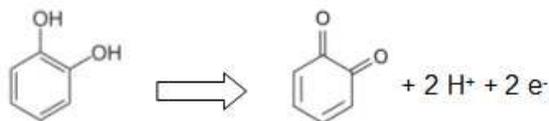
Als Elektrodenmaterialien stehen Graphit/Glycerol 25/75 und Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 zur Verfügung mit denen zwei Substanzen elektrochemisch untersucht werden: Tetracain und Brenzkatechin.

Bei Tetracain (IUPAC: 2-Dimethylaminoethyl-4-butylaminobenzoat) handelt es sich um ein aromatisches Amin, das als Lokalanästhetikum verwendet wird.



Elektrochemisch passiert Folgendes: Im ersten Schritt wird Tetracain unter Abspaltung eines Elektrons zu einem Radikalkation oxidiert, anschließend können intermolekulare Reaktionen wie z.B. Kupplungsreaktionen¹⁵⁹ stattfinden. In den Voltammogrammen ist allerdings nur ein Peak bzw. eine Stufe zu sehen.

Brenzkatechin (IUPAC: 1,2-Dihydroxybenzen oder Benzen-1,2-diol) als zweiwertiges Phenol wird als Ausgangsverbindung für die Herstellung von Farbstoffen und Arzneistoffen eingesetzt.



Bei der elektrochemischen Reaktion von Brenzkatechin werden die phenolischen Gruppen im Zweielektronenprozeß zu ortho-Chinon⁴ oxidiert. Auch hier ist in den Voltammogrammen nur ein Peak bzw. eine Stufe zu sehen.

Die Bestimmungen von Brenzkatechin und Tetracain, jeweils in einer Konzentration von 10^{-3} mol/L, erfolgen in ruhender Lösung am hängenden Tropfen in einer 0,025 molaren Schwefelsäure und einer 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung. Für die Messungen der Substanzen in den beiden Elektrolytlösungen liegen Literaturwerte^{22, 105} vor, so dass das Verhalten der zu untersuchenden Elektrodenmaterialien anschließend mit ihnen verglichen und beurteilt werden kann. Für jede Messung wird ein neuer Tropfen durch manuelles Abschlagen geschaffen. Die Durchführung erfolgt in DCV-Modus im Bereich von 0,1 V bis 1,2 V in 4 mV Schritten.

In der Abbildung 28 ist die Untersuchung von Tetracain in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung mit der zwei-Komponenten-Elektrode Graphit/Glycerol 25/75 abgebildet.

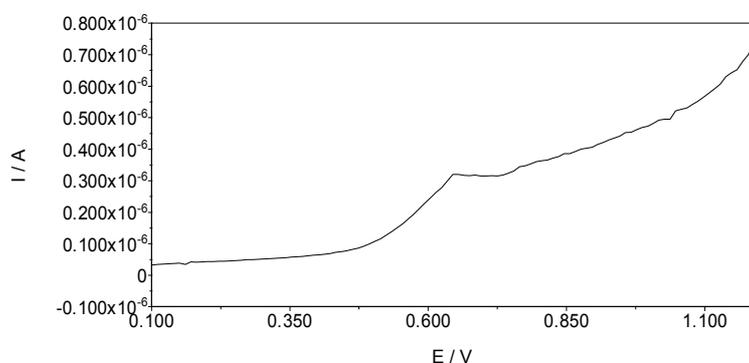


Abb. 28: Tetracainmessung [$c = 10^{-3}$ M] mit der zwei-Komponenten-Elektrode Graphit/Glycerol 25/75 in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

Verlauf der Strom-Spannungskurve störungsfrei. Interessanterweise startet der Verlauf viel höher als erwartet. Bei Untersuchungen der Grundströme der zwei-Komponenten-Systeme starteten alle Suspensionen in niedrigeren Strombereichen.

In Vergleich dazu ist in der Abbildung 29 die Tetracainuntersuchung in der 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 dargestellt. In der ersten Hälfte der Voltammogramme ist teilweise ein unruhiger Verlauf zu erkennen. Aufgrund der hohen Konzentration an Tetracain tritt hier eine Überladung auf, die im Falle der zwei-Komponenten-Elektrode nicht feststellbar war. Die nachfolgend genannten Werte für die Halbstufenpotentiale, beziehen sich auf die aus der Graphik abgelesenen Werte. Dabei wird die Überladung als Stufe angesehen, weshalb die Werte mit Vorsicht behandelt werden müssen. Die Potentiale der einzelnen Messungen liegen bei 479 mV, 483 mV, 498 mV und 552 mV (MW: 503 mV, SDV: 34 mV und RSD: 7 %) mit den dazu gehörigen Strömen 437 nA, 456 nA, 459 nA und 442 nA (MW: 449 nA; SDV: 25 nA und RSD: 10 %).

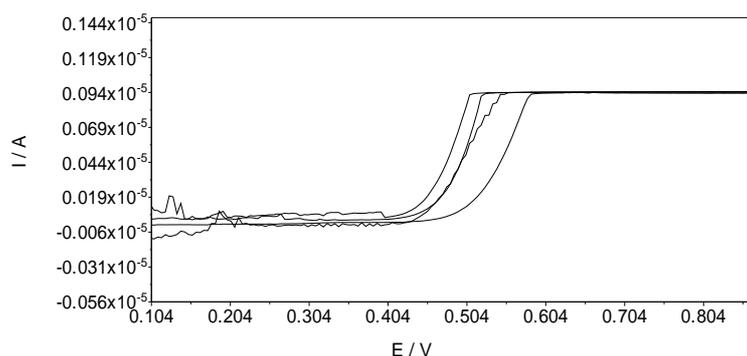


Abb. 29: Vier Tetracainmessungen [$c = 10^{-3}$ M] mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung

Wird die drei-Komponenten-Elektrode zur Tetracainuntersuchung in einer 0,025 molaren Schwefelsäure eingesetzt, ergibt sich folgendes Bild:

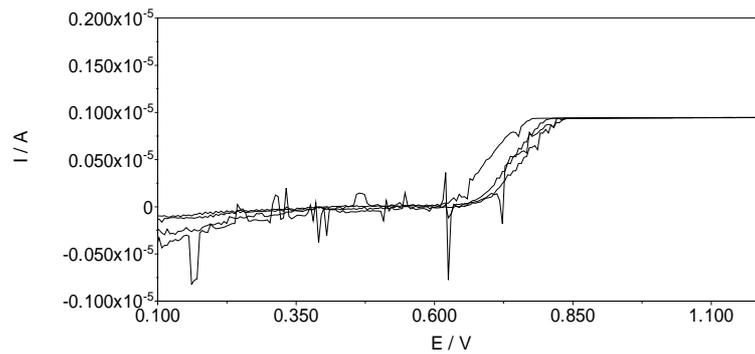


Abb. 30: Vier Tetracainmessungen [$c = 10^{-3}$ M] mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in 0,025 molarer Schwefelsäure

Der Verlauf der Kurven ist besonders zu Anfang unruhig. Trotzdem ist der Anstieg der Kurven zur Tetracainstufe gut zu sehen. Im Vergleich zu den Untersuchungen in der Ammoniumacetatlösung ist dieser anodisch verschoben. Auch hier ist auf Grund der hohen Konzentration eine Überladung zu sehen. Die nachfolgend genannten Werte für die Halbstufenpotentiale, beziehen sich auf die aus der Graphik abgelesenen Werte. Dabei wird die Überladung als Stufe angesehen, weshalb die Werte mit Vorsicht behandelt werden müssen. Die Potentiale der einzelnen Messungen befinden sich bei 649 mV, 703 mV, 713 mV und 742 mV (MW: 702 mV, SDV: 39 mV und RSD: 6 %) mit den Strömen 496 nA, 459 nA, 527 nA und 531 nA (MW: 503 nA, SDV: 33 nA und RSD: 7 %).

Mit einem noch unruhigeren Verlauf ist die Bestimmung von Tetracain in Schwefelsäure mit der zwei-Komponenten-Elektrode behaftet. Die Stufe ist ganz schwach ausgebildet und fast gar nicht erkennbar (hier nicht dargestellt).

Die Bestimmung von Brenzkatechin mit Hilfe der Elektrode Graphit/Glycerol 25/75 verläuft sowohl in der Ammoniumacetatlösung wie auch der Schwefelsäure nicht zufriedenstellend. In beiden Fällen ist eine Veränderung im Verlauf des Stromes im Vergleich zu den Grundströmen nicht erkennbar.

Bei der Untersuchung von Brenzkatechin mit der drei-Komponenten-Elektrode in der Schwefelsäure ist eine Stufe im Verlauf der Strom-Spannungskurve zu sehen (siehe Abb.: 31).

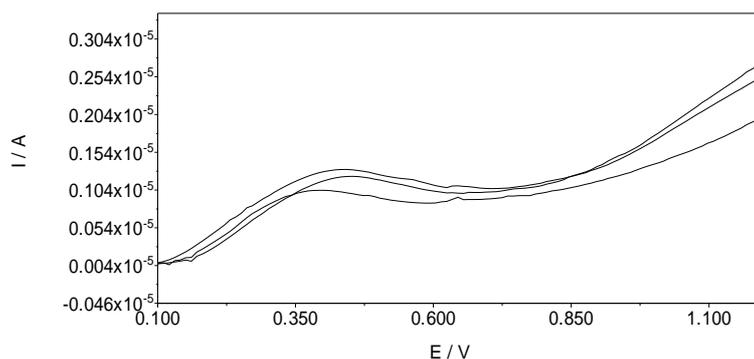


Abb. 31: Drei Brenzkatechinmessungen [$c = 10^{-3}$ M] mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in 0,025 molarer Schwefelsäure

Der gesamte Verlauf der Kurven ist ruhig, eben und sehr gut ausgebildet. Die Kurven sind fast deckungsgleich. Die Stufe von Brenzkatechin ist gut zu erkennen und die Halbstufenpotentiale liegen bei 222 mV, 252 mV und 272 mV (MW: 249 mV, SDV: 25 mV und 10 %) mit den Stromhöhen 441 nA, 731 nA und 640 nA (MW: 604 nA, SDV: 148 nA und RSD: 25 %).

Mit Hilfe der drei-Komponenten-Elektrode ist es möglich simultane Bestimmungen von Tetracain und Brenzkatechin durchzuführen. In der Graphik 32 ist die Messung der beiden Substanzen in der 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung zu sehen. Die dabei eingesetzte Konzentration ist jeweils $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Beide Stufen sind nicht stark ausgeprägt, aber deutlich zu erkennen. Der übrige Verlauf der Kurve ist eben und störungsfrei, so dass Auswertungen möglich sind.

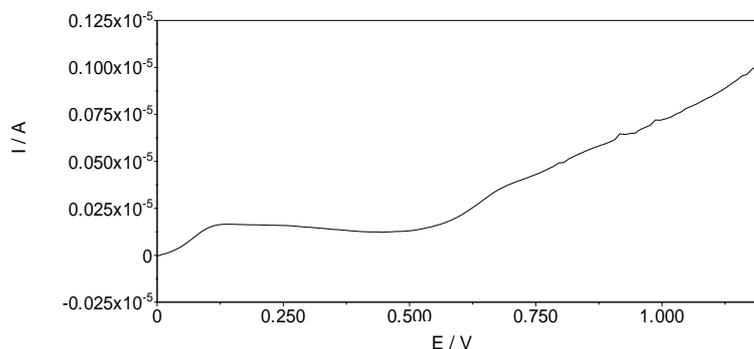


Abb. 32: Bestimmung von Tetracain [$c = 5 \cdot 10^{-4}$ M] und Brenzkatechin [$c = 5 \cdot 10^{-4}$ M] in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25

Die Halbstufenpotentiale liegen bei 60 mV mit einer Stromhöhe von 69 nA für Brenzkatechin und bei 624 mV mit 252 nA für Tetracain.

In der Darstellung 33 sind die simultanen Bestimmungen von Tetracain und Brenzkatechin mit der Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 in der eben besprochenen 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung und der 0,025 molaren Schwefelsäure nebeneinander abgebildet.

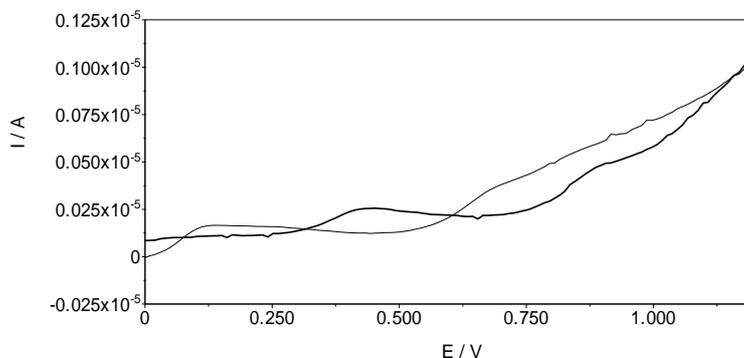


Abb. 33: Bestimmung von Tetracain [$c = 5 \cdot 10^{-4}$ M] und Brenzkatechin [$c = 5 \cdot 10^{-4}$ M] mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25
 dünne Linie: 0,1 molare Ammoniumacetatlösung
 dicke Linie: 0,025 molare Schwefelsäure

Wie in der Darstellung zu sehen, ist die simultane Bestimmung der beiden Substanzen mit Hilfe der drei-Komponenten-Elektrode auch in der Schwefelsäure, in der Konzentration von jeweils $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, ohne Schwierigkeiten durchführbar. Die Stufen sind ähnlich stark ausgeprägt wie in der Ammoniumacetatlösung und deutlich zu erkennen. Insgesamt ist der Verlauf der Strom-Spannungskurve eben und störungsfrei. Demnach sind Auswertungen in diesem Medium möglich. Die Halbstufenpotentiale liegen, verglichen mit denen in der Ammoniumacetatlösung, anodischer bei 353 mV mit einer Stromhöhe von 178 nA für Brenzkatechin und bei 816 mV mit 324 nA für Tetracain.

In der Tabelle 25 sind die Ergebnisse der vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen an Tetracain und Brenzkatechin zusammengefasst. Die genannten Halbstufenhöhen sind die an der Halbstufe abgelesenen Ströme. Die zwei-Komponenten-Elektrode liefert bei der Tetracainbestimmung eine Stufe bei 534 mV. Einige wenige mV in die kathodische Richtung ist die Stufe bei der drei-Komponenten-Elektrode zu finden. In der Schwefelsäure ist im Falle der Graphit/Glycerol - Elektrode keine Veränderung im Verlauf der Stromantwort im Vergleich zum Grundstrom zu erkennen. Anders aber beim Graphit/Dekalin/Glycerol - Gemisch, bei 702 mV (MW) gibt es ein Signal. Brenzkatechin ist im ersten Drittel des Potentialfensters in Schwefelsäure mit Hilfe der drei-Komponenten-Elektrode registrierbar. Wahrscheinlich liegt das Brenzkatechinsignal für die zwei-Komponenten-Elektrode in den

Elektrolytlösungen viel kathodischer und somit außerhalb des untersuchten Arbeitsbereiches.

Substanzen / Halbstufen		Graphit/Glycerol 25/75		Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25	
		Halbstufenlage in mV	Halbstufenhöhe in nA	Halbstufenlage in mV	Halbstufenhöhe in nA
Tetracain in 0,1 molarer NH ₄ Ac		534	194	479 – 552 MW: 503*	437 – 459 MW: 449*
Tetracain in 0,025 molarer H ₂ SO ₄		nicht erkennbar		649 – 742 MW: 702*	459 – 531 MW: 503*
Brenzkatechin in 0,1 molarer NH ₄ Ac		nicht vorhanden		--	--
Brenzkatechin in 0,025 molarer H ₂ SO ₄		nicht vorhanden		222 – 272 MW: 249	441 – 731 MW: 604
Simultan- bestimmung in NH ₄ Ac	Tetracain	--	--	624	252
	Brenzkatechin	--	--	60	69
Simultan- bestimmung in H ₂ SO ₄	Tetracain	--	--	816	324
	Brenzkatechin	--	--	353	178

Tab. 25: Ergebnisse der vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen an Brenzkatechin und Tetracain; * ungefähre Werte, da Überladung

Für die Einzelbestimmungen wurden die Substanzen in einer doppelt so hohen Konzentration eingesetzt als bei den Simultanbestimmungen. Beim Betrachten der Halbstufenhöhen sowie der Stufenhöhen (siehe *Kapitel 5*) ist die Erhöhung der Stromantworten zu sehen, welche auf die Verdopplung der Konzentration zurückgeführt werden könnte. Um dieses jedoch eindeutig zu bestätigen, sind weitere Messungen unbedingt notwendig.

Zu erkennen ist weiterhin, dass bei den Simultanbestimmungen die Lage der Halbstufen der Substanzen nicht mit den in den Einzelbestimmungen festgestellten übereinstimmt. In Simultanbestimmungen liegen diese um etwa 100 mV anodischer und das unabhängig von dem Medium, in dem die Bestimmungen erfolgen.

3.1.8.3 Vergleich der Ergebnisse mit anderen Elektroden und Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen

Bei einigen Untersuchungen in Schwefelsäure wird ein inhomogenes Signal im ersten Drittel der Voltammogramme erkennbar. Dieses markante Merkmal, welches wahrscheinlich auf die Interkalation von Schwefelsäure in die Materialien zurückgeführt werden kann, wird auch bei Arbeiten mit der Graphitscheibenelektrode (GSE)¹⁵⁷ beobachtet, hier allerdings im Bereich von 350 mV bis 410 mV. Der Buckel engt das nutzbare Potential der GSE deutlich ein - erst ab 550 mV sind elektrochemische Arbeiten möglich. Wird die Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode (KFEE) in Schwefelsäure verwendet, ist der Buckel von 150 mV bis 700 mV zu sehen¹⁵⁷. Die Eigenschaften der KFEE werden im *Kapitel 3.2* bei ionischen Flüssigkeiten ausgiebig diskutiert. Auch die Tropfelektroden von Wenders¹⁰⁵ (Graphitanteil bis zu 40 Gew.-%, flüssige Phase Dekalin) und König²² (Graphit/Dekalin/Wasser 18/62/18 Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%) zeigen in einigen Fällen dieses Verhalten. In Wenders Arbeit wird der Peak bei 350 mV vermerkt, in Königs zwischen 400 mV und 600 mV. Obwohl die hier untersuchten tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis besonders in der Schwefelsäure als Medium angegriffen werden und dadurch mit der Zeit anfangen zu rieseln, ist das in den Voltammogrammen nicht zu erkennen. Bis auf den Buckel, der hier nur in einigen Fällen vorkommt, sind die Strom-Spannungskurven ungestört und eben. Demnach eignen sich die Elektroden gut für den Einsatz bei elektrochemischen Messungen.

In der Ammoniumacetatlösung als Elektrolytlösung ist bei Verwendung der KFEE bei ca. 800 mV ein Buckel zu sehen, das Potentialfenster ist bis zu ca. 970 mV¹⁵⁷ nutzbar. Im Vergleich dazu erstreckt sich in der vorliegenden Arbeit der Arbeitsbereich in Ammoniumacetatlösung bis 1,2 V. Ähnlich verhalten sich die Tropfelektroden von Wenders¹⁰⁵ und König²². Auch die anodische Zersetzung ihrer Elektroden setzt bei etwa 1,1 V an, wobei das Potentialfenster bis 1,2 V nutzbar ist.

Die Untersuchung der Potentialfenster und Grundströme der zwei- und drei-Komponenten-Gemische ergab, dass alle Systeme in den gewählten Elektrolytlösungen elektrochemisch verwendbar sind. In allen Lösungen erstreckt sich das nutzbare Fenster von 0,1 V bis 1,2 V und beträgt somit 1,1 V. In vielen der Messungen konnte ein steiler Anstieg des Stromes, der auf ein deutliches Ende des Arbeitsbereiches deuten würde, nicht festgestellt werden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass der Bereich größer als das angesetzte Messfenster ist. Für die Bestimmung von Tetracain und Brenzkatechin in der Ammoniumacetatlösung und in der Schwefelsäure wurden Graphit/Glycerol 25/75 und Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 ausgewählt. Was gegen den Einsatz der anderen

Materialien als Elektroden in der Arbeit sprach, ist alleine die weniger ausgeprägte Fähigkeit zur Bildung von Tropfen sowie das mit einigen Schwierigkeiten verbundene Abschlagen dieser. Diese Problematik lässt sich sicherlich mit einer anders konstruierten Dosiervorrichtung beheben. Für die Aufgabenstellung war dieses jedoch nicht entscheidend.

Die Tetracainbestimmung in der Ammoniumacetatlösung konnte mit beiden Elektroden gut bestimmt werden. Bei 534 mV bei Graphit/Glycerol-Gemisch und zwischen 479 mV und 552 mV bei Graphit/Dekalin/Glycerol-Gemisch sind die Stufen zu finden. In der Schwefelsäure lag die Stufe zwischen 649 mV und 742 mV im Falle der drei-Komponenten-Elektrode. Dagegen war die Bestimmung mit der zwei-Komponenten-Elektrode mit Schwierigkeiten behaftet. Die Stufe war ganz schwach ausgebildet und fast gar nicht erkennbar. Da die Untersuchung in Ammoniumacetatlösung gut verlaufen ist, ist die Ursache nicht bei der Elektrode sondern in der Art der Elektrolytlösung zu suchen.

Wenders¹⁰⁵ konnte die Tetracainsignale zwischen 950 mV und 960 mV mit ihren Elektroden finden. Allerdings fand die Bestimmung in einer 0,05 molaren Schwefelsäure statt, also in einer doppelt so stark konzentrierten wie in der vorliegenden Arbeit. Nicht nur die Elektrolytart beeinflusst die Lage der Stufen bzw. der Peaks, auch der pH-Wert ist für die Bestimmungen entscheidend.

In der Schwefelsäure konnte Brenzkatechin mit Hilfe der drei-Komponenten-Suspension zwischen 222 mV und 272 mV registriert werden. Bei Verwendung einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff wird je nach dem in der Elektrolytlösung herrschenden pH-Wert für Brenzkatechin eine Stufe bzw. Peak unterschiedlicher Intensität erhalten. Dabei ist mit zunehmendem pH-Wert die Anzeige immer geringer¹⁶⁰. Das Signal von Brenzkatechin nimmt zwischen pH 2 und pH 10 von 450 mV auf 40 mV ab. König²² fand mit einer Elektrode bestehend aus Graphit/Dekalin 27,5/72,5 Gew.-%/Gew.-% die Peakpotentiale für Brenzkatechin in Schwefelsäure bei 560 mV und in Ammoniumacetat bei 240 mV.

Mit der zwei-Komponenten-Suspension konnte in keinem der Medien eine Brenzkatechinstufe festgestellt werden. Die Ursache hierfür könnte sein, dass diese außerhalb des untersuchten Potentialfensters liegt, insbesondere im Falle der Ammoniumacetatlösung.

Die Elektrodenmaterialien eignen sich für elektrochemische Untersuchungen von Substanzen. Qualitative Aussagen sind möglich, die Erhöhung der Konzentration führt zu erhöhten Strömen. Ob allerdings quantitative Bestimmungen mit den tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis möglich sind, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Um statistisch gesicherte Ergebnisse zu erhalten, sind weitere Messungen notwendig.

3.1.9 Reproduzierbarkeit der Messdaten

Für die Überprüfung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse müssen selbstverständlich möglichst viele Parameter konstant bleiben, um den Vergleich der Messdaten untereinander durchführen zu können. Dazu gehört z. B. die Kontaktierung. Bei der verwendeten Messeinrichtung bleibt die Position des Kupferdrahtes immer dieselbe, eine unbewusste Manipulation ist nicht möglich. Durch die Verwendung einer seitlich skalierten Spritze als Materialreservoir kann auch die Abgabe einer exakten Suspensionsmenge garantiert werden.

Die Reproduzierbarkeit von Messdaten wird unter zwei Punkten betrachtet. Zum einen werden wiederholte Messungen an ein und demselben Tropfen durchgeführt, wodurch Vergiftungserscheinungen und Adsorptionsphänomene festgestellt werden können. Werden Substanzen elektrochemisch untersucht, kann durch wiederholte Messungen an einem Tropfen auch die Eignung der Suspensionen für Anreicherungstechniken bestimmt werden.

Zum anderen werden wiederholte Messungen an verschiedenen Tropfen durchgeführt. Hierdurch erkennt man z.B. durch einen veränderten Verlauf des Grundstroms vor allem Abweichungen in Zusammensetzung des Elektrodenmaterials. Aber auch eine unterschiedliche Tropfengröße und dadurch auch ein anderer Abstand der Kontaktierung zur Tropfenoberfläche sind aus den Stromantworten entnehmbar.

3.1.9.1 Wiederholte Messungen an einem Tropfen

Bei Messungen an einem Tropfen ist zunächst die Sicherstellung der Stabilität des Tropfens über den gesamten Messraum notwendig. Das heißt, der Tropfen darf von der Kapillarspitze während der Messungen nicht abfallen. Löst sich der Tropfen von der Kapillare, wird das während der Messung aufgezeichnet, wie in der Graphik 34 zu sehen, und verändert den Verlauf der Strom-Spannungskurve. Außerdem sollte die Tropfengröße sich durch aus dem Reservoir nachfließendes Material nicht ändern. Denn mit dem Wachstum des Tropfens verändert sich die Stromantwort, da die Größe der Tropfenoberfläche ansteigt und die Diffusion verstärkt stattfinden kann. Außerdem verändert sich auch der Abstand der Elektrodenoberfläche zur Kontaktierung, wodurch der Strom beeinflusst wird. Fließt die Suspension nach, kann sich im ungünstigsten Falle auch die Zusammensetzung der Elektrode verändern, wodurch die erhaltenen Stromwerte nicht vergleichbar sind.

Insgesamt ist das Erhalten von wiederholbaren Ergebnissen bei nicht konstant bleibender Tropfengröße nicht möglich.

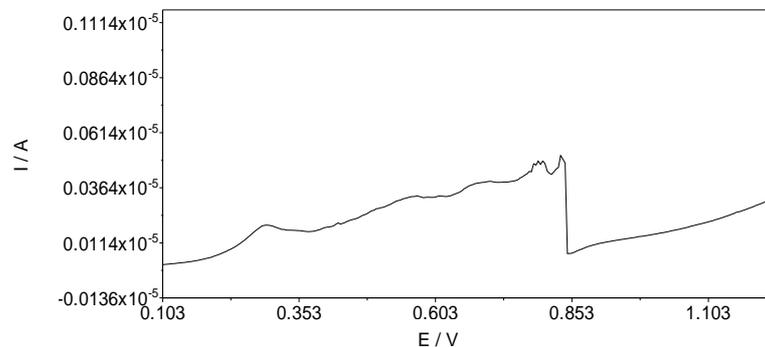


Abb. 34: Tropfenabfall während einer Messung

Durch die wiederholten Messungen an einem Tropfen können Aussagen über die Haltbarkeit sowie den Einfluss der Konditionierung der Elektrodenoberfläche getroffen werden. Sind die Daten reproduzierbar, dann ist die Fläche frei von Vergiftungserscheinungen und Adsorptionsphänomenen. Für die Bestimmung werden Mehrfachmessungen des Grundstroms in Gleichstrommodus bei gleichbleibenden Parametern durchgeführt.

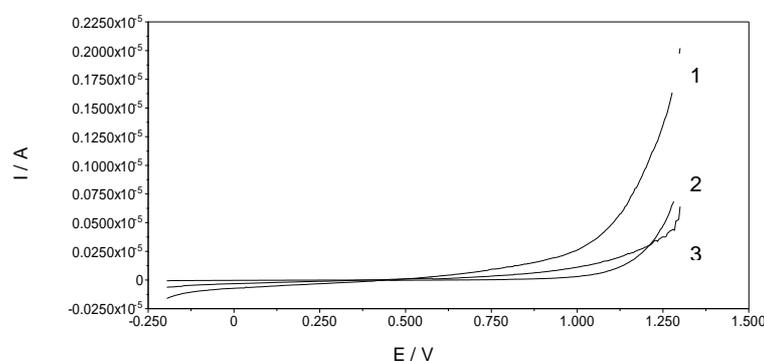


Abb. 35: Wiederholte Messungen an einem Tropfen,
0,1 molare Ammoniumacetatlösung, Elektrode: Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51

In der Graphik 35 ist beispielhaft die Untersuchung mit der drei-Komponenten-Elektrode Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51 in Ammoniumacetatlösung dargestellt. Der Arbeitsbereich erstreckt sich zwischen -197 mV und 1300 mV, wobei die Schrittgröße 4 mV beträgt.

Die mit einer „1“ in der Abbildung gekennzeichnete erste Messung hat einen ungestörten und fast waagerechten Verlauf. Ab etwa 1050 mV sind ein steiler Anstieg des Stromes und damit das Ende des Potentialbereiches zu sehen. Im Vergleich dazu ist die zweite Messung („2“ in der Abbildung) parallel anodisch verschoben. Somit erfolgt der Stromanstieg fast 100 mV

später, dadurch ist das nutzbare Potentialfenster größer. Die dritte Messung („3“ in der Abbildung) ähnelt der zweiten Bestimmung. Zum Ende der Untersuchung fängt der Tropfen erkennbar an zu sedimentieren und fällt kurz nach Beendigung der Bestimmung von der Kapillare ab. In der Graphik 35 ist ein leichtes „Rauschen“ am Ende des Voltammogramms zu sehen, welches auf die langsame „Materialermüdung“ hindeutet. Die bei 600 mV festgestellten Ströme sind 34 nA, -1,7 nA und 10 nA (MW: 14 nA, SDV: 18 nA und RSD: 129 %) und bei 1000 mV 260 nA, 110 nA und 30 nA (MW: 133 nA, SDV: 117 nA und RSD: 88 %). An der Standardabweichung sowie der relativen Standardabweichung ist es gut zu sehen, dass sich die einzelnen Messungen nicht nur bei 1000 mV sondern schon bei 600 mV stark voneinander unterscheiden. Selbstverständlich werden die Werte besonders von der ersten Messung, die stark von den anderen abweicht, beeinflusst.

Fast alle Elektrodenmaterialien verhalten sich ähnlich. Die erste Messung hat das kleinste Potentialfenster, mit weiteren Bestimmungen wird der Strom flacher und der Potentialbereich wird anodisch ausgeweitet. Die folgenden Messungen sind untereinander vergleichbar. Selten können jedoch mehr als fünf Untersuchungen durchgeführt werden, in der Regel ist die dritte Messung die letztmögliche. Vergiftungserscheinungen und Adsorptionsphänomene sind aus den Kurven nicht zu erkennen. Daraus folgend, kann behauptet werden, dass sich die Graphitmaterialien prinzipiell für Anreicherungstechniken eignen. Dabei muss beachtet werden, dass hierfür ein Material ausgewählt wird an dem mehrere Scans durchführbar sind. Erfahrungsgemäß zeigen diese Elektroden nicht so hohe Abweichungen untereinander, wie oben diskutiert. Bei Routinebestimmungen sollte jedoch mit einem neuen frischen und unverbrauchten Tropfen gearbeitet werden. So kann sichergestellt werden, dass die Ergebnisse unverfälscht sind.

3.1.9.2 Wiederholte Messungen an verschiedenen Tropfen

Um wiederholbare Ergebnisse an unterschiedlichen Tropfen erhalten zu können, ist die Reproduzierbarkeit der Tropfengröße von entscheidender Bedeutung. Denn die Größe ist mit der zur Verfügung stehenden Oberfläche für die Diffusion gleichzusetzen. Abweichungen sind demnach in den erhaltenen Voltammogrammen zu sehen. Die genaue Kenntnis der Tropfengröße bzw. ihre Berechnung sind deswegen aber nicht notwendig. Es kann davon ausgegangen werden, dass der konstant bleibende Durchmesser der Suspensionszuführung sowie die reproduzierbare Dosierungsmenge des Elektrodenmaterials zu wiederholbaren Tropfengrößen führen. Selbstverständlich sind die Größen nur bei Verwendung derselben Suspension untereinander vergleichbar. Die Zusammensetzung der Gemische spielt nämlich

eine wichtige Rolle. Je viskoser die Systeme sind, desto größer sind die innerhalb der Materialien vorherrschenden Kohäsionskräfte und somit kleiner die Tropfen.

Durch die hier genutzte Elektrodenkonstruktion mit der skalierten Spritze ist es möglich für die Untersuchungen exakt die gleichen Suspensionsmengen zu verwenden. Dadurch ist die Reproduzierbarkeit der Tropfengröße, die Entfernung der Kontaktierung zur Oberfläche und somit die Wiederholbarkeit der Messdaten gewährleistet. Im *Kapitel 3.1.8.2* wurden wiederholbare Bestimmungen an verschiedenen hängenden Tropfen durchgeführt und ausgiebig erörtert. Nachfolgend ist in der Abb. 36 eine Mehrfachmessung beispielhaft dargestellt.

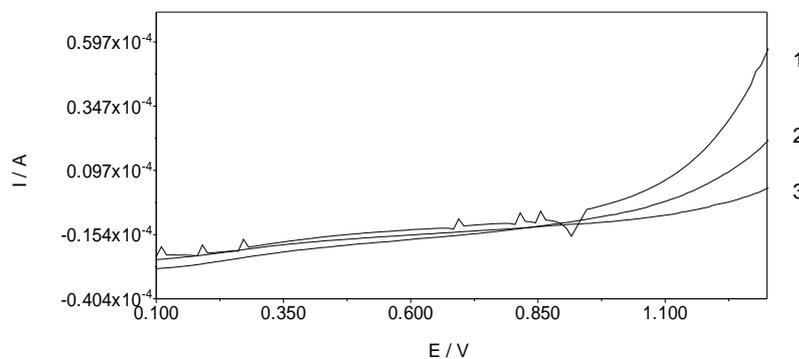


Abb. 36: Wiederholte Messungen an verschiedenen Tropfen, 0,1 molare Ammoniumacetatlösung, Elektrode: Graphit/Glycerol 20/80

Es handelt sich hierbei um eine Bestimmung mittels einer zwei-Komponenten-Elektrode Graphit/Glycerol 20/80 in 0,1 molarer Ammoniumacetatlösung. Der Arbeitsbereich erstreckt sich zwischen 0,1 V und 1,2 V, wobei die Schrittgröße 4 mV beträgt.

Um festzustellen wie unterschiedlich der einzelne Verlauf der Strom-Spannungskurven ist, werden drei Stellen bestimmt, an denen die Stromhöhen abgelesen werden. Über die Standardabweichung und die relative Standardabweichung können Veränderungen in den Kurven erkannt und Rückschlüsse auf z.B. Abweichungen in der Zusammensetzung der Elektrode gewonnen werden. Hierfür werden die Ströme bei 300 mV, 600 mV und 1000 mV bestimmt. Sie betragen bei 300 mV: -20 μ A, -24 μ A und -23 μ A (MW: -22 μ A, SDV: 2 μ A und RSD: -9 %), bei 600 mV: -13 μ A, -17 μ A und -16 μ A (MW: -15 μ A, SDV: 2 μ A und RSD: -14 %) und bei 1000 mV: -3 μ A, -8 μ A und -10 μ A (MW: -7 μ A, SDV: 4 μ A und RSD: -52 %).

Zu Anfang der Messung, also bei 300 mV sind die Kurven gut miteinander vergleichbar. Die Standardabweichung beträgt hier nur 2 μ A. Auch bei 600 mV ist der Verlauf der Kurven

ähnlich, bei 1000 mV sind aber die Unterschiede, deutlich zu sehen. Hier ist die relative Standardabweichung mit 52 % sehr groß. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sollten demnach die Messungen in den ersten zwei Dritteln des Potentialfensters durchgeführt werden.

3.1.10 Stabilität der Suspensionen im Tropfstand und über einen längeren Zeitraum

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist vor allem die Sicherstellung der Stabilität der Suspensionen zwingend. Zwar wird in der vorliegenden Arbeit für jede einzelne elektrochemische Messung eine neue Elektrodenoberfläche geschaffen, trotzdem muss die Suspension ihre Zusammensetzung und Homogenität während der Bestimmung, aber auch noch länger, beibehalten. Für Routineuntersuchungen wird eine Haltbarkeit des Elektrodenmaterials im Tropfenstand von mindestens einem halben Tag gefordert. Innerhalb dieser Dauer sollten keine Abweichungen feststellbar sein.

Zweifelsohne müssen auch die neu hergestellten Suspensionen gleiche Eigenschaften aufweisen wie die vorangegangenen. Um das zu gewährleisten, müssen die Herstellung und auch die Befüllung des Tropfstandes standardisiert und reproduzierbar erfolgen.

Die Herstellung der Suspensionen erfolgte sowohl bei zwei-Komponenten-Systemen wie auch bei drei-Komponenten-Systemen jeweils zweifach, um mögliche Abwiegefehler feststellen zu können. Durch die jeweils fünfmal durchgeführte Bestimmung des Widerstandes konnten etwaige Abweichungen ermittelt und auf diese Art die Herstellung überwacht werden. Bei den drei-Komponenten-Systemen ist zudem die Reihenfolge der Zugabe der Substanzen, die als Dispersionsmedium fungieren, wichtig. In vielen Fällen ist bei Nichteinhaltung der Vorgabe eine Vermengung gar nicht möglich. Die Zugabe muss, aus dem gleichen Grund, auch in möglichst kleinen Schritten erfolgen, wobei nach jeder Zufügung homogenisiert werden muss. Für die Langzeitstabilität der Suspensionen ist eine lange und andauernde Homogenisierung nach erfolgter Herstellung mittels Magnetrührer notwendig.

3.1.10.1 Langzeitstabilität

Zur Untersuchung der Dispersionen auf Langzeitstabilität wurden zwei verschiedene Suspensionen willkürlich ausgewählt. Sie wurden am gleichen Tag hergestellt und ihr Widerstand nach drei Stunden, drei und fünf Tagen vermessen, wobei die Homogenisierung

mittels Magnetrührer über den gesamten Zeitraum fortgeführt wurde. Bei den Dispersionen handelt es sich um Graphit/Glycerol 25/75 Gew.-%/Gew.-% und Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 Gew.-%/Gew.-%/Gew.-%.

Folgende Tabelle 26 zeigt die erhaltenen Ergebnisse, wobei es sich um Mittelwerte aus fünf Messungen handelt.

Zeit / min	Graphit 25 %, Glycerol 75 %			Graphit 17 %, Dekalin 58 %, Glycerol 25 %		
	Zeit / Tage			Zeit / Tage		
	0.125	3	5	0.125	3	5
Zeit / min	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm	Widerstand in Ohm
0	2230	2400	2200	1121	2230	1800
3	490	570	689	708	901	1245
5	470	540	678	675	897	1167
10	463	525	645	605	864	1145
15	452	514	638	586	854	1137
20	450	501	630	565	845	1123

Tab. 26: Widerstandsmessung: Langzeitstabilität

Innerhalb der Messreihen nehmen die Widerstandswerte wie gewohnt ab, aber es ist deutlich zu erkennen, dass trotz der Homogenisierung mit der Zeit die hergestellten Dispersionen altern und die Leitfähigkeit abnimmt. Äußerlich konnten keine Veränderungen festgestellt werden, es ist dennoch anzunehmen, dass die Gemische eine begrenzte Haltbarkeit haben.

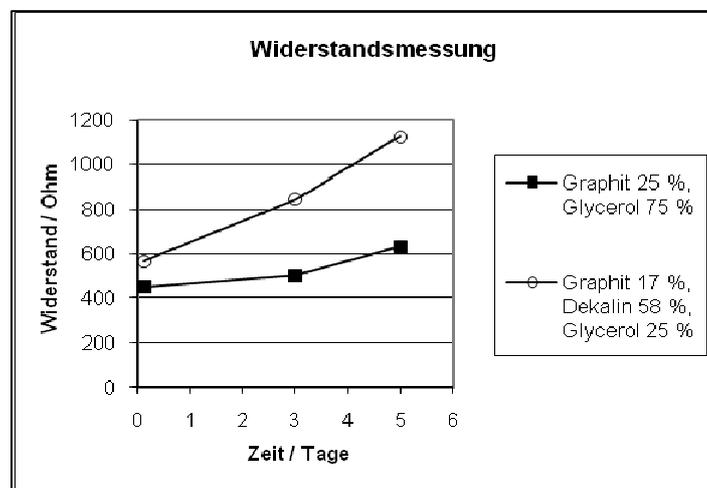


Abb. 37: Widerstandsmessung: Langzeitstabilität der Suspensionen

Die Graphik (Abb.37) verdeutlicht den Sachverhalt, wobei für die Darstellung die nach 20 Minuten erhaltenen Werte herangezogen wurden.

