

1 Spektroelektrochemie von Anilin und Polyanilin

1.1 Versuchsziele

Ziele des Versuches sind

- das Kennenlernen der Cyclovoltammetrie mit ihren charakteristischen Graphen
- die Erprobung der elektrochemischen Polymerisation anhand des Polyanilins
- die Untersuchung des Einflusses von Vorschubgeschwindigkeit und Potentialgrenzen
- die UV-Vis-Spektroskopie der Oxidationsstufen des Polyanilins.

1.2 Voraussetzungen

Informieren Sie sich im Vorfeld über folgende Themen:

- Aufbau einer cyclovoltammetrischen Messung
- Entstehung der Peaks im Cyclovoltammogramm
- Einflüsse auf die Kurvenverläufe (Vorschubgeschwindigkeit, Potentialgrenzen, Ladungsdurchtritt)
- ungehemmter, gehemmter und irreversibler Ladungsdurchtritt
- UV-Vis-Spektroskopie mit Fokus auf die Elektronenübergänge in organischen Molekülen (Polyanilin)
- Umgang mit und Entsorgung der verwendeten Chemikalien

1.3 Aufgabenstellung

1. Nehmen Sie ein Cyclovoltammogramm von 1 M Perchlorsäure auf!
2. Erzeugen Sie unter Nutzung der Cyclovoltammetrie auf einer Platinnetzelektrode einen Polyanilinfilm durch elektrochemisch initiierte Polymerisation von Anilin.
3. Untersuchen Sie den Einfluss der Vorschubgeschwindigkeiten auf die Oxidation des Polyanilinfilms bei $v = 0.01, 0.04, 0.07$ und $0.1 \frac{V}{s}$.
4. Nehmen Sie von den drei verschiedenen Oxidationsformen des Polyanilins jeweils ein UV-Vis-Spektrum auf.
5. Ermitteln Sie den Einfluss von hohen Potentialen auf den Polyanilinfilm.

1.4 Theoretische Grundlagen

Der Name Cyclovoltammetrie ist eine Zusammensetzung aus **Cyclo**, **Volt**, **Ampère** und **Metrie**. Es werden also in Zyklen sowohl die Spannung als auch der Strom gemessen. Diese Methode erlangte Mitte der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts eine immer größere Verbreitung. Ein großer Vorteil gegenüber der bis dahin in der elektroanalytischen Chemie verbreiteten Polarographie ist, dass sich neben thermodynamischen auch Aussagen über Elektronenübergänge und ablaufende chemische Reaktionen treffen lassen. Die resultierenden Cyclovoltammogramme erlauben auf Grund der eindeutig zuordenbaren Lagen der Peaks Rückschlüsse auf das zugrundeliegende Redoxsystem. Daher spricht HEINZE auch von der "Spektroskopie des Elektrochemikers".

Die Entwicklung dieser Methode ermöglichte eine Reihe neuer Untersuchungen zu bekannten Substanzen. Dazu gehört auch Polyanilin, welches eines der ersten erforschten leitfähigen Polymere und seit Mitte des 19. Jahrhundert als Anilinschwarz bekannt ist. Seine Gewinnung ist sowohl chemisch als auch elektrochemisch möglich, wobei erste Arbeiten von 1886 bereits die Elektropolymerisation nutzten. 1968 wurde die hohe elektrische Leitfähigkeit des Polymers entdeckt, welche neue Anwendungsbereiche ermöglicht. HEEGER erhielt für seine Entdeckung und Forschungen über leitfähige Polymere 2000 den Nobelpreis für Chemie. Frühere Arbeiten konnten das reversible elektrochemische Verhalten des Polyanilins auf Grund der fehlenden Cyclovoltammetrie nicht beobachten.

Sowohl die Cyclovoltammetrie, als auch das Polyanilin werden in den Versuchen eine zentrale Rolle spielen.

1.4.1 Aufbau der Messungapparatur

Der Aufbau der Messapparatur ist in Abb. 1 zu erkennen. An den Potentiostaten ist die zu untersuchende Elektrode (Arbeits Elektrode) zusammen mit einer Gegen- oder Hilfselektrode und einer Referenzelektrode angeschlossen. Alle Elektroden haben Kontakt zu der zu untersuchenden elektrochemisch aktiven Substanz. Als typische Elektrodenmaterialien für Arbeits- und Gegenelektrode fungieren Gold und Platin, als Referenzelektrode kann eine Wasserstoffelektrode oder eine $Ag/AgCl$ -Elektrode eingesetzt werden.

