

Elektrochemische Verfahren

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Einführung in die Elektrochemie.....	2
2. Konduktometrie.....	2
2.1 Begriffe.....	2
3. Potentiometrie.....	3
3.1 Begriffe.....	3
3.2 Bezugselektroden.....	3
3.2.1 Standardwasserstoffelektrode.....	3
3.2.2 Silber-Silberchlorid-Elektrode (SSE).....	3
3.2.3 Gesättigte-Kalomel-Elektrode (GKE).....	3
3.2.4 Mercurosulfatelektrode (MSE).....	4
3.3 Indikatorelektroden.....	4
3.3.1 Red-Ox-Elektroden (Ableitelektroden).....	4
3.3.2 pH-sensitive Elektroden.....	4
3.4 Fällungs- und Komplexbildungstitrationen.....	5
4. Polarographie.....	5
4.1 Begriffe.....	5
5. Amperometrie.....	6
5.1 Biamperometrie.....	6
6. Voltametrie.....	6
6.1 Bivoltametrie.....	6
7. Karl-Fischer-Titration.....	6
8. Nitritometrie.....	7
9. Elektrophorese.....	8
9.1 Elektrophoretische Grundprinzipien.....	8
9.2 Wichtige Gleichungen.....	8
9.3 Kapillarelektrophorese (CE).....	8
9.4 Gelelektrophorese (GE).....	9

1. Allgemeine Einführung in die Elektrochemie

- elektrochemische Analysemethoden beruhen auf physikalischen oder chemischen Vorgängen, die in elektrochemischen Zellen [*~ bestehen aus zwei Elektroden, die in einen Elektrolyten hineinragen*] unter Ladungsaustausch an den Elektroden ablaufen
- Faraday'scher Strom:
 - ein mit elektrochemischen Vorgängen in der Zelle verbundener Strom
- Elektrodentypen:
 - polarisierbare Elektroden:
 - ◆ Elektroden, denen von außen Spannungen aufgeprägt werden können, ohne dass sich ein Stromfluss ergibt. Erst bei charakteristischen Spannungen treten Umsetzungen der zu analysierenden Substanzen, die zu einem Stromfluss führen, ein.
 - Mikroelektroden:
 - ◆ bei Stromfluss verändert sich die Zusammensetzung der umgebenden Lösung
 - Bezugselektrode:
 - ◆ behält ihre Spannung gegenüber der Analysenlösung unabhängig von der Stärke des hindurchfließenden Stroms bei

2. Konduktometrie

- da Red-Ox-Titrationen meist in stark saurer Lösung durchgeführt werden müssen, können sie nicht konduktometrisch indiziert werden, der Fremdionenanteil ist zu hoch

2.1 Begriffe

- *Leitfähigkeit:*
 - hängt von der Konzentration und der Art der anwesenden Ionen ab → kann quantitativen Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Lösung geben
 - Reziprokwert des spezifischen Widerstands
 - nicht stoffspezifisch
- *Leitwert:*
 - die Änderung des Leitwertes kann zur Bestimmung von Titrationsendpunkten herangezogen werden
 - Reziprokwert des Widerstands
- *Polarisationsspannung:*
 - Spannung, die auf Grund von Konzentrationsunterschieden an Kathode und Anode zustande kommt
 - kann nicht gemessen werden
 - ist der von außen angelegten Spannung entgegengerichtet, kompensiert sie
 - kann nur bei Gleichstrom entstehen, daher Verwendung von Wechselspannung und großflächiger Elektroden (schwerer zu polarisieren)
- *Grenzionenleitfähigkeit:*
 - Maß für die Beweglichkeit oder Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei unendlicher Verdünnung
 - die ~ der H^+ und OH^- -Ionen ist sehr viel größer als die der anderen Ionen, da sie nicht selbst wandern sondern nur Ladungen verschoben werden