Die Alterung der Dispersionen kann durch die eventuell eingearbeitete Luft verursacht werden. Desweiteren kann der Dampfdruck des Dispersionsmediums die Ursache sein, wobei Glycerol kaum einen Dampfdruck nachweist (siehe *Kapitel 3.1.5.1*). Bei Dekalin beträgt der Dampfdruck jedoch $1,3 \text{ hPa}^{161}$. Beim Betrachten der beiden Kurven ist festzustellen, dass die Steigung der Kurve der drei-Komponenten-Suspension steiler ist als die der zwei-Komponenten. Demzufolge altert die drei-Komponenten-Suspension schneller. Sie enthält Dekalin mit 58 Gew.-%, wodurch die These, dass der Dampfdruck beim Altern eine Rolle spielt, bestätigt wird.

Insgesamt zeigen die Suspensionen eine akzeptable Stabilität über einen Zeitraum von fünf Tagen. Nichtsdestotrotz ist die Herstellung erst „kurz“ vor der Verwendung zu empfehlen, wobei die dreistündige Homogenisierung gewiss durchgeführt werden sollte.

3.1.10.2 Stabilität der Suspensionen im Tropfstand

Für Routineuntersuchungen ist es wichtig, dass die im Tropfstand befindlichen Suspensionen keine Veränderungen erfahren, denn dadurch kann es zu verfälschten Ergebnissen kommen. Im täglichen Betrieb ist das verwendete Reservoir schnell erschöpft, da für jede Messung ein neuer Tropfen benötigt wird. Sollten die Messungen nicht zügig aufeinander folgen, ist es trotzdem davon auszugehen, dass ein halber Tag als minimales Stabilitätskriterium ausreicht.

Um diesbezüglich die Stabilität der Suspensionen im Tropfstand zu prüfen, werden elektrochemische Untersuchungen nach drei und sechs Stunden durchgeführt und mit den Messungen, die nach dem Einfüllen des Tropfstands (Zeitpunkt 0) durchgeführt wurden, verglichen. Selbstverständlich ist mit Zeitpunkt 0 gemeint, dass die Messung erst nach der dreistündigen Homogenisierung und Befüllung des Tropfstandes erfolgte. Für die Bestimmungen wurde das System Graphit/Glycerol 25/75 Gew.-%/Gew.-% ausgewählt. Die Messungen erfolgen in DPV-Modus in einer 0,1 molaren Kaliumnitratlösung, in einem Arbeitsbereich von 0,1 V bis 1,2 V in 4 mV Schritten. Die dabei erhaltenen Kurven sind in der Abb. 38 zu sehen.

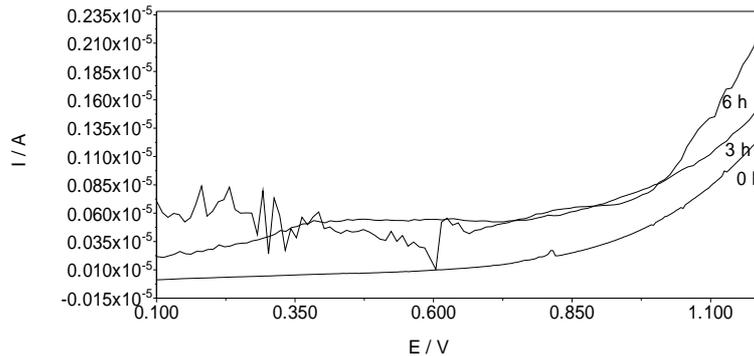


Abb. 38: Stabilität im Tropfstand,
0,1 molare Kaliumnitratlösung, Elektrode: Graphit/Glycerol 25/75

Die Kurve, aufgenommen zum Zeitpunkt 0, ist flach und hat einen ungestörten Verlauf. Ähnlich sieht der Stromverlauf nach einer Stunde (hier nicht dargestellt) aus, aber nach drei Stunden sind einige Veränderungen sichtbar. Der gesamte Stromverlauf ist parallel nach oben verschoben, d.h. die Ströme sind höher. Bei etwa 350 mV ist eine leichte Stufe zu sehen, die bei elektrochemischen Untersuchungen zu Verfälschungen führen könnte. Eine Messung nach sechs Stunden ist nicht mehr auswertbar, das bedeutet, dass die Dispersionen in diesem Zeitraum instabil im Tropfstand werden. Die Bestimmungen sollten deshalb rasch nacheinander durchgeführt werden.

Bei 600 mV betragen die Ströme für Zeitpunkt 0 94 nA, nach drei Stunden 539 nA und nach sechs Stunden 100 nA. An der Messstelle 1000 mV betragen die Ströme für Zeitpunkt 0 513 nA, nach drei Stunden 846 nA und nach sechs Stunden 806 nA.

3.1.11 Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis - Zusammenfassung und Diskussion der erhaltenen Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war tropffähige Elektroden auf Graphitbasis herzustellen. Diese Elektroden sollten die tropffähige Quecksilberelektrode als Vorbild haben und nach Möglichkeit wegen der Giftigkeit von Quecksilber und der Forderung nach Nachhaltigkeit diese ersetzen, vor allem aber das Arbeiten bei positiven Potentialen ermöglichen.

Wegen der Human- und Ökotoxizität von Dekalin, die erfolgreich in vorangegangenen Arbeiten eingesetzt wurde, wurden in der vorliegenden Arbeit zwei- und drei-Komponenten-Systeme hergestellt und untersucht. Dabei wurde der Gedanke verfolgt, eine Alternative für die flüssige Phase (zwei-Komponenten-Gemische) oder eine Möglichkeit den Einsatz von

Dekalin zu minimieren (drei-Komponenten-Gemische) aufzuzeigen. Als Ersatz für Dekalin wurden 1,2-Propandiol, Glycerol sowie zwei Vertreter der Fettsäuren: Octan- und Decansäure gewählt.

Die Verwendung von Octansäure führte zu zähen Pasten und erst niedrige Anteile der Säure in den Dispersionen ergaben fließ- und tropffähige Materialien. Der sehr hohe Eigenwiderstand jedoch schloss bereits bei der Betrachtung von zwei-Komponenten-Systemen Octansäure als Komponente einer tropffähigen Elektrode aus, weswegen auch die Untersuchung bei drei-Komponenten-Systemen nicht durchgeführt wurde. Die Decansäure konnte aufgrund des festen Aggregatzustandes als mögliche Ersatzsubstanz nur bei den drei-Komponenten-Gemischen untersucht werden. Aus den Bestimmungen wurde aber schnell deutlich, dass der verwendete Anteil nicht mehr als 5 Gew.-% betragen darf, um tropffähige Gemische zu erhalten, und somit das Ziel, den Dekalineinsatz zu minimieren, nicht erreicht wird. Deshalb wurde auch die zweite Fettsäure als mögliche Komponente ausgeschlossen. Bei 1,2-Propandiol wiederum war die Mischbarkeit der Substanz mit Wasser die Ursache für die Instabilität der hergestellten Elektroden, sowohl bei zwei- wie auch, trotz eines geringen eingesetzten Anteils, bei drei-Komponenten-Systemen, weshalb auch dieser Weg verworfen wurde. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die eben genannten Alternativsubstanzen sich als unzureichend erwiesen.

Im Falle der Ersatzsubstanz Glycerol ist es aber gelungen sowohl zwei-Komponenten- wie auch drei-Komponenten-Suspensionen mit den geforderten Charakteristika herzustellen. Glycerol benetzt Graphit leicht, zeigt abweisendes Verhalten gegenüber Glas und von Kunststoffmaterialien lassen sich die Dispersionen ohne Schwierigkeiten entfernen. Für die Herstellung der zwei-Komponenten-Systeme ist es wichtig zunächst Glycerol vorzulegen und eine langsame Zugabe von Graphit zu gewährleisten. Bei drei-Komponenten-Gemischen muss die Beifügung von Glycerol zu der fertigen Graphit/Dekalin-Suspension erfolgen.

Während der Widerstandsuntersuchungen bei den drei-Komponenten-Systemen konnte eine optimale Komposition identifiziert werden, die eine besonders hohe Leitfähigkeit aufzeigt. Hierbei handelt es sich um die Zusammensetzung Dekalin/Glycerol 40/60 Gew.-%/Gew.-% (bei Betrachtung der flüssigen Phase als 100 %) und das sowohl bei einem Graphitanteil von 17 Gew.-% wie auch bei 20 Gew.-%. Wahrscheinlich sind hier Dekalin und Glycerol optimal zwischen den Graphitschichten verteilt und das führt zur Ausbildung besonders vieler Leitfähigkeitsbrücken, was sich in niedrigen Widerständen niederschlägt.

Für elektrochemische Untersuchungen konnten bei Graphit/Glycerol-Systemen drei geeignete identifiziert werden: Graphit/Glycerol 32/68 Gew.-%/Gew.-%, Graphit/Glycerol 25/75 Gew.-%/Gew.-% und Graphit/Glycerol 20/80 Gew.-%/Gew.-%. Bei den drei-Komponenten-Systemen sind sieben Suspensionen der elektrochemischen Untersuchung zugeführt worden: Graphit/Dekalin/Glycerol 17/32/51, 17/38/45, 17/50/33, 17/58/25, 20/40/40, 20/48/32 und 20/56/24 (alle Angaben in Gew.-%).

Um die charakteristischen Eigenschaften sowie die elektrochemischen Ergebnisse der Untersuchungen vergleichen zu können, wurden Bezugssysteme ausgesucht. Auch diese wurden den Bestimmungen unterworfen, wodurch sich für die elektrochemischen Untersuchungen schließlich folgende Bezugssysteme ergaben: Graphit/Dekalin 30/70, Graphit/Dekalin/Wasser 17/66/17, Graphit/Dekalin/Wasser 17/71/12, Graphit/Dekalin/Wasser 20/60/20 und Graphit/Dekalin/Wasser 20/66/14 (alle Angaben in Gew.-%).

Die elektrochemischen Eigenschaften teilten sich einerseits in die Bestimmung der Grundströme und Potentialfenster und andererseits in Untersuchungen ausgewählter Substanzen. Die Messungen wurden in drei Elektrolytlösungen durchgeführt: Kaliumnitratlösung, Schwefelsäure und Ammoniumacetatlösung. Es konnte gezeigt werden, dass die hergestellten Suspensionen in den Elektrolytlösungen stabil sind. Sie sind wenig empfindlich gegenüber wechselnden Potentialen, d.h. beim Durchfahren des elektrochemischen Fensters. Dieses erstreckt sich in allen Lösungen zwischen 0,1 V und 1,2 V und hat die Größe von 1,1 V. Die erhaltenen Ströme der Elektrodenmaterialien lagen im mittleren nA- bzw. im unteren µA-Bereich.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen wurden für die elektrochemischen Untersuchungen an ausgewählten Substanzen zwei Elektrodenmaterialien verwendet: Graphit/Glycerol 25/75 und Graphit/Dekalin/Glycerol 17/58/25 (Angaben in Gew.-%). Ihre Vorteile sind die Langzeitstabilität des Tropfens sowie das unproblematische Abschlagen des Tropfens ohne Nachfließen des Materials. Als zu untersuchende Substanzen wurden Tetracain und Brenzkatechin ausgesucht, die Bestimmungen erfolgten in Ammoniumacetatlösung und Schwefelsäure. Die zwei-Komponenten-Elektrode zeigte hierbei einige Schwächen auf, trotzdem kann behauptet werden, dass beide Elektrodenarten für elektrochemische Anwendungen geeignet sind. Qualitative Aussagen sind möglich und auch ein Zusammenhang zwischen Substanzkonzentration und Stromhöhe konnte gezeigt werden. Weiterhin ist auch die Durchführung von Simultanbestimmungen möglich.

Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse wurde in der vorliegenden Arbeit unter zwei Aspekten überprüft: zum einen wurde wiederholt an einem und demselben Tropfen gemessen, zum anderen wurden die Bestimmungen an verschiedenen Tropfen durchgeführt. Dadurch können Aussagen z.B. zur Eignung der Suspensionen für Anreicherungstechniken oder zu Abweichungen in Zusammensetzung des Elektrodenmaterials während der Messung getroffen werden. Beim ersten Punkt konnte festgestellt werden, dass die Daten sehr gut reproduzierbar sind und die Graphitmaterialien sich prinzipiell für Anreicherungstechniken eignen. Beim zweiten Aspekt konnte gezeigt werden, dass dank der hier genutzten Elektrodenkonstruktion die Reproduzierbarkeit der Tropfengröße gewährleistet ist und dadurch auch wiederholbare Ergebnisse erhalten werden. Leider konnten selten mehr als fünf Untersuchungen an einem Tropfen durchgeführt werden, da sich diese von der Kapillarspitze während der Messung lösten. Das kann jedoch behoben werden, indem die Elektrodenzusammensetzung und die Elektrodenkonstruktion aufeinander abgestimmt werden und dadurch besser miteinander harmonieren. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Elektrodenmaterialien genügend reproduzierbar arbeiten.

Für die Nutzung der Materialien als Elektroden sind weiterhin die Reproduzierbarkeit ihrer Herstellung sowie ihre Stabilität entscheidend. Die Suspensionen wurden in der Arbeit mehrfach hergestellt und die Herstellung durch wiederholte Widerstandsmessungen überwacht. Für die Langzeitstabilität der Suspensionen ist eine lange und andauernde Homogenisierung nach erfolgter Herstellung mittels Magnetrührer notwendig. Eine akzeptable Haltbarkeit konnte über einen Zeitraum von fünf Tagen festgestellt werden. Im Tropfstand bleiben die Suspensionen nicht lange haltbar, bereits nach drei Stunden sind erste Veränderungen in Voltammogrammen sichtbar. Es wird deshalb empfohlen die Bestimmungen rasch nacheinander durchzuführen.

Einem Vergleich mit anderen Elektroden halten die tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis stand. Graphit/Dekalin 30 Gew.-%/70 Gew.-% als Bezugssystem bei zwei-Komponenten-Gemischen ergab zwar gut auswertbare Grundströme, lieferte jedoch im Vergleich zu den Graphit/Glycerol-Suspensionen höhere Ströme. Die hergestellten drei-Komponenten-Gemische harmonierten besser mit den vier Vergleichssystemen. Trotzdem waren die in dieser Arbeit hergestellten Elektroden bezüglich der Stromhöhen den Vergleichssystemen oft überlegen. Und auch die Stabilität der Bezugssuspensionen war während der Messungen im Vergleich zu den Elektrodenmaterialien häufig kritisch. Demnach arbeiten die hergestellten Gemische zuverlässiger und mit niedrigeren Strömen als die Vergleichssysteme. Weiterhin weisen die untersuchten Suspensionen gegenüber anderen Kohleelektroden einige Vorzüge auf. Typische Störungen im Grundstromverlauf in der Schwefelsäure sind hier nicht zu

sehen. Das liegt wahrscheinlich daran, dass die für die Herstellung gewählten Komponenten der flüssigen Phase gut als Platzhalter zwischen den Graphitschichten fungieren und damit die Interkalation von Schwefelsäure verhindern.

Insgesamt wurde das Ziel der Arbeit, tropffähige Elektroden auf Graphitbasis herzustellen, erreicht. Mit Glycerol als Bestandteil wurden sowohl drei-Komponenten-Gemische zur Minimierung des Dekalineinsatzes als auch zwei-Komponenten-Gemische als vollständiger Dekalinersatz erprobt. Die Elektroden sind nicht nur fließfähig, sie bilden auch selbstständig Tropfen aus. Außerdem weisen sie eine gute Stabilität und Homogenität neben einer hohen Leitfähigkeit und einem günstigen elektrochemischen Verhalten auf. Sie sind nicht nur im anodischen Potentialbereich verwendbar, ihr Einsatz in der Elektrochemie ist im Vergleich zu der Quecksilberelektrode weniger bedenklich. Neben anderen Kohleelektroden stehend, sind sie ebenbürtig, teilweise ihnen sogar überlegen.

3.2 Ionische Flüssigkeiten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zwei Vertreter der ionischen Flüssigkeiten untersucht. Dabei handelt es sich um 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat, im Weiteren „Etonat“ genannt, und um 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, welches mit „Butmid“ in der Arbeit abgekürzt wird. Beide Salze gehören zu denen, die bei Raumtemperatur flüssig sind und somit als RTILs bezeichnet werden.

Für die Verwendung der ionischen Flüssigkeiten als Leitelektrolyte in der Voltammetrie und Polarographie ist eine ausreichend große Leitfähigkeit und elektrochemische Stabilität ausschlaggebend. Die elektrochemische Stabilität der ILs ist von der Widerstandsfähigkeit gegen Oxidationen und Reduktionen abhängig und kann mit dem nutzbaren Potentialbereich gleich gesetzt werden. Demnach darf sich die verwendete Flüssigkeit nicht innerhalb des Arbeitsbereiches durch elektrochemische Prozesse zersetzen. Neben der elektrochemischen Stabilität und der Leitfähigkeit ist die Kompatibilität gegenüber den zu untersuchenden Substanzen gefragt. Sie müssen vor allem im Leitelektrolyten löslich sein um bestimmt zu werden.

Die Untersuchungen der ionischen Flüssigkeiten werden mit der Quecksilberelektrode, in der Ausführung als MME (siehe *Kapitel 2.1.3.3*), und mit der Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode (siehe *Kapitel 5.1.1.3*) in 5 mL Messzellen der Fa. Metrohm (siehe *Kapitel 5.1*) durchgeführt. Die Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode wird regelmäßig nach fünf Bestimmungen mit Hilfe eines Poliersatzes (siehe *Kapitel 5.1.1.3*) poliert. Für den Aufbau des Messstandes sei auf den *Kapitel 2.1.1* sowie die Abbildung 2 verwiesen. Aus beiden Elektrolytlösungen wird vor jeder Bestimmung Sauerstoff entfernt. Dies geschieht durch fünf Minuten langes Einleiten von reinem Stickstoff in die jeweilige Lösung (siehe *Kapitel 5.1.5*).

Die Quecksilberelektrode wird bei den Untersuchungen des Grundstroms voltammetrisch als hängende Quecksilberelektrode und bei den elektrochemischen Bestimmungen an ausgewählten Substanzen zusätzlich als Quecksilbertropfelektrode verwendet. Die voltammetrische Bedienung führt zu geringerer Ansammlung von Bodenquecksilber und wie im *Kapitel 3.2.1.3* erläutert, verzögert sie auch das Dunkelwerden der ionischen Flüssigkeit. Demnach muss diese nicht so oft erneuert werden, was sich bezüglich der kostenintensiven Beschaffung von ILs aber auch im Hinblick auf die „grüne Chemie“ positiv auswirkt.

Die Kohlefaserepoxidharzmatrizelektrode, im Folgenden mit KFEE abgekürzt, besteht aus Kohlefaserverbundwerkstoffen (siehe *Kapitel 2.2.1*). Die Kontaktierung wird über eine Kupferplatte zu einem versilberten Kupferdraht geschaffen, wobei die Fixierung mittels Silberleitkleber erfolgt. Die KFEE ist in ein Glasrohr eingesetzt, welches, wie das an den Seiten angebrachte Epoxidharz, zur Isolierung der Elektrode dient.

Die Elektrode besitzt einen relativ hohen Eigenwiderstand, da sie aus bis zu 40 % Volumenanteil an nichtleitendem Epoxidharz besteht. Dennoch kann sie für analytische Bestimmungen gut eingesetzt werden, wie bereits in der Arbeit von Peter¹⁵⁷ bewiesen wurde. Ob sie sich für die Anwendung in ILs eignet, wird hier untersucht.

Die Grundströme der ionischen Flüssigkeiten werden sowohl differentiell als auch cyclisch aufgenommen. Zunächst werden die Größe des Potentialfensters und bei der cyclischen Voltammetrie der Einfluss der Spannungsvorschubgeschwindigkeit untersucht. Um eine Reproduzierbarkeit sowie Stabilität des Grundstromes festzustellen, werden Mehrfachmessungen, in der Regel fünf Bestimmungen bzw. Scans, aufgenommen. Bei Abweichungen sind diese besonders gekennzeichnet.

Bei den elektrochemischen Untersuchungen an ausgewählten Substanzen werden Mehrfachmessungen ebenfalls im DPP- bzw. DPV- und CV-Modus, in der Regel fünf Mal, durchgeführt. Vor den Messungen werden immer drei Scans (Grundlinie) durchgeführt, was mit einer Konditionierung der Elektrode (bzw. im Falle von Butmid der Flüssigkeit) gleichgesetzt werden kann. Bei Abweichungen sind diese besonders gekennzeichnet.

3.2.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat

3.2.1.1 Etonatuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode

Die bei den Untersuchungen verwendete MME mit Quecksilber ist im *Kapitel 2.1.3.3* (siehe auch *Kapitel 5.1.1.2*) ausführlich beschrieben. Wie bereits erwähnt, wird sie bei den Grundstromuntersuchungen als hängende Quecksilberelektrode und bei den elektrochemischen Untersuchungen an ausgewählten Substanzen zusätzlich als Quecksilbertropfelektrode verwendet.

3.2.1.1.1 Das Potentialfenster - cyclovoltammetrische Untersuchungen

Um einen ersten Überblick zu erhalten, werden die Messungen in einem möglichst ausgedehnten Potentialfenster durchgeführt. In der Graphik 39 ist das bei der Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von Etonat erhaltene Voltammogramm abgebildet.

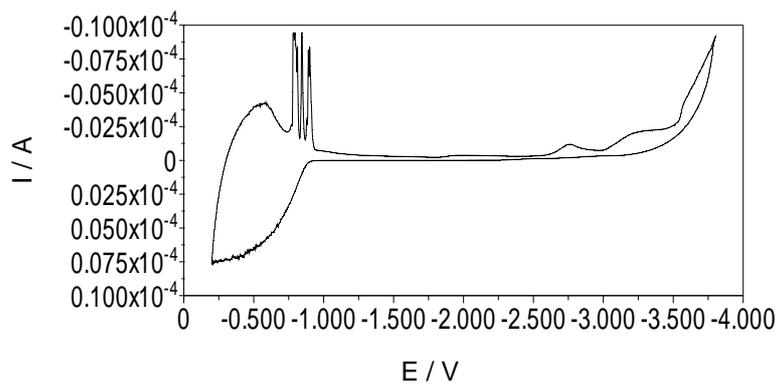


Abb. 39: Cyclovoltammogramm von Etonat, aufgenommen mit der Quecksilberelektrode,
 $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Das Startpotential ist $-0,2 \text{ V}$ und das Umkehrpotential $-3,8 \text{ V}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Der kathodische Halbzyklus beginnt mit einem hohen Anstieg an Strom, der bei ca. $-0,6 \text{ V}$ sein Maximum erreicht und danach wieder abnimmt, wobei ein paar Stromspitzen bei $-0,8 \text{ V}$ im Voltammogramm zu sehen sind. Diese Stromspitzen könnten Signale von Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktionen aber auch elektrische Ausreiser sein. Dafür spricht, dass sie nicht bei jedem Voltammogramm zu sehen sind. Nach einem flachen Verlauf sind Signale bei $-2,0 \text{ V}$, $-2,7 \text{ V}$, $-3,2 \text{ V}$ und $-3,6 \text{ V}$ von geringer Intensität zu sehen. Für die Untersuchung des Grundstroms wird nur Etonat verwendet, ohne sonstige Analytzugabe, deshalb wird davon ausgegangen, dass die Peaks von nicht reversibel ablaufenden Prozessen aus den Ionen von Etonat stammen. Es kann sich auch hierbei um Verunreinigungen aus der Synthese von Etonat handeln. Die Lage und Form der Peaks verändern sich zunächst nicht. Erst nach einigen Messungen werden sie in den Voltammogrammen nicht mehr sichtbar.

Die kathodische Zersetzungsreaktion von Etonat beginnt ab $-3,6 \text{ V}$. Der anodische Halbzyklus verläuft flach und eben bis $-0,8 \text{ V}$, wo es zu einem starken Stromanstieg kommt. Dieser Stromanstieg weist auf eine Oxidationsreaktion hin. Wahrscheinlich handelt es sich um eine oxidative Zersetzung. In Frage kommen die ionische Flüssigkeit sowie das Quecksilber. Gegen die Oxidation der ionischen Flüssigkeit spricht, dass das Potentialfenster

bei Verwendung der KFEE viel weiter in den anodischen Bereich reicht (siehe *Kapitel 3.2.1.2.1*). Quecksilber wiederum wird in Abhängigkeit von der Elektrolytflüssigkeit sonst erst bei +200 mV bis +500 mV oxidiert¹⁶². Allerdings kommt es bei Verwendung der Quecksilberelektrode und mehrmaliger Nutzung der gleichen Flüssigkeit zur Ausbildung von dunklen Schlieren bis hin, dass die Flüssigkeit dunkel wird. Wird die Quecksilberelektrode voltammetrisch bedient, verzögert sich das Auftreten der Schlieren deutlich. Bei der KFEE als Arbeitselektrode tritt das Phänomen des Dunkelwerdens der Flüssigkeit gar nicht auf, weshalb der oben erwähnte Stromanstieg als Oxidation des Quecksilbers und nicht der ionischen Flüssigkeit gedeutet wird.

Der sonstige Verlauf des Grundstromes ist eben und flach. Unter der Berücksichtigung der anodischen und kathodischen Begrenzungen zeigt Etonat bei den eben genannten Messbedingungen somit einen nutzbaren Potentialbereich von bis zu 2,7 V.

Ein Startpotential im positiven Spannungsbereich, jenseits von -0,2 V, führt ausnahmslos spätestens beim zweiten Scan zu verrauschten Voltammogrammen (siehe Abb. 40).

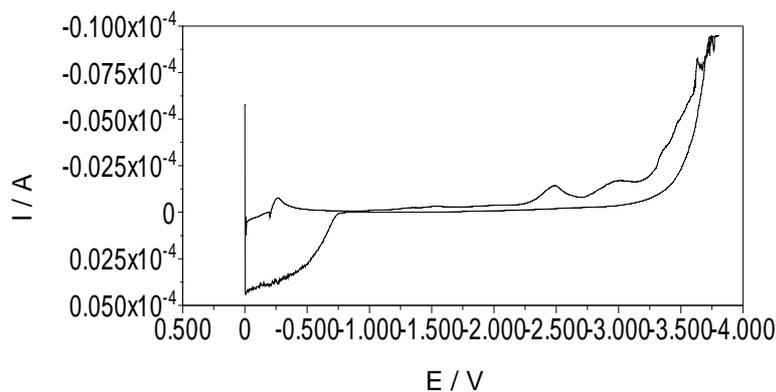


Abb. 40: Ein verrauschtes Cyclovoltammogramm von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, 1. Scan, weitere Scans nicht auswertbar

In dem Voltammogramm ist außerdem zu sehen, dass die Stromspitzen bei -0,8 V hier bei einer kleineren Spannungsvorschubgeschwindigkeit nicht erscheinen. Weiterhin wird der starke Stromanstieg im anodischen Halbzyklus zwar registriert, er ist allerdings nicht so stark ausgeprägt.

Um den anodischen Bereich dennoch möglichst weit auszunutzen, wird ein Versuch unternommen, sich langsam in diese Richtung vorzutasten. Dazu werden das Startpotential von -0,2 V und das erste Umkehrpotential von -3,8 V beibehalten und erst das zweite Umkehrpotential immer mehr in die anodische Richtung verschoben. Die

Spannungsvorschubgeschwindigkeit beträgt dabei $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Es stellt sich jedoch heraus, dass, sobald man sich in den positiven Bereich vorwagt, eine vollständige Messung nicht realisierbar ist. Gelingt doch eine Aufnahme vom ersten Scan, so zeigt diese in der Regel eine Fülle von Signalen, die nicht interpretierbar sind. Die Abbildung 41 zeigt Voltammogramme mit unterschiedlichen zweiten Umkehrpotentialen.

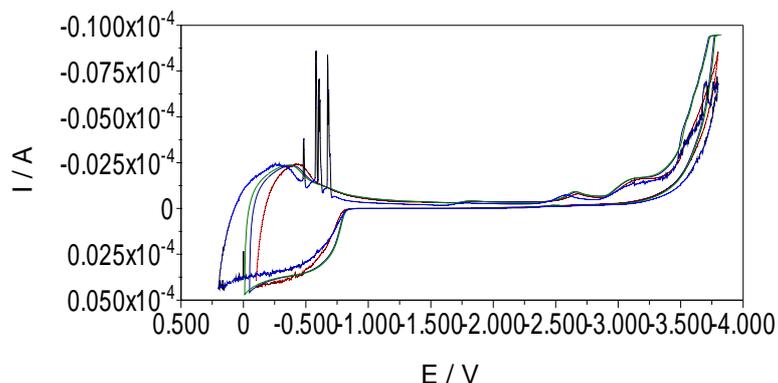


Abb. 41: Cyclische Voltammogramme von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode mit variierten zweiten Umkehrpotentialen: rot: -0,10 V; blau: -0,05 V; grün: -0,01 V und schwarz: +0,20 V

Beim Vergleichen der hier aufgeführten Voltammogramme wird deutlich, dass eine Vergrößerung des Potentialbereiches in die anodische Richtung nicht nur selten durchführbar ist, sie bringt auch kaum Vorteile. Zwar werden die Stromspitzen bei variierenden zweiten Umkehrpotentialen nicht immer registriert, aber der starke Stromanstieg im anodischen Halbzyklus bleibt bestehen.

3.2.1.1.2 Einfluss der Spannungsvorschubgeschwindigkeit

Mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit (engl. scan rate) wächst proportional der Stromfluss. Dieser Zusammenhang ist aus der Randles-Sevčik-Gleichung (Gleichung 5) zu entnehmen. Demnach hängt auch die Empfindlichkeit der Messung von der Größe der Geschwindigkeit der Spannungsänderung ab.

In Abbildung 42 sind einzelne Cyclovoltammogramme von Etonat bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten zusammengefasst. Bei allen Messungen ist das Startpotential $-0,2 \text{ V}$ und das Umkehrpotential liegt bei $-3,8 \text{ V}$.

Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit beeinflusst unter anderem die Größe des Stromanstiegs im anodischen Halbzyklus. Wie erwartet, wird mit kleiner werdenden scan

rate dieser kleiner, aber auch die bei hohen Geschwindigkeiten beobachteten Stromspitzen in kathodischen Zyklus bei -0,8 V sind ab $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ fast nicht mehr zu sehen. Insgesamt wird der Stromverlauf beim langsamen Durchfahren des Potentialbereiches ebener und flacher. Die kathodischen und anodischen Zersetzungsreaktionen setzen später ein, wodurch das Potentialfenster auf eine Größe von 3,6 V bei $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ erweitert wird.

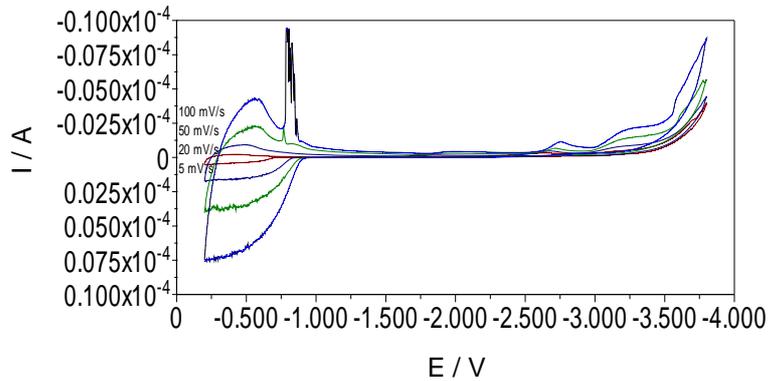


Abb. 42: Cyclische Voltammogramme von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode mit variierten Spannungsvorschubgeschwindigkeiten:
schwarz: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, grün: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, blau: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und rot: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3.2.1.1.3 Das Potentialfenster - differentielle Untersuchungen

Die Graphik 43 stellt Voltammogramme dar, die erhalten werden bei der differentiellen Untersuchung des Grundstromes zwischen -0,2 V und -4,0 V im Etonat mit der Quecksilberelektrode.

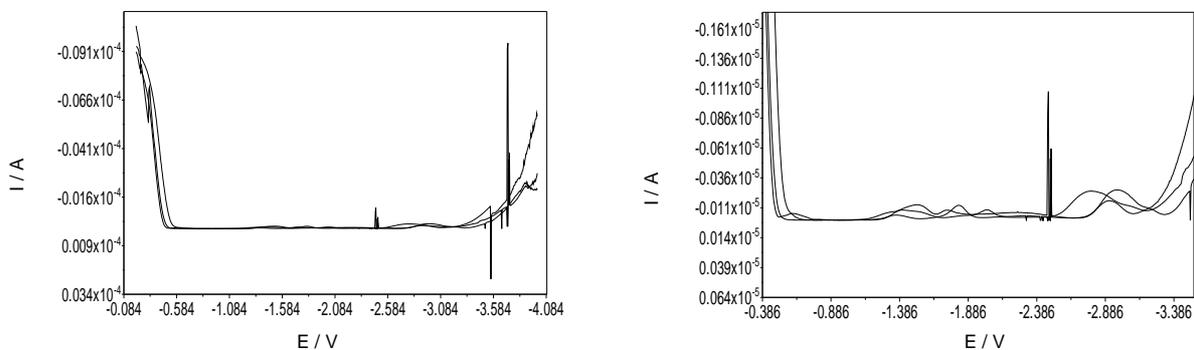


Abb. 43: Grundströme von Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, DPV-Modus aufgenommen von -0,2 V bis -4,0 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
rechts: Abbildung vergrößert

Der anodische Bereich des Grundstromes ist durch den steilen Strom begrenzt. Erst ab etwa -0,5 V wird der Verlauf eben und flach. Bei -2,5 V treten verstärkt Signale auf, ab -2,5 V wird der Verlauf im kathodischen Bereich auch zunehmend unruhig.

Bei Aufnahme von mehreren Scans wird der Stromverlauf zwischen -0,5 V und -2,5 V ruhiger und reproduzierbar, was mit einer Art von Konditionierung zu vergleichen ist. Anodisch wird das Potentialfenster durch den steil ansteigenden Strom nicht mehr begrenzt und vergrößert sich bis zu -0,2 V, so dass der nutzbare Arbeitsbereich dann 2,3 V beträgt.

Die Steigung des Stroms für drei aufeinanderfolgende Läufe nimmt bei -770 mV den Wert Null an. Hier betragen die Ströme: -1,30 nA, -0,70 nA und -1,20 nA (MW: -1,07 nA, SDV: 0,32 nA und RSD: -30 %).

3.2.1.2 Etonatuntersuchungen mit der KFEE

Bei der KFEE handelt es sich um eine stationäre Elektrode. Auch hier sind folgende Kriterien wichtig:

- ein möglichst ebener und glatter Verlauf des Grundstromes,
- die Höhe des Grundstromes und
- das nutzbare Potentialfenster.

Durchgängig wurde nach je fünf Messungen die oberste Schicht der Elektrode mittels eines Poliersatzes abgetragen. Diese Vorgehensweise liefert kleinere Stromsignale und somit eine höhere Empfindlichkeit.

3.2.1.2.1 Das Potentialfenster - cyclovoltammetrische Untersuchungen

In der Graphik 44 ist das bei der Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von Etonat erhaltene Voltammogramm abgebildet. Das Startpotential liegt bei +1,2 V und das Umkehrpotential bei -1,6 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Im kathodischen Halbzyklus sind bei 0,62 V, 0,47 V und -1,30 V Signale von geringer Intensität zu sehen. Im anodischen Zyklus sind zwei schwach ausgebildete Peaks bei 0,37 V und 0,75 V zu erkennen. Auch hier erfolgt die Untersuchung des Grundstroms nur im Etonat, ohne sonstige Analytzugabe. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Peaks von nicht reversibel ablaufenden Prozessen aus den Ionen von Etonat stammen. Wie schon

oben bei der Untersuchung mit der Quecksilberelektrode beschrieben, kann es sich hierbei um Verunreinigungen aus der Synthese von Etonat handeln.

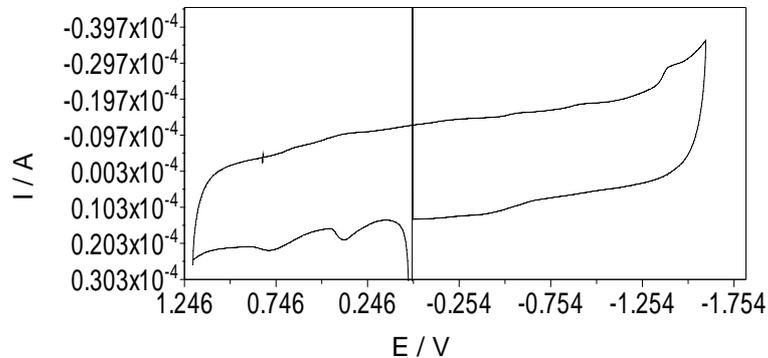
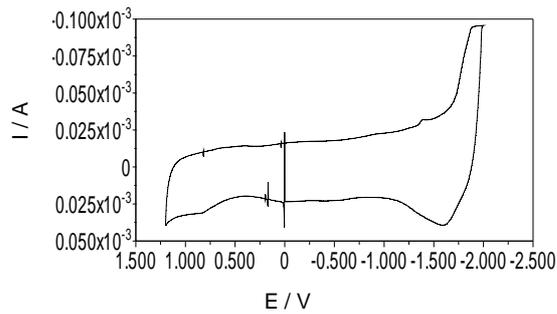


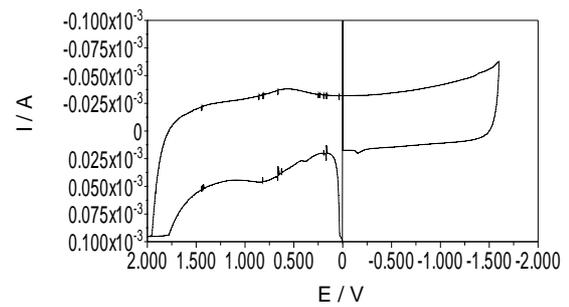
Abb. 44: Cyclovoltammogramm von Etonat, aufgenommen mit KFEE,
 $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Desweiteren ist bei etwa 0 V eine Stromspitze zu erkennen. Diese tritt nicht bei jeder Messung auf und besitzt ein charakteristisches Aussehen, welches bei Spannungsschwankungen beobachtet wird. Demnach handelt es sich hierbei um eine gerätabhängige Erscheinung. Der sonstige Verlauf des Grundstromes ist flach und eben. Aus dem Voltammogramm ist es nicht ersichtlich, ob die willkürlich festgelegten Umkehrpotentiale als Grenzen des nutzbaren Potentialbereiches angesehen werden können. Um das zu überprüfen, werden die Werte für das erste und zweite Umkehrpotential variiert.