Durch den Potentiostaten wird ein per Computer vorgegebenes Potential zwischen der Arbeits Elektrode und einer potentialkonstanten Referenzelektrode aufrecht erhalten. Das Anlegen des Potentials erfolgt ohne Stromfluss, was hochohmige Messungen erlaubt. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten kann so die Aufnahme einer Strom-Spannungskurve nicht beeinflussen (nach $U = R \cdot I$ würde der Widerstand des Elektrolyten die Ergebnisse verfälschen).

Das Potential wird dabei während der Messungen verändert (vgl. Abb. 2): In *anodische (ansteigende)* Richtung steigt es bis zu einem gewählten Maximum ϕ^A mit einer festgelegten Vorschubgeschwindigkeit (typische Geschwindigkeiten: $0.01 \frac{V}{s}$ - $0.1 \frac{V}{s}$) an. Die Vorschubgeschwindigkeit sollte nicht zu gering sein, um eine merkliche Desaktivierung der Elektroden zu verhindern. Ist der Potentialumkehrpunkt ϕ^A erreicht, beginnt der *kathodische* Rücklauf: Das Potential wird mit der gleichen Geschwindigkeit verringert. Dies geschieht, bis der kathodische Umkehrpunkt ϕ^K erreicht ist. Damit verlaufen, wie es der Name Cyclovoltammetrie schon vermuten lässt, die

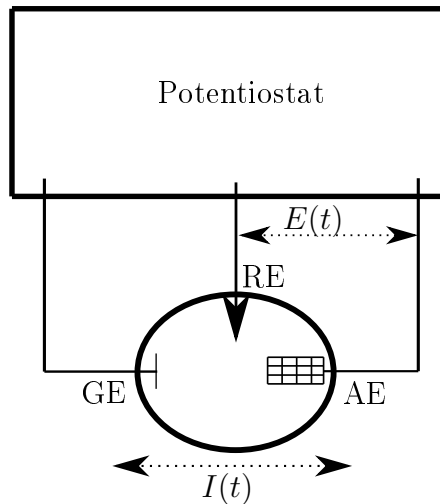


Abb. 1: Aufbau der Dreielektrodenanordnung; AE = Arbeitselektrode, GE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode

Messungen zyklisch. Nach einem anodischen Hinlauf und kathodischen Rücklauf ist ein Zyklus abgeschlossen. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Als Umkehrpunkte werden dabei vorzugsweise die (anodische) Sauerstoff- und (kathodische) Wasserstoffentwicklung genutzt. Die dabei stattfindenden Oxidationen bzw. Reduktionen entfernen mögliche adsorbierte Verunreinigungen, wodurch die Versuche weniger störungsanfällig werden. Die optimalen Grenzen hängen dabei von mehreren Faktoren ab. Dazu zählen die verwendete Referenzelektrode und die eingesetzte Lösung. Bei allen möglichen Potentialgrenzen ist der Verlauf der Potentials in dreieckiger Form (Abb. 2) gleich, weswegen die Cyclovoltammetrie auch unter dem Namen Dreieckspannungsmethode bekannt ist. Während der Veränderung des Potentials wird die Stromstärke bzw. Stromdichte zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode gemessen (vgl. Abb. 1). Diese wird dann im Diagramm gegen das angelegte Potential aufgetragen, wodurch die typische Form des Cyclovoltammogramms entsteht.

Die Potentialänderung kann chemische Reaktionen initiieren, welche nur in einem bestimmten Potentialbereich ablaufen. Daher ist die Ermittlung dieses Bereiches zu Beginn einer neuen Anwendung wichtig.