3. Potentiometrie

- Messung von Spannungen (Potentialdifferenzen) im stromlosen Zustand, da ein Elektronenaustausch verhindert werden muss; Stromfluss würde zu einer elektrochemischen Reaktion an den Elektroden führen \Rightarrow Konzentrationsänderungen in der Lösung \Rightarrow Potentialänderung

3.1 Begriffe

- *Halbzellenpotential:*
 - Potential, das aufgebaut wird, wenn ein Metall in die Lösung seiner Ionen taucht; entsteht an der Grenzfläche des Metalls zu seiner Lösung
 - abhängig von der Art des Metalls und den Konzentrationen der Metallsalzlösungen
 - kann nach der NERNST-Gleichung berechnet werden
- *Galvanisches Element/Galvanische Kette:*
 - Verbindung zweier geeigneter Halbzellen [*Kombination aus Metall und Lösung = Halbzelle*]
 - Potential erst messbar, wenn sowohl die Metalle, als auch die Metallsalzlösungen leitend miteinander verbunden werden
 - stromlose Messung nur möglich, indem man der Galvanischen Zelle die ausgebildete Spannung entgegenschaltet (POGGENDORF'SCHE Kompensationsschaltung)
- *Elektromotorische Kraft (EMK):*
 - Spannung, die sich bei einer Galvanischen Kette ausbildet
 - ergibt sich aus der Differenz der beiden Halbzellenpotentiale

3.2 Bezugs Elektroden

- haben ein konstantes Potential

3.2.1 Standardwasserstoffelektrode

- hat bei 25°C ein definiertes Potential von 0,00 V
- Bezugs elektrode für alle Standardpotentiale
- Phasendiagramm: **Pt, H₂|H⁺**
- potentialbildender Vorgang: **2H⁺ + e \rightarrow H₂**

3.2.2 Silber-Silberchlorid-Elektrode (SSE)

- Potential der Elektrode ist allein abhängig von der Chloridionenaktivität der zugesetzten Elektrolytlösung [*hier: Kaliumchlorid*]
- bei einer Konzentration von Kaliumchlorid von 1mol/l beträgt das Potential +222 mV
- durch Verwendung eines Zwischenelektrolyts, wie z. B. KNO₃-Lösung kann die SSE auch bei Halogentitrationen eingesetzt werden
- Phasendiagramm: **Ag|AgCl, Cl⁻**
- potentialbildender Vorgang: **AgCl + \rightarrow Ag + Cl⁻**

3.2.3 Gesättigte-Kalomel-Elektrode (GKE)

- Potential beträgt + 242 mV
- Phasendiagramm: **Pt, Hg|Hg₂Cl₂, Cl⁻ oder (Pt) Hg|Hg₂Cl₂, Cl⁻**
- potentialbildender Vorgang: **Hg₂Cl₂ + \rightarrow 2Hg + SO₄²⁻**

3.2.4 Mercurosfatelektrode (MSE)

- chloridfreie Bezugslektrode für Titrations bei denen austretende Chloridionen stören könnten
- Phasendiagramm: **Pt, Hg|Hg₂SO₄, SO₄²⁻**
- potentialbildender Vorgang: **Hg₂SO₄ + 2e → 2Hg + SO₄²⁻**

3.3 Indikatorelektroden

3.3.1 Red-Ox-Elektroden (Ableitelektroden)

- nimmt am potentialbildenden Vorgang nicht teil sondern leitet das Potential nur ab
- müssen aus inertem Material sein, damit sie nicht chemisch verändert werden können
- verwendete Elektroden: **Pt, Au und C**