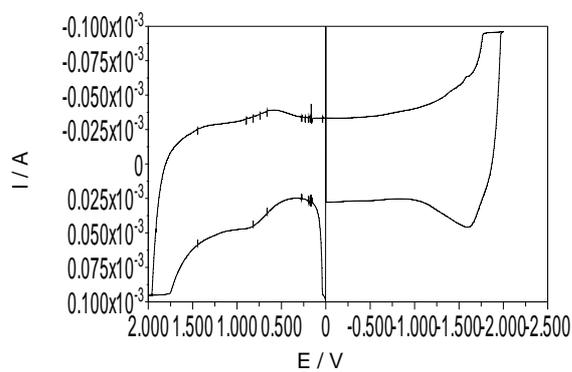
In der Abbildung 45 sind die Ergebnisse dargestellt, das Startpotential liegt dabei bei +1,2 V. Beim Vortasten in den kathodischen Bereich durch die Erweiterung des ersten Umkehrpotentials von -1,6 V auf -2,0 V (siehe obere linke Graphik), ist die Begrenzung des Potentialfensters durch den steil ansteigenden Strom ab etwa -1,9 V zu sehen. Wird der Arbeitsbereich in die anodische Richtung vergrößert (siehe obere rechte Graphik), indem das zweite Umkehrpotential von +1,2 V auf +2,0 V umgestellt wird, so ist deutlich eine Art Überladung ab etwa +1,7 V zu sehen. In der unteren linken Darstellung ist das Cyclovoltammogramm mit dem ersten Umkehrpotential bei -2,0 V und dem zweiten bei +2,0 V abgebildet. Sowohl kathodisch wie auch anodisch kommt es am Ende des Messbereiches zur Überladung. Der nutzbare Potentialbereich bei Bestimmungen mit der KFEE befindet sich demnach zwischen -1,8 V und +1,8 V und beträgt 3,6 V. Setzt man diese Grenzen als Umkehrpotentiale, so ist der Verlauf des Grundstroms durchaus auch mehr eben und flach (siehe untere rechte Graphik). Die oben beschriebenen Signale, im kathodischen Lauf bei 0,62 V und im anodischen bei 0,75 V sind hier auch zu sehen.



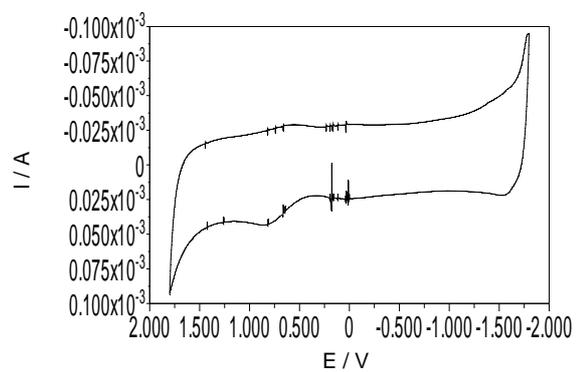
erstes Umkehrpotential: -2 V



zweites Umkehrpotential: +2 V



Messbereich: -2 V bis +2 V



Messbereich: -1,8 V bis +1,8 V

Abb. 45: Cyclovoltammogramme von Etonat, erhalten mit der KFEE mit unterschiedlichen Umkehrpotentialen; Startpotential liegt jeweils bei +1,2 V

Festkörperelektroden können nach einiger Zeit höhere Ströme aufweisen, die von Vergiftungen oder Ermüdungserscheinungen der Elektrodenoberfläche herrühren. Um dies zu vermeiden, sollte die Elektrode mechanisch am Ende der Bestimmung oder von Zeit zu Zeit durch Polieren gereinigt werden. In der Darstellung 46 ist der Einfluss des Polierens auf die Elektrodeneigenschaften zu erkennen. Die blaue Kurve gibt den Strom, der nach der zehnten Messung aufgenommen wurde, wieder. Das rote Voltammogramm wurde in der ersten Messung nach dem Polieren mit Aluminiumoxid aufgezeichnet. Die oberen Elektrodenschichten wurden bei der Behandlung abgetragen, was zu feinerem Verlauf des Grundstroms führt. Auch hier sind zwei Stromspitzen zu sehen, die wie oben erwähnt, wahrscheinlich durch Spannungsschwankungen entstanden sind und nicht zur Messung gehören. Aber auch Signale von geringer Intensität im kathodischen Halbzyklus bei 0,80 V und 0,47 V sowie im anodischen bei 0,53 V und 1,17 V können aus der Graphik entnommen werden. Diese wurden bereits oben beobachtet, allerdings im kathodischen Bereich, und stammen von im Etonat durch die Synthese enthaltenen Verunreinigungen.

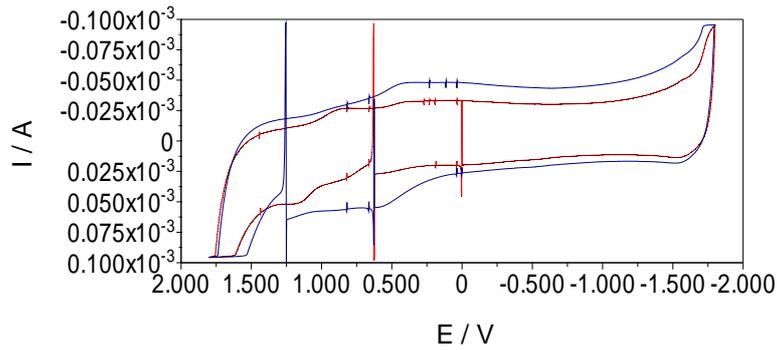


Abb. 46: Cyclovoltammogramme von Etonat, erhalten mit KFEE
blau: zehnte Messung, rot: erste Messung nach der Polierung

Nachfolgend wird die Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode jeweils nach der fünften Messung poliert um reproduzierbare und somit vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

3.2.1.2.2 Einfluss der Spannungsvorschubgeschwindigkeit

Grundsätzlich gilt bei der KFEE je höher die Spannungsvorschubgeschwindigkeit, desto größer auch die erhaltenen Stromantworten. In der Abbildung 47 beträgt die Spannungsvorschubgeschwindigkeit der blauen Kurve $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, die der roten das Doppelte, nämlich $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit ist hier deutlich zu sehen - das rote Voltammogramm ist nicht mehr auswertbar.

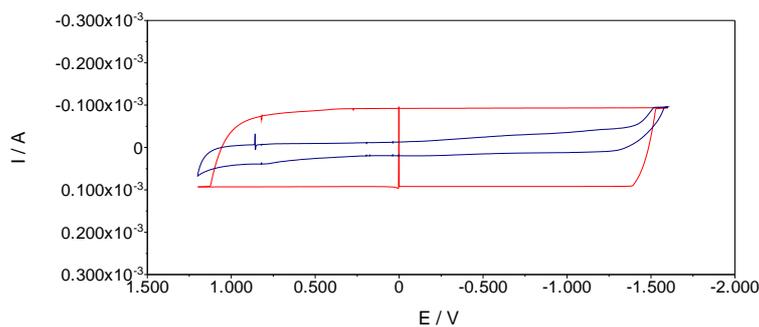


Abb. 47: Cyclovoltammogramme von Etonat, erhalten mit KFEE mit variierten
Spannungsvorschubgeschwindigkeiten: blau: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, rot: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3.2.1.2.3 Das Potentialfenster - differentielle Untersuchungen

Die Graphik 48 stellt ein Voltammogramm dar, das erhalten wird bei der differentiellen Untersuchung des Grundstromes mit der KFEE zwischen +1,2 V und -1,6 V. Der anodische Bereich des Grundstromes ist sehr verrauscht. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Es könnte sich hierbei um eine Eigenschaft des für die Messung benutzten Potentiostaten handeln. Erst ab etwa 0 V ist der Verlauf eben und flach und kann ausgewertet werden.

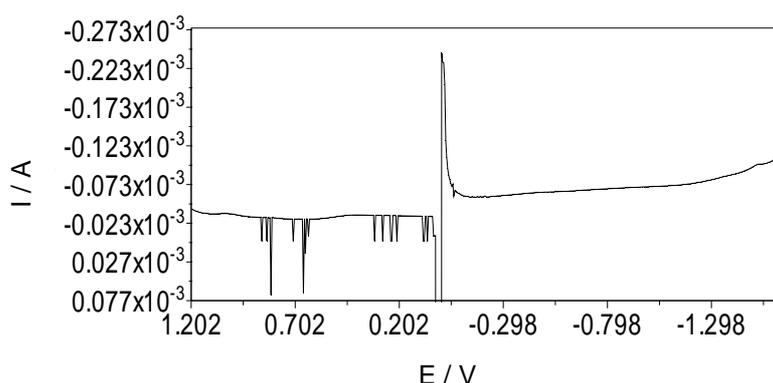


Abb. 48: Grundstrom von Etonat, erhalten mit KFEE, DPV-Modus; aufgenommen von +1,2 V bis -1,6 V, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Wird die Stromantwort zwischen 0 V und -2 V aufgenommen, so ergeben sich folgende Voltammogramme wie in der Abbildung 49 dargestellt.

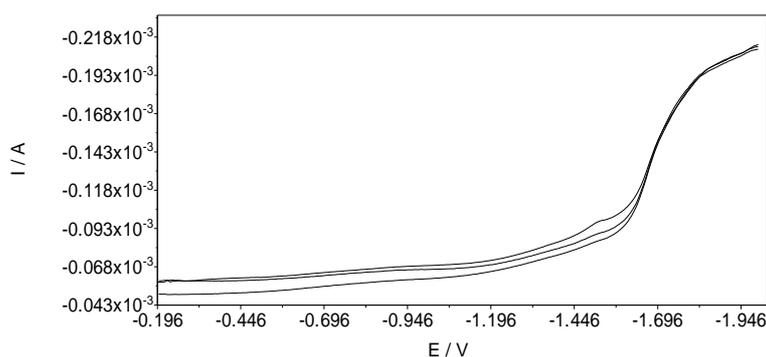


Abb. 49: Drei sukzessive Grundströme von Etonat, erhalten mit der KFEE, DPV-Modus; aufgenommen von 0 V bis -2 V, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Die differentiellen Ströme sind gut reproduzierbar. Der kathodische Bereich wird erst ab -1,7 V durch den steil ansteigenden Strom begrenzt. Im Bereich zwischen 0 V und -1,7 V ist

der Verlauf des Grundstromes ungestört, eben und flach. Demnach beträgt der nutzbare Potentialbereich 1,7 V.

Die Steigung des Stroms für drei aufeinanderfolgende Läufe nimmt bei -444 mV den Wert Null an. Hier betragen die Ströme: -60,0 μA , -58,7 μA und -50,7 μA (MW: -56,5 μA , SDV: 5,0 μA und RSD: -8,9 %).

3.2.1.3 Allgemeine Beobachtungen beim Arbeiten mit Etonat und Zusammenfassung der Ergebnisse zur Grundstromuntersuchung

Die Flüssigkeit ist farblos und geruchlos. Die Handhabung erfolgt ohne Schwierigkeiten. Bei der Verwendung der Quecksilberelektrode können Tropfen gebildet werden. Diese fallen nach dem Abklopfen ungehindert schnell nach unten, wo sie, solange es sich um einzelne handelt, auch als Tropfen zu erkennen sind. Die Tropfenbildung am Kapillarende und die Beibehaltung der Form am Boden der Messzelle können als Hinweise aufgefasst werden, dass beide Flüssigkeiten - Etonat und Quecksilber - nicht miteinander mischbar sind.

Allerdings bilden sich, mit zunehmender Anzahl an durchgeführten Untersuchungen in ein und derselben Flüssigkeit, dunkle Schlieren. Die Flüssigkeit wird dann langsam dunkel und ist nicht weiter verwendbar, da die erhaltenen Voltammogramme sehr verrauscht sind. Es ist davon auszugehen, dass die Schlieren und das Dunkelwerden der Flüssigkeit durch das „In-Lösung-Gehen vom Quecksilber“ - auch des Bodenquecksilbers - verursacht werden. Diese Annahme wird durch das Abfallen der gebildeten Quecksilbertropfen, auch während einer Messung, bestärkt. Außerdem findet bei der voltametrischen Bedienung der Quecksilberelektrode das Dunkelwerden der ionischen Flüssigkeit verzögert statt. Ein Grund hierfür kann die geringere Ansammlung von Bodenquecksilber sein, wodurch auch weniger Quecksilber in Lösung gehen kann.

Andere mögliche Erklärungen für das Dunkelwerden der Flüssigkeit sind das Zersetzen der ionischen Flüssigkeit aufgrund von Materialmüdigkeit und/oder aufgrund des Durchfahrens von „kritischen“ Potentialen. Die beiden Möglichkeiten können jedoch ausgeschlossen werden, da das Phänomen des Dunkelwerdens der ionischen Flüssigkeit bei Verwendung der KFEE nicht zum Vorschein kommt. Demnach wird es vom Quecksilber bewirkt. Allerdings ist hier deutlich zu betonen, dass diese Tatsache nicht zum Ausschließen der Hg-Elektrode als Arbeitselektrode führt, da durchaus etwa 30 und mehr Messungen störungsfrei in einer Flüssigkeit durchgeführt werden können. Des Weiteren kann auch das Entfernen vom verbrauchten Bodenquecksilber aus der Messzelle Abhilfe schaffen.

Wird die KFEE angewendet, so ist das regelmäßige Polieren der Elektrode notwendig, um die oberen Schichten abzutragen. Nur so können wiederholbare Ergebnisse erzielt werden. Wird die KFEE verwendet, so werden manchmal einzelne Stromspitzen beobachtet, die vor allem bei etwa 0 V vorkommen. Aufgrund des Aussehens sowie des unregelmäßigen Vorkommens stammen diese wahrscheinlich vom Autolab selbst und sind demnach geräteabhängig.

In den ersten Versuchen erstreckt sich das nutzbare cyclovoltammetrische Potentialfenster bei Verwendung der Hg-Elektrode von -0,8 V bis -3,5 V und beträgt somit 2,7 V. Innerhalb des Potentialfensters ist am Anfang des kathodischen Halbzyklus ein hoher Stromanstieg mit ein paar Stromspitzen zu sehen. Desweiteren sind eine paar Signale von geringer Intensität zu sehen. Diese rühren wahrscheinlich von Syntheseresten des Etonats. Anfangs behalten die Peaks ihre Größe und Lage, erst nach einiger Zeit werden sie in den Voltammogrammen nicht mehr sichtbar und stören die Messungen nicht. Anodisch ist ein starker Stromanstieg zu sehen, der auf eine Oxidationsreaktion hindeutet. Der sonstige Verlauf des Grundstromes innerhalb des Fensters ist eben und flach. Eine Erweiterung des Potentialfensters durch das langsame Vortasten in den anodischen Bereich, jenseits von -0,2 V, ist leider fehlgeschlagen. Selten konnte sogar der erste Scan einer Messung erfolgreich abgeschlossen werden. Allerdings wird im Laufe der Zeit der starke Stromanstieg auf der anodischen Seite immer flacher, so dass das elektrochemische Spannungsfenster sich nun bis zu -0,2 V erstreckt. Kathodisch verhält sich die Sachlage anders, hier wird zwar langsam aber stetig mit zunehmender Anzahl an Messungen der Arbeitsbereich begrenzt. Dieses wird wahrscheinlich durch die Aufnahme von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit verursacht. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich der nutzbare Bereich zwischen -0,2 V und -3,5 V befindet und demnach 3,3 V beträgt. Bei differentieller Untersuchung der ionischen Flüssigkeit mit der Quecksilberelektrode erstreckt sich anfangs das Potentialfenster zwischen -0,5 V und -2,5 V und beträgt demnach etwa 2 V. Auch hier wird im Laufe der Messungen der anodische Bereich zugänglicher und die Untersuchungen können dann ab -0,2 V gestartet werden, demnach ist das elektrochemische Fenster 2,3 V groß. Die Höhe der Stromantworten ist im Bereich von wenigen Nanoampere anzuordnen. Die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Grundströme nimmt mit der Anzahl der Messungen zu.

Das Potentialfenster der KFEE bei der cyclischen Bestimmung wird kathodisch wie auch anodisch durch eine Art Überladung begrenzt. Außerdem sind im kathodischen Halbzyklus bei 0,62 V, 0,47 V und -1,30 V und im anodischen bei 0,37 V und 0,75 V Signale von geringer Intensität zu sehen. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die Peaks von

ablaufenden Prozessen aus den Ionen von Etonat stammen. Das nutzbare Spannungsfenster erstreckt sich zwischen 1,8 V und -1,8 V und beträgt somit 3,6 V. Die differentielle Untersuchung ergibt, dass der Arbeitsbereich sich zwischen 0 V und etwa -1,7 V befindet und demnach 1,7 V groß ist. Die Stromantwort der KFEE liegt zwischen 50 μ A und 60 μ A, also deutlich höher als bei der Quecksilberelektrode, was jedoch durchaus üblich für eine Kohlefaserelektrode ist.

Die Kurven aller Untersuchungen werden schnell stabil und die Messungen sind reproduzierbar. Allerdings, wie bereits erwähnt, wird im Laufe der Zeit das Fenster kleiner, sowohl bei der Verwendung der Quecksilberelektrode wie auch der KFEE. Die Ursache ist wahrscheinlich, wie bereits oben erwähnt, in der Aufnahme von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit zu suchen.

Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit ist ein wichtiges Kriterium in der cyclischen Voltammetrie, denn sie beeinflusst den Peakstrom. Mit der größer werdenden Vorschubgeschwindigkeit steigt dieser an, was gleichzusetzen mit einer höheren Empfindlichkeit ist. Allerdings wirkt sich die scan rate auch auf die unerwünschten Peaks aus. Diese beeinflussen negativ den Verlauf des Grundstromes. Nicht nur die Schnelligkeit der Antwort, die in der Analytik eine wichtige Rolle spielt, sondern vor allem die begrenzte Lebensdauer des Quecksilbertropfens, bekräftigten zusätzlich die Entscheidung für die nachfolgenden Messungen die Potentialschritte 50 mV/s zu wählen. Auch bei der Verwendung der KFEE erweist sich diese Spannungsänderungsgeschwindigkeit als vorteilhaft.

Von diesen Erkenntnissen ausgehend, wird nachfolgend bei cyclovoltammetrischen Bestimmungen mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s in einem Bereich von -0,2 V und -3,8 V mit der Quecksilberelektrode und mit der KFEE zwischen -1,8 V und 1,8 V gearbeitet. Die differentiellen Arbeiten werden, sowohl bei der MME wie auch der KFEE, mit einer Spannungsamplitude von 50 mV in Spannungsschritten von 5 mV durchgeführt. Die Größe des gewählten Arbeitsbereiches ist jeweils angegeben.

3.2.2 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Die bei den Untersuchungen verwendete MME mit Quecksilber ist im *Kapitel 2.1.3.3* (siehe auch *Kapitel 5.1.1.2*) ausführlich beschrieben. Sie wird bei den nachfolgenden Untersuchungen als hängende Quecksilberelektrode verwendet.

3.2.2.1 Das Potentialfenster - cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Graphik 50 zeigt die Voltammogramme von Butmid. Das Startpotential ist jeweils -2,2 V und das Umkehrpotential -0,1 V, bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Es handelt sich hier um fünf ausgewählte Scans: der erste, der sechste, der elfte, der sechzehnte und der einundzwanzigste Scan. Im Bereich zwischen -0,3 V und -1,0 V ist der Verlauf der Kurven etwas unruhig. Da nur Butmid ohne Analytzugabe untersucht wird, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um Reaktionen der aus der Synthese von Butmid stammenden Verunreinigungen. Im Laufe der Zeit wird der Verlauf ebener, so dass nachfolgende Bestimmungen nicht gestört werden. Der sonstige Verlauf der Kurven ist eben und flach. Kathodisch ist das Potentialfenster bei etwa -2,1 V begrenzt, wobei das unterste Voltammogramm weiter in die kathodische Richtung weist. Dabei handelt es sich um den zuletzt aufgenommenen von den fünf gezeigten Scans. Es ist deutlich zu sehen, dass sich mit der Zeit der nutzbare Bereich kathodisch von -2,1 V auf -2,2 V erweitert.

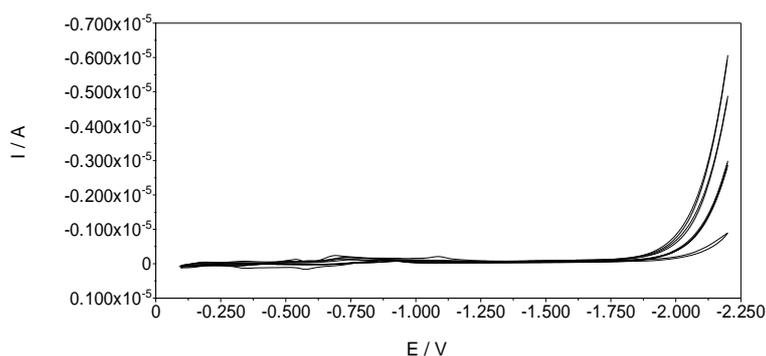


Abb. 50: Fünf Cyclovoltammogramme von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode,
 $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Anodisch kann der nutzbare Bereich nicht weiter als bis -0,1 V ausgedehnt werden. Wird das Umkehrpotential verändert, so werden kurz nach -0,1 V verrauschte Voltammogramme erhalten.

Um kathodisch den Bereich möglichst auszuschöpfen, wird das erste Umkehrpotential von -2,1 V auf -2,5 V erweitert. Dieses ist in der Darstellung 51 zu sehen. Zu beachten ist, dass die linke Graphik die gleiche Skalierung aufweist wie die eben besprochene Abbildung 50. Rechts sind die Voltammogramme vergrößert abgebildet. Hier wird der unruhige Anfangsbereich deutlich sichtbar. Allerdings werden diese Reaktionen mit zunehmenden Messungen weniger, bis sie schließlich nicht mehr registriert werden und bei Bestimmungen ausgewählter Substanzen nicht stören.

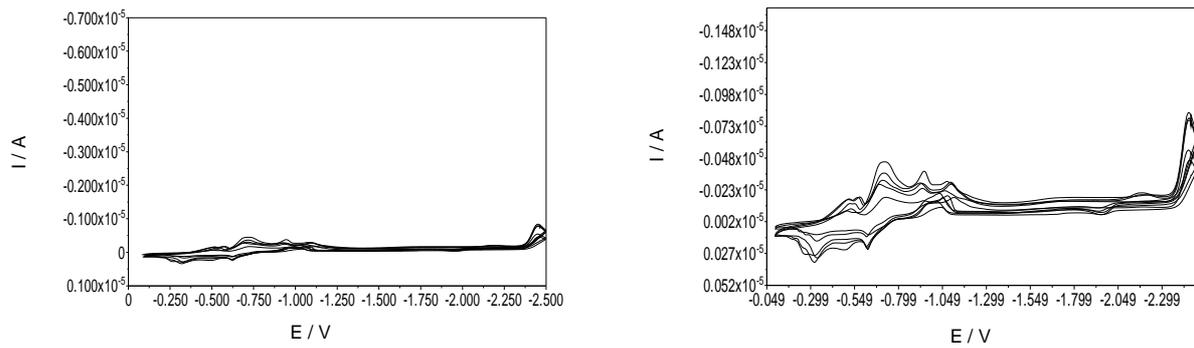


Abb. 51: Cyclische Voltammogramme von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode, $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, aufgenommen zwischen -0,1 V und -2,5 V

Eine Vergrößerung des Messbereiches in die kathodische Richtung ist, wie eben gezeigt, möglich. Insgesamt beträgt im ausgewählten Messbereich zwischen -0,1 V und -2,5 V der Arbeitsbereich 2,4 V.

3.2.2.2 Das Potentialfenster - differentielle Untersuchungen

Bei der Aufnahme des Grundstroms zwischen -0,1 V und -2,5 V im DPV-Modus ergibt sich folgendes Bild:

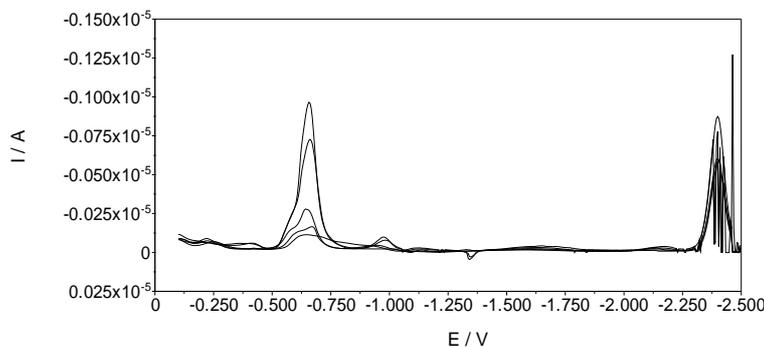


Abb. 52: Grundstrom von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode, DPV-Modus, aufgenommen zwischen -0,1 V und -2,5 V, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Im Voltammogramm ist bei -0,65 V ein Peak zu sehen, der wahrscheinlich von den Verunreinigungen des Butmids stammt. An dieser Stelle ist bei der cyclovoltametrischen Untersuchung ein unruhiger Verlauf festgestellt worden. Auch hier nimmt das Signal im Laufe der Zeit ab, was deutlich in der Graphik 52 zu erkennen ist. Schließlich wird der Peak nicht mehr registriert und ist bei nachfolgenden Untersuchungen nicht relevant. Der

kathodische Bereich ist ab $-2,33\text{ V}$ durch den steil ansteigenden Strom und viele Stromspitzen begrenzt.

Beim Vortasten in die anodische Richtung ist eine Messung ab etwa 0 V nicht mehr möglich. Wie in der Abbildung 53 zu sehen, ist der anodische Bereich dann sehr verrauscht und nicht mehr auswertbar.

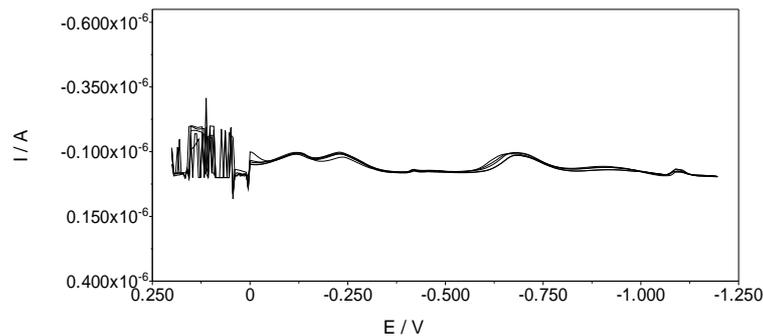


Abb. 53: Grundstrom von Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode, DPV-Modus, aufgenommen von $+0,2\text{ V}$ bis $-1,2\text{ V}$, DP50, $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Die differentiellen Ströme von Butmid sind gut reproduzierbar. Nach mehreren Läufen vergrößert sich der nutzbare Abschnitt kathodisch und ist zwischen $-0,1\text{ V}$ und $-2,5\text{ V}$ eben und flach. Demnach beträgt der nutzbare Potentialbereich $2,4\text{ V}$.

Die Steigung des Stromes nimmt für fünf aufeinanderfolgende Läufe bei -803 mV den Wert Null an. Hier betragen die Ströme: -26 nA , -25 nA , -63 nA , -40 nA und -40 nA (MW: $-38,8\text{ nA}$, SDV: $15,4\text{ nA}$ und RSD: $-39,6\%$).

3.2.2.3 Allgemeine Beobachtungen beim Arbeiten mit Butmid und Zusammenfassung der Ergebnisse zur Grundstromuntersuchung

Bei Butmid handelt es sich um eine farblose und geruchlose Flüssigkeit. Sie ist gut handhabbar, wobei darauf zu achten ist, dass bei Benutzung von Glasgeräten sie diese leicht benetzt und nur mechanisch entfernbar ist. Wird die Quecksilberelektrode als Arbeitselektrode verwendet, fallen die Tropfen beim Abschlagen ungehindert nach unten. Die Untersuchungen in Butmid können ohne Schwierigkeiten stattfinden. Allerdings fällt bei der Durchführung auf, dass die ersten Messungen, sowohl die cyclovoltammetrischen wie auch die differentiellen, meistens von den nachfolgenden stark abweichen. Bei der Bestimmung

des Grundstromes wie auch bei den hier später aufgeführten Bestimmungen an ausgewählten Substanzen werden etwa drei Messungen benötigt, die eine Art Konditionierung der Flüssigkeit darstellen. Die nachfolgenden Messungen erfolgen dann ohne jegliche Abweichungen und können gut reproduziert werden.

Das Verhalten kann durchaus mit der Viskosität von Butmid begründet werden. Butmid ist deutlich viskoser als Etonat – Viskositätswert für Butmid: 71,50 mm²/s und für Etonat: 37,20 mm²/s (beide gemessen bei 20°C). Hohe Viskosität führt zu einem verringerten Diffusionskoeffizienten und zur Behinderung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Demnach können schnelle Potentialschritte unter Umständen schlecht bis gar nicht registriert werden. Auf Grund der hohen Viskosität, die schnelle Antworten nicht begünstigt, werden die cyclovoltammetrischen Untersuchungen bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s durchgeführt. Diese Geschwindigkeit ist für die Bestimmungen ausreichend und liefert gute Resultate.

Im Vergleich zu Etonat sind die erhaltenen Ströme mit der Quecksilberelektrode bei Butmid um etwa Faktor 10 höher angesiedelt. Da die Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode zu einem großen Teil aus nichtleitendem Epoxidharz aufgebaut ist und bei den Untersuchungen von Etonat eingesetzt relativ hohe Stromantworten lieferte, wurde bei Butmid auf die Anwendung der KFEE verzichtet. Die Voruntersuchungen bestätigten auch die Annahme, dass beim Einsatz von KFEE keine brauchbaren Informationen erhalten werden können.

In den Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass bei Verwendung der MME in Butmid als Quecksilbertropfelektrode nicht wiederholbare Voltammogramme entstehen. Desweiteren muss das Bodenquecksilber mühselig entfernt werden. Dabei ist vor allem die hohe Viskosität hinderlich. Deshalb findet der Einsatz der MME hier nur als stationäre Elektrode statt.

Das nutzbare Potentialfenster von Butmid bei cyclischer und der differentiellen Untersuchung liegt zwischen -0,1 V und -2,5 V und beträgt somit 2,4 V. Die Höhe der Stromantwort bei den differentiellen Messungen des Grundstromes liegt bei etwa -40 nA.

Die nachfolgenden Bestimmungen erfolgen in eben genannten Bereichen, bei Arbeiten im CV-Modus wird als Wert für die scan rate 50 mV/s eingesetzt. Die differentiellen Untersuchungen werden mit einer Spannungsamplitude von 50 mV in Spannungsschritten von 5 mV durchgeführt.

3.2.3 Untersuchungen an ausgewählten Substanzen

Nachfolgend sind die cyclovoltammetrischen und differentiellen Untersuchungen an ausgewählten Substanzen in Etonat und Butmid dargestellt, durchgeführt mit der Quecksilberelektrode und der KFEE. Die Bestimmungen erfolgten mehrfach, in der Regel fünf Mal. Bei Abweichungen sind diese gesondert gekennzeichnet.

Nach der Zugabe der zu untersuchenden Substanz wird der Elektrolyt drei Minuten lang gerührt. Anschließend wird der Sauerstoff durch fünf Minuten langes Einleiten von reinem Stickstoff entfernt. Sollte nach mehrmaliger Zugabe der Analytlösung keine Änderung im Verlauf der Voltammogramme feststellbar sein, so werden die Substanzen auf einer Tüpfelplatte in der IL gelöst und mittels eines Glasstabs zugegeben. Bei dieser drastischen Vorgehensweise ist zwar die Konzentration nicht bekannt, aber es kann mit Sicherheit behauptet werden, dass wenn bei der nachfolgenden Messung keine Peaks erkennbar sind, mit der angewendeten Untersuchungsart die Substanz als nicht in der IL bestimmbar gilt.

3.2.3.1 Zink

Die Bestimmung von Zink ist nicht immer möglich¹⁶³. Auch bei der Verwendung der Quecksilberelektrode treten in einigen Elektrolyten Schwierigkeiten auf. So ist die Bestimmung in Oxalatlösungen sogar unabhängig vom pH-Wert gar nicht möglich.

3.2.3.1.1 Zinkuntersuchungen in Etonat

Die cyclovoltammetrische Bestimmung von Zink in Etonat wird in einem Arbeitsbereich von -0,2 V bis -2,0 V mit einer scan rate von 50 mV/s durchgeführt. Die Graphik 54 zeigt Voltammogramme, die erhalten werden nach Zinkzugabe. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine cyclovoltammetrische Bestimmung von Zink in Etonat möglich ist, allerdings wird hierfür eine zeitliche Konditionierung benötigt. Während des ersten Scans im kathodischen Halbzyklus ist nur ein Peak bei -1,80 V zu sehen. Nach etwa fünf Scans wird ein neuer Peak, auch im kathodischen Halbzyklus, bei -1,40 V sichtbar. Bei der Durchführung des elften Scans ist ein zusätzlicher Peak bei -0,75 V im anodischen Halbzyklus zu erkennen. Ab dem sechzehnten Scan sind die bereits erwähnten Peaks vollständig ausgebildet. Nachfolgende Aufnahmen der Strom-Spannungskurven sind mit dem sechzehnten Scan deckungsgleich.

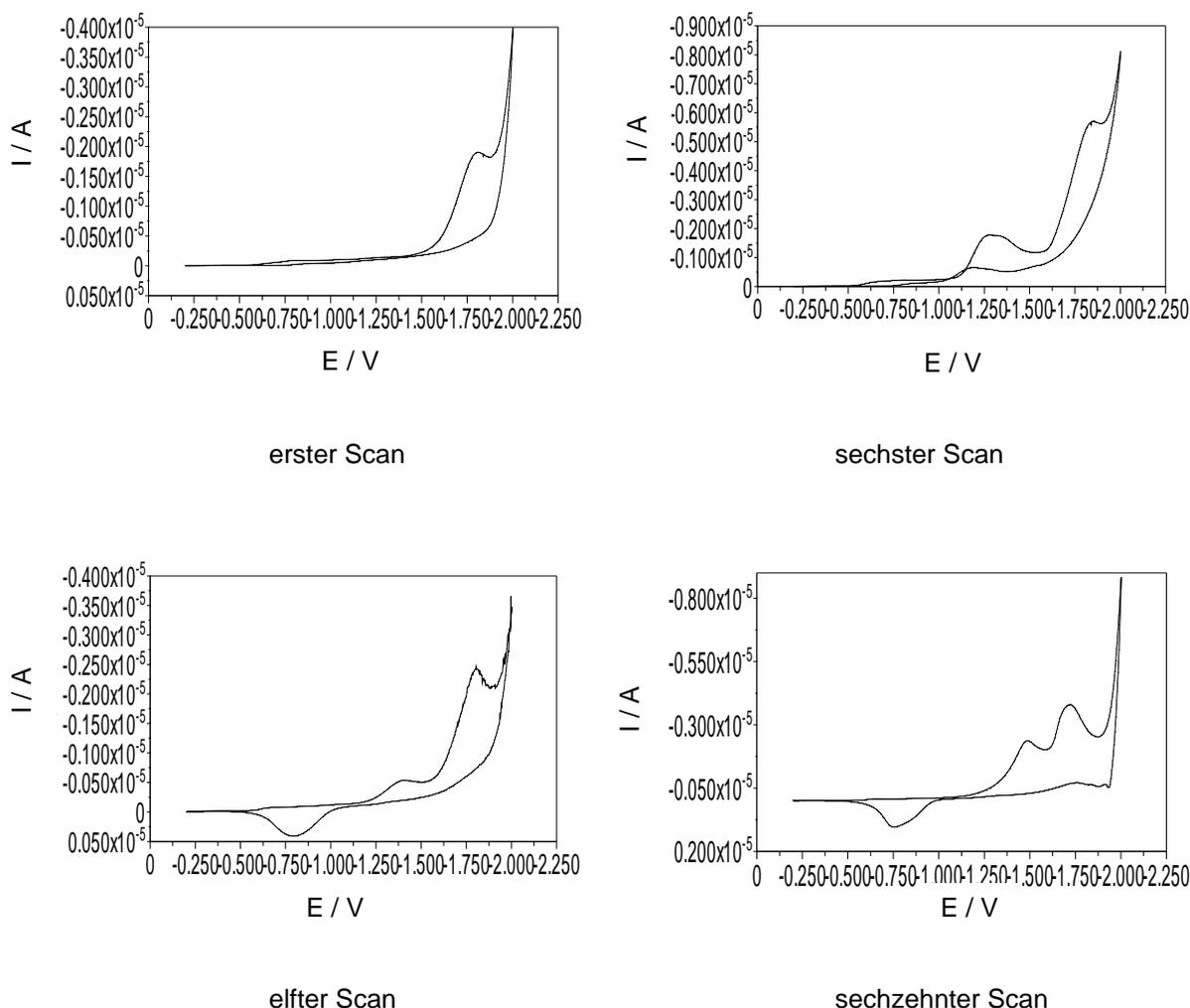


Abb. 54: Cyclovoltammogramme der Zinkuntersuchung ($5 \cdot 10^{-4}$ M) in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,2 V bis -2,0 V, scan rate 50 mV/s

Die beiden Peaks im kathodischen Halbzyklus bei -1,40 V und -1,80 V, die auf dem Hinlauf entstehen, geben die Reduktionsreaktionen wieder. So ist anzunehmen, dass neben Zink in der Oxidationsstufe 0 auch ein Zwischenprodukt entsteht. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Komplex, der aus Zink und dem Anion des Etonats - Trifluormethansulfonat - gebildet wird. Auf dem Rücklauf, im anodischen Halbzyklus, gibt der Peak bei -0,75 V die Zinkoxidation wieder.

Da die eben beschriebenen Peaks erst bei der Zugabe von Zink registriert werden, kann davon ausgegangen werden, dass sie zu einem System gehören. Die Differenz zwischen dem Peak bei -1,40 V im kathodischen Zyklus und dem Peak bei -0,75 V im anodischen beträgt 650 mV. Der theoretische Wert für ein reversibles System beträgt 57 mV und wird hier deutlich überschritten. Es handelt sich demnach um kein reversibles System. Wird der

Peak bei -1,80 V im kathodischen und der Peak bei -0,75 V im anodischen Zyklus als ein System angesehen, so ist die Differenz hier noch größer.

Werden weitere Zinkzugaben getätigt, werden auch die Peaks größer, was in der Abbildung 55 dargestellt ist. In dieser Abbildung sind die Scans vom Grundstrom, der zweiten Zugabe und einer weiteren Zugabe von Zink zu der Elektrolytlösung übereinandergelegt.

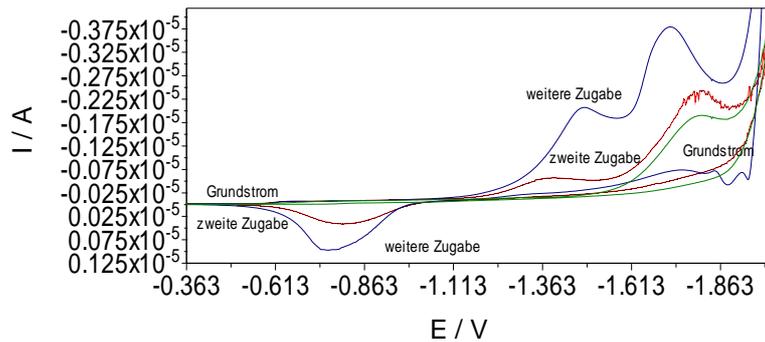


Abb. 55: Cyclovoltammetrische Zinkuntersuchung in Etonat mit der Quecksilberelektrode
grün: Grundstrom, rot: zweite Zinkzugabe (10^{-3} M), blau: eine weitere Zinkzugabe ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M)

Zink gelöst in Etonat und zu der Elektrolytlösung mit Hilfe eines Glasstabes zugegeben, also in einer sehr hohen Konzentration, erzeugt folgende Voltammogramme:

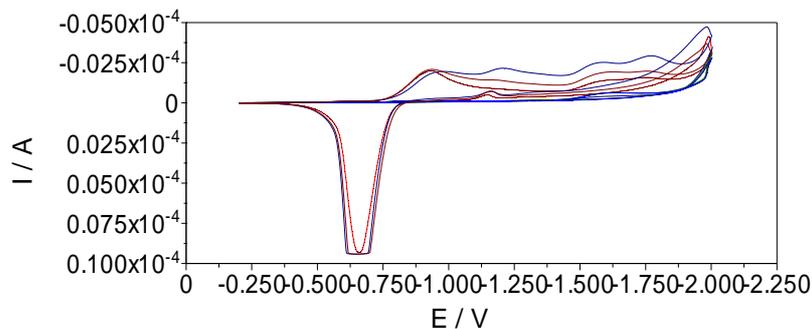


Abb. 56: Cyclovoltammetrische Untersuchungen von hohen Konzentrationen an Zink in Etonat,
erhalten mit der Quecksilberelektrode; grün: Grundstrom

Beim Vergleich der Voltammogramme mit dem des Grundstromes (grün dargestellt) wird bei etwa -0,75 V im anodischen Halbzyklus eine Art „Überladung“ deutlich sichtbar. Im kathodischen Zyklus kommt es zur Ausbildung mehrerer Peaks. Diese können bei diesen hohen Konzentrationen nicht mehr ausgewertet werden. Hierbei wird es sich um verschiedene Komplexe zwischen Zink und den Trifluormethansulfonat, dem Anion des

Etonats, handeln. Diese verschiedenen Komplexe und damit unterschiedliche Spezies führen zur Veränderung der Elektrodenoberfläche, weshalb im Cyclovoltammogramm mehrere Peaks zu sehen sind. Es ist jedoch deutlich zu sehen, dass der Hauptpeak bei -0,75 V liegt.