1.4.2 Kurvenverläufe eines Cyclovoltammogramms

In Abb. 3 ist ein Cyclovoltammogramm einer wässrigen Lösung einer nicht elektrochemisch aktiven Substanz dargestellt. Das Potential ϕ wird, wie in Kapitel 1.4.1 beschrieben, durch den Potentiostaten vorgelegt und verändert. Zeitgleich wird die Stromdichte j gemessen. Die Richtung der zyklischen Änderung des Potentials ist durch die Pfeile an der Kurve gekennzeichnet. Das Elektrodenmaterial für Arbeits- und Gegenelektrode ist Platin. Als Referenzelektrode wird in den theoretischen Betrachtungen eine Standardwasserstoffelektrode eingesetzt, bei Nutzung einer anderen Elektrode muss das Potential umgerechnet werden.

Die Erklärung der Kurvenverläufe beginnt im anodischen Potentialhinlauf (ansteigendes Potential) bei 0.5 V . Hier liegt ein geringer Stromfluss vor, welcher ausschließlich die elektrolytische Doppelschicht aufbaut (kapazitiver Strom). Dieser Abschnitt

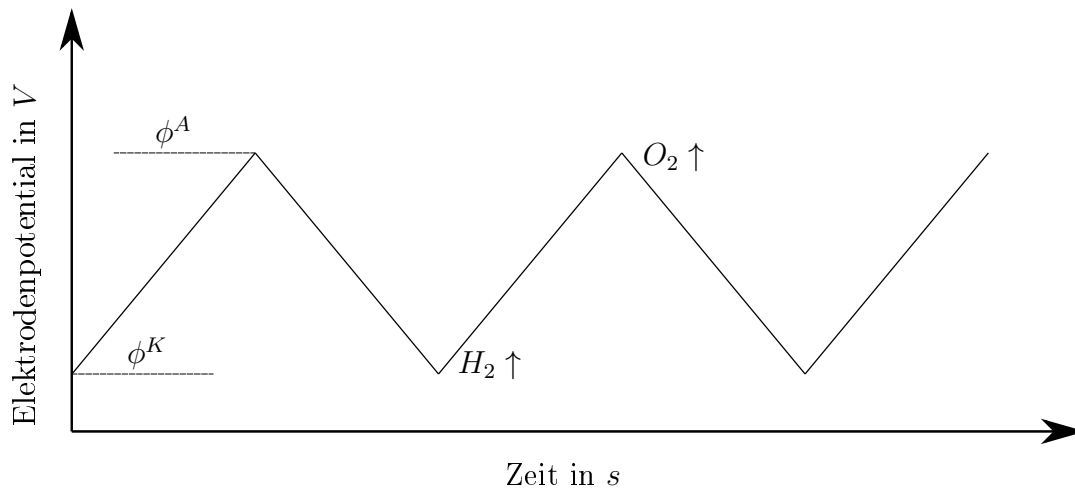
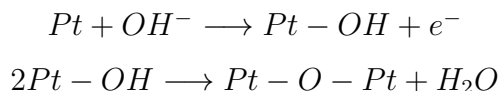


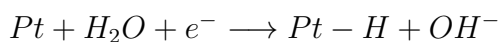
Abb. 2: Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode. (Dreieckspannungsdigramm)

erhält folglich den Namen Doppelschichtbereich. Anschließend ist ein Stromanstieg zu registrieren: Auf Grund der Polarität des Dipols Wasser werden Wassermoleküle unter Protonenabgabe auf der Elektrode adsorbiert. Es bildet sich eine Pt-OH-Schicht aus. Bei steigendem Potential wird zusätzlich das zweite Proton abgespalten, wodurch sich Pt-O ausbildet.



Diese oxidative Belegung kann bei hohem angelegten Potential erneut oxidiert werden, was zu einer Sauerstoffentwicklung führt.

Die Sauerstofffreisetzung ist, wie in Kapitel 1.4.1 erwähnt, der maximale anodische Umkehrpunkt. Ab diesem Moment wird das angelegte Potential verringert, es kommt zum kathodischen Rücklauf. In diesem erfolgt zunächst die Reduktion des Sauerstoffs und der Pt-O-Belegung der Arbeitselektrode. Dies ist im Cyclovoltammogramm (Abb. 3) durch das kathodische Stromdichtemaximum (bei 1.0 V) zu erkennen. Es schließt sich wie im anodischen Hinlauf der Doppelschichtbereich an, bei dem der Stromfluss gering ist. Sinkt das Potential weiter ab, so werden analog zur Sauerstoffbelegung Wasserstoffadsorbate (Pt-H) gebildet.



Bei noch geringeren Potentialen erfolgt die Wasserstoffentwicklung.