3.3.2 pH-sensitive Elektroden

- reagieren auf eine pH-Änderung mit einer Potentialänderung
- *Wasserstoffelektrode:*
 - Aufbau wie Standardwasserstoffelektrode
 - Potential kann nicht positiver sein als 0,00 V
- *Chinhydronelektrode:*
 - in die Messlösung wird eine Spatelspitze Chinhydrone (Hydrochinon + Chinon im Verhältnis 1:1) gemischt und ein Pt-Draht als Ableitelektrode gehängt
 - Phasendiagramm: **Pt|Chinon, Hydrochinon, H⁺**
 - potentialbildender Vorgang: **Hydrochinon ⇌ Chinon + 2H⁺ + 2e**
 - Anwendungsbereich: pH 0 bis 9
- *Metall-Metalloxid-Elektroden:*

➢ Antimonelektrode	Sb Sb₂O₃, H⁺	pH 2 bis 11
➢ Bismutelektrode	Bi Bi(OH)₃, H⁺	pH 7 bis 14
➢ Palladium/-oxid-Elektrode	Pd PdO, H⁺	pH ca. 7
- *Glaselektrode:*
 - Funktionsweise beruht auf Austauschgleichgewichten zwischen Alkaliionen der Glasmembran und Protonen der Messlösung
 - Austauschvorgänge erfolgen in der inneren und äußeren Quellschicht der Membran
 - die ausgebildeten Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der Glasmembran gehorchen bei speziellen Glassorten der Nernst'schen Gleichung
 - die Glasmembran weist materialbedingt einen hohen Ohm'schen Widerstand auf
 - um einen Spannungsabfall zu verhindern, dürfen nur sehr kleine Ströme fließen
 - Funktionsweise beruht auf der Potentialdifferenz zwischen Messlösung und Außen-seite der Glasmembran
 - solange die Quellschicht erhalten bleibt, kann die ~ auch in nichtwässrigen Lösungen verwendet werden
 - ihr Potential folgt nicht der NERNST-Gleichung ⇒ man muss sie kalibrieren
 - Verwendung als Einstabmesskette [*Kombination aus Indikator- und Bezugslektrode; wegen zu hoher Diffusionspotentialdifferenzen nicht im Nichtwässrigen einsetzbar*]
 - auch bei Anwesenheit von Reduktions- oder Oxidationsmitteln einsetzbar
 - Phasendiagramm: z. B. **Ag|AgCl, Cl⁻, H⁺|Glas|H⁺||Cl⁻, AgCl|Ag**
 - universell einsetzbar: **pH 0 bis 14**, allerdings kann es in den Randbereichen zu Säure- und Alkalifehlern kommen

3.4 Fällungs- und Komplexbildungstitrationen

- chemische Voraussetzungen:
 - $pK \geq 8$
 - Fällung muss ohne Verzögerung eintreten
- Potentialdifferenz im Bereich des AP ist abhängig vom Löslichkeitsprodukt K_L (je kleiner, desto größer der Potentialsprung)

4. Polarographie

- Messung des Diffusionsstromes bei kontinuierlich veränderter Spannung
- qualitative und quantitative Aussagen möglich