In der Graphik 57 ist die differentielle Zinkbestimmung in Etonat abgebildet, durchgeführt in dem Bereich von -0,2 V bis -2,1 V. Die linke Darstellung zeigt die Bestimmung durchgeführt in die kathodische Richtung von -0,2 V zu -2,1 V. In der Lösung befindet sich Zink in der Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. An den Stellen -0,71 V und -1,25 V ist jeweils eine kleine Erhebung zu erkennen. Die, die bei -1,25 V liegt, wird auch im Grundstrom einer nicht vollständig konditionierten Lösung (siehe Kapitel 3.2.1.1.2) beobachtet.

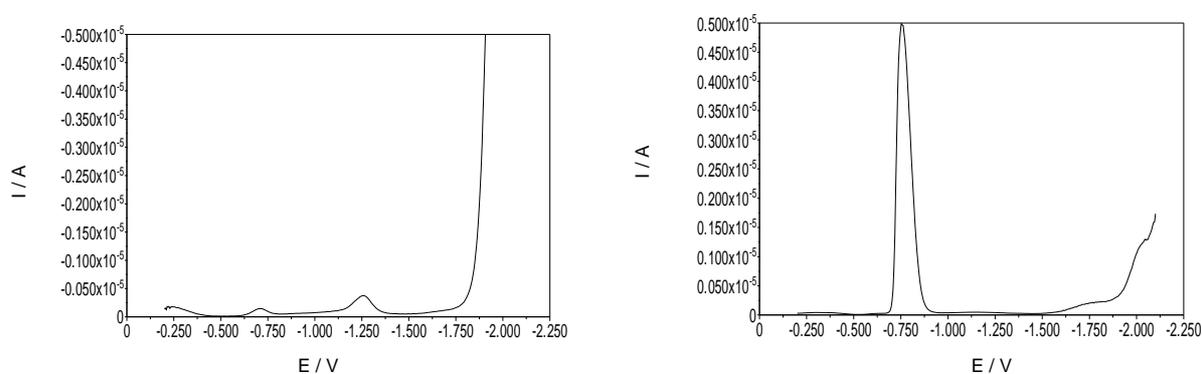


Abb. 57: Differentielle Zinkuntersuchungen ($5 \cdot 10^{-4}$ M) mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen links: kathodisch von -0,2 V nach -2,1 V und rechts: anodisch von -2,1 V nach -0,2 V

Es kann sich dabei um Verunreinigungen des Etonats handeln, die von der Synthese herrühren. Das erste Signal im Voltammogramm bei -0,71 V wird aber erst nach Zinkzugabe registriert. Demnach stammt es von Zink. Weitere Zugaben von Zink verändern das Signal aber nicht merklich, auch ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsveränderung und der Signalstärke ist nicht erkennbar. Wird die Untersuchung jedoch in die umgekehrte Richtung durchgeführt, wie in der rechten Graphik abgebildet, wird ein Peak deutlich sichtbar, nämlich bei -0,75 V, mit einer Stromhöhe von $5 \mu\text{A}$. Die Bestimmung wird hierbei in die anodische Richtung durchgeführt, so dass es sich um eine Oxidationsreaktion handelt. Das Signal vergrößert sich mit steigender Konzentration an Zink in der Lösung.

In der eben erörterten Abbildung ist außerdem zu erkennen, dass die Richtung, in die die Bestimmung erfolgt, die Größe des Potentialfensters beeinflusst. Bei der rechten Graphik, in der die Änderung der Spannungsschritte in die anodische Richtung zu sehen ist, ist das Fenster größer im kathodischen Bereich. Die Veränderung der Bestimmungsrichtung ändert zudem die Art der Stromstärke. Beim Durchfahren des Potentialfensters in die kathodische

Richtung erhält man negative Stromstärke, in die positive Richtung wird die Stromstärke positiv.

Nachfolgend ist die quantitative Bestimmung von Zink in Etonat mit der Quecksilberelektrode, durchgeführt in die anodische Richtung, abgebildet. Die lineare Gleichung lautet $y \text{ (nA)} = 2625x \text{ (} 10^{-3} \text{ M)} + 3835,7$ und das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9448.

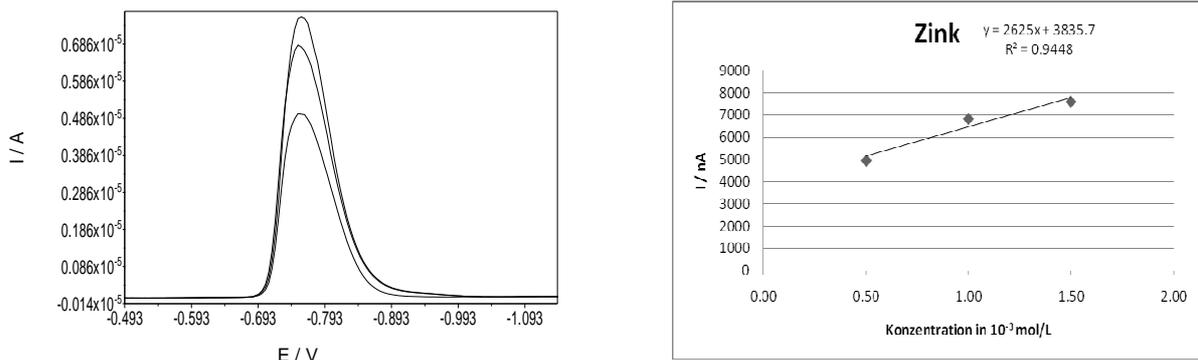


Abb. 58: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat,
links: anodische Bestimmung von -2,1 V nach -0,2 V; DP 50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
rechts: Konzentrationsberechnung $y = 2625x + 3835,7$; $R^2 = 0,9448$

Die Durchführung in die anodische Richtung führt zudem nicht zu symmetrischen Peaks - die rechte Schulter ist länger gestreckt - was in der Abbildung 58 links zu beobachten ist.

Wird Zink cyclovoltammetrisch in Etonat mit Hilfe der KFEE zwischen -1,7 V und +1,5 V untersucht, ergibt sich folgendes Bild:

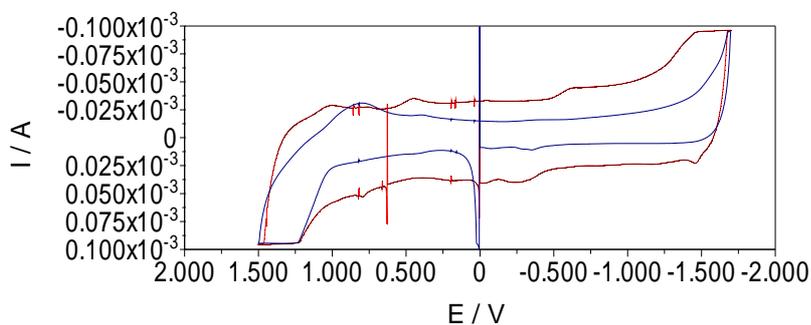


Abb. 59: Cyclovoltammetrische Zinkuntersuchungen in Etonat mit der KFEE
blau: Grundstrom, rot: Zinkbestimmung

Das dargestellte blaue Voltammogramm zeigt den Grundstromverlauf aufgenommen mit einer frisch polierten Elektrode vor der Zinkzugabe. Das rote Voltammogramm zeigt den Stromverlauf nach der Zugabe. Es kommt zu einer deutlichen Erhöhung der Stromantwort, außerdem werden Signale sichtbar, die im Grundstrom nicht vorhanden waren. Im kathodischen Halbzyklus liegt eins dieser neu dazugekommenen Peaks bei $-0,62\text{ V}$ und im anodischen Halbzyklus bei $-0,26\text{ V}$. Bei der nochmaligen Zugabe von Zink kommt es jedoch zu keiner feststellbaren Veränderung dieser Signale. Insgesamt zeigt die Abbildung einen sehr hohen Stromverlauf.

Bei der differentiellen Zinkbestimmung mit KFEE in Etonat im Bereich von 0 V und $-1,7\text{ V}$ wird ein Peak bei etwa $-0,93\text{ V}$ mit einer Höhe von $181\text{ }\mu\text{A}$ sichtbar (Abb. 60). Gearbeitet wird in die kathodische Richtung. Bei weiteren Zinkzugaben zu Etonat wird der Peak nicht größer, sondern die Basislinie erfährt eine Verschiebung nach oben, wie in der Graphik 60 rechts dargestellt. Eine quantitative Bestimmung von Zink in Etonat ist demnach mit der KFEE nicht möglich.

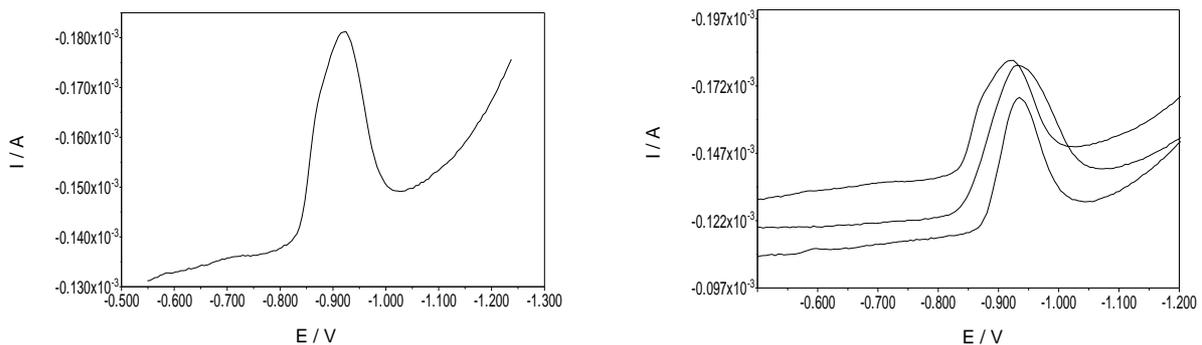


Abb. 60: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der KFEE in Etonat, kathodische Bestimmung von 0 V bis $-1,7\text{ V}$; DP $50, 5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Die Durchführung der Bestimmung in die anodische Richtung liefert im Vergleich zum Grundstrom keine neuen Signale.

3.2.3.1.2 Zinkuntersuchungen in Butmid

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Zink in Butmid mit der Quecksilberelektrode, wie in der Abbildung 61 dargestellt, kommt es zur Ausbildung von vier Peaks, zwei im kathodischen und zwei im anodischen Halbzyklus. Die im kathodischen Halbzyklus liegen bei: Peak 1: $-0,71\text{ V}$ und Peak 2: $-2,31\text{ V}$. Im anodischen Halbzyklus liegen

sie bei: Peak 3: -0,31 V und Peak 4: -1,89 V. Die Bestimmung wird in einem Arbeitsbereich von -0,1 V bis -2,5 V mit einer scan rate von 50 mV/s durchgeführt.

Da die eben beschriebenen Peaks erst bei der Zugabe von Zink registriert werden, kann davon ausgegangen werden, dass sie zu einem System gehören. Die Differenz zwischen Peak 1 (kathodisch) und Peak 3 (anodisch) beträgt 400 mV und zwischen Peak 2 (kathodisch) und Peak 4 (anodisch) 420 mV. Für ein reversibles System eines Ein-Elektronentransfers gilt der theoretische Wert von 57 mV. Hier wird dieser um ein Mehrfaches überschritten, somit handelt es sich hier um keinen reversiblen Prozess.

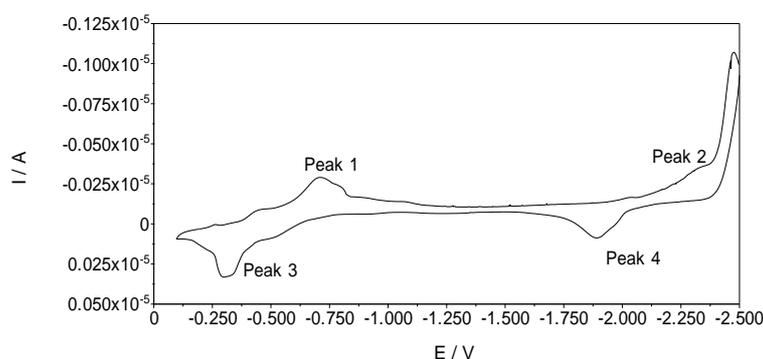


Abb. 61: Cyclovoltammogramm der Zinkuntersuchung in Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode

Die auf dem Hinlauf entstehenden beiden Peaks im kathodischen Halbzyklus bei -0,71 V und -2,31 V geben die Reduktionsreaktionen wieder. Wie bei Etonat, wird auch hier angenommen, dass neben Zink in der Oxidationsstufe 0 auch ein Zwischenprodukt entsteht. Dieses ist wahrscheinlich ein Komplex, dass aus Zink und dem Anion des Butmids, dem Imid, gebildet wird. Verbindungen zwischen Zink und Imiden sind sehr selten, aber durchaus bekannt¹⁶⁴ Auf dem Rücklauf, im anodischen Halbzyklus, geben die Peaks bei -0,31 V und -1,89 V die Oxidationsreaktionen wieder.

Üblicherweise liegt der Peak von Zink bei differentiellen Bestimmungen mit der Quecksilberelektrode in der Nähe von -1,0 V. Im Falle von 1 molarer Natronlauge und 0,3 molarer Triethanolaminlösung als Elektrolytlösung verschiebt sich das Potential weiter in den kathodischen Bereich zu -1,58 V¹⁶³. Der von Zink hervorgerufene Peak in Butmid, siehe Abbildung 62 links, ist bei der kathodischen Bestimmung von -0,1 V nach -2,5 V bei -0,793 V zu erkennen. Wird die Untersuchung in die umgekehrte Richtung durchgeführt, wie in der rechten Graphik abgebildet, ist das Zinksignal erst bei etwa -2,0 V zu finden und liegt demnach um etwa 500 mV negativer als üblich.

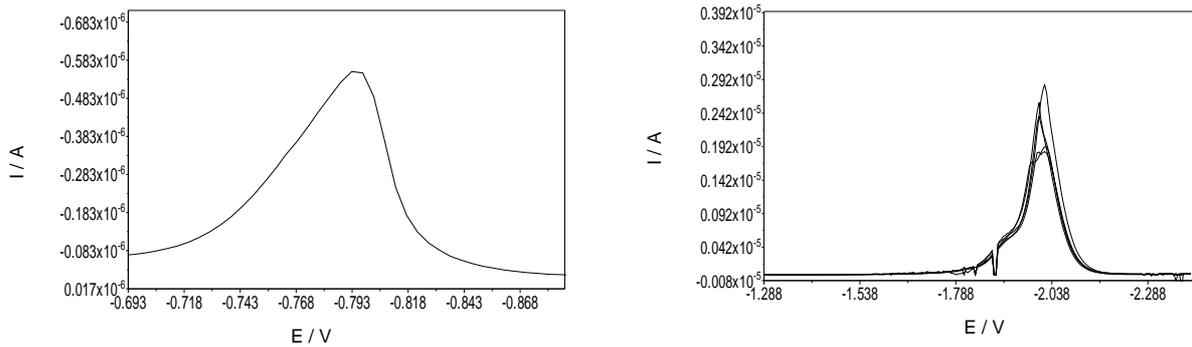


Abb. 62: Differentielle Zinkuntersuchungen ($5 \cdot 10^{-4}$ M) mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ Messungen aufgenommen links: kathodisch von -0,1 V nach -2,5 V und rechts: anodisch von -2,5 V nach -0,1 V

Es wurde erwartet, dass in den differentiellen Bestimmungen mehr als ein Peak zu sehen sein wird, da die cyclovoltammetrische Untersuchung auch mehrere Signale zum Vorschein gebracht hat. So fehlt in der kathodischen Bestimmung ein Signal bei etwa -2,31 V und in der anodischen bei etwa -0,31 V. Trotz Mehrfachmessungen, auch mit höheren Konzentrationen, konnten die Signale nicht festgestellt werden.

In der linken Abbildung beträgt die Stromhöhe an der Peakstelle -554 nA. Bei der gleichen Konzentration betragen die erhaltenen Ströme der anodisch durchgeführten Bestimmung in fünf nacheinander folgenden Messungen: 1,91 μA , 1,84 μA , 2,57 μA , 2,84 μA und 2,37 μA (MW: 2,30 μA , SDV: 0,43 μA und RSD: 18,56 %). Die Ströme sind im Vergleich zu der kathodisch durchgeführten Untersuchung viel höher.

In der Abbildung 63 ist die quantitative Untersuchung von Zink in Butmid in die anodische Richtung dargestellt. Mit steigender Zinkkonzentration verschiebt sich das Potential bei der differentiellen Bestimmung in der Flüssigkeit immer mehr in die anodische Richtung. Bei der ersten Zinkzugabe zu Butmid ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) liegt das Potential bei -2,07 V, die Höhe des Stromes beträgt 183 nA. Die zweite Zinkzugabe verursacht eine Verschiebung des Potentials zu -2,05 V. Hier beträgt die Stromantwort 362 nA. Die dritte dargestellte Kurve bei der differentiellen Bestimmung spiegelt die vierfache Konzentration der Ausgangskonzentration wieder. Hier liegt der Zinkpeak bei -2,00 V mit einem Strom von 809 nA. Die letzte abgebildete Kurve entspricht einer neunfachen Konzentration, die Stromantwort beträgt bei -2,01 V 1912 nA.

Die lineare Gleichung der quantitativen Bestimmung von Zink in Butmid lautet $y \text{ (nA)} = 436,18x \text{ (} 10^{-3} \text{ M)} - 55,833$ und das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9995.

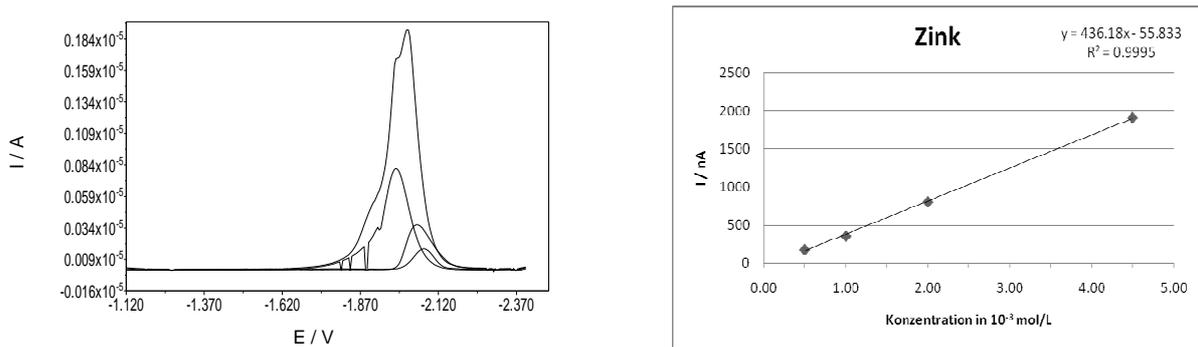


Abb. 63: Differentielle Zinkuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Butmid,
 links: anodische Bestimmung von -2,5 V nach -0,1 V; DP 50, 5 mV•s⁻¹
 rechts: Konzentrationsberechnung $y = 436,18x - 55,833$; $R^2 = 0,9995$

3.2.3.2 Blei

Blei wird reversibel zum Metall reduziert und kann voltammetrisch erfasst werden¹⁶³. Der Peak ist sehr gut ausgeprägt bei -0,47 V in Acetatpuffern und bei -0,41 V in chloridhaltigen Elektrolytlösungen wie Kaliumchlorid oder Salzsäure. In Natronlauge können Bleiionen zwar auch bestimmt werden, nämlich bei -0,73 V, allerdings kommt es hier zu Niederschlagsbildung. In Triethanolamin und Na₂EDTA ist der Bleipeak bei negativeren Potentialen zu sehen: -0,91 V und -1,03 V¹⁶³.

3.2.3.2.1 Bleiuntersuchungen in Etonat

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von Blei in Etonat mit Hilfe der Quecksilberelektrode im Bereich von -0,1 V und -1,95 V mit der scan rate von 50 mV/s ergibt folgendes Bild:

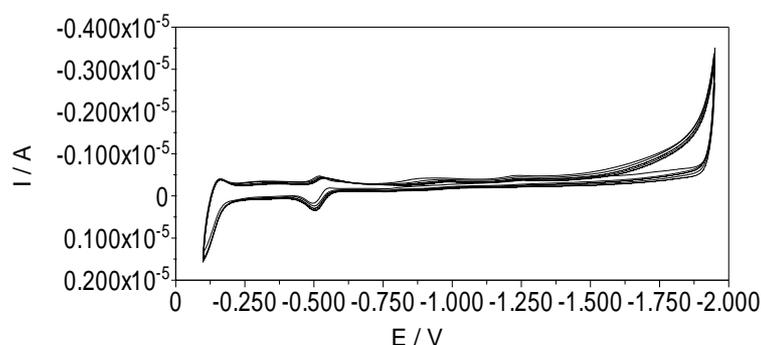


Abb. 64: Fünf Cyclovoltammogramme der Bleiuntersuchung in Etonat mit der Quecksilberelektrode,
 Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -1,95 V, scan rate 50 mV/s

Die Durchführung bereitete keine Schwierigkeiten, obwohl das Umkehrpotential, genauer gesagt das zweite Umkehrpotential, bei -0,1 V lag. Die Flüssigkeit ist in diesem Falle genügend konditioniert. Nach der Bleizugabe sind im Voltammogramm zwei Peaks zu erkennen, im kathodischen Halbzyklus bei -0,54 V und im anodischen bei -0,50 V. Diese sind sehr gut ausgebildet und verändern ihre Lage auch in den nachfolgenden Messungen nicht. Da die Peaks erst bei der Zugabe von Blei registriert werden, kann davon ausgegangen werden, dass sie zu einem System gehören. Die Differenz zwischen den beiden Peaklagen beträgt 40 mV. Da dieser Wert kleiner als der theoretische Wert für eine reversible Reaktion ist, kann es sich um einen Mehrelektronenprozess handeln. Für Mehrelektronentransferreaktionen wird der theoretische Wert durch die Anzahl der redoxaktiven Elektronen dividiert (siehe Gleichung 6). Die Gleichung kann nach der Anzahl der redoxaktiven Elektronen umgestellt werden:

$$n = \left| \frac{-0,057}{E_{P[\text{Red}]} - E_{P[\text{Ox}]}} \right| \quad \text{Gleichung 26}$$

Es gibt jedoch keine ganze Zahl, für die Anzahl der Elektronen, die sich beim Dividieren von 57 mV durch 40 mV ergeben würde. Das Aussehen der beiden Peaks ist sehr ähnlich - sie sind gleich gut ausgebildet und ihre Höhe ist vergleichbar. Das ist ein Charakteristikum einer reversiblen Reaktion. Es kann sich hierbei um einen nicht vollständig reversiblen Zwei-Elektronenprozeß handeln.

Die differentielle Bestimmung von Blei in Etonat mit der Quecksilberelektrode zwischen -0,2 V und -2,12 V ergibt unabhängig von der Untersuchungsrichtung ein Signal (siehe Abb. 65).

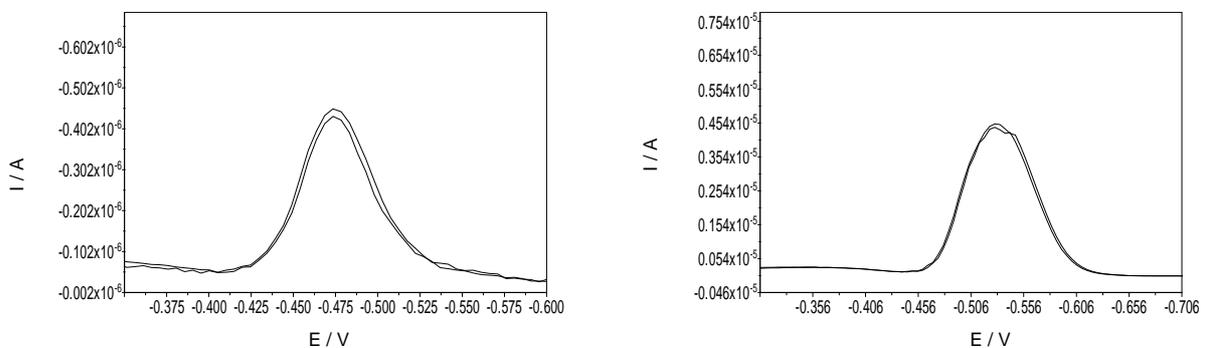


Abb. 65: Differentielle Bleiuntersuchungen ($5 \cdot 10^{-4}$ M) mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen links: kathodisch von -0,2 V nach -2,12 V und rechts: anodisch von -2,12 V nach -0,2 V

Die Abbildung links zeigt die Untersuchung durchgeführt kathodisch von -0,2 V zu -2,12 V. An der Stelle -0,473 V ist der Bleipeak zu erkennen. Die Stromhöhen an dieser Stelle der gezeigten Untersuchungen betragen -433 nA und -451 nA. Wird die Untersuchung in die andere Richtung durchgeführt (siehe Abb. 65 rechts), nämlich von -2,12 V zu -0,2 V, ist auch ein Bleipeak zu sehen, allerdings bei -0,530 V. An dieser Stelle betragen die Stromhöhen 4410 nA und 4490 nA. Beide Bestimmungsarten zeigen Peaks mit gleichem Aussehen, aber die rechte Untersuchung liefert viel höhere - Faktor 10 - Ströme. Beide Untersuchungsarten eignen sich für quantitative Bestimmungen.

Die cyclovoltammetrischen Strom-Spannungskurven, aufgenommen in Etonat mit Hilfe der KFEE nach der Bleizugabe, zeigen im Vergleich zu dem Grundstrom keine Unterschiede.

Bei der differentiellen Bleibestimmung mit KFEE in Etonat im Bereich von 0 V und -1,7 V ist ein sehr schwach ausgebildeter Peak bei etwa -0,52 V mit einer Stromhöhe von -63 μ A zu sehen (Abb.66). Hierbei erfolgt die Spannungsänderung in die kathodische Richtung. Weitere Zugaben an Blei führen jedoch nicht zur Veränderung seiner Lage, auch die Intensität bleibt fast unverändert. Quantitative Aussagen sind demnach nicht möglich.

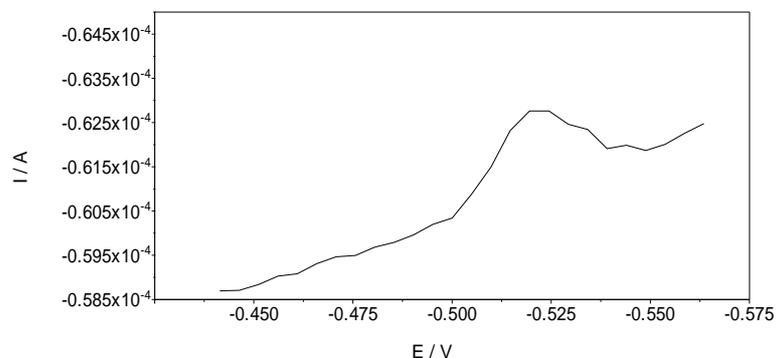


Abb. 66: Differentielle Bleiuntersuchungen mit der KFEE in Etonat, kathodische Bestimmung von 0 V bis -1,7 V; DP 50, 5 mV•s⁻¹

Die Durchführung der Bestimmung in die anodische Richtung liefert im Vergleich zum Grundstrom keine neuen Signale.

3.2.3.2 Bleiuntersuchungen in Butmid

Die differentielle Bestimmung von Blei in Butmid mit der Quecksilberelektrode, durchgeführt kathodisch von $-0,1\text{ V}$ zu $-2,5\text{ V}$, liefert ein schwaches Signal im Voltammogramm bei $-0,227\text{ V}$ (siehe Abb. 67).

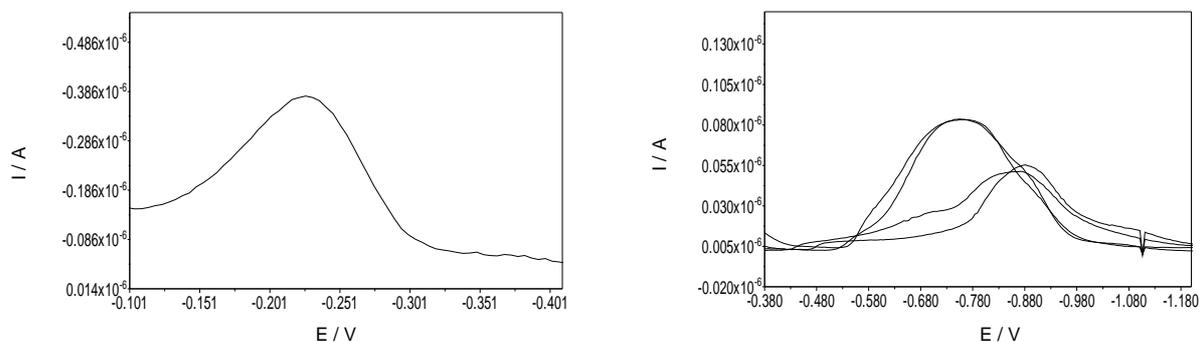


Abb. 67: Differentielle Bleiuntersuchungen ($5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP50, $5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen links: kathodisch von $-0,1\text{ V}$ nach $-2,5\text{ V}$ und rechts: anodisch von $-2,5\text{ V}$ nach $-0,1\text{ V}$

Wird die Bestimmung anodisch von $-2,5\text{ V}$ zu $-0,1\text{ V}$ durchgeführt, wird ebenfalls ein sehr schwach ausgebildeter Peak bei $-0,882\text{ V}$ mit einer Höhe von 55 nA bzw. 50 nA erkannt. Die Verdopplung der Konzentration führt zur Verstärkung des Signals wie in der Abbildung 67 rechts zu sehen. In der rechten Abbildung sind je zwei Bestimmungen der jeweiligen Konzentration dargestellt. Die Lage der Signale verschiebt sich mit Verdopplung der Konzentration anodisch. Sie liegen jetzt bei $-0,755\text{ V}$ mit einer Höhe von 83 nA .

3.2.3.3 Cadmium

Wie die vorherigen Metallionen wird auch Cadmium reversibel reduziert¹⁶³. In acetat- und chloridhaltigen Elektrolyten liegt der Cadmiumpeak bei etwa $-0,62\text{ V}$. In Kaliumnitratlösung ist der Peak bei $-0,55\text{ V}$ anzutreffen.

3.2.3.3.1 Cadmiumuntersuchungen in Etonat

Cyclovoltammetrische Untersuchungen liefern nach der Zugabe von Cadmium zu Etonat nur schwache Signale im Verlauf der Strom-Spannungskurven (siehe Abb. 68).

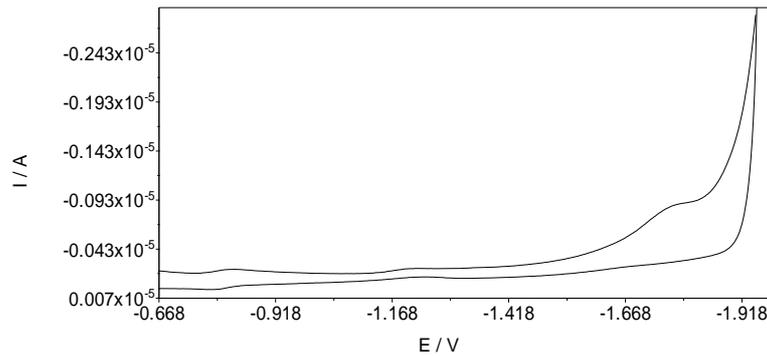


Abb. 68: Cyclovoltammogramm der Cadmiumuntersuchung in Etonat mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -1,95 V, scan rate 50 mV/s; Abbildung stark vergrößert

Im Verlauf des Cyclovoltammogramms sind ganz schwach ausgebildete Signale bei -0,760 V im anodischen Halbzyklus und bei -0,810 V und -1,779 V im kathodischen Halbzyklus. Da die Peaks erst bei der Zugabe von Cadmium registriert werden, kann davon ausgegangen werden, dass sie zu einem System gehören. Die Differenz zwischen den Peaks ist viel größer als der theoretische Wert für ein reversibles System von 57 mV. Demnach handelt es sich um kein reversibles System.

Bei der differentiellen Cadmiumbestimmung in Etonat mit der Quecksilberelektrode ergibt sich unabhängig von der Bestimmungsrichtung der Messung ein Signal (siehe Abb. 69).

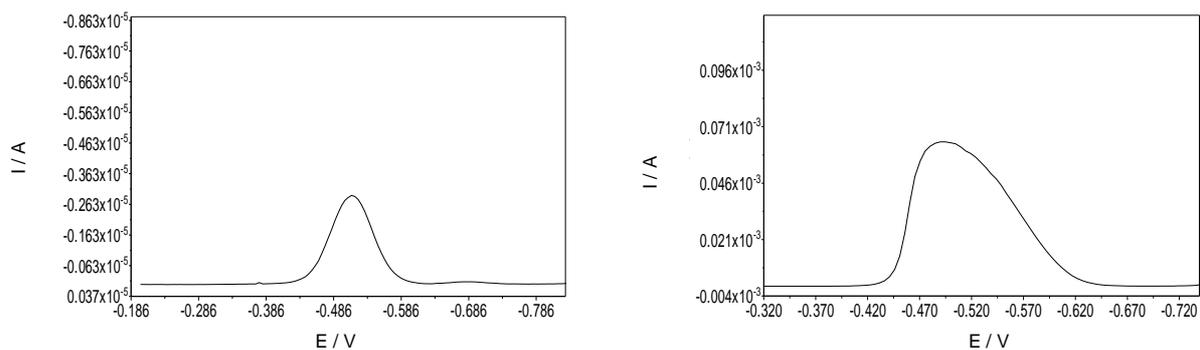


Abb. 69: Differentielle Cadmiumuntersuchungen ($5 \cdot 10^{-4}$ M) mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen links: kathodisch von -0,2 V nach -2,16 V und rechts: anodisch von -2,16 V nach -0,2 V

Das linke Bild in der Darstellung zeigt das Voltammogramm der kathodischen Messung von -0,2 V zu -2,16 V. Das Cadmiumsignal ist hier deutlich und symmetrisch ausgebildet an der Stelle -0,513 V mit einer Höhe von -2,92 μA . Bei der Durchführung der Messung in die

umgekehrte Richtung ergibt sich das in der Abbildung 69 rechts gezeigte Bild. An der Stelle $-0,495\text{ V}$ ist ein gut ausgebildeter Peak zu sehen mit einer Stromhöhe von $63,92\text{ }\mu\text{A}$. Wie bei den vorherigen Messungen, die anodisch durchgeführt wurden, ist dieses Signal im Vergleich zu den kathodischen stärker ausgeprägt, hier sogar um Faktor 20. Allerdings haben diese Bestimmungen ein markantes Zeichen - die rechte Schulter der Peaks ist länger gestreckt.

Bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Cadmium in Etonat, durchgeführt in einem Arbeitsbereich von $-1,7\text{ V}$ und $+1,5\text{ V}$ mit einer scan rate von 50 mV/s mit Hilfe der KFEE, wird das in der Graphik 70 gezeigte Voltammogramm erhalten. Die Zugabe von Cadmium liefert in Strom-Spannungsverlauf eine Reihe von neuen Peaks. Im kathodischen Halbzyklus liegt ein Signal bei $0,53\text{ V}$, ab $-1,30\text{ V}$ ist eine lang gestreckte Stromerhöhung zu sehen. Bei $-0,63\text{ V}$ ist ein weiterer Peak zu erkennen sowie ab ca. $-0,90\text{ V}$ eine Überladung. Im anodischen Halbzyklus ist bei etwa $-0,50\text{ V}$ eine Überladung sichtbar, bei $0,80\text{ V}$ ein schwaches Signal und eine weitere Überladung ab etwa $1,10\text{ V}$. Besonders charakteristisch ist aber die Überladung bei etwa $-0,50\text{ V}$ im anodischen Halbzyklus. Weitere Zugaben an Cadmium verändern das Bild nicht, lediglich die Stromantwort erhöht sich. Demnach ist die hier eingesetzte Konzentration ($5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$) für die cyclovoltammetrische Untersuchung ausreichend.

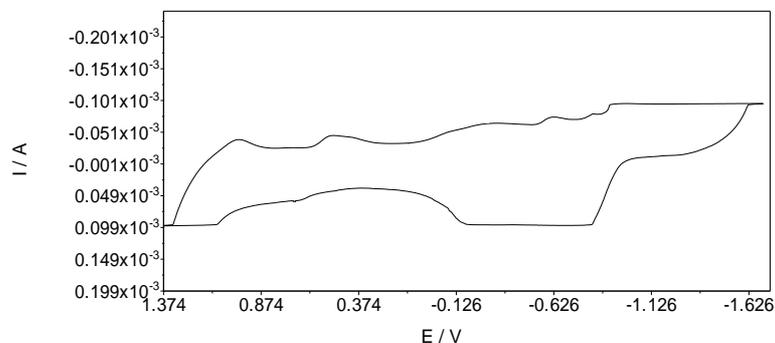


Abb. 70: Cyclovoltammetrische Cadmiumuntersuchungen in Etonat mit der KFEE

Die differentielle Untersuchung von Cadmium im Bereich von 0 V und $-1,7\text{ V}$, durchgeführt in Etonat mit der KFEE in die kathodische Richtung, führt zu folgenden Ergebnissen: bei etwa -600 mV wird ein schwach ausgebildeter, sehr breiter Peak mit einer Stromhöhe von $-64,7\text{ }\mu\text{A}$ sichtbar (Abb. 71). Bei weiteren Cadmiumzugaben zu Etonat wird dieser nicht größer, sondern die Basislinie erfährt eine Verschiebung nach oben, wie in der Graphik 71 rechts dargestellt. Eine quantitative Bestimmung von Cadmium in Etonat ist demnach mit der KFEE nicht möglich.

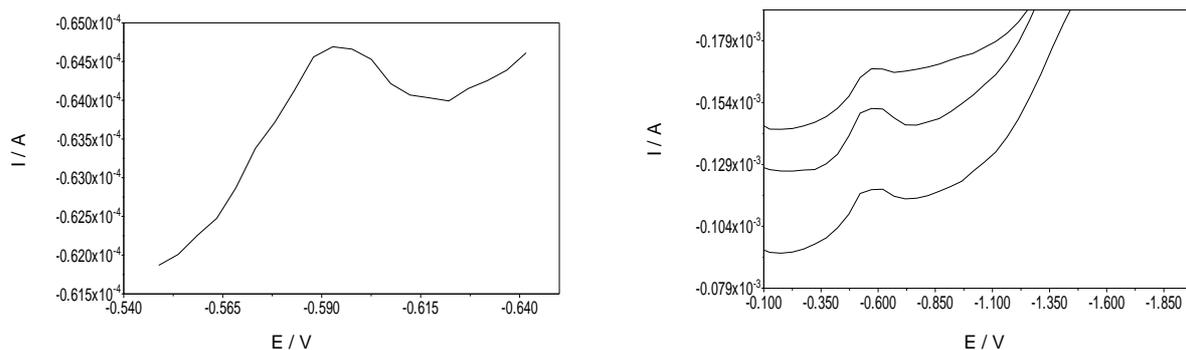


Abb. 71: Differentielle Cadmiumuntersuchungen mit der KFEE in Etonat, kathodische Bestimmung von 0 V bis -1,7 V; DP 50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Die Durchführung der Bestimmung in die anodische Richtung liefert im Vergleich zum Grundstrom keine neuen Signale.