Mit dem erneuten Beginn des anodischen Bereiches sind mehrere Maxima zu erkennen. Diese sind auf die verwendete Platinelektrode zurückzuführen. In der polykristallinen Platinoberfläche liegen die jeweiligen Einkristalle in zufällig im Raum verteilten Kristallanordnungen vor. Die Stärke der Bindung zwischen der Wasserstoffbelegung und den Platinatomen hängt von der Oberfläche ab. Ist die Bindung schwach, so bilden sich die Adsorbate schlechter, lösen sich jedoch bereits bei geringeren Potentialen. Für starke Bindungen gilt das Gegenteil. Auf Grund der verschiedenen Ebenen der Einkristalle bilden und lösen sich die Adsorbate folglich bei verschiedenen Potentialen [2, S. 245f]. Wird Gold als Elektrodenmaterial genutzt, so ändert sich das Aussehen des Cyclovoltammogramms besonders im Bereich der

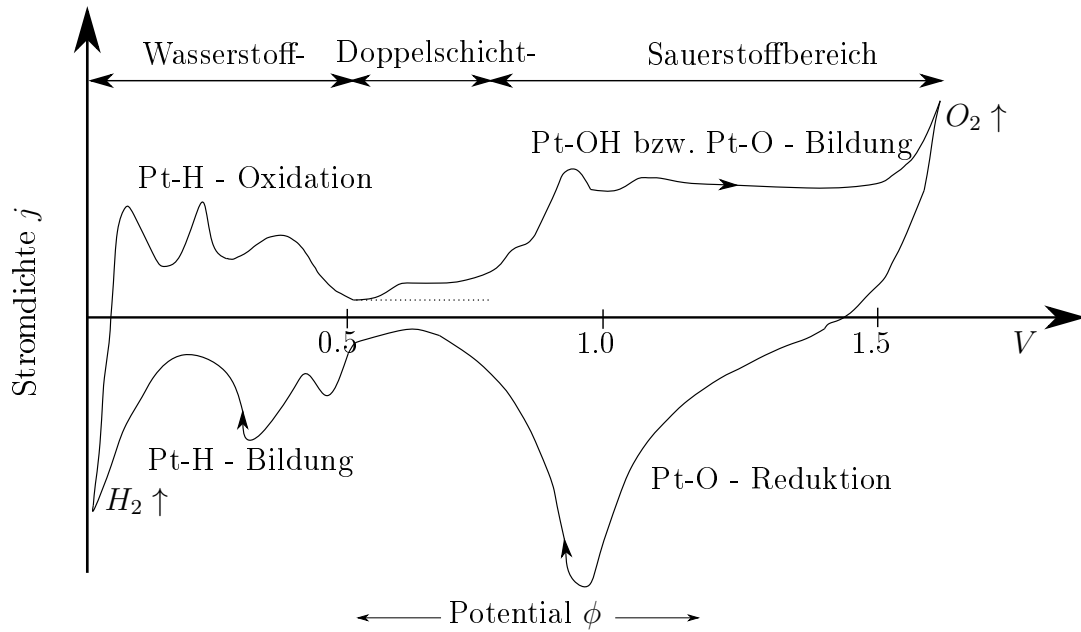


Abb. 3: Cyclovoltammogramm einer nicht elektrochemisch aktiven Substanz, Standardwasserstoffelektrode als Referenz