4.1 Begriffe

- *Polarisation:*
 - Vorgang, der zum Auftreten einer Polarisationsspannung führt
- *Zersetzungsspannung:*
 - maximale Polarisationsspannung
 - konzentrationsabhängig
- *Leitelektrolyt:*
 - führt zu einer Herabsetzung des Widerstandes der Lösung und gleichzeitig zu einer Schwächung des elektrischen Feldes
⇒ kein ungehemmter Anstieg der Stromstärke auf Grund von Migration
⇒ Messung eines Diffusionsgrenzstroms möglich
- *Diffusion:*
 - „Die langsame Durchdringung und Mischung von Flüssigkeiten oder Gasen bis zum Konzentrationsausgleich ohne Einwirken äußerer Kräfte.“
- *Dreielektrodenteknik:*
 - Messung und Steuerung des Potentials zwischen QTE und Bezugselektrode
 - Messung der Stromstärke zwischen QTE und Hilfselektrode
- *Maximaunterdrücker:*
 - verhindert, dass in Folge von Turbulenzen am QT Veränderungen des Diffusionsgrenzstromes auftreten
 - z. B. Gelatine
- *Sauerstoff:*
 - muss durch Einleiten von beispielsweise N_2 aus der Lösung verdrängt werden, da er sonst das Polarogramm verfälscht
- *Halbstufenpotential:*
 - stoffspezifisch, da konzentrationsunabhängig
 - Diffusionsstrom an diesem Punkt genau halb so groß wie der maximal messbare Diffusionsgrenzstrom
 - haben beide Elektrodenreaktionen (Oxidation und Reduktion) das selbe Halbstufenpotential, ist das ein Hinweis für das Vorliegen von reversiblen Elektrodenreaktionen
- *Diffusionsgrenzstrom:*
 - proportional zur Konzentration des Analyten
- *Kalibration/Kalibrierung:*
 - Vergleich der Signalthöhe eines Standardpolarogramms der gleichen Analyten mit dem Polarogramm der Analysenlösung (Einpunktkalibrierung)
 - auch Messung mehrerer Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen möglich (zeit-aufwendig)

- *Grundstrom:*
 - entsteht durch das laufende Aufladen des QT gegenüber der Analysenlösung

5. Amperometrie

- Messung des Stromes bei anliegender konstanter Fremdspannung
- bei der amperometrischen Indikation von Titrations unter Beteiligung reversibler Red-Ox-Systeme muss die Polarisationsspannung immer zwischen die beiden Red-Ox-Systeme gelegt werden
- Anwendung: Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrations, nicht Säure-Base-Titrations

5.1 Biamperometrie

- Austausch der Bezugselektrode gegen eine weitere Indikatorelektrode
- Anwendung: Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrations, nicht Säure-Base-Titrations, Grund: H₂O; nicht, wenn beide Systeme irreversibel

6. Voltametrie

- Messung der Spannung bei anliegendem konstantem Strom
- die Indikatorelektrode wird von einem geringen anodischen Strom durchflossen
⇒ Bezugselektrode ist Kathode
- Anwendung: Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrations, nicht Säure-Base-Titrations, Grund: H₂O

6.1 Bivoltametrie

- Austausch der Bezugselektrode gegen eine weitere Indikatorelektrode
- Anwendung: Redox-, Fällungs- und Komplexbildungstitrations, nicht Säure-Base-Titrations, Grund: H₂O

7. KARL-FISCHER-Titration

- Grundlage: BUNSENREAKTION: $2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- Gleichgewicht nicht vollständig auf der rechten Seite ⇒ Zusatz einer Base (z. B. Pyridin) verhindert dies
- LM Methanol:
 - kann sowohl polare als auch unpolare Stoffe relativ gut lösen
 - geringere Polarität als H₂O ⇒ Teilchen liegen weniger dissoziiert vor
 - verändert das Verhältnis Wasser zu Iod von 2:1 auf 1:1
⇒ Verbesserung der Präzision
- Gesamtreaktion: $\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 + 3 \text{Pyridin} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{CH}_3\text{OSO}_3^- + 3 \text{PyridinH}^+$
- vor jeder Wasserbestimmung muss der Restwasseranteil im Methanol durch Umsetzung mit KARL-FISCHER-Lösung entfernt werden

- Bestimmung des **Wirkwerts** durch Titrieren einer bestimmten Menge Natriumtartratdihydrat, danach kann man dann die Probe titrieren