3.2.3.3.2 Cadmiumuntersuchungen in Butmid

Die Cadmiumbestimmung in Butmid mit der Hg-Elektrode ergab sowohl cyclovoltammetrisch wie auch differentiell im Vergleich zum Grundstrom keine neuen Signale.

3.2.3.4 Kupfer

Kupfer ist in Natriumtartrat beim pH-Wert von 4 bei -0,06 V und bei pH-Wert 10 bei -0,30 V mit zum Teil zwei Stufen zu sehen³⁷. In Lösungen mit einem pH-Wert von 4,6 ist der Kupferpeak bei voltammetrischen Bestimmungen bei 0,10 V anzufinden¹⁶⁵.

3.2.3.4.1 Kupferuntersuchungen in Etonat

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von Kupfer in Etonat mit Hilfe der Quecksilberelektrode ergibt das in der Abbildung 72 gezeigte Bild. Auch hier konnte die Bestimmung bis in den Bereich von -0,1 V ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Aus dem Verlauf der Kurven in der Abbildung 72 ist im Vergleich zum Grundstrom fast keine Veränderung zu erkennen. Erst bei genauerem Hinsehen erkennt man im anodischen Halbzyklus zwischen -0,25 V und -0,50 V einen leichten Bauch. Dieser ist wenig ausgebildet. Eine Gegenreaktion im oberen Teil der Ströme ist nicht vorhanden, demnach handelt es sich um eine nicht reversible Reaktion.

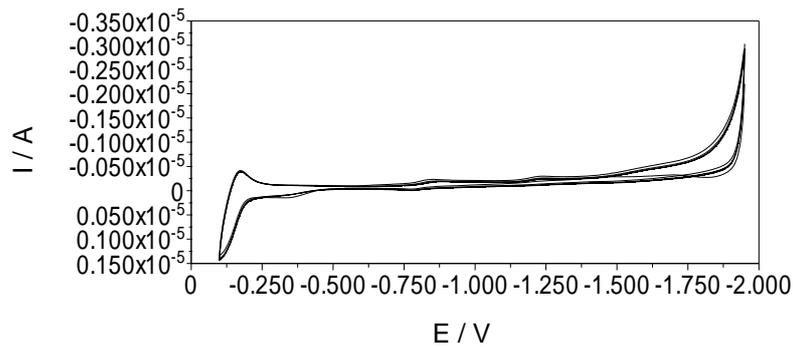


Abb. 72: Vier Cyclovoltammogramme der Kupferuntersuchung in Etonat mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -1,95 V, scan rate 50 mV/s

Die differentielle Bestimmung von Kupfer in Etonat mit der Quecksilberelektrode liefert die in der Abbildung 73 dargestellten Ergebnisse. In der linken Darstellung ist die kathodische Bestimmung von -0,2 V zu -2,12 V abgebildet. Die unterste Kurve zeigt den Grundstrom, die beiden darüber sind zwei Messungen nach der ersten Zugabe von Kupfer zu Etonat in der Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Die oberste Kurve ist die Messung nach der erneuten Zufuhr von Kupfer. Die Erhöhung der Konzentration führt demnach zur Erhöhung der Signale. In der Abbildung sind zwei Peaks zu sehen. Bei der ersten Kupferzugabe liegt der größere Peak bei -0,434 V mit Strömen von -83 nA und -82 nA, der kleinere bei -0,273 V mit -50 nA und -51 nA. Nach der zweiten Zugabe verschiebt sich die Lage der Peaks anodisch. Der größere Peak ist bei -0,425 V mit einer Stromhöhe von -180 nA anzufinden, der kleinere bei -0,268 V mit -67 nA.

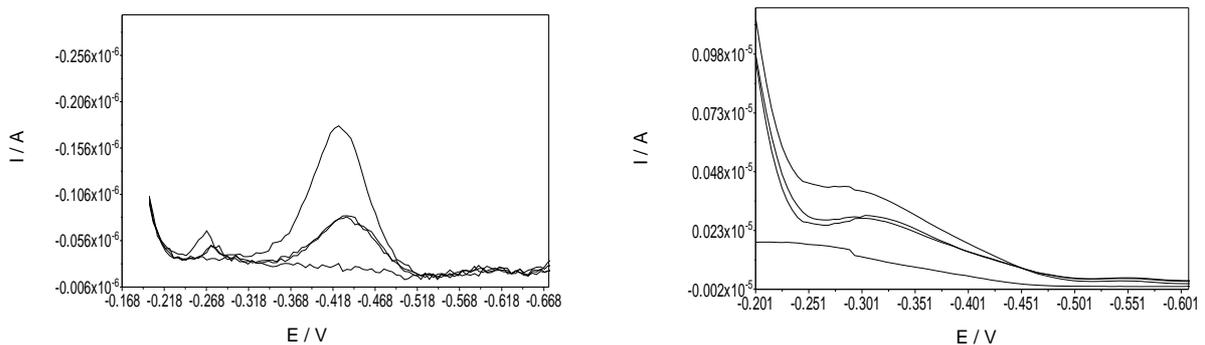


Abb. 73: Differentielle Kupferuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen links: kathodisch von -0,2 V nach -2,12 V und rechts: anodisch von -2,12 V nach -0,2 V; Konzentrationen von unten beginnend: Grundstrom, $5 \cdot 10^{-4}$ M und $5 \cdot 10^{-3}$ M

In der rechten Darstellung der Abbildung 73 sind die Messungen, durchgeführt anodisch von -2,12 V zu -0,2 V, abgebildet. Bei den vorangegangenen Bestimmungen waren die erhaltenen Signale bei den Messungen, die in die anodische Richtung durchgeführt wurden, deutlicher

und besser ausgeprägt im Vergleich zu den Durchführungen in die kathodische Richtung. Anders als erwartet, sind die Signale hier nicht besonders gut erkennbar. In der Graphik ist eine Schulter bei etwa -0,30 V zu sehen, die anodisch in einem steil ansteigenden Strom endet. Mit einer Erhöhung der Konzentration in der Lösung wird die Schulter nach oben verschoben. Leider eignet sich diese Signalveränderung für quantitative Messungen nicht.

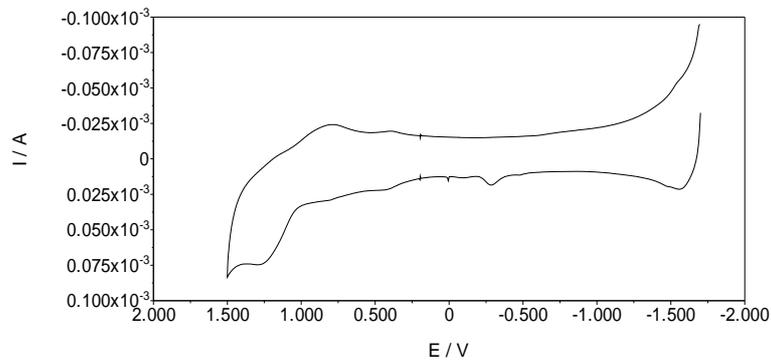


Abb. 74: Cyclovoltammetrische Kupferuntersuchung in Etonat mit der KFEE

Der Verlauf des cyclovoltammetrischen Voltammogramms von Kupfer, aufgenommen mit der KFEE in Etonat im Bereich von -1,7 V und 1,5 V und der scan rate 50 mV/s, unterscheidet sich im Vergleich zu dem des Grundstromes. Betrachtet man die Abbildung 74, sieht man im kathodischen Halbzyklus einen Peak bei 0,82 V. Im anodischen Halbzyklus wird ein Peak bei -1,5 V und zwei kleinere bei -0,28 V (besonders markant) und 0,46 V sichtbar. Ab etwa 1,2 V ist eine Überladung zu erkennen.

Kupfer, bestimmt mittels der DPV kathodisch von 0 bis -1,7 V in Etonat mit der KFEE, ruft einen Peak bei -0,266 V mit einer Stromhöhe von -104 μ A hervor (siehe Abb. 75). Es ist auch ein zweiter, viel kleinerer Peak bei -0,149 V mit einer Stromhöhe von -99 μ A zu sehen.

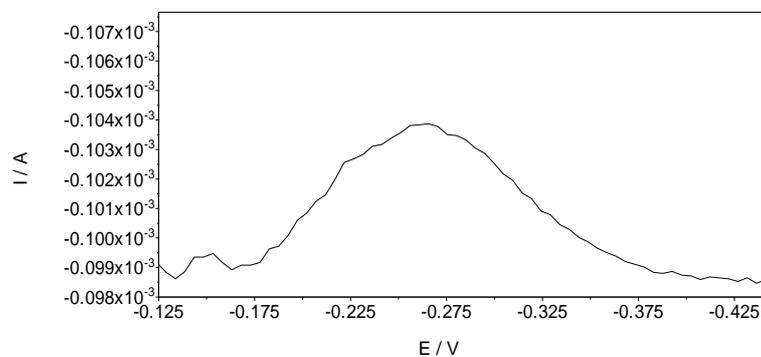


Abb. 75: Differentielle Kupferuntersuchung mit der KFEE in Etonat, kathodische Bestimmung von 0 V bis -1,7 V; DP 50, 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Die Durchführung der Bestimmung in die anodische Richtung liefert im Vergleich zum Grundstrom keine neuen Signale.

3.2.3.4.2 Kupferuntersuchungen in Butmid

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von Kupfer in Butmid mit Hilfe der Quecksilberelektrode liefert keine Unterschiede zu den Grundstromuntersuchungen.

Bei der differentiellen Bestimmung von Kupfer in Butmid mit der Quecksilberelektrode in die kathodische Richtung von -0,1 V zu -2,0 V werden in Vergleich zum Grundstrom keine neuen Signale registriert. Wird jedoch die Untersuchungsrichtung geändert, ruft Kupfer ein Signal bei -0,369 V hervor (siehe Abb. 76 links) mit einer Stromhöhe von 536 nA. Erfolgt eine weitere Zugabe von Kupfer zu Butmid, verschiebt sich das Signal anodisch (siehe Abb. 76 rechts). Nun liegt es bei -0,335 V und hat eine vor- und eine nachgelagerte Schulter. Die Bestimmung von Kupfer in Butmid eignet sich somit nicht für quantitative Zwecke.

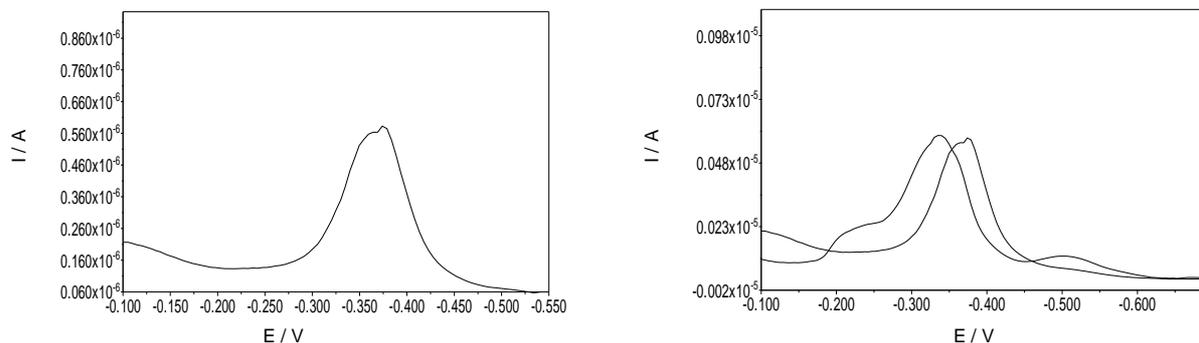


Abb. 76: Differentielle Kupferuntersuchungen mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP 50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Messungen aufgenommen anodisch von -2,12 V zu -0,2 V, links: einmalige Kupferzugabe ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$); rechts: einmalige und zweite Kupferzugabe (10^{-3} M)

3.2.3.5 Simultanbestimmung von Blei, Cadmium und Zink in Etonat und Butmid

Die Signale von Blei, Cadmium und Zink liegen bei den Bestimmungen mit der Quecksilberelektrode in Etonat aber auch in Butmid sehr nah nebeneinander. Um auswertbare Ergebnisse bei Simultanbestimmungen zu erhalten, müssen die Peaks genügend weit voneinander liegen.

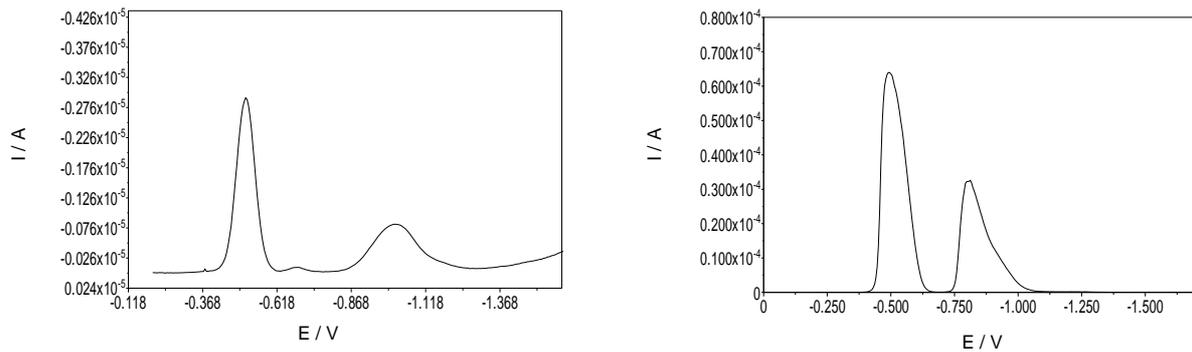


Abb. 77: Differentielle Simultanbestimmungen von Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen links: kathodisch von -0,2 V nach -2,16 V und rechts: anodisch von -2,16 V nach -0,2 V

Die Abbildung 77 zeigt die Messung von Cadmium und Zink in Etonat, durchgeführt mit der Quecksilberelektrode. Links wurde die Bestimmung in die kathodische Potentialrichtung, rechts in die anodische durchgeführt. Alle Peaks sind symmetrisch und gut ausgebildet. Wie erwartet, zeigen die Peaks der rechten Abbildung die charakteristische Streckung der rechten Peakschulter. Auf grund der vorangegangenen Untersuchungen (siehe Abb. 57 und 69) wurde für die kathodische Untersuchung ein Cadmiumpeak bei -0,513 V und ein Zinkpeak bei -0,71 V erwartet. Hier befindet sich das Signal für Cadmium bei -0,52 V und für Zink bei -1,015 V. Die beiden Signale sind genügend weit auseinander um ausgewertet zu werden. Allerdings hat sich insbesondere die Lage des Zinksignals verschoben. Es ist jetzt im kathodischeren Bereich zu finden. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Zinksignals beträgt 0,305 V.

Bei der anodischen Untersuchung wurde für Cadmium die Lage des Peaks bei -0,495 V (Vergleiche Abb. 69) und für Zink bei -0,75 V (Vergleiche Abb. 57) erwartet. In der Abbildung sind die Signale für Cadmium bei -0,49 V und für Zink bei -0,81 anzutreffen. Auch hier erfährt Zink eine Verschiebung in den kathodischen Bereich. Diese ist mit 0,06 V aber nicht so stark wie bei den Untersuchungen in die kathodische Richtung.

Als Beispiel für Konzentrationsbestimmungen ist in der Darstellung 78 eine der Untersuchungen, in die anodische Richtung durchgeführt, abgebildet. Im Etonat befindet sich eine bestimmte Konzentration an Cadmium und Zink (untere Kurve). Bei der oberen Kurve wird die Konzentration an Zink nicht geändert. Es wird nur Cadmium zu der Elektrolytlösung gegeben und eine Vergrößerung des Signals wird sichtbar - von 20 μA auf 31 μA . Aus der Abbildung könnte angenommen werden, dass auch der Zinkpeak eine Signalzunahme erfährt. Hier ist jedoch die Veränderung sehr klein - von 18 μA auf 19 μA . Eine sehr wichtige Aussage kann aus der Darstellung entnommen werden - die Lage der Peaks verschiebt sich

nicht nur von Messung zu Messung nicht, auch bei Veränderung der Konzentration bleibt deren Lage unverändert (siehe Abb. 77). Demnach sind nicht nur qualitative Bestimmungen möglich, auch quantitative Aussagen können getroffen werden. Wird die Messung in die andere Potentialrichtung durchgeführt, bleibt die Lage der Peaks von Messung zu Messung sowie bei Konzentrationsveränderungen ebenfalls unverändert.

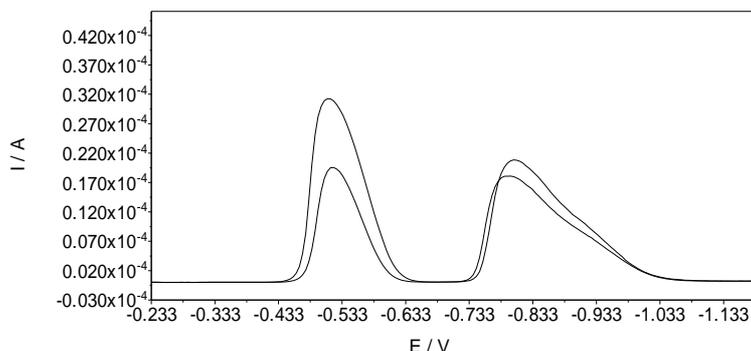


Abb. 78: Differentielle Simultanbestimmungen von Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen anodisch von $-2,16 \text{ V}$ nach $-0,2 \text{ V}$; untere Kurve: Cadmium und Zink bestimmter Konzentration; obere Kurve: Konzentrationserhöhung von Cadmium

Werden Blei und Zink in Butmid mit Hilfe der Quecksilberelektrode nebeneinander bestimmt und die Veränderung der Potentialschritte erfolgt in die kathodische Richtung, ergibt sich das in der Abbildung 79 dargestellte Bild.

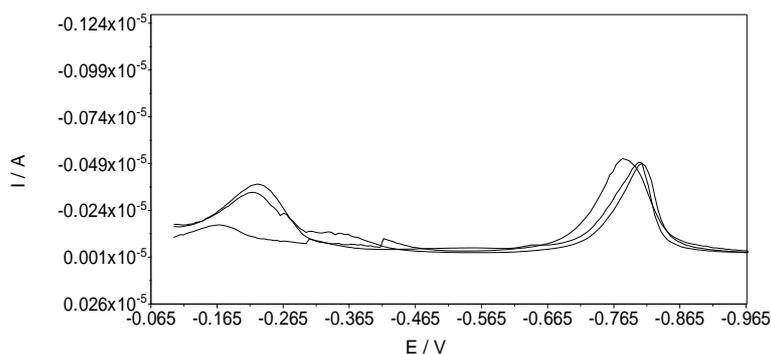


Abb. 79: Differentielle Simultanbestimmungen von Blei und Zink mit der Quecksilberelektrode in Butmid, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen kathodisch von $-0,1 \text{ V}$ nach $-2,5 \text{ V}$; unterste Kurve: Zink bestimmter Konzentration und erste Bleizugabe; die oberen zwei Kurven: Zink bestimmter Konzentration und zweite Zugabe von Blei

Die Peaks sind hier symmetrisch und gut ausgebildet. Auf Grund der vorangegangenen Untersuchungen (siehe Abb. 62 und 67) wurde für Blei ein Signal bei $-0,227 \text{ V}$ und für Zink

bei $-0,793\text{ V}$ erwartet. Bei der ersten Bleizugabe ist der Peak bei $-0,168\text{ V}$ mit einer Stromhöhe von -159 nA zu finden. Die zweite Zugabe ruft ein Signal bei $-0,212\text{ V}$ und $-0,226\text{ V}$ (zweite Messung) mit Stromhöhen von -330 nA und -377 nA (zweite Messung) hervor. Es ist zu erkennen, dass die Lage anfänglich anodischer ist. Auf Grund der weiteren Zugabe verschiebt sie sich in die kathodische Richtung bis die erwartete Position von $-0,227\text{ V}$ eingenommen wird.

Das Zinksignal ist bei diesen Bestimmungen bei $-0,779\text{ V}$, $-0,803\text{ V}$ und $-0,808\text{ V}$ (MW: $-0,797\text{ V}$, SDV: $0,015\text{ V}$ und RSD: $-1,946\%$) zu finden. Die dabei festgestellten Ströme sind -513 nA , -494 nA und -487 nA (MW: -498 nA , SDV: $13,454\text{ nA}$ und RSD: $-2,702\%$). Die festgestellten Positionen der Zinksignale entsprechen dem erwarteten Wert. Die simultane Bestimmung der beiden Substanzen hat nur einen Einfluss auf die anfängliche Lage des Peaks von Blei.

Eine cyclovoltammetrische Untersuchung von Blei und Zink in Butmid bringt das in der Abbildung 80 dargestellte Voltammogramm zum Vorschein. Die Bestimmung wurde mit der Quecksilberelektrode in einem Arbeitsbereich von $-0,1\text{ V}$ bis $-2,5\text{ V}$ mit einer scan rate von 50 mV/s durchgeführt.

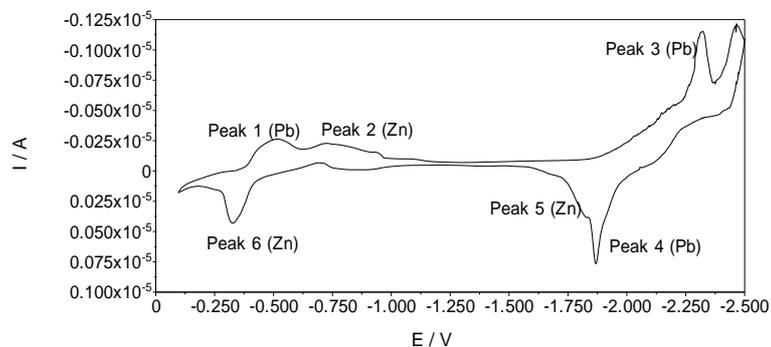


Abb. 80: Cyclovoltammogramm der Untersuchung von Blei und Zink in Butmid, erhalten mit der Quecksilberelektrode

Es sind mehrere Peaks zu sehen. Die Zuordnung der Signale erfolgt über ihre Lage (Vergleiche Graphik 61). Die zu Blei zugehörigen Signale sind anodisch bei $-0,510\text{ V}$ (Peak 1) und bei $-2,324\text{ V}$ (Peak 3) sowie kathodisch bei $-1,868\text{ V}$ (Peak 4) zu erkennen. Die Signale von Zink sind anodisch bei $-0,737\text{ V}$ (Peak 2), kathodisch bei $-1,829\text{ V}$ (Peak 5) und $-0,325\text{ V}$ (Peak 6). Vergleicht man die Abbildung mit der Graphik 61 fällt auf, dass ein Peak für Zink hier nicht aufgeführt worden ist. Dieser müsste sich bei $-2,31\text{ V}$ befinden, wird aber wahrscheinlich durch ein Signal von Blei, hier Peak 3, überdeckt.

Werden Blei, Cadmium und Zink nebeneinander in Etonat mit Hilfe der Quecksilberelektrode von -0,4 V bis -1,8 V bestimmt, wobei die Untersuchungsrichtung kathodisch ist, ergeben sich folgende Voltammogramme:

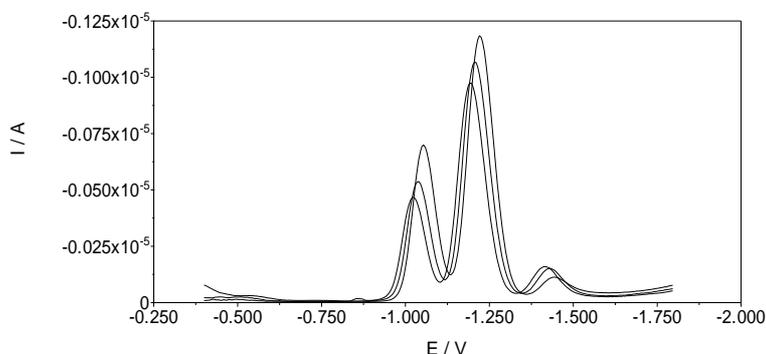


Abb. 81: Drei differentielle Simultanbestimmungen von Blei, Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; Messungen aufgenommen kathodisch von -0,4 V zu -1,8 V

Die Peaks im Voltammogramm sind gut zu erkennen und symmetrisch ausgebildet.

Auf grund der vorangegangenen Untersuchungen wurde für Blei ein Signal bei -0,473 V (siehe Abb. 65) erwartet. Das in der differentiellen Simultanbestimmung festgestellte liegt jedoch bei -1,054 V, -1,040 V und -1,025 V (MW: -1,040 V, SDV: 0,014 V und RSD: -1,394 %) mit Stromhöhen von -699 nA, -537 nA und -467 nA (MW: -568 nA, SDV: 119 nA und RSD: -20,96 %). Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Bleipeaks beträgt 0,567 V.

Cadmium sollte, nach den gemachten Erfahrungen (Vergleiche Abb. 69), im Voltammogramm bei -0,513 V zu finden sein. In der vorgestellten Graphik ist es aber bei -1,220 V, -1,206 V und -1,196 V (MW: -1,207 V, SDV: 0,012 V und RSD: -0,999 %) mit Stromhöhen von -1183 nA, -1067 nA und -974 nA (MW: -1075 nA, SDV: 105 nA und RSD: -9,74 %) zu sehen. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Cadmiumpeaks beträgt 0,694 V.

Zink wurde bei -0,71 V erwartet (Vergleiche Abb. 57). Der zu Zink zugehörige Peak wurde in der Abbildung 81 bei -1,445 V, -1,430 V und -1,416 V (MW: -1,430 V, SDV: 0,015 V und RSD: -1,013 %) mit Stromhöhen von -113 nA, -152 nA und -159 nA (MW: -141 nA, SDV: 25 nA und RSD: -17,54 %) identifiziert. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Zinkpeaks beträgt 0,72 V.

Alle drei Substanzen wurden stark kathodisch verschoben. Die relative Standardabweichung der Potentiallage dieser Substanzen bei der Simultanbestimmung ist sehr klein, was auf eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen weist.

Wird die Simultanbestimmung von Blei, Cadmium und Zink in Etonat mit der Quecksilberelektrode in die umgekehrte Richtung, also von -2,16 V bis -0,2 V durchgeführt, wird folgendes Voltammogramm erhalten:

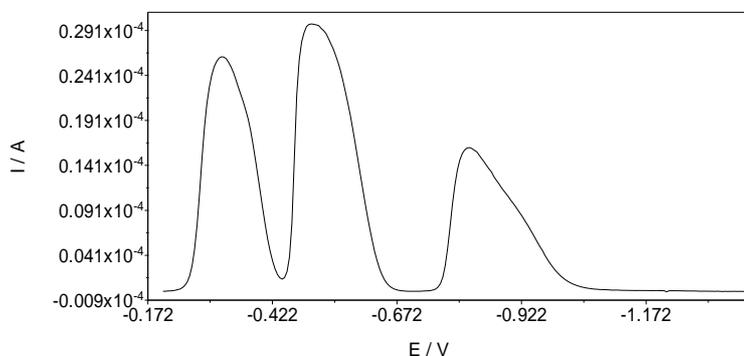


Abb. 82: Differentielle Simultanbestimmung von Blei, Cadmium und Zink mit der Quecksilberelektrode in Etonat, DP50, $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; Messung aufgenommen anodisch von -2,16 V zu -0,2 V

Auch hier sind die Peaks gut ausgebildet und gut zu erkennen. Sie weisen eine Streckung der rechten Schulter, die für die Art der Messung charakteristisch ist. Bei den Einzelmessungen lag das Signal von Cadmium (siehe Abb. 69) anodischer als das von Blei (siehe Abb. 65), weswegen folgende Reihenfolge der Peaks, von links nach rechts gesehen, im Voltammogramm erwartet wurde: Cadmium, Blei und Zink. Während der Bestimmungen konnte jedoch festgestellt werden, dass Blei vor Cadmium voltametrisch erfasst wird. Das ist auch sonst bei den Bestimmungen in wässrigen Elektrolyten²⁹ aber auch bei der Durchführung der Untersuchung in die kathodische Richtung üblich.

Für Blei wurde ein Signal erwartet bei -0,530 V (siehe Abb. 65). Das hier festgestellte liegt bei -0,319 V mit einer Stromhöhe von $26 \mu\text{A}$. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Bleipeaks beträgt 0,211 V.

Cadmium wurde bei -0,495 V erwartet (siehe Abb. 69). In der Simultanbestimmung konnte es bei -0,500 V mit einer Stromhöhe von $30 \mu\text{A}$ erkannt werden. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Cadmiumpeaks beträgt 0,005 V.

Zink sollte bei -0,75 V zu sehen sein (siehe Abb. 57). In der Abbildung 82 liegt das Signal für Zink bei -0,817 V mit einer Stromhöhe von $16 \mu\text{A}$. Der Unterschied zwischen der erwarteten und der tatsächlichen Lage des Zinkpeaks beträgt 0,067 V.

Bei dieser Bestimmung bleibt einzig nur die Potentiallage von Cadmium fast unverändert. Außerdem ist es auffällig, dass zwar die Signale von den beiden anderen Substanzen eine

Verschiebung erfahren, aber in unterschiedliche Richtungen. Blei wird anodisch und Zink kathodisch verschoben.

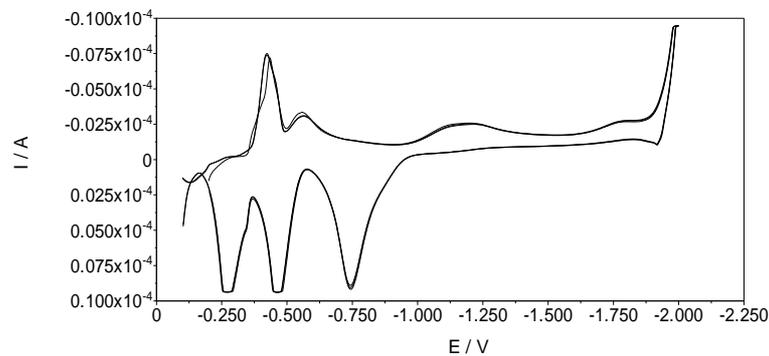


Abb. 83: Drei Cyclovoltammogramme der Untersuchung von Blei, Cadmium und Zink in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode

Werden cyclovoltammetrische Untersuchungen von Blei, Cadmium und Zink in Etonat durchgeführt, werden Voltammogramme erhalten, die in der Graphik 83 abgebildet sind. Die Bestimmungen wurden mit der Quecksilberelektrode in einem Bereich von -0,1 V bis -2,0 V mit einer scan rate von 50 mV/s bearbeitet. Die Signale sind sehr gut ausgebildet und verschieben sich nicht im Laufe der Messungen. Im anodischen Halbzyklus sind deutlich drei Peaks bei -0,276 V, -0,466 V und -0,745 V zu sehen. Auf grund der vorangegangenen Bestimmungen können sie Blei, Cadmium und Zink zugeordnet werden (siehe Abb. 54, 64 und 68). Beim Vergleichen mit den Cyclovoltammogrammen der Einzelmessungen fällt auf, dass Blei und Cadmium hier anodisch verschoben liegen. Im kathodischen Halbzyklus liegen die Peaks bei -0,422 V, -0,561 V, -1,167 V und -1,775 V. Der erste Peak ist der Gegenpeak von Blei. Die Bleisignale befinden sich bei der Einzelbestimmung anodisch bei -0,50 V und kathodisch -0,54 V (Vergleiche Abb. 64). Das zweite Signal hier bei -0,561 V ist das Gegensignal von Cadmium. Erwartet wurde ein Peak für Cadmium bei -0,810 V (Vergleiche Abb. 68), demnach ist das Signal anodisch verschoben. Beim Vergleichen des Cyclovoltammogramms mit dem in der Abbildung 54 können die beiden Peaks bei -1,167 V und -1,775 V Zink zugeordnet werden. Der zuerst genannte sollte bei -1,40 V zu finden sein und erfährt damit eine anodische Verschiebung. Der zweite sollte bei -1,80 V zu sehen sein und ist demnach nur geringfügig verschoben.

3.2.3.5.1 Diskussion der erhaltenen Ergebnisse der Simultanbestimmung

Bei den Simultanbestimmungen mittels DPV mit der Quecksilberelektrode konnte festgestellt werden, dass eine qualitative Bestimmung der Substanzen durchaus möglich ist. Die einzelnen Signale sind sehr gut ausgebildet und überlappen nicht, so dass eine Auswertung durchgeführt werden kann.

Die starke Verschiebung der Peaks bei den Bestimmungen, meist in die kathodische Richtung, ist jedoch überraschend. Besonders bei Zink wurde eine so starke Beeinflussung durch die Anwesenheit von Blei und Cadmium nicht erwartet. Teilweise werden die Signale bis zu 700 mV verschoben. Die Verschiebung der Peaklagen ist beim Arbeiten in wässrigen Elektrolyten bekannt. Dort wird sie u.a. durch den pH-Wert beeinflusst^{29, 37}. Hier können die Verschiebungen einerseits durch die Konditionierung der Flüssigkeit, andererseits auch durch die gegenseitige Beeinflussung der zu bestimmenden Substanzen hervorgerufen werden. Es ist anzunehmen, dass Komplexe aus den untersuchten Substanzen und den Ionen der ionischen Flüssigkeiten entstehen. Eine Adsorption dieser an der Elektrodenoberfläche ist nicht auszuschließen. Auch eine Abscheidung der Metalle auf der Quecksilberelektrode ist möglich. In beiden Fällen können eine veränderte Kinetik und damit auch eine veränderte Überspannung resultieren, die zur Verschiebung der Peakpotentiale führt. Deswegen sind Vergleichsuntersuchungen bei Simultanbestimmungen mit Referenzsubstanzen unbedingt notwendig um eine eindeutige Zuordnung der Peaks sicherzustellen.

Bei der Bestimmung der drei Substanzen Blei, Cadmium und Zink in Etonat mit der Quecksilberelektrode in die anodische Richtung wurde auf grund der Ergebnisse aus den Einzelbestimmungen eine Reihenfolge der Signale: Cadmium, Blei und Zink erwartet. Die Erwartungen konnten nicht bestätigt werden - wie in den wässrigen Elektrolyten üblich²⁹, sind die Peaks von Blei, Cadmium und Zink nacheinander in dem Voltammogramm zu sehen.

Cyclovoltammetrisch erhaltene Kurven geben Auskunft über die Reaktionsmechanismen anorganischer und organischer Verbindungen. Es konnte gezeigt werden, dass Blei, Cadmium und Zink nebeneinander mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie in Etonat nachgewiesen werden können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass qualitative Bestimmungen generell möglich sind, müssen aber durch Referenzmessungen abgesichert werden. Denn eine Vorhersage über die Lage der Peakpotentiale ist nicht möglich, da die Substanzen sich stark untereinander beeinflussen können. Neben den qualitativen Aussagen können auch

quantitative getroffen werden. Bei den Konzentrationsbestimmungen von Cadmium und Zink konnte ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsveränderung und der Signalstärke gezeigt werden.

3.2.3.6 Nickel

Das Signal von Nickel ist bei voltammetrischen Bestimmungen von wässrigen basischen Proben (pH-Wert 9,5) bei -0,97 V zu sehen¹⁶⁴. Oft wird aber kein Signal des Metallions erhalten, wie z.B. in Oxalatpuffern oder Salzsäure¹⁶³.

3.2.3.6.1 Nickeluntersuchungen in Etonat

Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Nickel in Etonat mit Hilfe der Quecksilberelektrode im Bereich von -0,1 V bis -2,0 V mit der scan rate von 50 mV/s sind in der Abbildung 84 zu sehen. In der Graphik sind der erste und der vierte Scan abgebildet. Der erste Scan ist an der stärkeren Ausbildung der Signale anodisch bei -1,941 V zu erkennen. Die folgenden Scans sind mit dem vierten deckungsgleich. Das Signal im anodischen Halbzyklus setzt sich aus mehreren Peaks zusammen, wie in dem rechten Teil der Abbildung zu sehen ist. Neben diesem Signal ist ein weiterer Peak im anodischen Zyklus bei -0,861 V sowie im kathodischen Halbzyklus Signale bei -0,151 V, -0,759 V und -1,227 V.

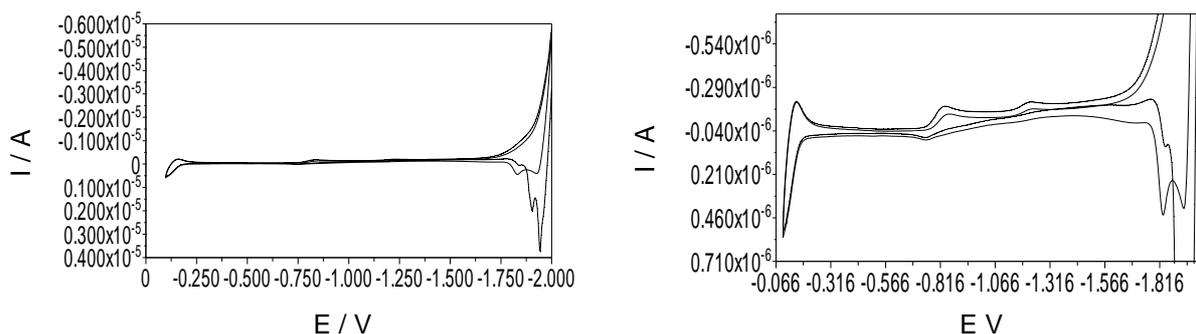


Abb. 84: Cyclovoltammogramme der Nickeluntersuchung in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von -0,1 V bis -2,0 V, scan rate 50 mV/s
rechts: Abbildung vergrößert

Da die Peaks erst bei der Zugabe von Nickel registriert werden, kann davon ausgegangen werden, dass sie zu einem System gehören. Die Differenz zwischen dem Peak bei -0,861 V im anodischen Zyklus und dem Peak bei -0,759 V im kathodischen beträgt 0,102 V. Dieser

Wert ist größer als der theoretische Wert von 57 mV für ein reversibles System. Demnach handelt es sich um kein reversibles System. Werden die anderen registrierten Peaks als Systeme angesehen, so sind die Differenzen noch größer.

Die differentielle Bestimmung von Nickel in Etonat mit der Quecksilberelektrode zwischen -0,2 V und -2,12 V in die anodische Richtung ergibt Voltammogramme, die in der Abbildung 85 links dargestellt sind.