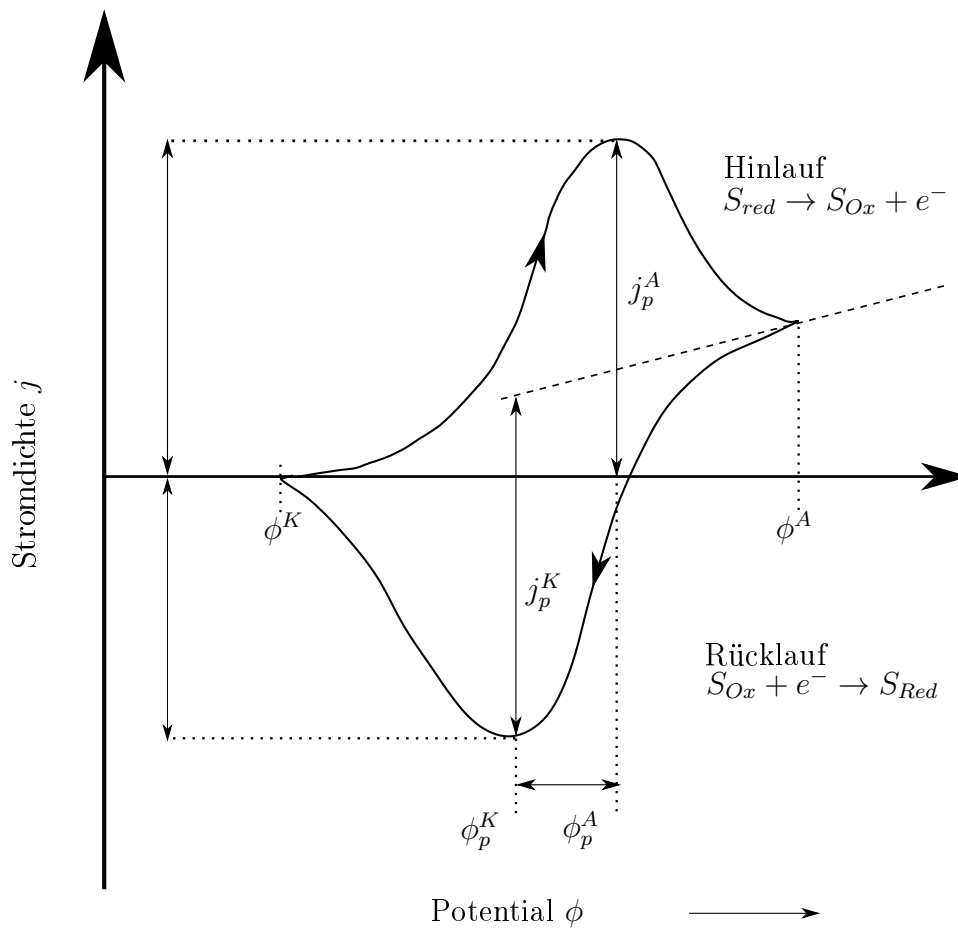


Abb. 4: Cyclovoltammogramm einer elektrochemisch aktiven Substanz

Wasserstoffbelegung. Wegen der glatten Goldoberfläche bilden sich keine Peaks aus. Dies hat zur Folge, dass der Doppelschichtbereich bei Goldelektroden deutlich ausgeprägter ist als bei der Verwendung von Platin.

Die Abschnitte, in denen Wasserstoff bzw. Sauerstoff adsorbiert und gebildet werden, heißen Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbereich. Da sich während des Zyklus stets Deckschichten ausbilden oder abgebaut werden, ist das Cyclovoltammogramm auch unter dem Namen Deckschichtdiagramm bekannt.

Sobald die Lösung eine elektrochemisch aktive, meist organische Substanz enthält, verändern sich die Kurvenverläufe. Die Deckschichtströme der Wasser- und Sauerstoffbelegung werden durch die ablaufenden Elektrodenreaktionen überlagert. Ein solches Redoxsystem ist in Abb. 4 zu sehen. Die aus Abb. 3 bekannten Kurvenverläufe sind nicht mehr zu erkennen. Dies liegt an der deutlich größeren Ausprägung der Maxima, welche durch ein Redoxsystem entstehen.

Die Entstehung eines Maximums hängt mit der Konzentration c^s der elektrochemisch aktiven Substanz an der Arbeitselektrode zusammen. Wenn das entsprechende Reaktionspotential der Substanz erreicht wird, reagiert die an der Elektrode vorliegende Verbindung. Dies führt zu einem Anstieg der Stromstärke. Gleichzeitig sinkt die Konzentration der Substanz durch die Reaktion, schnell von c^0 auf 0 ab. Zeitgleich bildet sich eine Diffusionsschicht um die Elektrode aus. Die Dicke dieser NERNST'schen Diffusionsschicht δ_N lässt sich mit

$$\delta_N = \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \quad (1)$$

berechnen. Durch die wachsende Schicht kann keine Substanz mehr zur Elektrode gelangen. Folglich findet keine weitere Oxidation (bzw. Reduktion) an der Elektrode statt, weshalb die gemessene Stromdichte j wieder sinkt. Die Stromdichte j lässt sich berechnen:

$$j = -n \cdot D \cdot F \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

Somit hängt die Stromdichte neben dem Konzentrationgradienten und dem Diffusionskoeffizienten D von der Stoffmenge n der Substanz ab (F ist die Faradaykonstante). Es lassen sich aus Cyclovoltammogrammen Rückschlüsse auf die Menge der vorliegenden Verbindung ziehen. Eine hohe Stoffmenge bewirkt eine höhere Stromdichte.