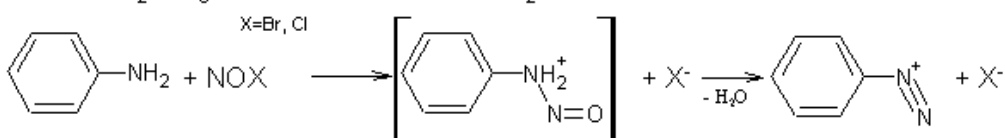
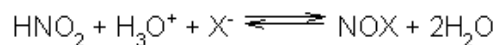
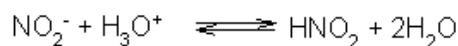
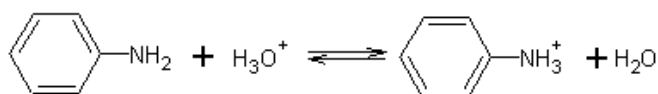
$$Wirkwert_{KF-Lösung} = \frac{Einwaage_{Natriumtartratdihydrat} \cdot 0,1566}{ml_{KF-Lösung}} [mg H_2O/ml]$$

- Indikationsmöglichkeiten:
 - potentiometrische Indikation mit einem wasserfreien Zwischenelektrolyt in der Bezugselektrode, z. B. LiCl
 - biamperometrische Indikation mit „kick-off-endpoint“ durch das nach dem ÄP vorliegende Redoxsystem I_2/I^- ; da die Lösung auf Grund der Ionenpaare einen hohen Innenwiderstand hat, muss man mit einer höheren Polarisationsspannung arbeiten (ca. 500 mV)
 - bivoltametrische Indikation einfach, da gut automatisierbar
- Nebenreaktionen:
 1. Reaktion von Methanol mit Aldehyden/Ketonen zu Acetalen/Ketalen unter Bildung von H_2O
 2. Reaktion von Oxidationsmitteln mit $I^- \Rightarrow$ zu geringer H_2O -Gehalt wird vorgetäuscht
 3. Reaktion von Reduktionsmitteln mit $I_2 \Rightarrow$ zu hoher H_2O -Gehalt wird vorgetäuscht
- erlaubt H_2O in Mikromengen zu bestimmen

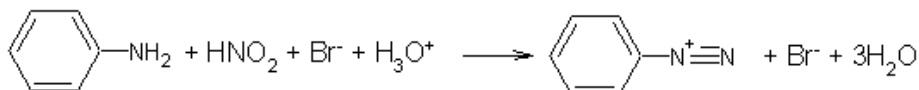
8. Nitritometrie

- Bestimmung des Stickstoffs in primären aromatischen Aminen
- Titration mit einer Natriumnitritlösung
- Zusatz von Bromid als Katalysator und Unterdrücker der Nebenreaktion
- Indikationsmöglichkeiten:
 - potentiometrisch, Messkette: Pt|Elektrode 2. Art
 - biamperometrisch („kick-off-endpoint“, da sowohl die Amine als auch die Diazoniumsalze elektrochemisch inaktiv sind, für die Indikation verantwortlich ist die nach dem ÄP frei vorliegende HNO_2)
 - bivoltametrisch
 - amperometrisch
- ablaufende Reaktionen:

Anode: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$,
 Kathode: $H^+ + HNO_2 + e^- \rightarrow NO + H_2O$



Gesamtreaktion:



- Nebenreaktion: $NO_2 + NO^+ \rightarrow N_2O_3 + NO + NO_2 \uparrow$

9. Elektrophorese

- Trennung von Teilchen im elektrischen Feld (Migration) auf Grund von unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Teilchen
- 2 Gruppen elektrophoretischer Verfahren:
 1. trägerfreie Elektrophorese: elektrophoretische Wanderung in einer Pufferlösung
 2. Trägerelektrophorese: elektrophoretische Wanderung auf einem Träger (Gele, Papier)
- Konvektion muss verhindert werden, da sich sonst die Absorptionsbanden verbreitern, 2 Möglichkeiten:
 - Kapillarelektrophorese (sehr geringer Innendurchmesser)
 - Gelelektrophorese (hohe Viskosität)
- Vorteil: höhere Trennleistung als die Flüssigkeitschromatographie
- Nachteil: Basislinie unruhiger als bei der HPLC
- Erzeugung von Ladung durch Veränderung des pH-Wertes
- Identifizierung und Trennung von Massen im ng-Bereich möglich