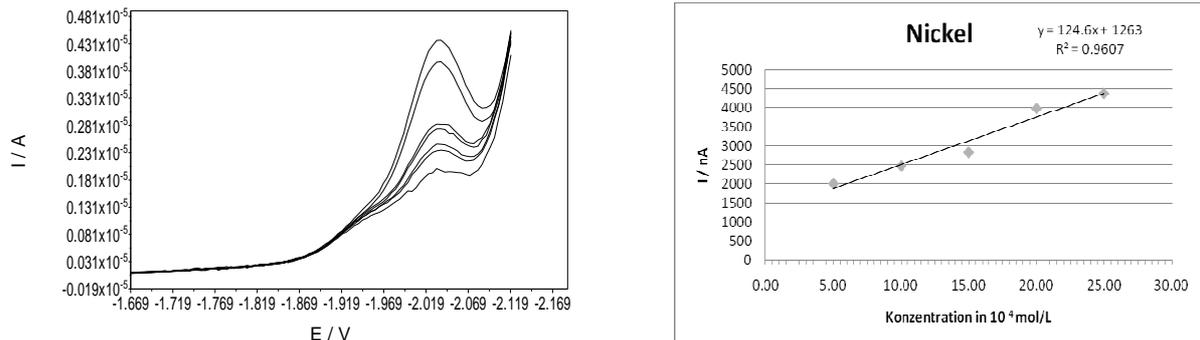


Abb. 85: Differentielle Nickelbestimmung mit der Quecksilberelektrode in Etonat,
 links: anodische Bestimmung von -2,12 V zu -0,2 V; DP 50, 5 mV•s⁻¹
 rechts: Konzentrationsberechnung $y = 124,6x + 1263$; $R^2 = 0,9607$

In den Voltammogrammen ist zunächst ein ungestörter Verlauf der Strom-Spannungskurven zu sehen. Ab etwa -1,90 V ist ein plötzlich starkes Ansteigen des Stromes zu erkennen. Das Nickelsignal befindet sich bei -2,034 V. Weitere Zugaben von Nickel verändern das Signal, eine quantitative Bestimmung ist möglich. Zu einer Verschiebung der Lage des Nickelsignals kommt es aber nicht, die Peaks liegen bei -2,032 V, -2,032 V, -2,032 V, -2,037 V und -2,037 V (MW: -2,034 V, SDV: 0,003 V und RSD: -0,135 %). In der rechten Abbildung ist eine Konzentrationsbestimmung dargestellt. Die lineare Gleichung lautet $y \text{ (nA)} = 124,6x \text{ (} 10^{-4} \text{ M)} + 1263$ und das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9607.

Wird die Untersuchung in die kathodische Richtung von -0,2 V zu -2,12, ist im Vergleich zum Grundstrom keine Veränderung im Voltammogramm zu erkennen.

Eine cyclovoltammetrische und differentielle Bestimmung von Nickel in Etonat mit Hilfe der KFEE führt zwar zur Erhöhung der Stromantwort, aber markante Signale sind nicht zu erkennen.

3.2.3.7 Kalium

Das Halbstufenpotential von Kalium kann in einer 0,1 molaren Tetraethylammoniumiodidlösung bestimmt werden. Es befindet sich bei $-2,11 \text{ V}^{163}$.

3.2.3.7.1 Kaliumuntersuchungen in Etonat

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von Kalium in Etonat mit Hilfe der Quecksilberelektrode im Bereich von $-0,2 \text{ V}$ bis $-1,95 \text{ V}$ mit der scan rate von 50 mV/s ergibt folgende Voltammogramme:

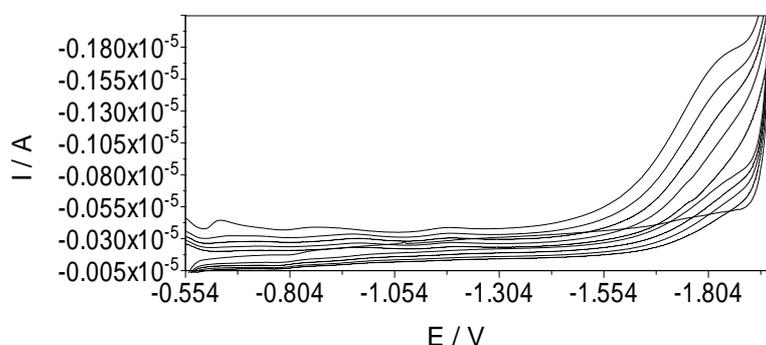


Abb. 86: Cyclovoltammogramme der Kaliumuntersuchung in Etonat, erhalten mit der Quecksilberelektrode, Untersuchungsfenster von $-0,2 \text{ V}$ bis $-1,95 \text{ V}$, scan rate 50 mV/s ,
Abbildung vergrößert

In der Abbildung 86 sind schwache Signale zum Ende des Potentialfensters bei etwa $-1,80 \text{ V}$ zu erkennen. Mit weiteren Zugaben an Kalium verändern sie ihre Form nicht, der Verlauf der Strom-Spannungskurve verschiebt sich lediglich nach oben. Markante Peaks oder Schultern sind bei der cyclovoltammetrischen Bestimmung von Kalium nicht zu sehen.

Die differentielle Bestimmung von Kalium in Etonat mit der Quecksilberelektrode kathodisch von $-0,2 \text{ V}$ zu $-2,12 \text{ V}$ zeigt ein Signal bei $-1,968 \text{ V}$ (siehe Abb. 87 links). In der Abbildung 87 ist die quantitative Untersuchung von Kalium in Etonat in die kathodische Richtung dargestellt. Mit steigender Konzentration an Kalium in der ionischen Flüssigkeit erhöht sich die Stromantwort. Zu einer Verschiebung des Potentials kommt es aber nicht. Die Peaks liegen bei $-1,977 \text{ V}$, $-1,963 \text{ V}$, $-1,963 \text{ V}$ und $-1,968 \text{ V}$ (MW: $-1,968 \text{ V}$, SDV: $0,007 \text{ V}$ und RSD: $-0,34 \%$). Die lineare Gleichung der Bestimmung von Kalium lautet $y \text{ (nA)} = 191,4x \text{ (} 10^{-4} \text{ M)} - 251$ und das Bestimmtheitsmaß beträgt $0,9887$.

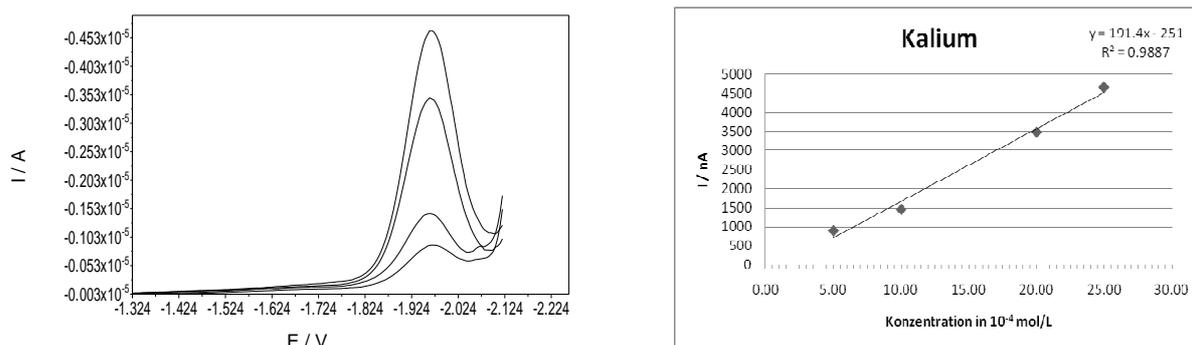


Abb. 87: Differentielle Kaliumbestimmung mit der Quecksilberelektrode in Etonat,
links: kathodische Bestimmung von -0,2 V zu -2,12 V; DP 50, 5 mV·s⁻¹
rechts: Konzentrationsberechnung $y = 191,4x - 251$; $R^2 = 0,9887$

Wird die Untersuchung in die umgekehrte Richtung durchgeführt, d.h. anodisch von -2,12 V nach -0,2 V, sind im Vergleich zum Grundstrom keine Veränderungen im Verlauf der Strom-Spannungskurven sichtbar. Auch cyclovoltammetrische und differentielle Untersuchungen mit Hilfe der KFEE nach der Zugabe von Kalium zu Etonat liefern keine erkennbaren Veränderungen im Verlauf der Strom-Spannungskurven.

3.2.3.8 Elektrochemische Anreicherung in Etonat

Um die Empfindlichkeit der Messung zu steigern, wird oft vor der Untersuchung ein Anreicherungsschritt durchgeführt (Vergleiche *Kapitel 2.1.5.5*). Hierzu wird bei einem bestimmten Potential die zu untersuchende Substanz unter ständigem Rühren der Lösung an der stationären Elektrode angereichert. Das Potential sollte dabei 200 - 400 mV negativer sein als das Halbstufenpotential der Untersuchungssubstanz. Neben dem Anreicherungspotential spielt auch die Länge des Anreicherungsschrittes eine wichtige Rolle.

Es gilt zu untersuchen, ob die Anreicherung an der stationären Quecksilberelektrode bei den ionischen Flüssigkeiten möglich ist. Aufgrund der Vermutung, dass beim Butmid die Dichte die Ladungsträger an ihrer Beweglichkeit hindert, werden die nachfolgenden Bestimmungen in Etonat durchgeführt. Um das geeignete Potential sowie die optimale Dauer zu ermitteln, werden diese variiert und ihr Einfluss auf das Messergebnis ermittelt.

Nachfolgend sind in der Tabelle 27 die Ergebnisse der elektrochemischen Anreicherung in Etonat an den Beispielen Blei, Cadmium und Zink dargestellt. Die Untersuchungen erfolgen nach der Anreicherung in die anodische Richtung, demnach handelt es sich hierbei um die anodische Stripping-Voltammetrie. In der Tabelle sind die Potentiale aufgeführt, bei denen

zehn Minuten lang angereichert wurde. Bei den Peakhöhen handelt es sich um den Mittelwert aus drei Messungen.

Anreicherungspotential in V / Peakhöhen der Substanzen in μA	Blei	Cadmium	Zink
-0.70	4.82	5.64	
-0.75	5.46	6.46	
-0.80	6.00	7.31	
-0.85	6.32	7.93	
-0.90	5.74	6.88	
-0.95	5.30	5.97	4.51
-1.00	8.16	8.95	6.47
-1.10	5.00	5.74	4.46

Tab. 27: Anreicherungsuntersuchungen an Blei, Cadmium und Zink in Etonat;
Die Peakhöhen sind Mittelwerte aus drei Messungen

Aus der Tabelle 27 ist ersichtlich, dass ein optimales Anreicherungspotential nicht festgestellt werden konnte. Die erhaltenen Ergebnisse für die drei Substanzen sind so ähnlich, dass es sich nicht um substanzspezifische Einflüsse handeln kann. Vielmehr spielt hier die ionische Flüssigkeit eine Rolle. Andererseits kann eine Behauptung, dass die elektrochemische Anreicherung keinen Einfluss auf die Bestimmungen hat, nicht aufgestellt werden. Denn in diesem Falle wären die erhaltenen Ergebnisse gleich. Warum die Werte der Substanzen so ähnlich sind, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig, die den Rahmen der Arbeit - Überprüfung der Eignung der ionischen Flüssigkeiten für die Anwendung in der Polarographie und Voltammetrie - überschreiten würden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass auch die Anreicherungsdauer die Werte nicht beeinflusst.

3.2.3.9 Verwendung der Quecksilberelektrode als Tropfelektrode

Die Quecksilberelektrode kann als Tropfelektrode betrieben werden. Sie bietet einige Vorzüge, denn durch die erneute Tropfenbildung ist die Tropfenfläche höchstrein und einfach reproduzierbar. Unter der Berücksichtigung des Arbeitsansatzes - Nachhaltigkeit und umweltbewusste Arbeitsweise - sollten die Bestimmungen mit der Tropfelektrode auf ein Minimum beschränkt werden. Desweiteren spricht gegen ein permanentes Betreiben der MME als Tropfelektrode in Etonat das beschleunigte Dunkelwerden der Flüssigkeit und damit die jähe Notwendigkeit des Auswechselns des Leitelektrolyten.

Bei der Messmethode ist es wichtig auf eine entsprechende Dämpfung zu achten, da hier auf Grund der stetig wachsenden Oberfläche sowie des Tropfenabfalls viel stärker oszillierende Ströme erhalten werden.

In der Abbildung 88 sind beispielhaft die Polarogramme der Bestimmung von Zink und Kalium dargestellt. Beide Bestimmungen wurden in die kathodische Richtung durchgeführt, von -0,2 V bis -2,4 V.

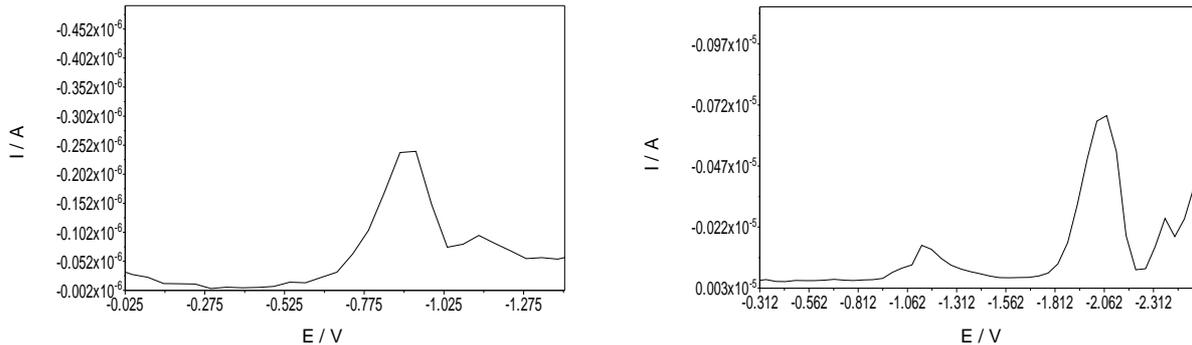


Abb. 88: Differentielle Bestimmung mit der Quecksilbertropfelektrode in Etonat, Tast-Polarographie; links: Zink; rechts: Kalium

Für die Zinkbestimmung wurde auf grund der vorangegangenen Untersuchungen (siehe Abb. 57) ein Signal bei -0,71 V erwartet. Bei der Bestimmung mit der Tropfelektrode befindet sich der Peak (siehe Abb. 88 links) bei -0,88 V mit einer Höhe von 240 nA. Demnach ist eine Verschiebung in die kathodische Richtung erfolgt. In der rechten Darstellung ist das Signal für Kalium zu sehen, das bei -1,968 V (vergleiche Abb. 87) erwartet wurde. Hier befindet sich der Peak bei -2,025 V. Auch hier erfolgte eine kathodische Verschiebung. Allerdings ist in beiden Fällen die Verschiebung des Peakpotentials gering.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit der Tropfelektrode sind im nachfolgenden *Kapitel 3.2.3.10* in der Tabelle 28 zusammengestellt. Sie sind mit denen mit der Quecksilberelektrode erhaltenen vergleichbar. Trotzdem sollte die MME bevorzugt als hängende Quecksilbertropfenelektrode betrieben werden. Denn nicht nur die Darstellung der Strom-Spannungskurven und die damit verbundene Auswertung ist benutzerfreundlicher, auch die Messtechnik ist, wie anfangs erwähnt, durch weniger Quecksilberabfall sowie die Notwendigkeit des Auswechselns der Flüssigkeit, umweltschonender.

3.2.3.10 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Untersuchungen an ausgewählten Substanzen

In der Tabelle 28 sind die Ergebnisse der Untersuchungen an ausgewählten Substanzen zusammengefasst. Außer den in der Tabelle aufgeführten Substanzen wurden mit Hilfe der Quecksilberelektrode und der KFEE in Etonat folgende untersucht: Eisen (II) und (III), Magnesium, Calcium, Cer (III) und Chrom (VI). Bei diesen konnte keine Änderung im Verlauf der Voltammogramme im Vergleich zum Grundstrom festgestellt werden.

Alle Substanzen aus der Tabelle sind in den beiden ionischen Flüssigkeiten löslich und eignen sich prinzipiell für eine Bestimmung. Die Messungen wurden mit der Quecksilberelektrode und im Falle von Etonat zusätzlich mit der Quecksilbertropf- und Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode durchgeführt.

In Etonat - Versuche durchgeführt mit der Quecksilberelektrode - liefert Zink im Cyclovoltammogramm ein Signal im anodischen und zwei im kathodischen Halbzyklus und zeigt, wie wichtig die „zeitliche“ Konditionierung der ionischen Flüssigkeit ist. Trotz des Rührens vor der Bestimmung sind alle Signale erst nach einigen Messungen sichtbar. Bei den nachfolgenden Versuchen wird explizit darauf geachtet Mehrfachmessungen durchzuführen.

Die erhaltenen Signale im Cyclovoltammogramm deuten neben der Reduktion und Oxidation von Zink auf die Entstehung von Zwischenprodukten hin, wobei es sich wahrscheinlich um Komplexe zwischen Zink und den Ionen der ionischen Flüssigkeit handelt. Da mehrere unterschiedliche Komplexe entstehen können, sind bei hohen Konzentrationen (siehe Abb. 56) auch mehrere Signale zu sehen.

Bei der Untersuchung von Zink wird außerdem die Wichtigkeit der Durchführung der DPV-Messungen in beide Richtungen deutlich. Ein fast kaum zu erkennendes Zinksignal bei der kathodischen Bestimmungsrichtung steht einem sehr schön ausgeprägten Signal im anodischen Voltammogramm gegenüber. Auch quantitative Untersuchungen an Zink können durchgeführt werden. Dabei könnte man denken, dass es sich um eine Anreicherungsreaktion handelt. Allerdings konnte im *Kapitel 3.2.3.8* gezeigt werden, dass eine Anreicherung nicht zur Vergrößerung der Signale führt, weshalb es sich hierbei doch um eine quantitative Bestimmung handelt. Das Phänomen, dass Signale teilweise nur bei der Bestimmung in die anodische bzw. kathodische Richtung im Voltammogrammen zu sehen sind, konnte auch bei anderen Substanzen beobachtet werden. Die Ursache hierfür kann nur vermutet werden. Wahrscheinlich kommt es zu Bildung von Komplexen zwischen

der untersuchten Substanz und den Ionen der ionischen Flüssigkeit. Diese Komplexe können selbst elektrochemisch aktiv sein und/oder die untersuchte Substanz an der Wanderung zur Elektrodenoberfläche hindern.

Blei liefert je einen Peak im anodischen und kathodischen Halbzyklus des Cyclovoltammogramms. Diese sind sehr gut ausgebildet und weisen auch die gleiche Höhe und Form auf. Dies deutet auf ein reversibles System hin, allerdings wurde bei der Berechnung festgestellt, dass der theoretische Wert für eine reversible Reaktion überschritten wird. Bei differentiellen Bestimmungen wird unabhängig von der Messrichtung ein gut ausgebildetes Signal erhalten, das sich für quantitative Untersuchungen eignet.

Cyclovoltammetrisch ist Cadmium in geringen Konzentrationen sehr schlecht zu bestimmen, erst bei höheren Konzentrationen und längerer zeitlicher Konditionierung werden Signale sichtbar. Bei der differentiellen Cadmiumbestimmung werden dafür sowohl anodisch wie auch kathodisch gut ausgebildete Peaks erhalten.

Im Verlauf der Strom-Spannungskurven der cyclovoltammetrischen Untersuchung von Kupfer sind nur schwache Signale zu erkennen. Bei der differentiellen Bestimmung in die kathodische Richtung werden zwei Kupferpeaks ausgebildet, ein großer - mit dem auch Konzentrationsbestimmungen möglich sind - und ein kleinerer. Auch in wässrigen Elektrolytlösungen werden zum Teil zwei Stufen gesehen³⁷ mit denen aber auch quantitative Untersuchungen durchgeführt werden können. In die anodische Richtung wird eine Schulter sichtbar, die sich für quantitative Untersuchungen jedoch nicht eignet.

Nickel wird üblicherweise mit Hilfe der Adsorptions-Stripping-Voltammetrie bestimmt. Hierzu wird ein geeigneter Ligand ausgesucht, mit dem Nickel einen Komplex bildet, der an der Quecksilberelektrode adsorbiert und anschließend bestimmt werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass in Etonat Nickel untersucht werden kann. Sowohl cyclovoltammetrisch wie auch differentiell, allerdings nur bei Durchführung der Messung in die anodische Richtung, werden für Nickel Signale erhalten. Diese können für Konzentrationsbestimmungen genutzt werden.

Kalium liefert cyclovoltammetrisch schwache Signale. Differentiell, allerdings in die kathodische Richtung, ist Kalium mit Hilfe der Quecksilberelektrode in Etonat bestimmbar. Auch quantitative Bestimmungen sind durchführbar.

Substanz	Etonat						Butmid					
	Quecksilberelektrode			KFEE			QE-Tropfelektrode			Quecksilberelektrode		
	CV	AN	KAT	CV	AN	KAT	CV	AN	KAT	CV	AN	KAT
Zink	AN: -0,750 KAT:-1,400 KAT:-1,800	-0,750	-0,710 ^{b)}	AN: -0,260 KAT: -0,620 ^{a)}	—	-0,930 ^{b)}	AN: -0,310 AN: -1,890 KAT: -0,710 KAT: -2,310	—	-0,880	AN: -0,310 AN: -1,890 KAT: -0,710 KAT: -2,310	-2,000	-0,793 ^{b)}
Blei	AN: -0,500 KAT:-0,540	-0,530	-0,473	— ^{a)}	—	-0,520 ^{b)}	AN: -0,510 AN: -2,324 KAT: -1,868 n. d.	—	-0,480 n. d.	AN: -0,510 AN: -2,324 KAT: -1,868 n. d.	-0,882	-2,227
Cadmium	AN: -0,760 KAT:-0,810 KAT:-1,779	-0,495	-0,513	AN: +0,800 AN: +1,100 AN: -0,500 ^{a)} KAT: +0,530 KAT: -0,630 KAT: -0,900 KAT: -1,300	—	-0,600 ^{b)}	—	—	-0,493 n. d.	—	—	—
Kupfer	AN: zwischen -0,250 und -0,500 ein Bauch	eine Schulter bei -0,300 ^{b)}	-0,434 -0,273	AN: +0,460 AN: +1,200 ^{a)} AN: -0,280 AN: -1,500 KAT: +0,820	—	-0,149 ^{b)} -0,266	—	—	-0,420 n. d.	—	-0,369 mit vor- und nachgelagerter Schulter ^{b)}	—
Nickel	AN: -0,816 AN: -1,941 KAT:-0,151 KAT:-0,759 KAT:-1,227	-2,034	—	— ^{a)}	—	—	—	—	—	—	—	—
Kalium	KAT:-1,800	—	-1,968	—	—	—	—	—	-2,025	—	—	—

Tab. 28: Ergebnisse der Untersuchungen an ausgewählten Substanzen, alle Angaben in Volt
 Abkürzungen: CV Cyclovoltammetrische Untersuchung, AN Untersuchung in die anodische Richtung,
 KAT Untersuchung in die kathodische Richtung,
 „—“ keine sichtbaren Signale, ^{a)} deutliche Erhöhung der Stromantwort, ^{b)} quantitative Bestimmungen
 nicht möglich, n. d. nicht dargestellt

Es wurden Untersuchungen mit der Quecksilbertropfelektrode durchgeführt. Diese sind mit den eben aufgeführten vergleichbar. Aufgrund des dabei anfallenden Quecksilberabfalls wird die Verwendung der MME als HMDE empfohlen.

Den Untersuchungen mit der MME stehen die mit der KFEE gegenüber. Die Messungen sind hier weniger empfindlich. Schon bei den cyclovoltammetrischen und differentiellen Grundstromuntersuchungen ist es deutlich geworden, dass die KFEE aufgrund ihres Aufbaus sehr hohe Ströme liefert. Bei Zink, Cadmium und bei Kupfer wurden Signale in den cyclovoltammetrischen Scans erkannt, bei Blei und Nickel ist es nur zur Stromerhöhung gekommen. Die DPV-Bestimmungen in die anodische Richtung lieferten bei keiner der Substanzen neue Erkenntnisse. Der Wechsel der Messrichtung brachte aber einige Resultate. Diese sind bei Zink, Blei, Cadmium und Kupfer in der Tabelle 28 aufgeführt. Die Ursache, dass die Signale nur bei der kathodischen Bestimmung zu sehen sind, ist, wie bereits oben erwähnt, in der Bildung von Komplexen zu sehen. Leider eignen sich die erhaltenen Signale nur für qualitative und nicht für quantitative Bestimmungen. Insgesamt kann gesagt werden, dass die KFEE sich als Arbeitselektrode in den ionischen Flüssigkeiten weniger eignet.

Butmid hat eine höhere Viskosität als Etonat. Deshalb findet hier die Diffusion an die Elektrodenoberfläche langsamer statt. Das, sowie die hohen Ströme, die mit der KFEE erhalten wurden, begründen die Entscheidung die KFEE in Butmid nicht einzusetzen. Zink und Blei sind mit Hilfe der Quecksilberelektrode in Butmid gut zu bestimmen, auch quantitativ. Die Messungen können in beide Bestimmungsrichtungen, kathodisch und anodisch, durchgeführt werden. Kupfer wird qualitativ in Butmid erkannt, für quantitative Zwecke eignet sich die Bestimmung jedoch nicht. Für Cadmium, Nickel und Kalium konnten keine Signale gefunden werden.

Auch bei Butmid ist es wichtig die Messungen in beide Potentialrichtungen durchzuführen, z.B. bei Kupfer ist ein Signal nur bei anodischen Messrichtung zu sehen. Auch hier kann das Phänomen mit der Bildung von Komplexen erklärt werden.

Bestimmungen in Etonat liefern im Vergleich zum Butmid mehr Signale. Neben der schon erwähnten höheren Viskosität bei Butmid und ihrer Auswirkung auf die Messergebnisse, lösen sich die Substanzen besser in Etonat als in Butmid. Es konnte nämlich bei der Herstellung der Untersuchungslösungen beobachtet werden, dass das Auflösen der Festsubstanzen leichter in Etonat als in Butmid erfolgte. Weiterhin erwies sich die Eigenschaft „mischbar mit Wasser“ für Etonat als nicht hinderlich. Zwar ist im Laufe der Zeit das Potentialfenster wahrscheinlich deswegen kleiner geworden, für die vorgestellten

Untersuchungen erwies sich dies jedoch nicht als störend. Gleichzeitig kann „mit Wasser nicht mischbar“ bei Butmid auch nicht als besonderer Vorteil oder Nachteil ausgelegt werden. Als Nachteil aber gilt das „in Lösung gehen von Quecksilber“ bei Etonat. Die ionische Flüssigkeit wird dadurch dunkel und eignet sich nicht für weitere Bestimmungen.

Die Ergebnisse können mit den sonst verwendeten Leitelektrolyten nicht verglichen werden. Das hier gezeigte elektrochemische Verhalten der ionischen Flüssigkeiten ist so einzigartig, dass das Vorhersagen der Lage und Größe der Signale nicht möglich ist. Dies gestaltet sich noch schwieriger bei Simultanbestimmungen. Die Verschiebungen der einzelnen Peakpotentiale betragen teilweise bis zu 700 mV. Ein Abgleich mit Referenzmessungen ist deshalb dringend notwendig.

Die Verschiebungen der Peakpotentiale sind auch bei wässrigen Elektrolyten bekannt^{29, 37}. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen kann die Abscheidung der Metalle an der Quecksilberelektrode die Ursache sein. Dadurch steht weniger Elektrodenoberfläche zur Verfügung, wodurch eine veränderte Kinetik und veränderte Überspannung resultiert. Als Ergebnis kommt es zur Verschiebung der Peakpotentiale.

Zu erwähnen bleibt, dass viele der differentiellen Messungen in die Richtung der positiven Potentiale durchführbar sind und auch durchgeführt werden sollten. Sie liefern nämlich viel höhere Ströme als die kathodisch erfolgten Versuche. Sie haben damit eine viel höhere Empfindlichkeit was mit dem Einsatz von niedrigeren Konzentrationen in den Untersuchungslösungen Hand in Hand geht. Dabei handelt es sich nicht um Anreicherungsreaktionen wie im *Kapitel 3.2.3.8* gezeigt wurde. Eine mögliche Erklärung ist, dass beim Arbeiten in die anodische Richtung die Ionen der ionischen Flüssigkeit weniger mobilisiert werden und die Diffusion des Analyten zur Elektrode nicht behindern, was wahrscheinlich bei kathodischer Arbeitsweise der Fall ist.

3.2.4 Ionische Flüssigkeiten - Zusammenfassung

In der Arbeit wurden zwei ionische Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid begutachtet. Ihre mögliche Verwendung in der Voltammetrie und der Polarographie wurde zunächst durch die cyclovoltammetrische und anschließend differentielle Untersuchung des elektrochemischen Fensters bestimmt. Dem folgte die elektrochemische Untersuchung ausgewählter Substanzen. Alle Bestimmungen erfolgten mit der Quecksilberelektrode, im

Falle von Etonat zusätzlich mit der Quecksilbertropf- und der Kohlefaserepoxidharzmatrizelektrode.

Mit der Quecksilberelektrode, cyclovoltammetrisch bestimmt, hat Etonat anfangs ein elektrochemisches Fenster, das sich zwischen $-0,8\text{ V}$ und $-3,5\text{ V}$ erstreckt. Mit den durchgeführten Messungen wird der anodische Bereich zugänglicher und das Fenster vergrößert sich bis zu $-0,2\text{ V}$. Insgesamt hat es die Größe von $3,3\text{ V}$. Kathodisch wird der Arbeitsbereich sehr langsam, wahrscheinlich durch die Aufnahme von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit, eingeengt. Bei differentieller Untersuchung der ionischen Flüssigkeit befindet sich anfangs das Potentialfenster zwischen $-0,5\text{ V}$ und $-2,5\text{ V}$ und beträgt demnach etwa 2 V . Wie bei der Cyclovoltammetrie wird auch hier im Laufe der Messungen der anodische Bereich zugänglicher und dehnt sich bis zu $-0,2\text{ V}$ aus. Demnach ist das elektrochemische Fenster $2,3\text{ V}$ groß.

Das nutzbare Spannungsfenster der KFEE in Etonat erstreckt sich bei der cyclischen Bestimmung zwischen $-1,8\text{ V}$ und $1,8\text{ V}$ und beträgt somit $3,6\text{ V}$. Bei der differentiellen Untersuchung befindet sich der Arbeitsbereich zwischen 0 V und etwa $-1,7\text{ V}$. Somit ist er $1,7\text{ V}$ groß. Die Grundströme der KFEE haben die Höhe zwischen $50\text{ }\mu\text{A}$ und $60\text{ }\mu\text{A}$.

Das Arbeiten mit Etonat bereitet keine Schwierigkeiten. Bei Verwendung der Quecksilberelektrode als Arbeitselektrode sollte beachtet werden, dass die Arbeitsweise möglichst voltammetrisch erfolgt. Mit zunehmender Anzahl an durchgeführten Untersuchungen in ein und derselben Flüssigkeit bilden sich nämlich dunkle Schlieren, die dazu führen, dass die Flüssigkeit langsam dunkel wird. Etonat ist dann nicht mehr verwendbar, da die erhaltenen Voltammogramme viele Störungen beinhalten, welche eine Auswertung unmöglich machen. Es ist davon auszugehen, dass die Schlieren und das Dunkelwerden der Flüssigkeit durch das „In-Lösung-Gehen vom Quecksilber“ - auch des Bodenquecksilbers - verursacht werden. Wird die Quecksilberelektrode als stationäre Elektrode verwendet, wird der Prozess deutlich verzögert.

Butmid als Elektrolytflüssigkeit ist gut zu handhaben. Seine Viskosität ist deutlich höher als die von Etonat, weshalb wahrscheinlich einige Vorlaufmessungen notwendig sind um eine Art Konditionierung der Flüssigkeit zu erreichen. Die „Schlierenbildung“, wie bei Etonat, konnte in Butmid nicht beobachtet werden. Es ist demnach davon auszugehen, dass das Quecksilber hier nicht in Lösung geht.

Das nutzbare Potentialfenster von Butmid liegt bei Verwendung der Quecksilberelektrode in der cyclischen und der differentiellen Untersuchung zwischen -0,1 V und -2,5 V und beträgt somit 2,4 V.

Die Kurven der Untersuchungen in Etonat und Butmid sind schnell stabil und die Messungen sind reproduzierbar. Allerdings, wie bereits erwähnt, wird im Laufe der Zeit das elektrochemische Potentialfenster bei Etonat kleiner, sowohl bei der Verwendung der Quecksilberelektrode wie auch der KFEE. Die Ursache ist wahrscheinlich, wie bereits oben erwähnt, in der Aufnahme von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit zu suchen.

Neben der elektrochemischen Stabilität und der Größe des elektrochemischen Fensters der ionischen Flüssigkeiten wurde das elektrochemische Verhalten einiger Substanzen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die umweltrelevanten Metalle Zink, Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel ohne Schwierigkeiten qualitativ und in einigen Fällen sogar quantitativ bestimmt werden können. Auch Kalium wurde in die Untersuchungen mit einbezogen. Weiterhin konnte die Möglichkeit der Simultanbestimmung aufgezeigt werden. Von den untersuchten Substanzen lieferten Eisen (II) und (III), Magnesium, Calcium, Cer (III) und Chrom (VI) keine Signale. Bei den Untersuchungen wurde der Einfluss der Bestimmungsrichtung bei der differentiellen Messmethode, die Art der verwendeten Elektrode und die Anreicherung auf die Ergebnisse begutachtet.

Werden Bestimmungen mit Metallionen in den ionischen Flüssigkeiten durchgeführt, so wird teilweise eine Vielzahl von Signalen in Voltammogrammen erhalten. Neben den Reduktions- und Oxidationsreaktionen der Metalle sind wahrscheinlich Reaktionen der elektrochemisch aktiven Komplexe zu sehen. Diese Komplexe bestehen aus zu untersuchenden Substanzen sowie der Ionen der ionischen Flüssigkeiten.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass grundsätzlich beide ionischen Flüssigkeiten für die Anwendung in Polarographie und Voltammetrie eingesetzt werden können. Sie erfüllen nämlich die anfangs aufgestellte Voraussetzung sowohl als Leitelektrolyt wie auch als Lösungsmittel zu fungieren. Für die hier vorgestellten Bestimmungen eignet sich aber Etonat eher als Butmid. Dies liegt wahrscheinlich an der höheren Viskosität von Butmid, denn die Beweglichkeit der Ladungsträger und damit die Leitfähigkeit werden mit steigender Viskosität gehemmt. Um das zu bestätigen, sollten weitere Untersuchungen mit anderen Flüssigkeiten durchgeführt werden, die ähnliche Viskositätsverhältnisse aufweisen. Selbstverständlich kann auch der ionische Aufbau von Butmid eine Rolle spielen. Die Ionen können unterschiedliche Komplexe mit den zu untersuchenden Substanzen bilden und sich

dadurch verschieden auf die elektrochemischen Ergebnisse auswirken. Um das zu überprüfen, können Flüssigkeiten mit gleichem Kation bzw. Anion eingesetzt werden. Die Eigenschaft „nicht mischbar mit Wasser“ bei Butmid fiel hier jedoch nicht, wie anfangs gedacht, besonders ins Gewicht.

In Vergleich zu den üblicherweise eingesetzten Leitelektrolyten weisen die ILs ein breites elektrochemisches Fenster aber auch ein anderes elektrochemisches Verhalten auf, was in den Untersuchungen sichtbar wurde. Die Empfindlichkeit in den ionischen Flüssigkeiten ist allerdings schlechter als die der gängigen Elektrolytflüssigkeiten. Die Diffusion der zu untersuchenden Substanzen zur Elektrode kann nämlich durch die hohe Viskosität der ILs gehemmt werden. Die geladenen Anionen und Kationen, aus denen die ionischen Flüssigkeiten bestehen, können als Ladungsträger fungieren. Ihre Vielzahl kann aber sich als ein weiteres Hemmnis negativ auf die Diffusion auswirken. Nicht vergessen werden sollte außerdem die Wechselwirkung zwischen den Ionen der Flüssigkeit und dem Analyten. Der Analyt liegt hier nämlich nicht wie in wässrigen Elektrolytflüssigkeiten solvatisiert vor. Die Dissoziation des Analyten findet hier wahrscheinlich auch anders statt, die entstanden Spezies sind somit neuartig. Das erklärt die unterschiedlichen erhaltenen Ergebnisse in den Untersuchungen.

In der Arbeit wurden insbesondere die DPV und die CV angewendet. Die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchung lieferten oft erste Hinweise auf das Vorhandensein sowie die Lage der Signale in der differentiellen Untersuchung. Die kathodische und die anodische differentielle Bestimmung erwiesen sich als nicht gleichwertig. Die Signallage war unterschiedlich, aber auch die Signalstärke wies Unterschiede auf. Teilweise waren die Signale nur in der einen Bestimmung aufzufinden. Mögliche Erklärungen für die Differenzen in den Ergebnissen in Abhängigkeit von der Bestimmungsart sind die unterschiedliche Mobilität der Ionen der ionischen Flüssigkeit sowie der entstanden Komplexe. Diese können den Analyten bei der Diffusion zur Elektrode behindern und die Signalstärke schwächen.

Zusammenfassend sollten neben den Nachteilen der ionischen Flüssigkeiten, wie die schlechtere Diffusion begründet durch die hohe Viskosität sowie die Vielzahl an Ladungsträgern, auch die Vorteile aufgeführt werden. Hierzu gehört das breite elektrochemische Fenster, das neue Möglichkeiten für elektrochemische Bestimmungen anbietet. Auch die Existenz der „nackten“ Anione und Katione der ionischen Flüssigkeit, unsolvatisierte Analytione sowie die wahrscheinliche Bildung von Komplexen zeigen ein völlig anderes Verhalten des Elektrolyten und damit ein neues und interessantes Forschungsfeld. Leider sind die ionischen Flüssigkeiten gegenwärtig noch nicht hochrein

herstellbar. Dadurch können die aus der Synthese stammenden Verunreinigungen bei elektrochemischen Bestimmungen Schwierigkeiten bei den Aussagen bereiten.

Bei den ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um sogenannte designer solvents. Für den Einsatz in der Polarographie und Voltammetrie können sie dementsprechend nach den gesuchten Eigenschaften hergestellt werden. Neben den benötigten physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Viskosität, Schmelzpunkt, elektrochemische Stabilität sollten aber auch Punkte wie Toxizität und Umweltverträglichkeit beachtet werden.

4 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit deckt sich mit dem Hauptziel der „grünen Chemie“, nämlich die Verwendung von umweltgefährlichen Substanzen zu reduzieren bzw. zu eliminieren. Es wurden zwei Ansätze aufgegriffen: Die Entwicklung von Elektroden auf Graphitbasis, die nach Möglichkeit Quecksilber auf Grund dessen Giftigkeit ersetzen, aber auch das Arbeiten bei positiven Potentialen ermöglichen und die Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten, die im Bereich der Synthesechemie bereits als Alternativlösungsmitteln genutzt werden, zwecks einer möglichen Verwendung in Voltammetrie und Polarographie.

Bei Graphitelektroden wurde nach einer Alternative zu Decahydronaphthalin gesucht, das zwar erfolgreich als flüssige Phase eingesetzt werden kann, aber als human- und ökotoxisch gilt. Es wurden zwei-Komponenten-Gemische (Ersatz von Decahydronaphthalin) und drei-Komponenten-Gemische (Minimierung des Einsatzes von Decahydronaphthalin) hergestellt und untersucht. Von den gewählten Substanzen konnte insbesondere Glycerol als möglicher Ersatz aufgezeigt werden. Systeme, die mit Glycerol hergestellt wurden, waren fließfähig und tropffähig. Ihr niedriger Eigenwiderstand überzeugte neben Stabilität in den Elektrolytlösungen. Die Untersuchung der Grundströme und der Potentialfenster ergab, dass die Suspensionen für elektrochemische Anwendungen geeignet sind. Bei der Untersuchung ausgewählter Substanzen, konnte gezeigt werden, dass qualitative Aussagen möglich sind, aber auch ein Zusammenhang zwischen Substanzkonzentration und Stromhöhe vorhanden ist. Weiterhin ist auch die Durchführung von Simultanbestimmungen möglich. Im Vergleich zu anderen Kohleelektroden, sind die hergestellten tropffähigen Graphitelektroden ihnen ebenbürtig, teilweise sogar überlegen.