1.4.3 Der Einfluss des Ladungsdurchtritts

Die Entstehung der Stromdichtemaxima aus Abb. 4 wurde in Kapitel 1.4.2 beleuchtet. Über die Berechnung der anodischen und kathodischen Stromstärkemaxima und die Differenzen zueinander wird der folgende Abschnitt Aufschluss geben. Dazu ist der Ladungsdurchtritt an der Elektrode zu beachten, welcher sich sowohl gehemmt, als auch ungehemmt gestalten kann.

Unter dem Ladungsdurchtritt ist dabei der Elektronenaustausch zwischen der Elektrode und der Lösung zu verstehen; es fließt ein *Faradayscher* Strom. Die Alternative, der *kapazitive* Strom, fließt ausschließlich zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht (vgl. Abb. 3, kein Elektronenübergang zwischen Lösung und Elektroden).

In beiden Fällen lassen sich die entstehenden Gleichungen am einfachsten durch die Betrachtung des Potentialhinlaufs, also der Oxidation der elektrochemisch aktiven Substanz, erkennen. Da die Lösung nicht gerührt wird, kann der Stofftransport zur Elektrode ausschließlich durch Diffusion erfolgen. Die Wanderung von Ionen durch die Kraft des angelegten elektrischen Feldes, die Migration, sei vernachlässigbar. Um Migration zu verhindern, wird der Lösung ein nicht potentialbestimmender Leitelektrolyt zugefügt, welcher den Feldgradienten der Lösung vermindert. Es bildet sich gemäß des 2. FICKSchen Gesetzes durch den Stoffumsatz an der Elektrode ein Konzentrationsgradient aus, so dass die folgenden Differentialgleichungen gelten :

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}}{\partial x^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\text{Red}}}{\partial x^2} \quad (4)$$

Da der Stofftransport zur Elektrode nach dem 1. FICKSchen Gesetz proportional zu dem Konzentrationsgradienten an der Oberfläche ist, gilt, wie in Kapitel 1.4.2 für die Stromdichte:

$$j = -n \cdot D_{\text{Ox}} \cdot F \cdot \frac{\partial c_{\text{Ox}}}{\partial x} \quad (5)$$

Da es sich um die Oxidation handelt, ist vor der Reaktion $c_{\text{Ox}} = 0$ und $c_{\text{Red}} = c_0$. Zudem gilt während der Reaktion, dass sich die Konzentrationen bei großem Abstand (in diesem Fall: größer als die Diffusionsschicht) zur Elektrode x nicht ändern. Dies liegt an der beschriebenen, sich ausbildenden Diffusionsschicht, welche den Stofftransport behindert. Aus diesen Überlegungen lassen sich Anfangswertbedingungen für die Differentialgleichungen aufstellen.

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x \geq 0 & c_{\text{Red}} = c_0 \\ t > 0 & x \rightarrow \infty & c_{\text{Red}} = c_0 \\ t = 0 & x \geq 0 & c_{\text{Ox}} = 0 \\ t > 0 & x \rightarrow \infty & c_{\text{Ox}} = 0 \end{array}$$

Die Gleichungen (3)-(5) und die Anfangswertbedingungen gelten sowohl für den ungehemmten als auch den gehemmten Ladungsdurchtritt.

Ungehemmter Ladungsdurchtritt

Beim ungehemmten Ladungsdurchtritt kann der Austausch der Elektronen zwischen den Elektroden und der Lösung ohne Behinderung stattfinden.