9.1 Elektrophoretische Grundprinzipien

- **Zonenelektrophorese:** Trennprinzip beruht auf unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Teilchen im elektrischen Feld
- **Isotachophorese:** alle Teilchen wandern gleich schnell, aber mit unterschiedlichen Feldstärken durch ein diskontinuierliches System
- **Isoelektrische Fokussierung:** Trennung der Teilchen nach dem isoelektrischen Punkt innerhalb eines pH-Gradienten

9.2 Wichtige Gleichungen

- Feldstärke: $E = \frac{U [V]}{l_{ges} [m]} [V \cdot m^{-1}]$ [l_{ges} : Abstand zwischen den Elektroden]
- Elektrische Kraft: $F_e = z_i \cdot e_0 \cdot E$ [z_i : Ladungszahl; e_0 : Elementarladung]
- Reibungskraft: $F_R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$ [η : Viskosität]
- Migrationsgeschwindigkeit: $v_i^0 = \frac{z_i \cdot e_0 \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$
- Elektrophoretische Mobilität: $M_i^0 = \frac{v_i^0}{E} = \frac{z_i \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$
- Effektive elektrophoretische Mobilität: $M_{eff} = \frac{v_i}{E} = \frac{Q_{eff}}{6 \cdot \pi \cdot r_{eff} \cdot \eta}$

9.3 Kapillarelektrophorese (CE)

- enge Kapillaren als Wanderungsstrecke \Rightarrow Konvektion lässt sich weitestgehend ausschließen
- elektroosmotischer Fluss (EOF):
 - die Innenwand einer Quarzglaskapillare lädt sich negativ auf (ab pH 2), während sich aus der wässrigen Phase positive Gegenionen zu einer Doppelschicht anlagern
 - die positive Ladungsschicht wandert auf Grund der angelegten Spannung unter Mitnahme der Wassermoleküle zur Kathode, die dabei entstehende Strömung nennt man EOF
 - kann durch Beschichtung der Kapillareninnenwand verhindert werden

- Anwendungsbereich:
 - niedermolekulare Arzneistoffe
 - Trennung von Enantiomeren
 - Peptide und Proteine
 - DNA, RNA
 - anorganische Ionen
 - Pflanzeninhaltsstoffe, z. B. Flavonoide, Alkaloide, Zucker
- Schwierigkeiten bei Proteinen:
 - Proteine verunreinigen die Kapillaroberfläche
 - EOF nimmt ab
 - Lösung: man spült vor der nächsten Messung mit SDS aus

9.4 Gelelektrophorese (GE)

- Trennung durch Siebeffekt
- kleine Moleküle gelangen leicht durch das Gelnetz, wohingegen zu große es gar nicht durchdringen können
- lange Moleküle schlängeln sich langsam durch das Netzwerk
- Material:
 - Agarose (AGE)
 - ◆ Polysaccharidketten aus Galactoseeinheiten
 - ◆ kann verflüssigt werden
 - ◆ niedrige Konzentration ⇒ grobe Poren, hohe Konzentration ⇒ feines Netz
 - ◆ stabil im pH-Bereich 4 – 9
 - ◆ nicht geeignet für Proteine < 150 kDa (Poren zu groß)
 - Polyacrylamid (PAGE)
 - ◆ flexibler als AGE
 - ◆ radikalische Polymerisierung
 - ◆ Herstellung von Mischgeweben möglich
 - ◆ hydrophobe Eigenschaften
 - ◆ Modifizierung durch Zugabe von N,N'-methylen-bisacrylamid (BIS) ⇒ Quervernetzung
 - ◆ sehr toxisch
- Anwendungsbereich:
 - DNA-Sequenzierung
 - Immunelektrophorese (Auftrennung von Antikörpern/Antigenen)
 - Taxonomie von Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren
 - klinische Medizin
 - Forensische Medizin