Aus dem Bereich der ionischen Flüssigkeiten wurden zwei für eine mögliche Verwendung in der Voltammetrie und der Polarographie begutachtet: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid. Zunächst wurde mit Hilfe der Quecksilberelektrode und der Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode das elektrochemische Fenster cyclovoltammetrisch und differentiell bestimmt. Die untersuchten ionischen Flüssigkeiten weisen zu den üblicherweise in der Voltammetrie eingesetzten Leitelektrolyten ein breites elektrochemisches Fenster auf, das teilweise 3,6 V beträgt. Die anschließenden Untersuchungen ausgewählter Substanzen erfolgten mit der Quecksilberelektrode und bei einigen Bestimmungen zusätzlich mit der Quecksilbertropf- und der Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode. Es konnte gezeigt werden, dass die umweltrelevanten Metalle Zink, Blei, Cadmium, Kupfer und Nickel ohne Schwierigkeiten

qualitativ und in einigen Fällen sogar quantitativ bestimmt werden können. Auch Simultanbestimmungen sind möglich. Daneben konnte auch Kalium bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass beide Ansätze - tropfende Kohleelektroden und ionische Flüssigkeiten - dem Bedarf nach Nachhaltigkeit und umweltbewusster Arbeitsweise in der Analytik folgen können. So sind die tropfenden Kohleelektroden mit ihrem günstigen elektrochemischen Verhalten nicht nur im anodischen Potentialbereich verwendbar, ihr Einsatz in der Elektrochemie ist im Vergleich zu der Quecksilberelektrode weniger bedenklich. Beide ionischen Flüssigkeiten, die untersucht wurden, können für die Anwendung in Polarographie und Voltammetrie eingesetzt werden. Sie fungieren ohne Schwierigkeiten sowohl als Leitelektrolyt wie auch als Lösungsmittel. Desweiteren sollte bei ionischen Flüssigkeiten als designer solvents die Möglichkeit genutzt werden, dass sie entsprechend der gesuchten Eigenschaften hergestellt werden können. Für die Elektrochemie eröffnen sich dadurch attraktive Aussichten.

4 Abstract

The aim of the current thesis is consistent with the primary goal of “green chemistry”, namely, to reduce or to eliminate the use of environmentally hazardous substances. Two approaches were taken:

First the development of electrodes based on graphite in order to replace the toxic mercury, but also to make it possible to work at positive potentials.

Secondly to study ionic liquids for their use in voltammetry and polarography. These substances have already been used successfully in organic and inorganic synthesis as alternative solvents.

An alternative to decahydronaphthalene, which indeed can be used successfully as liquid phase in graphite electrodes, but is toxic to humans and the environment, was searched for. Two-component slurry electrode systems (in order to replace decahydronaphthalene) and three-component slurry electrode systems (in order to minimize the use of decahydronaphthalene) were developed and investigated. In particular glycerol, one of some selected substances, was identified as a possible replacement for decahydronaphthalene. Systems, which were made with the help of glycerol, are flowable and droppable. Their low intrinsic resistance as well as their stability in the electrolyte solvents was highly convincing. The investigation of base current and potential window showed that these suspensions are suitable for electrochemical applications. During the examination of selected substances, it was shown that qualitative determinations are possible, but also a relationship between substance concentration and current level is detectable. Furthermore, simultaneous measurements are possible. In comparison to other carbon electrodes the developed graphite electrodes are at least equivalent, in certain respects even superior.

Two ionic liquids were examined for their application in voltammetry and polarography: 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide. At first, using the mercury electrode and the carbon fiber electrode (matrix: epoxy resin), the electrochemical window was determined by cyclic and differential voltammetry. The examined ionic liquids show, compared with electrolytes generally used in voltammetry, a wide electrochemical window, which sometimes amounts to 3.6 volts. Subsequent investigations of selected compounds were carried out with the mercury electrode and in special cases with the dropping mercury electrode and the carbon fiber electrode (matrix: epoxy resin), additionally. It was shown that environmentally relevant metals such as zinc, lead, cadmium, copper and nickel can be determined without

difficulties qualitatively, and in some cases even quantitatively. Simultaneous measurements are also possible. In addition, potassium can be determined.

In the current thesis it was shown that both approaches - the dropping carbon electrodes and ionic liquids - may contribute to a sustainable and environmentally conscious way of working in analytics. Thus the dropping carbon electrodes with their favorable electrochemical behavior show two benefits. They can be used in an anodic potential range, and their use in electrochemistry is of less concern with respect to the environment as well as human health compared to the mercury electrode. Both ionic liquids examined can be used for applications in polarography and voltammetry. They can easily be effective both, as an electrolyte as well as a solvent. Furthermore ionic liquids can be designed specifically as solvents in accordance with the desired properties. Using this benefit promising future prospects for electrochemistry become apparent.

5 Experimenteller Teil

Bei den Produkt- und Eigennamen handelt es sich in der Regel um geschützte Markennamen, auch wenn dies nicht explizit angegeben ist.

5.1 Messplatz

Für die Messungen an tropffähigen Elektroden auf Graphitbasis werden Messzellen der Firma Metrohm (Art. Nr.: 6.1415.210) mit einem Probenvolumen von 20 mL und dazugehörigem Deckel (Art. Nr.: 6.1414.010) verwendet. Die nicht benötigten Öffnungen werden mit den dazugehörigen Stopfen verschlossen (Art. Nr.: 6.2709.040). Die Bestimmungen mit ionischen Flüssigkeiten erfolgen in 5 mL Messzellen von Metrohm (Art. Nr.: 6.1415.205). Für den Aufbau eines Messstandes sei auf den *Kapitel 2.1.1* sowie die Abbildung 2 verwiesen. Bei dem hier verwendeten VA Stand handelt es sich um Metrohm VA Stand 663 mit angeschlossenem Autolab PGSTAT 20 Potentiostaten der Firma Metrohm (ECO-Chemie).

5.1.1 Arbeitselektroden

5.1.1.1 Arbeitselektrode: Tropffähige Elektrode auf Graphitbasis

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden auf Graphitbasis, die als Arbeitselektroden eingesetzt werden, sind ausführlich in *Kapitel 3.1* vorgestellt worden.

5.1.1.2 Arbeitselektrode: MME

Für die Bestimmungen mit ionischen Flüssigkeiten, *Kapitel 3.2* wird die Multimode-Elektrode (DME, SMDE, HDME) der Firma Metrohm (Art. Nr.: 6.1246.020) verwendet.

5.1.1.3 Arbeitselektrode: KFEE

Die bei den Bestimmungen mit ionischen Flüssigkeiten verwendete Kohlefaserepoxidharzmatrixelektrode wurde im Rahmen der Promotionsarbeit von Bernhard Peter hergestellt¹⁵⁷. Dabei wurden die stangenförmigen Kohlefasern in Epoxymatrix der Firma Goodfellow (Art. Nr. C427910) an einer Drehbank in Scheiben von 3,3 mm Durchmesser und 3 mm Länge zugeschnitten. Die Dichte der Kohlefasern beträgt 1,6 g/cm³ und der Volumenanteil an Fasern 60 %. Die Scheiben wurden mittels Silberleitkleber 3021 der Firma Epoxy-Produkte (auf Epoxidharzbasis, spezifischer Widerstand: 0,030 Ohm*cm bei 25°C) mit einer Kupferplatte (Dicke 1 mm, Durchmesser 9-10 mm) kontaktiert, an die ein versilberter Kupferdraht angelötet war. Die Umfassung der KFEE aus Glasrohr und die seitliche Beschichtung der Scheibe mit Epoxidharz (hts-Kaltglasur der Fa. Hobby-time mit einem cycloaliphatischen Diamin als Härter und UHU plus Endfest 300 der Fa. UHU) dienen der Isolierung. Da die Elektrode ebenfalls aus Epoxidharz besteht, resultierte eine sehr gute Haftung.

Die KFEE besitzt einen relativ hohen Eigenwiderstand, da sie aus bis zu 40 % Volumenanteil an nichtleitendem Epoxidharz besteht. Dennoch kann sie für analytische Bestimmungen gut eingesetzt werden. Davor jedoch muss die oberste Schicht abgetragen werden, was mittels Schmiergelpapier erfolgt. Während der Untersuchungen wird die KFEE regelmäßig nach fünf Bestimmungen poliert. Bei dem Poliersatz (2 g) handelt es sich um Aluminiumoxid der Firma Metrohm (Art. Nr.: 6.2802.000).

5.1.2 Referenzelektrode

Als Referenzelektrode kommt eine Ag/AgCl/3M KCl - Elektrode in der Double Junction Bauweise der Firma Metrohm (Art. Nr. 6.0728.020) zum Einsatz.

5.1.3 Hilfselektrode

Als Hilfselektrode dient ein Kohle-Stab der Firma Metrohm (Art. Nr. 6.0343.000).

5.1.4 Elektrolytlösungen

5.1.4.1 Elektrolytlösungen: Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis

Im *Kapitel 3.1* werden als Elektrolytlösungen 0,1 molare Kaliumnitratlösung, 0,1 molare Ammoniumacetatlösung und 0,025 molare Schwefelsäure verwendet. Diese werden folgendermaßen hergestellt:

- 0,1 molare Kaliumnitratlösung
10,11 g Kaliumnitrat werden in Wasser zu 1000,0 mL gelöst.
- 0,1 molare Ammoniumacetatlösung
7,71 g Ammoniumacetat werden in Wasser zu 1000,0 mL gelöst.
- 0,025 molare Schwefelsäure
2,55 g der 96 %igen Schwefelsäure werden in Wasser zu 1000,0 mL gelöst.

5.1.4.2 Elektrolytlösungen: Ionische Flüssigkeiten

Die beiden ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat werden in dieser Arbeit als mögliche Elektrolytlösungen untersucht und in *Kapitel 3.2* vorgestellt.

5.1.5 Sauerstoffentfernung

Die Elektrolytlösungen in beiden Teilen der Arbeit werden vor jeder Bestimmung durch das fünf Minuten lange Einleiten von reinem Stickstoff in die Lösung von Sauerstoff befreit. Zuvor wird der Stickstoff durch eine 0,1 molare Kaliumhydroxidlösung geleitet, die mit Pyrogallol versetzt ist. Sauerstoff stört die Messungen, indem es an der Arbeitselektrode reduziert wird und in Voltammogrammen Stufen bzw. Peaks hervorruft. Deshalb ist eine Sauerstoffentfernung vor Beginn jeder Messung notwendig.

5.1.6 Auswertung

Als elektroanalytisches System dient Autolab von ECO-Chemie, das u.a. mit einem Potentiostaten PGSTAT20, einem AD-Wandler ADC124 und einem DA-Wandler DAC164 (siehe Abb. 2) ausgestattet ist. Die Bearbeitung erfolgt mit Hilfe der GPES (General Purpose Electrochemical Software) 4.8 (ECO-Chemie) Software.

5.2 Geräte und Materialien

Analysenwaage Sartorius AC 211 P	Sartorius, Göttingen
Analysenwaage Sartorius BP 211 D	Sartorius, Göttingen
Eppendorf Research Kolbenhubpipette 0,5 -10 µL	Eppendorf-Netheler-Hinz
Eppendorf Research Kolbenhubpipette 10 -100 µL	Eppendorf-Netheler-Hinz
Eppendorf Research Kolbenhubpipette 100 - 1000 µL	Eppendorf-Netheler-Hinz
Eppendorf Pipettenspitzen	Eppendorf-Netheler-Hinz
Magnetrührer Typ M 10	Internationale Laboratoriumsapparate, Dottingen
Multimeßgerät, Digitalmultimeter ME-521	Fa. Electronic
Oberschalenwaage Sartorius Portable PT 210	Sartorius, Göttingen
Parafilm®	VWR
Widerstandsmessung: Doppelplatinelektrode	Metrohm (Art.Nr. 6.0308.000)

Außerdem werden diverse Glasgeräte, Fantaschalen, Mörser und Pistill benutzt.

5.3 Chemikalien

• 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	Merck, Darmstadt
• 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat	Merck, Darmstadt
• 99.999 Vol% Stickstoff	Praxair, Berlin
• Aceton	VWR, Darmstadt
• Aluminiumoxid 0,3 µ Alpha Alumina	Beuhler Micropolish
• Ammoniumacetat	Merck, Darmstadt
• Bleinitrat	Merck, Darmstadt
• Brenzkatechin	Merck, Darmstadt
• Cadmiumacetat-Dihydrat	Merck, Darmstadt

• Calciumchlorid	Merck, Darmstadt
• Cer(III)nitrat	Merck, Darmstadt
• Chrom(VI)oxid	Merck, Darmstadt
• Decahydronaphthalin, purum(d 20%4) ρ 0,880 - 0,883	Merck, Darmstadt
• trans-Decahydronaphthalin, purum	Merck, Darmstadt
• cis-Decahydronaphthalin, purum	Fluka Chemie GmbH, Seelze
• Decansäure	VWR, Darmstadt
• Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat	Merck, Darmstadt
• Eisen(III)chlorid	Merck, Darmstadt
• Ethanol	Fluka Chemie GmbH, Seelze
• Glycerol, wasserfrei	Merck, Darmstadt
• Graphit	Riedel de Haën, Seelze
• 3 M Kaliumchlorid-Lösung	Metrohm
• Kaliumchlorid	Merck, Darmstadt
• Kaliumnitrat	Merck, Darmstadt
• Kupfersulfat	Merck, Darmstadt
• Magnesiumchlorid	Merck, Darmstadt
• Nickel(II)chlorid	Merck, Darmstadt
• Octansäure	VWR, Darmstadt
• 1,2-Propandiol	VWR, Darmstadt
• Pyrogallol	Fluka Chemie GmbH, Seelze
• Schwefelsäure, 96 %	Merck, Darmstadt
• Silikonöl Hochvakuumfett schwer	Merck, Darmstadt
• Tetracain	Merck, Darmstadt
• Zinknitrat-Tetrahydrat	Fluka Chemie GmbH, Seelze
• Zinnchlorid	Merck, Darmstadt

Die genannten Chemikalien sind p.a. Qualität. Die verwendeten Elektrolytlösungen (*Kapitel 5.1.4.1*) und sonstige wässrige Lösungen werden mit Reinstwasser hergestellt, das aus der hauseigenen Destille stammt.

5.4 Herstellung der Untersuchungslösungen

5.4.1 Untersuchungslösungen: Tropffähige Elektroden auf Graphitbasis

- Brenzkatechinlösung

110 mg Brenzkatechin [110,11] werden in 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung bzw. 0,025 molaren Schwefelsäure zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen (10^{-1} M) werden 200 μ L entnommen und in 20 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine 10^{-3} molare Lösung erhalten wird.

Für die Herstellung einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung werden 100 μ L der Stammlösung entnommen und in 20 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert.

- Tetracainlösung

264 mg Tetracain [264,37] werden in 0,1 molaren Ammoniumacetatlösung bzw. 0,025 molaren Schwefelsäure zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen (10^{-1} M) werden 200 μ L entnommen und in 20 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine 10^{-3} molare Lösung erhalten wird.

Für die Herstellung einer $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung werden 100 μ L der Stammlösung entnommen und in 20 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert.

5.4.2 Untersuchungslösungen: Ionische Flüssigkeiten

- Zinklösung

40 mg Zinknitrat-Tetrahydrat [261,44] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.

- Bleilösung

30 mg Bleinitrat [331,2] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($9,05 \cdot 10^{-3}$ M) werden 276 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.

- Cadmiumlösung
40 mg Cadmiumacetat-Dihydrat [266,52] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- Kupferlösung
40 mg Kupfersulfat [249,69] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,6 \cdot 10^{-2}$ M) werden 156 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- Nickellösung
20 mg Nickelchlorid [129,6] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- Kaliumlösung
15 mg Kaliumnitrat [101,11] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- Eisenlösung
30 mg Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat [198,83] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- Eisenlösung
40 mg Eisen(III)chlorid [270,33] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.

- **Magnesiumlösung**
20 mg Magnesiumchlorid [95,22] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($2,1 \cdot 10^{-2}$ M) werden 120 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- **Calciumlösung**
17 mg Calciumchlorid [110,98] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- **Cerlösung**
65 mg Cernitrat [434,23] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.
- **Chromlösung**
15 mg Chromoxid [99,99] werden in Etonat bzw. Butmid zu 10,0 mL gelöst. Aus diesen Stammlösungen ($1,5 \cdot 10^{-2}$ M) werden 167 μ L entnommen und in 5 mL der jeweiligen Elektrolytlösung einpipettiert, wodurch eine $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung erhalten wird.

Die in der entsprechenden IL gelösten Substanzen werden zu der ionischen Flüssigkeit, die als Elektrolytflüssigkeit fungiert, zugegeben. Die Zugabe erfolgt bis zu fünf Mal. Sollte keine Änderung im Verlauf der Voltammogramme feststellbar sein, so werden die Substanzen auf einer Tüpfelplatte in der IL gelöst und mittels eines Glasstabs zugegeben. Sollten in der nachfolgenden Messung keine Peaks erkennbar sein, so gilt die Substanz mittels der gewählten Untersuchungsmethode als nicht in der IL bestimmbar.

5.5 Tabellen mit Beobachtungen bezüglich des Fließverhaltens an der Luft und in Wasser

- Tabelle 3: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/Glycerol aus *Kapitel 3.1.6.2*

Graphit in Gew.-%	Glycerol in Gew.-%	Beobachtung
60	40	Die Dispersion ist von einem Flüssigkeitsfilm überzogen und macht

		einen fettigen Anschein. Es sind vereinzelt große Konglomerate zu sehen, dadurch entsteht ein sehr inhomogener Eindruck. Es ist kein fließfähiges System, auch keine Paste.
55	45	Die Suspension ist auch hier mit einem Flüssigkeitsfilm überzogen, der fettige Eindruck ist aber weniger ausgeprägt. Nach kurzem Stehen bilden sich kleine Konglomerate, die ähnlich wie Grieskörner aussehen. Das System ist nicht fließfähig, es ist auch keine Paste. Im Vergleich zum Graphit/Glycerol 60/40 Gew.-%/Gew.-% ist aber die Homogenität zu erkennen und die vorgegebene Form wird beibehalten.
53	47	Auch hier ist ein recht fettiger Eindruck zu verzeichnen. Die Dispersion ist weiterhin nicht fließfähig, zeigt aber die Eigenschaft gut streichfähig zu sein. Bezüglich des Fließverhaltens ist diese Suspension im Vergleich zu der vorangegangenen besser.
50	50	Der Flüssigkeitsfilm auf der Dispersion wird weniger. Auch die Streichfähigkeit wird deutlich ausgeprägter.
45	55	Das System ist noch nicht fließfähig, behält jedoch die vorgegebene Form.
36	64	Ein homogenes und fließfähiges System.
32	68	Ein homogenes und fließfähiges System.
25	75	Ein homogenes und fließfähiges System.
20	80	Ein homogenes und fließfähiges System.
17	83	Das Gemisch ist homogen, aber die Fließfähigkeit ist zu sehr ausgeprägt. Dadurch wird der Kontakt innerhalb der Suspension unterbrochen. Die vorgegebene Form wird kaum beibehalten.

- Tabelle 4: Graphit/Glycerol-Systeme unter Wasser aus *Kapitel 3.1.6.2*

Graphit in Gew.-%	Glycerol in Gew.-%	Beobachtung
45	55	Das System ist auch unter Wasser nicht fließfähig. Die gebildeten Stränge bleiben bestehen. Sie lassen sich auf Grund der starken Kohäsionskräfte vom Kapillarende nicht manuell abschlagen.

Experimenteller Teil

36	64	Die homogene Suspension ist unter Wasser nicht gut fließfähig. Die gebildeten Stränge lassen sich jedoch vom Kapillarende abtrennen.
32	68	Unter Wasser bilden sich neben den Strängen auch vereinzelt Tropfen, die sich abschlagen lassen.
25	75	Unter Wasser werden Tropfen gebildet, die sich sehr gut vom Kapillarende abtrennen lassen.
20	80	Die Dispersion ist flüssig. Am Ende der Glaskapillare bilden sich nur wenige Tropfen, hauptsächlich entsteht ein dünner Faden. Dieser rieselt nicht, zerfällt jedoch sehr schnell. Das abgeschlagene Material sammelt sich am Boden, wo es sehr schnell zerfällt. Die vorgegebene Form wird gar nicht beibehalten. In der Lösung sind nach einer Weile Glycerolschlieren zu sehen.
17	83	Die Suspension ist dünnflüssig. Demnach sind die Untersuchungen im Wasser sehr schwer durchzuführen. Am Ende der Glaskapillare wird ein einziger Körper gebildet, der entlang der Kanüle nach oben kriecht. Teilweise werden vereinzelt Tröpfchen gebildet, die aber sofort nach oben wandern, wo sie zerplatzen und einen öligen Film bilden.

- Tabelle 5: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/1,2-Propandiol aus *Kapitel 3.1.6.3*

Graphit in Gew.-%	1,2-Propandiol in Gew.-%	Beobachtung
50	50	Die Suspension ist nicht homogen, es sind viele große Konglomerate zu sehen. Das System ist keine Paste.
45	55	Die Inhomogenität ist noch sehr stark ausgeprägt. Die Konglomerate sind auch hier vorhanden. Die Dispersion ist nicht streichfähig.
40	60	Die Dispersion wirkt homogen und ist teilweise auch streichfähig.
35	65	Die Streichfähigkeit ist deutlich ausgeprägt. Die vorgegebene Form wird beibehalten.

30	70	Das System ist noch nicht fließfähig. Es behält die vorgegebene Form.
25	75	Das System ist homogen und fließfähig.
20	80	Das System ist homogen und fließfähig.
17	83	Das System ist homogen und fließfähig.

- Tabelle 6: Graphit/1,2-Propandiol-Systeme unter Wasser aus *Kapitel 3.1.6.3*

Graphit in Gew.-%	1,2-Propandiol in Gew.-%	Beobachtung
30	70	Das System ist auch unter Wasser nicht fließfähig. Die gebildeten Stränge zerfallen, kleine Graphiteilchen fallen zu Boden. Um den gebildeten Strang bilden sich deutlich sichtbare Schlieren.
25	75	Die homogene Suspension ist unter Wasser nicht gut fließfähig. Die gebildeten Stränge zerfallen noch schneller und die Schlieren sind gut zu sehen.
20	80	Unter Wasser bilden sich neben den Strängen auch vereinzelt Tropfen, die jedoch fast augenblicklich zerfallen.
17	83	Unter Wasser werden Tropfen gebildet, die sich unkontrolliert von der Glaskapillare ablösen und auf dem Weg nach unten zerfallen. Teilweise fließen aus der Kapillare Schlieren. Das Graphit sammelt sich am Boden.

- Tabelle 7: Zwei-Komponenten-Systeme: Graphit/Octansäure aus *Kapitel 3.1.6.4*

Graphit in Gew.-%	Octansäure in Gew.-%	Beobachtung
25	75	Die hergestellte Suspension ist streichfähig, die vorgegebene Form wird beibehalten.
20	80	Das homogene Gemisch ist fließfähig.
17	83	Ein homogenes und fließfähiges System.

- Tabelle 8: Graphit/Octansäure-Systeme unter Wasser aus *Kapitel 3.1.6.4*

Graphit in Gew.-%	Octansäure in Gew.-%	Beobachtung
25	75	Das System ist unter Wasser nicht fließfähig. An dem Ende der Glaskapillare werden Stränge ausgebildet, die auch ihre Form beibehalten. Auf Grund der starken Kohäsionskräfte lassen sie sich nicht abschlagen.
20	80	Obwohl an der Luft das Gemisch einen ziemlich fließfähigen Eindruck macht, ist dies unter Wasser nicht. Es werden Stränge ausgebildet, die sich relativ gut abschlagen lassen. Die vorgegebene Form wird beibehalten.
17	83	Die Suspension ist unter Wasser fließfähig. Es können Tropfen gebildet werden, die an der Kapillare hängen bleiben und erst nach dem manuellen Abschlagen langsam zu Boden sinken. Am Boden bleibt die Tropfenform weiter bestehen. Von den Fließeigenschaften her handelt es sich um ein gutes Elektrodenmaterial.

- Tabelle 9: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Wasser aus *Kapitel 3.7.1.1*

Graphit in Gew.-%	Dekalin in Gew.-%	Wasser in Gew.-%	Beobachtung
17	66 (80)	17 (20)	Die Suspension ist homogen. Am Kapillarende werden Tropfen gebildet, die sich leicht abschlagen lassen. Abgeschlagene Tropfen sammeln sich am Boden und zerfallen nach einiger Zeit. Die Lösung ist frei von schwebenden Graphitteilchen und auch an der Oberfläche gibt es keinen Graphitfilm. Hängt ein Tropfen allerdings etwa eine halbe Minute an der Kapillare, fängt er an zu sedimentieren und zerfällt schließlich. Die Suspension eignet sich für den Einsatz als Elektrodenmaterial. Eine Verwendung als hängende Tropfenelektrode, nach dem Vorbild der HMDE, ist nur bedingt möglich.
17	71	12	Die Suspension ist homogen.

Experimenteller Teil

	(86)	(14)	Gleiches Verhalten wie bei der ersten Suspension.
20	60	20	Die Suspension ist homogen.
	(75)	(25)	Gleiches Verhalten wie bei der ersten Suspension.
20	66	14	Die Suspension ist homogen.
	(83)	(17)	Gleiches Verhalten wie bei der ersten Suspension.

- Tabelle 10: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Glycerol - Graphit 17 Gew.% aus *Kapitel 3.1.7.2.1*

Dekalin in Gew.-%	Glycerol in Gew.-%	Beobachtung
0	83	Die Suspension ist dünnflüssig.
(0)	(100)	Es werden keine Tropfen gebildet, sondern es fließt aus der Kapillare ein Suspensionsfaden, der sich sofort auflöst. Ein Teil des Materials kriecht entlang der Kapillare nach oben. In der Lösung gibt es keine frei schwebenden Graphitteilchen, aber sehr viele Glycerolschlieren. Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.
8	75	Die Suspension ist dünnflüssig.
(10)	(90)	Es bildet sich kein Strang, sondern mehr ein sich sofort zersetzender Faden, der ohne dass Druck ausgeübt wird, nachfließt. In der Lösung sind deutlich Glycerolschlieren und einige frei schwebende Graphitteilchen zu sehen. An der Lösungsoberfläche gibt es dafür kaum Graphitfilm. Das abgeschlagene Material sammelt sich am Boden, die Form wird nicht beibehalten. Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.
16	67	Die Suspension ist dünnflüssig.
(20)	(80)	Auch hier bildet sich unter Wasser ein fadenartiger Strang, der sofort zerfällt. In der Lösung sind aber weniger Glycerolschlieren und frei schwebende Graphitteilchen zu sehen. An der Wasseroberfläche gibt es kaum Graphitfilm. Das abgeschlagene Material sammelt sich am Boden, behält jedoch nicht die Form, sondern zerfällt augenblicklich.

Experimenteller Teil

		Im Vergleich zur vorgegangenen Suspension ist das Fließverhalten unter Wasser hier jedoch besser, trotzdem eignet sich das Gemisch nicht als Elektrodenmaterial.
25 (30)	58 (70)	Die Suspension ist homogen und dünnflüssig. Es bilden sich keine Tropfen sondern nur ein Strang. Dieser zerfällt aber nach kurzer Zeit. In der Lösung sind immer noch einige Glycerolschlieren und Graphitteilchen zu erkennen. An der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich ein Graphitfilm. Das Bodenmaterial behält für einige Zeit die Form, bevor es zerfällt.
32 (40)	51 (60)	Die Suspension ist homogen. Die Suspension verhält sich unter Wasser deutlich besser als die vorherigen. Neben Strängen werden teilweise Tropfen gebildet, beide zerfallen aber nach einiger Zeit. Die Oberfläche der gebildeten Tropfen ist glatt und leicht glänzend. In der Lösung sind einige Glycerolschlieren noch sichtbar. An der Oberfläche ist nur wenig Graphitfilm vorhanden. Das Bodenmaterial bleibt hier länger in der vorgegebenen Form.
38 (45)	45 (55)	Die Suspension ist homogen. Beim Herauspressen der Suspension aus dem Reservoir bildet sich ein Strang am Kapillarende. Es werden aber auch einige Tropfen gebildet. Diese haben eine glänzende Oberfläche. Das Abtrennen der Tropfen durch Abklopfen erfolgt nur bedingt. Die Tropfen scheinen am Kapillarende zu kleben. An der Kapillaröffnung sind einige Glycerolschlieren sichtbar, die aus der Spritze heraustreten. An der Wasseroberfläche gibt es wenig Graphitfilm, in der Lösung sind keine Schwebeteilchen zu sehen. Wird ein Tropfen abgetrennt, fällt er nach unten und verbindet sich mit dem Bodenmaterial zu einem einzigen glatten Gebilde.
50 (60)	33 (40)	Die Suspension ist homogen. Die Tropfenbildung erfolgt einwandfrei, auch die Abtrennung dieser stellt keine Probleme dar. An der Wasseroberfläche ist nur wenig Graphitfilm und in der Lösung sind kaum Schwebeteilchen zu sehen.
58 (70)	25 (30)	Die Suspension ist homogen. Auch hier erfolgen die Tropfenbildung und die Abtrennung dieser einwandfrei. An der Wasseroberfläche ist kein Graphitfilm und in der Lösung sind keine Schwebeteilchen zu sehen.

Experimenteller Teil

67 (80)	16 (20)	<p>Die Suspension ist flüssig und zeigt kaum Zähigkeitseigenschaften.</p> <p>Eine Tropfenbildung ist nicht möglich, am Kapillarende bildet sich ein dünner Faden, der entlang der Kapillare nach oben kriecht.</p> <p>Die Suspension ist als Elektrodenmaterial nicht geeignet.</p>
75 (90)	8 (10)	<p>Das Gemisch ist so flüssig, dass die inneren Kohäsionskräfte kaum vorhanden sind.</p> <p>Aus der Kapillare fließt die Suspension unkontrolliert und bleibt an dieser teilweise kleben.</p> <p>An der Wasseroberfläche bildet sich ein Graphitfilm aus, der ein öliges Aussehen hat.</p> <p>Die Suspension ist als Elektrodenmaterial nicht geeignet.</p>
83 (100)	0 (0)	<p>Die Suspension ist so flüssig, dass die Untersuchungen im Wasser sehr schwer durchführbar sind.</p> <p>Am Kapillarende bildet sich ein einziges Gebilde, das am Tropfstand nach oben entlang kriecht. Ein Abtrennen vom Tropfstand ist kaum möglich.</p> <p>An der Wasseroberfläche bildet sich ein Graphitfilm aus, das einen fettigen Eindruck macht.</p> <p>In der Lösung sind keine Schwebeteilchen vorhanden, trotzdem eignet sich die Suspension als Elektrodenmaterial nicht.</p>

- Tabelle 12: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Glycerol - Graphit 20 Gew.% aus *Kapitel 3.1.7.2.2*

Dekalin in Gew.-%	Glycerol in Gew.-%	Beobachtung
0 (0)	80 (100)	<p>Die Suspension ist homogen und dünnflüssig.</p> <p>An dem Kapillarende bilden sich fast keine Tropfen sondern nur ein Suspensionsfaden, der zwar nicht rieselt, aber sofort zerfällt.</p> <p>In der Lösung sind einige Glycerolschlieren zu sehen.</p> <p>Auf dem Boden sammelt sich das abgeschlagene Material, das die vorgegebene Form nicht aufweist.</p> <p>Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
8 (10)	72 (90)	<p>Die Suspension ist homogen und flüssig.</p> <p>Aus dem Tropfstand gedrückt, kommt ein Faden, der auch ohne Druckausübung</p>

Experimenteller Teil

		<p>nachfließt. Das Nachfließen kommt nur an der Luft zum Stillstand, also wenn der Tropfstand aus dem Wasser genommen wird.</p> <p>Der gebildete dünne Faden zerfällt im Wasser unter Rieseln sofort. Fällt ein Stück auf den Boden behält es nicht die Form, sondern zerfällt augenblicklich.</p> <p>Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
16 (20)	64 (80)	<p>Die Suspension ist homogen und flüssig.</p> <p>Im Wasser bildet sich wie bei der vorangegangenen Suspension ein Faden, der nachfließt und sehr schnell unter Rieseln zerfällt. Das Bodenmaterial behält nicht seine vorgegebene Form.</p> <p>In der Lösung befinden sich viele schwebende Graphitteilchen und an der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich ein Graphitfilm.</p> <p>Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
24 (30)	56 (70)	<p>Die Suspension ist homogen und zähflüssig.</p> <p>Im Wasser bildet sich ein Strang, der unter Rieseln zerfällt. Fällt ein Stück auf den Boden vom Strang, behält es seine Form. In der Lösung sind weniger Schwebeteilchen und auch an der Flüssigkeitsoberfläche ist weniger Graphitfilm vorhanden.</p> <p>Da keine Tropfen gebildet werden und die Stränge zerfallen, eignet sich diese Suspension nicht als Elektrodenmaterial.</p>
32 (40)	48 (60)	<p>Die Suspension macht keinen durchgängig homogenen Eindruck.</p> <p>Im Wasser wird ein Strang gebildet, der länger beständig bleibt als bei den vorherigen Gemischen. Nach einiger Zeit zerfällt er aber unter Rieseln.</p>
40 (50)	40 (50)	<p>Die Suspension ist nicht durchgängig homogen. Es sind teilweise einige Konglomerate zu sehen, die ähnlich wie Grieskörner aussehen.</p> <p>Unter Wasser werden neben Strängen auch vereinzelt Tropfen gebildet. Beides lässt sich sehr gut vom Kapillarende abtrennen. Die abgeschlagenen Tropfen und Stränge sinken zu Boden, wo sie noch lange die Form beibehalten. An der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich ein Graphitfilm.</p>
48 (60)	32 (40)	<p>Das homogene Gemisch ist fließfähig.</p> <p>Unter Wasser werden neben Strängen auch Tropfen gebildet, die sich leicht abschlagen lassen. Das abgeschlagene Material sammelt sich am Boden und zerfällt erst nach einiger Zeit. In der Lösung gibt es keine Schwebeteilchen und</p>

Experimenteller Teil

		auch keine Glycerolschlieren zu sehen. An der Flüssigkeitsoberfläche breitet sich mit der Zeit ein Graphitfilm aus.
56 (70)	24 (30)	Die Suspension ist dünnflüssig. Es werden Tropfen gebildet, die ohne Schwierigkeiten abgeschlagen werden können. In der Lösung gibt es keine Schwebeteilchen, an der Oberfläche gibt es nur wenig Graphitfilm. Das Bodenmaterial bleibt in der vorgegebenen Form.
64 (80)	16 (20)	Die Suspension ist dünnflüssig. Eine Tropfenbildung ist nicht möglich. Beim Herauspressen aus der Kapillare bildet sich ein einziges Gebilde, das aufgebläht wirkt. Es hat eine glatte und glänzende Oberfläche. Nach dem Abschlagen sinkt das Gebilde zum Boden, wo es die Form behält. In der Lösung sind einige Glycerolschlieren zu sehen. Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.
72 (90)	8 (10)	Die Dispersion ist zu dünnflüssig. Unter Wasser fließt die Suspension in Tropfen unkontrolliert aus dem Reservoir. Der größte Teil der Tropfen kriecht an der Kapillare entlang nach oben, wo er dann zerplatzt und einen Graphitfilm bildet. Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.
80 (100)	0 (0)	Die Dispersion ist zu dünnflüssig. Das Material fließt hauptsächlich als dünner Faden unkontrolliert aus der Kapillare heraus, einige wenige Tropfen können gebildet werden. Beides, der Faden und die Tropfen, zerfallen sehr schnell. Teilweise kriecht das Material an der Kapillare entlang nach oben, wo es einen Graphitfilm bildet. Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.

- Tabelle 14: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/1,2-Propandiol aus *Kapitel 3.1.7.3*

Graphit in Gew.-%	Dekalin in Gew.-%	1,2-Propandiol in Gew.-%	Beobachtung
17	58	25	Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig.

Experimenteller Teil

	(70)	(30)	<p>Im Wasser fließt das Material unkontrolliert aus dem Tropfstand fast vollständig heraus. Gleichzeitig sind aus der Kapillare herausfließende Schlieren deutlich zu erkennen.</p> <p>Vereinzelt bilden sich einige Tropfen, die aber sofort zerfallen. Ein Teil des Materials wandert zur Wasseroberfläche und bildet dort einen Graphitfilm. In der Lösung sind frei schwebende Graphitteilchen zu erkennen.</p> <p>Die Suspension eignet sich für den Einsatz als Elektrodenmaterial nicht.</p>
17	68 (82)	15 (18)	<p>Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig.</p> <p>Das Verhalten des Gemisches im Wasser ähnelt der vorangegangenen Suspension. Das Material fließt unkontrolliert aus der Kapillare heraus. Der Kontakt innerhalb der Dispersion ist unterbrochen, aufgrund der sehr ausgeprägten Fließfähigkeit. In der Lösung sind deutlich Schlieren und frei schwebende Graphitteilchen zu erkennen.</p> <p>Das Gemisch eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
17	78 (94)	5 (6)	<p>An der Luft ist die Suspension homogen und fließfähig.</p> <p>Gleiches Verhalten wie bei der vorangegangenen Suspension. Das Gemisch eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
20	55 (69)	25 (31)	<p>Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig.</p> <p>Im Wasser fließt das Material unkontrolliert aus der Kapillare heraus.</p> <p>Das Gemisch eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
20	65 (81)	15 (19)	<p>Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig.</p> <p>Im Wasser ist das Gemisch nicht tropffähig und eignet sich deshalb nicht als Elektrodenmaterial. Das Verhalten ist ähnlich den vorangegangenen Suspensionen.</p>

Experimenteller Teil

20	75 (94)	5 (6)	Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig. Im Wasser ist das Gemisch nicht tropffähig und eignet sich deshalb nicht als Elektrodenmaterial. Das Verhalten ist ähnlich den vorangegangenen Suspensionen.
----	------------	----------	--

- Tabelle 15: Drei-Komponenten-Systeme: Graphit/Dekalin/Decansäure aus *Kapitel 3.1.7.4*

Graphit in Gew.-%	Dekalin in Gew.-%	Decansäure in Gew.-%	Beobachtung
17	58 (70)	25 (30)	Die Dispersion ist nicht fließfähig und auch kaum streichfähig. Die Untersuchungen unter Wasser fallen deshalb aus.
17	68 (82)	15 (18)	Die Dispersion ist nicht fließfähig, zeigt aber die Eigenschaft streichfähig zu sein. Sie ist deutlich schwerer als Wasser, die gebildeten Stränge fallen nach unten. Das Gemisch ist nicht in der Lage eine vorgegebene Form zu ändern, somit ist die Ausbildung von Tropfen nicht möglich. Das Abschlagen der Stränge ist kaum möglich. Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.
17	78 (94)	5 (6)	Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig. Im Wasser können neben Strängen auch vereinzelt Tropfen gebildet werden.
20	55 (69)	25 (31)	Die Dispersion ist nicht fließfähig und auch nicht streichfähig. Die Untersuchungen unter Wasser fallen deshalb aus.
20	65 (81)	15 (19)	Die Dispersion ist nicht fließfähig, zeigt aber die Eigenschaft streichfähig zu sein. Im Wasser werden Stränge gebildet, die jedoch nicht abgeschlagen werden können. Die Dispersion ist nicht in

			<p>der Lage eine vorgegebene Form zu ändern, somit ist die Ausbildung von Tropfen nicht möglich.</p> <p>Die Suspension eignet sich nicht als Elektrodenmaterial.</p>
20	75 (94)	5 (6)	<p>Die Suspension ist homogen und an der Luft fließfähig.</p> <p>Im Wasser können neben Strängen auch vereinzelt Tropfen gebildet werden.</p>

5.6 Messwerte

Kapitel 3.1.3

Gewichtsanteile	Suspension	Einwaage in g			Widerstände in k Ω	Mittelwert aus den Widerständen in k Ω
		Graphit	Silikonöl	Ethanol		
Graphit 26 % Silikonöl 74 %	1	1,32	3,74	--	156 144 166 156 153	155
	2	1,37	3,88	--	165 146 159 166 144	156
	3	1,50	4,30	--	155 158 163 166 158	160
Graphit 41 % Silikonöl 59 %	4	2,06	3,00	--	138 141 134 142 145	140
	5	2,50	3,59	--	144 128 129	132

Experimenteller Teil

					129 130	
	6	2,15	3,10	--	135 133 145 150 142	141
Graphit 26 % Silikonöl 21 % Ethanol 53 %	7	2,24	1,77	4,45	204 210 198 188 200	200
	8	2,35	1,89	4,78	205 186 205 210 204	202
	9	2,24	1,81	4,57	227 220 213 225 230	223
Graphit 40 % Silikonöl 21 % Ethanol 39 %	10	3,06	1,60	2,98	167 158 178 167 180	170
	11	3,21	1,69	3,13	150 148 154 157 151	152
	12	3,31	1,74	3,23	164 166 172 165 163	166

Kapitel 3.1.6.1

	Graphit 40 %, Dekalin 60 %		Graphit 30 %, Dekalin 70 %		Graphit 20 %, Dekalin 80 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	2278	2253	3000	2986	3450	3400
	2263		2999		3570	
	2390		2978		3289	
	2178		2980		3152	
	2156		2973		3539	
3	1228	1268	1885	1895	2228	2210
	1300		1909		2223	
	1258		1882		2209	
	1288		1894		2201	
	1266		1905		2189	
5	1120	1126	1822	1804	2105	2100
	1113		1825		2060	
	1123		1785		2117	
	1134		1780		2078	
	1140		1808		2140	
10	609	597	1272	1268	1680	1680
	584		1271		1683	
	619		1262		1690	
	592		1255		1658	
	581		1280		1689	
15	402	409	1098	1106	1508	1502
	394		1105		1498	
	417		1113		1488	
	411		1100		1508	
	421		1114		1508	
20	68	65	840	832	1382	1386
	71		832		1397	
	58		834		1384	
	60		828		1378	
	68		826		1389	

Kapitel 3.1.6.2

	Graphit 45 %, Glycerol 55 %		Graphit 36 %, Glycerol 64 %		Graphit 32 %, Glycerol 68 %		Graphit 25 %, Glycerol 75 %		Graphit 20 %, Glycerol 80 %		Graphit 17 %, Glycerol 83 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert											
0	1159	1153	1548	1582	2024	1926	2240	2230	3350	3250	989	986
	1169		1598		1867		2261		3426		1006	
	1145		1578		2012		2210		3130		976	
	1139		1592		1962		2230		3078		969	
	1153		1594		1765		2209		3266		990	
3	425	410	443	430	475	485	500	490	527	517	1467	1430
	411		433		489		486		535		1449	
	408		428		485		497		506		1389	
	397		437		480		478		515		1435	
	409		409		496		489		502		1410	
5	409	405	402	410	439	460	465	470	480	500	1245	1230
	393		398		467		460		498		1233	
	408		382		458		486		508		1264	
	409		429		478		473		512		1210	
	406		439		458		466		502		1198	
10	393	382	429	402	456	452	478	463	467	452	1099	1091
	376		424		460		464		443		1100	
	383		401		442		458		455		1078	
	378		372		450		453		450		1088	
	380		384		452		462		445		1090	
15	376	380	386	397	425	431	454	452	478	474	1054	1045
	368		392		430		463		476		1048	
	384		405		433		450		480		1038	
	388		403		439		448		464		1045	
	384		399		428		445		472		1040	
20	389	375	372	388	409	411	448	450	462	470	1038	1036
	381		389		413		476		469		1025	
	375		394		420		444		470		1042	
	367		388		408		432		473		1036	
	363		397		405		450		476		1039	

Kapitel 3.1.6.4

	Graphit 25 %, Octansäure 75 %		Graphit 20%, Octansäure 80 %		Graphit 17 %, Octansäure 83 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	194	189	294	282	480	486
	198		290		490	
	182		279		486	
	183		277		481	
	188		270		493	
3	167	163	275	270	373	357
	158		267		356	
	164		270		352	
	165		273		355	
	161		265		349	
5	154	152	256	265	345	353
	147		272		357	
	150		265		355	
	157		263		348	
	152		269		360	
10	150	148	256	254	345	340
	146		257		343	
	148		247		329	
	151		254		337	
	145		256		346	
15	144	146	235	234	321	331
	145		237		335	
	150		230		338	
	153		229		330	
	138		239		331	
20	137	135	225	220	330	328
	135		230		324	
	140		217		325	
	131		213		333	
	132		215		328	

Kapitel 3.1.7.1

	Dekalin 66 %, Wasser 17 %		Dekalin 71 %, Wasser 12 %		Dekalin 60 %, Wasser 20 %		Dekalin 66 %, Wasser 14 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	1189	1200	2216	2200	708	700	1654	1600
	1178		2208		700		1657	
	1207		2168		691		1523	
	1218		2200		689		1609	
	1208		2208		712		1557	
3	813	800	1507	1500	509	500	1086	1000
	801		1516		500		1004	
	804		1468		498		910	
	780		1500		489		1006	
	802		1509		504		994	
5	608	620	1109	1100	447	450	855	850
	618		1115		455		850	
	626		1096		444		840	
	628		1080		457		859	
	620		1100		447		846	
10	491	500	802	800	400	400	668	650
	503		804		408		654	
	498		797		397		648	
	508		808		401		650	
	500		789		394		630	
15	406	400	494	500	389	380	552	550
	397		506		380		560	
	407		489		376		545	
	393		509		367		548	
	397		502		388		545	
20	381	380	409	400	347	350	514	500
	366		400		354		480	
	381		406		358		497	
	388		398		339		509	
	384		387		352		500	

Kapitel 3.1.7.2.1

	Dekalin 0 %, Glycerol 83 %		Dekalin 8 %, Glycerol 75 %		Dekalin 16 %, Glycerol 67 %		Dekalin 25 %, Glycerol 58 %		Dekalin 32 %, Glycerol 51 %		Dekalin 38 %, Glycerol 45 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	998	986	1878	1800	2988	2980	594	590	118	132	419	409
	1006		1796		3102		607		138		429	
	974		1765		2909		588		129		378	
	965		1792		2900		578		143		412	
	987		1769		3001		583		132		407	
3	1459	1433	2153	2140	978	961	343	327	127	127	272	266
	1468		2130		952		345		139		275	
	1401		2109		956		307		110		256	
	1427		2143		947		321		131		278	
	1409		2165		972		319		128		249	
5	1277	1230	1958	1960	955	945	312	307	135	130	265	258
	1271		1996		947		302		131		259	
	1269		1948		934		289		128		251	
	1177		1964		927		325		120		226	
	1156		1934		962		307		136		289	
10	1100	1091	1856	1830	976	962	307	297	149	137	245	247
	1106		1814		957		287		143		256	
	1083		1847		957		285		129		234	
	1077		1831		942		308		143		248	
	1089		1802		978		298		121		252	
15	1045	1045	1788	1780	993	971	309	299	144	142	246	243
	1121		1780		969		295		164		246	
	1005		1754		953		299		136		238	
	1046		1779		957		276		123		237	
	1008		1799		983		316		143		248	
20	1047	1036	1734	1740	984	980	309	301	149	145	243	240
	1036		1746		972		301		138		243	
	1078		1795		967		298		149		231	
	1009		1679		999		289		152		245	
	1010		1746		978		308		137		238	

Experimenteller Teil

	Dekalin 50 %, Glycerol 33 %		Dekalin 58 %, Glycerol 25 %		Dekalin 67 %, Glycerol 16 %		Dekalin 75 %, Glycerol 8 %		Dekalin 83 %, Glycerol 0 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert									
0	1088	1052	1201	1121	2010	1955	2003	1963	5778	5560
	1068		1179		1998		1907		5456	
	1002		1103		1912		1945		5489	
	1057		1112		1999		1978		5582	
	1045		1010		1856		1982		5495	
3	578	545	725	708	1198	1198	1331	1322	5067	5080
	549		731		1267		1421		5149	
	537		671		1135		1278		5037	
	535		707		1197		1357		5138	
	526		706		1193		1223		5009	
5	480	494	694	675	1145	1107	1258	1244	4915	4930
	498		674		1096		1238		4913	
	508		669		1101		1165		4934	
	500		663		1098		1189		4913	
	484		675		1095		1370		4975	
10	467	456	609	605	1073	1012	1179	1155	4978	4600
	454		598		1002		1176		4500	
	465		576		991		1170		4578	
	449		633		987		1162		4488	
	445		609		1007		1088		4456	
15	438	443	599	586	978	974	1147	1100	4189	4220
	436		580		976		1167		4181	
	453		536		980		1098		4240	
	436		623		964		1050		4252	
	452		592		972		1038		4238	
20	427	431	586	565	954	957	1078	1068	3848	3840
	429		576		949		1055		3825	
	430		553		961		1075		3842	
	433		511		953		1057		3836	
	436		599		968		1075		3849	

Kapitel 3.1.7.2.2

Zeit in min	Dekalin 0 %, Glycerol 80 %		Dekalin 8 %, Glycerol 72 %		Dekalin 16 %, Glycerol 64 %		Dekalin 24 %, Glycerol 55 %		Dekalin 32 %, Glycerol 48 %		Dekalin 40 %, Glycerol 40 %	
	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	3278	3250	2288	2280	1599	1582	1104	1094	681	680	329	330
	3206		2377		1565		1107		668		331	
	3265		2245		1589		1088		670		361	
	3247		2216		1576		1098		694		314	
	3254		2274		1581		1073		687		315	
3	519	517	1043	1030	463	446	545	529	53	51	236	228
	529		1019		442		547		45		233	
	526		1001		426		509		57		218	
	509		1032		437		523		47		235	
	501		1055		462		521		53		218	
5	557	500	1938	1947	458	430	514	521	52	49	224	220
	551		1985		428		512		48		218	
	459		1934		425		547		46		211	
	477		1954		418		525		47		206	
	456		1924		421		507		52		241	
10	401	452	1032	1019	439	427	507	522	53	47	205	208
	406		1041		429		537		47		214	
	479		1008		409		543		43		202	
	485		1012		417		508		47		207	
	489		1002		441		515		45		212	
15	498	474	1008	1008	413	426	509	525	46	46	203	199
	489		1014		429		535		66		200	
	454		1015		434		529		38		191	
	456		1024		417		537		35		193	
	473		979		437		515		45		208	
20	457	470	994	997	430	426	509	527	49	46	198	194
	477		987		420		505		41		188	
	478		1006		413		567		49		192	
	469		1001		445		546		52		201	
	469		997		422		508		39		191	

Experimenteller Teil

	Dekalin 48 %, Glycerol 32 %		Dekalin 56 %, Glycerol 24 %		Dekalin 64 %, Glycerol 16 %		Dekalin 72 %, Glycerol 8 %		Dekalin 80 %, Glycerol 0 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	456	429	1401	1410	1540	1530	1581	1613	3618	3400
	436		1449		1556		1617		3320	
	401		1403		1501		1636		3380	
	437		1406		1537		1609		3307	
	415		1391		1516		1622		3375	
3	278	264	503	497	605	606	929	924	2219	2210
	271		507		622		939		2180	
	257		524		568		914		2178	
	255		473		611		915		2218	
	259		478		624		923		2255	
5	247	248	488	486	589	587	851	860	2109	2100
	278		497		595		837		2115	
	237		498		549		864		2100	
	240		483		597		888		2085	
	238		464		605		860		2091	
10	229	227	470	460	574	557	799	795	1677	1680
	226		479		552		797		1688	
	227		450		531		799		1678	
	228		445		559		782		1691	
	225		456		569		798		1666	
15	217	214	459	442	564	551	737	753	1506	1502
	215		444		567		757		1509	
	212		435		548		787		1505	
	215		434		544		748		1503	
	211		438		532		736		1487	
20	209	207	430	428	528	537	718	720	1891	1886
	211		428		534		715		1883	
	202		434		543		723		1892	
	205		419		532		717		1886	
	208		429		548		727		1878	

Kapitel 3.1.7.3

	Graphit 17 %, Dekalin 58 %, 1,2-Propanol 25 %		Graphit 20 %, Dekalin 55 %, 1,2-Propanol 25 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	7267	7060	6345	6200
	6973		6200	
	7055		6234	
	6928		6100	
	7077		6121	
3	6057	6040	6048	6063
	6000		6058	
	6055		6098	
	6048		6035	
	6040		6076	
5	6245	6240	6280	6180
	6300		6200	
	6188		6134	
	6232		6099	
	6235		6187	
10	6645	6630	6407	6309
	6657		6287	
	6578		6398	
	6630		6277	
	6640		6176	
15	6789	6710	6641	6422
	6745		6394	
	6603		6341	
	6678		6309	
	6735		6425	
20	6656	6630	6425	6330
	6745		6324	
	6570		6341	
	6581		6260	
	6598		6300	

Kapitel 3.1.7.4

	Graphit 17 %, Dekalin 78 %, Decansäure 5 %		Graphit 20 %, Dekalin 75 %, Decansäure 5 %	
Zeit in min	Widerstand in Ohm / Mittelwert		Widerstand in Ohm / Mittelwert	
0	3877	3790	3545	3540
	3863		3501	
	3801		3565	
	3701		3543	
	3708		3546	
3	2718	2687	2439	2430
	2704		2437	
	2703		2429	
	2609		2400	
	2701		2445	
5	2579	2578	2110	2100
	2598		2115	
	2585		2095	
	2530		2080	
	2598		2100	
10	2409	2390	1978	1977
	2375		1989	
	2372		1991	
	2395		1954	
	2399		1973	
15	1866	1879	1639	1635
	1869		1621	
	1869		1665	
	1895		1641	
	1896		1609	
20	1667	1671	1579	1567
	1666		1588	
	1671		1541	
	1678		1538	
	1673		1589	

Bescheinigung

gem. § 5 Abs. 4. 2b der Promotionsordnung des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie

Hiermit versichere ich, dass ich meine Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Joanna Bestry

Berlin, den

6 Literatur

- ¹ Heyrovský J (1922) Electrolysa so rtufovou kapkovou katkodou, J Chem Listy 16, 256-264
- ² http://www.bmu.de/pressemitteilungen/aktuelle_pressemitteilungen/pm/43228.php (Zugriff am 06.07.2009)
- ³ Ebel S, Surmann J P Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, Analysen- und Messverfahren, 668 ff.
- ⁴ Adams R N (1969) Electrochemistry at Solid Electrodes, Marcel Dekker, New York
- ⁵ Adhoum N, Monser L, Toumi M, Boujlel K (2000) Determination of naproxen in pharmaceuticals by differential pulse voltammetry at a platinum electrode, Anal chim acta 495, 69-75
- ⁶ Phillips R K R, Omanovic S, Roscoe S G (2000) A cyclic voltammetry study of the adsorption of alcohol dehydrogenase (HLADH) onto a platinum electrode, Electrochemistry Communications 2, 805-809
- ⁷ Watson D M, Dwyer D J, Andle J C, Bruce A E, Bruce M R M (1999) Stripping Analysis of Mercury using Gold Electrodes: Irreversible Adsorption of Mercury, Anal Chem 71, 3181-3186
- ⁸ Gorton L, Johansson G (1980) Cyclic voltammetry of FAD adsorbed on graphite, glassy carbon, platinum and gold electrodes, J electroanal chem 113, 151-158
- ⁹ Brand M, Eshkenazi I, Kirowa-Eisner E (1997) The Silver Electrode in Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry, Determination of Pb²⁺ without Removal of Oxygen, Anal Chem 69, 4660-4664
- ¹⁰ Trnkova L (2002) Electrochemical behaviour of DNA at a silver electrode studied by cyclic and elimination voltammetry, Talanta 56, 887-894
- ¹¹ Kirowa-Eisner E, Brand M, Tzur D (1999) Determination of sub-nanomolar concentrations of lead by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode, Anal chim acta 385, 325-335
- ¹² Pajkossy T, Kibler L A, Kolb D M (2002) Voltammetry and impedance measurements of Ir (III) electrodes in aqueous solutions, J electroanal chem 582, 69-75
- ¹³ Yamada S, Sato H (1962) Some Physical Properties of Glassy Carbon, Nature 193, 261-262
- ¹⁴ Di J, Zhang F (2003) Voltammetry determination of trace manganese with pretreatment glassy carbon electrode by linear sweep voltammetry, Talanta 60, 31-36
- ¹⁵ Ghoneim M M, Radi A, Beltagi A M (2001) Determination of Norfloxacin by square-wave adsorptive voltammetry on a glassy carbon electrode, J Pharmaceut and Biomed Anal 25, 205-210

- ¹⁶ Urbaniczky C, Lundström K (1983) A pyrolytic carbon film electrode for voltammetry: Part IV. Residual current characterisation, *J electroanal chem* 157, 221-231
- ¹⁷ Adam R N (1958) Carbon Paste Electrodes, *Anal Chem* 30, 1567-1576
- ¹⁸ Radi A (2003) Determination of pantoprazole by adsorptive stripping voltammetry at carbon paste electrode, *Il Farmaco* 58, 535-539
- ¹⁹ Edmonds T (1985) Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes, *Anal chim acta* 175, 1-22
- ²⁰ Surmann J P, Wenders G (1993) Pyrolytic carbon film electrodes, preparation and properties, *Fresenius Z Anal Chem* 346, 914-918
- ²¹ Surmann J P, Peter B (1996) Carbon Electrodes in Amin Analysis: Effect of Chemically Modified Carbon Surfaces, *Electroanalysis* 8, 685-691
- ²² König A (1991) Erneuerbare Elektrodenoberflächen, Arbeiten mit Quecksilber und Kohlenstoffsuspensionen, Dissertation Würzburg
- ²³ Panzer R E, Elving P J (1972) *J Elektrochem Soc* 119, 864-874
- ²⁴ Poole C F (2004) Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids, *J Chromatogr A*, 1037, 49-82
- ²⁵ Badine M (2010) Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte, Die aktuelle Wochenschau der GDCh
- ²⁶ IUPAC Compendium of analytical nomenclature (1978) Pergamon Press, Oxford, England
- ²⁷ von Helmholtz H (1879) Studien über elektrochemische Grenzschichten, *Ann Physik und Chemie* 7, 337-382
- ²⁸ Ilkovič D (1934) *Collect Czechoslov Chem Commun* 6, 498-513
- ²⁹ Henze G (2003) Einführung in die Polarographie und Voltammetrie, Metrohm-Monographie, Herisau, Schweiz
- ³⁰ Moeschlin S (1980) Klinik und Therapie der Vergiftungen, 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- ³¹ Eyl Th B (1971) Organic mercury food poisoning, *New. Engl. J. Med.* 284, 706-709
- ³² Merian E (1984) Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz, Verlag Chemie GmbH
- ³³ Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758), zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 18. Dezember 2008 (BGBl. I S. 2768)
- ³⁴ Technische Regeln für Gefahrstoffe, Arbeitsplatzgrenzwerte, TRGS 900, Ausgabe Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI Nr. 28 S. 605 (v. 2.7.2009), Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
- ³⁵ Troll T, Baizer M M (1974) Cyclic voltammetry of phenyl-substituted ethylenes in DMF and HMPA, *Electrochim Acta* 19, 951-953

- ³⁶ Samant R A, Ijeri V S, Srivastava A K (2002) Electrochemical behaviour of some copper (II) salts in 20 wt.% propylene carbonate + ethylene carbonate: Standard potential of the Cu^{2+}/Cu system at 25°C, J electroanal chem 534, 115-121
- ³⁷ Methodicum Chemicum (1973) Georg Thieme Verlag Stuttgart
- ³⁸ Bersier P M, in: Nürnberg E, Surmann J P (Hrsg) (1991) Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Band 2: 500 Methoden, Polarographische, voltammetrische und tensammetrische Analyse
- ³⁹ v. Stackelberg M (1951) Fortschr. Chem. Forsch. 2, 229-272
- ⁴⁰ Schäfer J (1985) Polarographie/Voltammetrie Grundlagen, Methodik und Anwendungen in der Galvanotechnik, Sonderdruck aus Heft Nummer 8, Band 76 der Fachzeitschrift „GALVANOTECHNIK“ Eugen G. Leuze Verlag, Deutsche Metrohm
- ⁴¹ Geissler M (1980) Polarographische Analyse, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig
- ⁴² Henze G (2001) Polarographie und Voltammetrie - Grundlagen und analytische Praxis, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- ⁴³ Neeb R (1969) Inverse Polarographie und Voltammetrie, Akademie Verlag Berlin
- ⁴⁴ Henze G, Neeb R (1986) Elektrochemische Analytik, Springer Verlag Berlin
- ⁴⁵ Rach P, Seiler H, Oehme F (1985) Polarographie und Voltammetrie in der Spurenanalytik, von Hüthig
- ⁴⁶ Schwedt G (2008) Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis, Wiley-VCH
- ⁴⁷ Wang J (2006) Analytical Electrochemistry, Wiley-VCH
- ⁴⁸ Nürnberg E, Surmann J P (1995) Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Band 2 Methoden, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York
- ⁴⁹ Will F, Knorr C (1960) Untersuchung des Auf- und Abbaues von Wasserstoff- und Sauerstoffbelegungen an Platin mit einer neuen instationären Methode, Z Elektrochem 64, 258-269
- ⁵⁰ Nicholson R, Shain I (1964) Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, Anal Chem 36, 706-723
- ⁵¹ Nicholson R, Shain I (1965) Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled between Two Charge Transfers, Anal Chem 37, 178-190
- ⁵² Heinze J (1984) Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers, Angew Chem 96, 823-840
- ⁵³ Speiser B (1981) Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie, Chemie in unserer Zeit 15, 62-67
- ⁵⁴ Kissinger P T, Heinemann W R (1983) Cyclic Voltammetry, J Chem Educ 60, 702-706
- ⁵⁵ Bard A J, Faulkner L R (1980) Electrochemical Methods, Wiley & Sons, New York

- ⁵⁶ Bond A M (1980) *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York
- ⁵⁷ Nürnberg H W (1981) *Differentielle Pulspolarographie, Pulsvoltammetrie und Pulsinversvoltammetrie, Analytiker Taschenbuch, Band 2*, 211, Heidelberg
- ⁵⁸ Barker G C, Gardner A W (1960) Puls polarography, *Fresenius Z Anal Chem* 173, 79-83
- ⁵⁹ Wang J (1985) *Stripping Analysis, Principles, Instrumentation and Applications*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, FL
- ⁶⁰ Wang J (1988) *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, Verlag Chemie, Weinheim
- ⁶¹ Smyth W F (1987) Voltammetric Determination of Molecules of Biological, Environmental, and Pharmaceutical Importance, *CRC Crit Rev Anal Chem* 18, 155-208
- ⁶² Skoog D A, Leary J J (1996) *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- ⁶³ Zbinden C (1931) Nouvelle méthode de microdétermination de l'ion cuivre. *Bull soc chim biol* 13, 35-38
- ⁶⁴ Isler H, Robertson P M, Ibl N (1971) Die anodische Oxidation von Isobutylem an Gold, Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Angewandte Elektrochemie“ 13. bis 15. Oktober 1971, Jülich
- ⁶⁵ Zittel H E, Miller F J (1965) A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry, *Anal Chem* 37, 200-203
- ⁶⁶ Kazee B, Weisshaar D E, Kuwana T (1985) Evidence for the presence of a thin carbon-particle layer on polished glassy carbon electrodes, *Anal Chem* 57, 2736-2739
- ⁶⁷ Jenkins G M, Kawamura K (1971) Structure of Glassy Carbon, *Nature* 231, 175-176
- ⁶⁸ Laitinen H A, Rhodes D R (1962) The Electrochemistry of V_2O_5 in LiCl-KCl Eutectic Melt, *J Electrochem Soc* 109, 413-419
- ⁶⁹ Banks C E, Compton R G (2006) New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite, *Analyst* 131, 15-21
- ⁷⁰ Weilandt B (1987) *Untersuchung von Elektroden auf Kohlenstoffbasis, Charakterisierung und Optimierung der Oberfläche*, Dissertation Marburg
- ⁷¹ Brown A R G, Watt W (1958) *The preparation and properties of high-temperature pyrolytic carbon*, *Industrial Carbon and Graphite*, Society of Chemical Industry, London, 86-100
- ⁷² Lersmacher B, Lydtin H, Knippenberg W F (1967) Zur Technologie der pyrolytischen Graphitherstellung, *Chem Ing Techn* 39, 833-842
- ⁷³ Beilby A L, Brooks W, Lawrence G L (1964) Comparison of the Pyrolytic Carbon Film Electrode with the Wax-Impregnated Graphite Electrode, *Anal Chem* 36, 22-26
- ⁷⁴ Blaedel W J, Mabott G A (1978) A pyrolytic carbon film electrode, *Anal Chem* 50, 933-936

- ⁷⁵ Lundström K (1983) A pyrolytic carbon film electrode for voltammetry: Part2. Oxidative Differential Puls Voltammetry of Selected Organic Molecules, *Anal chim acta* 146, 109-115
- ⁷⁶ Miller F J, Zittel H E (1963) Fabrication and Use of Pyrolytic Graphite Electrode for Voltammetry in Aqueous Solutions, *Anal Chem* 35, 1866-1869
- ⁷⁷ Gonon F, Buda M, Cespuglio R, Jouvet M, Pujol J (1980) In vivo electrochemical detection of catechols in the neostriatum of anaesthetized rats: dopamine or DOPAC?, *Nature (London)* 286, 902-904
- ⁷⁸ Wightman R M, May L J, Michael A C (1988) Detection of dopamine dynamics in the brain, *Anal Chem* 60, 769A-779A
- ⁷⁹ Kay S (2002) Untersuchungen zur Interaktion aminerger Transmissionssysteme, Dissertation FU Berlin
- ⁸⁰ McDermott M T, McDermott C A, McCreery R L (1993) Scanning tunneling microscopy of carbon surfaces: relationships between electrode kinetics, capacitance, and morphology for glassy carbon electrodes, *Anal Chem* 65, 937-944
- ⁸¹ Blurton K F (1973) An electrochemical investigation of graphite surfaces, *Electrochim Acta* 18, 869-875
- ⁸² Taylor R J, Humffray A A (1973) Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: I. Electron transfer kinetics, *J electroanal chem* 42, 347-354
- ⁸³ Puri B R (1970) "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 6, Walker P L, Jr., Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y.
- ⁸⁴ Jürgen D, Steckhan E (1992) Influence of the supporting electrolyte and the pH on the electrooxidative activation of glassy carbon electrodes, *J electroanal chem* 333, 177-193
- ⁸⁵ Sternitzke K D, McCreery R L (1990) Laser microfabrication and activation of graphite and glassy carbon electrodes, *Anal Chem* 62, 1339-1344
- ⁸⁶ Alsmeyer Y W, McCreery R L (1991) Surface enhanced Raman examination of carbon electrodes: effects of laser activation and electrochemical pretreatment, *Langmuir* 7, 2370-2375
- ⁸⁷ Nakahara M, Sanada Y (1993) Modification of pyrolytic graphite surface with plasma irradiation, *J Mater Sci* 28, 1327-1333
- ⁸⁸ Fournier J, Miousse D, Brossard L, Menard H (1995) Characterization by a.c. impedance spectroscopy of highly oriented pyrolytic graphite surfaces modified by argon plasma etching, *Mater Chem Phys* 42, 181-187
- ⁸⁹ DeClements R, Swain G M, Dallas T, Holtz M W, Herrick R D, Stickney J L (1996) Electrochemical and Surface Structural Characterization of Hydrogen Plasma Treated Glassy Carbon Electrodes, *Langmuir* 12, 6578-6586

- ⁹⁰ Poon M, McCreery R L (1986) In situ laser activation of glassy carbon electrodes, *Anal Chem* 58, 2745-2750
- ⁹¹ Otero L, Vettorazzi N, Barbero C, Miras M C, Silber J J, Sereno L (1993) Electrochemical behavior of surface-modified glassy carbon electrodes obtained by electrochemical treatment. Its effect on the oxidation of aromatic amines in aqueous media, *J electroanal chem* 350, 251-265
- ⁹² Wang J, Lin M S (1988) In Situ Electrochemical Renewal of Glassy Carbon Electrodes, *Anal Chem* 60, 499-502
- ⁹³ Brezina M (1971) *Proc. Conf. Appl. Phys. Chem* 453
- ⁹⁴ Taylor R J, Humffray A A (1975), Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: III. Oxygen reduction in solutions of low pH (pH<10), *J electroanal chem* 64, 85-94
- ⁹⁵ Wang J, Hutchins L D (1985) Activation of glassy carbon electrodes by alternating current electrochemical treatment, *Anal chim acta* 167, 325-334
- ⁹⁶ Parker R E, Adams R N (1956) Voltammetry with solid electrodes, *Anal Chem* 28, 828-832
- ⁹⁷ Olson C, Adams R N (1960) Carbon paste electrodes application to anodic voltammetry, *Anal chim acta* 22, 582-589
- ⁹⁸ Adams R N (1958) Carbon Paste Electrodes, *Anal Chem* 30, 1576
- ⁹⁹ Urbaniczky C, Lundstrom K (1984) Voltammetric studies on carbon paste electrodes, *J Chem* 176, 169-182
- ¹⁰⁰ Neeb R, Kiehnast I, Narayanan A (1972) Zur Verwendung von Kohlepasteelektroden in der Voltammetrie, *Fresenius J Anal Chem* 262, 339-343
- ¹⁰¹ Lindquist J (1974) A study of seven different carbon paste electrodes, *J electroanal chem* 52, 37-46
- ¹⁰² Monien H (1970) Fortschritte der inversen Voltammetrie, Teil I: Methodik und bestimmbare Elemente, *Chemie Ingenieur Technik*, 42. Jahrgang, Heft 13, 857-904
- ¹⁰³ Hu S, Luo J, Cui D (1999) An Enzyme-Chemically Modified Carbon Paste Electrode as a Glucose Sensor based on Glucose Oxidase Immobilized in a Polyaniline Film, *Analytical Sciences* 15, 585-588
- ¹⁰⁴ Gutiérrez-Fernández S, Blanco-López M C, Lobo-Castañón M J, Miranda-Ordieres A J, Tuñón-Blanco P (2004) Adsorptive Stripping Voltammetry of Rifamycins at Unmodified and Surfactant-Modified Carbon Paste Electrodes, *Electroanalysis* 16, 1660-1666
- ¹⁰⁵ Wenders G (1990) Neue Konzepte in der Elektrodenentwicklung für die Voltammetrie, *Dissertation Würzburg*
- ¹⁰⁶ Beyer-Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart
- ¹⁰⁷ Römpp Lexikon Chemie Version 2.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- ¹⁰⁸ Merck, Sicherheitsdatenblatt gemäß EG Richtlinie 91/155/EWG, Stand 22.10.2003

- ¹⁰⁹ Stark A, Seddon K R (2007) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol 26, 836-920
- ¹¹⁰ Walden P (1914) Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze, Bull Acad Imper Sci St. Petersburg 8, 405-422
- ¹¹¹ Hurley F H (1948) US Patent 2 446 331
- ¹¹² Chum H L, Koch V R, Miller L L, Osteryoung R A (1975) Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt, J Am Chem Soc 97, 3264-3265
- ¹¹³ Robinson J, Osteryoung R A, (1979) An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminium chloride-n-butylpyridinium chloride, J Am Chem Soc 101, 323-327
- ¹¹⁴ Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, Hussey C L (1982) Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, Inorg Chem 21, 1263-1264
- ¹¹⁵ Scheffler T B, Hussey C L, Seddon K R, Kear C M, Armitage P D (1983) Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-), Inorg Chem 22, 2099-2100
- ¹¹⁶ Boon J A, Levisky J A, Pflug J L, Wilkes J S (1986) Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts, J organ chem 51, 480-483
- ¹¹⁷ Wilkes J S, Zaworotko M J (1992) Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, J Chem Soc Chem Commun 13, 965-967
- ¹¹⁸ Schubert T, Beyersdorff T, Reisinger A (2008) Ionische Flüssigkeiten: Anwendungen und Analytik, GIT Labor-Fachzeitschrift 12/2008, 1040-1044
- ¹¹⁹ Supelco Analytica (2008) Reporter, Deutsche Ausgabe 32. Juli 2008
- ¹²⁰ Maase M, Massonne K, Halbritter K, Noe R, Bartsch M, Siegel W, Stegmann V, Flotes M, Huttenloch O, Becker M (2003) (BASF Aktiengesellschaft, Germany) WO 60 pp
- ¹²¹ Chauvin Y, Einloft S, Olivier H (1996) US Patent 5550304
- ¹²² Freemantle M (1998) Designer Solvents, Ionic liquids may boost clean technology development, Chem Eng News 76, 32-37
- ¹²³ Boesmann A, Datsevich L, Jess A, Lauter A, Schmitz C, Wasserscheid P (2001) Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids, Chem Commun 2494-2495
- ¹²⁴ Jess A, Esser J (2005) Ionic Liquids liib: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities: Transformations and Processes, Vol 902 Oxford University Press 83-96
- ¹²⁵ Arce A, Rodriguez O, Soto A (2004) Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl Ethyl Ether + Ethanol + 1-Octyl-3-Methylimidazolium Chloride System at 298.15 K, J Chem Eng Data 49, 514-517

- ¹²⁶ Arce A, Rodriguez O, Soto A (2004) *tert*-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-Liquid Equilibrium, *Ind Eng Chem Res* 43, 8323-8327
- ¹²⁷ Carlin R T, De Long H C, Fuller J, Trulove P C (1994) Dual Intercalating Molten Electrolyte Batteries, *J Electrochem Soc* 141, L73-L76
- ¹²⁸ Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M (1996) Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg Chem* 35, 1168-1178
- ¹²⁹ Yanes E G, Gratz S R, Baldwin M J, Robison S E, Stalcup (2001) Capillary Electrophoretic Application of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids, *Anal Chem* 73, 3838-3844
- ¹³⁰ Jaeger D A, Tucker Ch E (1989) Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt, *Tetrahedron Letters* 30, 1785-1788
- ¹³¹ Aggarwal A, Lancaster N L, Sethi A R, Welton T (2002) The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids, *Green Chem* 4, 517-520
- ¹³² Wheeler C, West K N, Liotta C L, Eckert C A (2001) Ionic liquids as catalytic green solvents for nucleophilic displacement reactions, *Chem Commun* 10, 887-888
- ¹³³ Boon J A, Levisky J A, Pflug J L, Wilkes J S (1986) Friedel-Crafts reaction in ambient-temperature molten salts, *J Org Chem* 51, 480-483
- ¹³⁴ Wasserscheid P, Waffenschmidt H (2000) Ionic liquids in regioselective platinum-catalysed hydroformylation, *J Mol Catal A: Chem* 164, 61-67
- ¹³⁵ Ley S V, Ramarao C, Smith M D (2001) Tetra-N-propylammonium perruthenate: a case study in catalyst recovery and re-use involving tetraalkylammonium salts, *Chem Commun* 21, 2278-2279
- ¹³⁶ Suarez P A Z, Paulo A Z, Dullius J E L, Einloft S, de Souza R F, Dupont J (1996) The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes, *Polyhedron* 15, 1217-1219
- ¹³⁷ Pfruender H, Amidjojo M, Wenster-Bost D (2004) Ganzzellbiokatalyse im zweiphasigen System ionische Flüssigkeit/Wasser, *Chemie Ingenieur Technik* 76, 1240-1241
- ¹³⁸ Cull S G, Holbrey J D, Vargas-Mora V, Seddon K R, Lye G J (2000) Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations, *Biotechnol Bioeng* 69, 227-233
- ¹³⁹ Anderson J L, Armstrong D W (2003) High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography, *Anal Chem* 75, 4851-4858
- ¹⁴⁰ Redel E, Thomann R, Janiak C (2008) First Correlation of Nanoparticle Size-Dependent Formation with the Ionic Liquid Anion Molecular Volume, *Inorg Chem* 47, 14-16

- ¹⁴¹ Redel E, Thomann R, Janiak C (2008) Use of ionic liquids (ILs) for the IL-anion size-dependent formation of Cr, Mo and W nanoparticles from metal carbonyl $M(\text{CO})_8$ precursors, *Chem Commun* 15, 1789-1791
- ¹⁴² Zhang S, Sun N, He X, Lu X, Zhang X (2006) Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation, *J Phys Chem Ref Data* 35, 1475-1517
- ¹⁴³ Hu Y F, Xu C M (2006) Effect of the structure of ionic liquids on their physical-chemical properties and the phase behavior of mixtures involving ionic liquids, *Chem Rev* (Washington, D C)
- ¹⁴⁴ <http://ilthermo.boulder.nist.gov> (Zugriff am 29.06.2009)
- ¹⁴⁵ Moganty S S, Baltus R E, Roy D (2009) Electrochemical windows and impedance characteristics of $[\text{Bmim}^+][\text{BF}_4^-]$ and $[\text{Bdmim}^+][\text{BF}_4^-]$ ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes, *Chem Phys Lett* 483, 1-3, 90-94
- ¹⁴⁶ Kubota K, Nohira T, Goto T, Hagiwara R (2008) Novel inorganic ionic liquids possessing low melting temperatures and wide electrochemical windows: Binary mixtures of alkali bis(fluorosulfonyl)amides, *Electrochemistry Communications* 10, 12, 1886-1888
- ¹⁴⁷ Merck, Produktinformationsblatt zu 1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluormethansulfonat
- ¹⁴⁸ Merck, Produktinformationsblatt zu 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
- ¹⁴⁹ Herzfeldt C D, Kreuter J (1999) Grundlagen der Arzneiformenlehre, *Galenik 2*, Springer Verlag Berlin
- ¹⁵⁰ Weipert D, Tscheuschner H D (1993) Rheologie der Lebensmittel, Behrs Verlag
- ¹⁵¹ Falbe J, Regritz M (1992) Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- ¹⁵² Merck, Sicherheitsdatenblatt zu 1,2-Propandiol
- ¹⁵³ Brandes E, Möller W (2003) Sicherheitstechnische Kenndaten - Band 1: Brennbare Flüssigkeiten und Gase, Wirtschaftsverlag NW - Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven
- ¹⁵⁴ Merck, Sicherheitsdatenblatt zu Octansäure
- ¹⁵⁵ CRC Handbook of Chemistry and Physics - 84th Edition. CRC Press Inc.
- ¹⁵⁶ Merck, Sicherheitsdatenblatt zu Decansäure
- ¹⁵⁷ Peter B (1995) Chemisch und elektrochemisch vorbehandelte Elektroden auf Kohlenstoffbasis in der Analytik, Dissertation FU Berlin
- ¹⁵⁸ Beck F, Junge H, Krohn H (1981) Graphit intercalation compounds as positive electrodes in galvanic cells, *Electrochim Acta* 26, 799-809
- ¹⁵⁹ Fuchigama T, Iwaoka T, Nomaka T, Sekine T (1980) Electrochemical Generation of Unstable Nitrogen Species. Part 4. Electrochemical and Chemical Oxidation of Cyclic and

- Open-chain Diamines. The Formation of Cyclic Hydrazine Derivatives, Bull Chem Soc Jpn 53, 2040-2045
- ¹⁶⁰ Sonntag G, Kral K (1979) Voltammetrische Bestimmung von Coffein in Kaffee, Tee und coffeinhaltigen Getränken, Mikrochim Acta 78, 29-41
- ¹⁶¹ Merck, Sicherheitsdatenblatt zu Decahydronaphthalin
- ¹⁶² Ebel S, Surmann J P Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, Analysen- und Messverfahren, 668 ff.
- ¹⁶³ Application Bulletin 36/2 d, Metrohm, Polarographische Analysen: Halbstufenpotentiale von Metallionen
- ¹⁶⁴ Castro J, Santiago C, Perez-Lourido P, Romero J, Garcia-Vazquez J A, Sousa A (2002) Electrochemical Synthesis and Characterization of Zinc(II) Complexes with [(4-Methylphenyl)Sulfonyl]-1H-Amido-2-Phenyl-2-Oxazolines, Z Anorg Allg Chem 628, 1210-1217
- ¹⁶⁵ Application Bulletin Nr. 231/2 d, Metrohm, Voltammetrische Bestimmung von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel und Kobalt in Wasserproben nach DIN 38406 Teil 16