Das eingestellte Potential ϕ wird durch die Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{\partial \phi}{\partial t}$ verändert. Dabei gilt für das aktuelle Potential $\phi = \phi_0 + v \cdot t$ mit ϕ_0 als Ausgangspotential. Im ungehemmten Fall stellt sich das chemische Gleichgewicht nach der NERNST-Gleichung ein. Das aktuelle Potential ϕ lässt sich daher durch

$$\phi = \phi_0 + v \cdot t = \phi_{\text{rev}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (6)$$

berechnen. Das reversible Potential ϕ_{rev} liegt genau zwischen den beiden Maxima eines Redoxsystems. Durch Umstellen ergibt sich aus (6) die Anfangswertbedingung für den ungehemmten Ladungsdurchtritt.

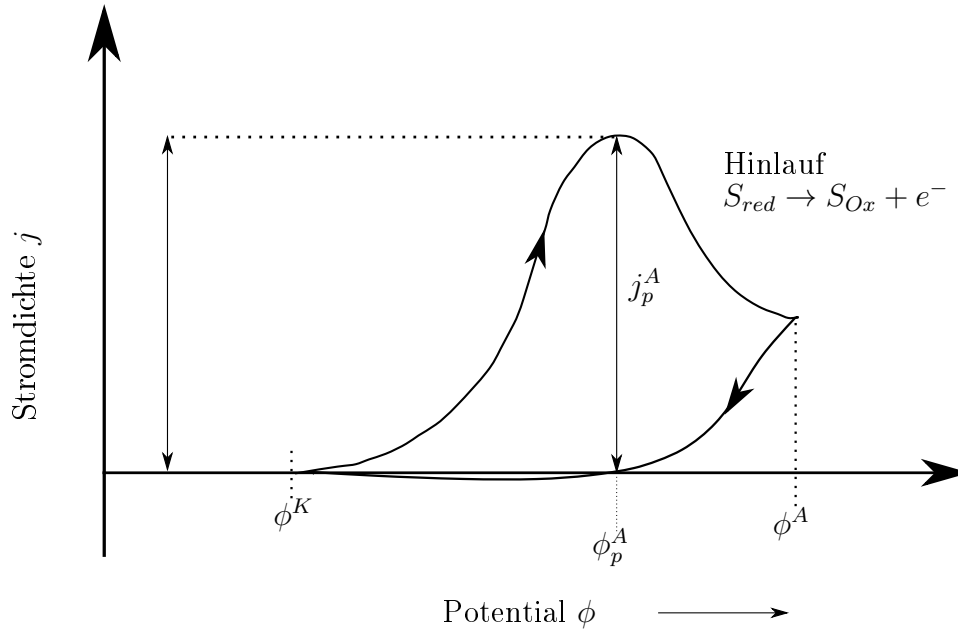


Abb. 5: Cyclovoltammogramm einer elektrochemisch aktiven Substanz, irreversible Oxidation

$$t \geq 0 \quad x = 0 \quad \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} = \exp \left[\frac{n \cdot F \cdot (\phi_0 + v \cdot t - \phi_{\text{rev}})}{R \cdot T} \right]$$

Mit diesen Bedingungen lässt die die Differentialgleichung (3) für den betrachteten Hinlauf lösen. Es ergibt sich für die Peakstromdichte j_p die RANDES-SEVCIK-Gleichung.

$$j_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot D_{\text{Red}}^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\text{Red}}^0 \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Für den kathodischen Rücklauf (Abb. 4) gelten die analogen Überlegungen. Da im Rücklauf bei hohem Potential weiterhin teilweise die reduzierte Substanz S_{Red} oxidiert wird, fließt ein Strom für diese Reaktion. Daher ist rund um das anodische Umkehrpotential eine Stromdichte messbar. Mit sinkendem Potential erfolgt keine Oxidation mehr, es findet die Reduktion statt. Um die kathodische Peakhöhe richtig zu bestimmen, muss diese folglich auf die lineare Verlängerung nach dem anodischen Umkehrpotential bezogen werden (gestrichelte Linie Abb. 4). Für einen ungehemmten reversiblen Ladungsdurchtritt haben die Peakmaxima j_p^A und j_p^K die gleichen Höhen.

Dabei sind die Peakhöhen abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v (siehe (7)). Je größer die Geschwindigkeit, desto ausgeprägter die Peaks, während deren Lage sich jedoch nicht verändert.

Der Abstand zwischen den Peaks $\phi_p^A - \phi_p^K$ beträgt beim Übergang eines Elektrons, unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, 57 mV . Dieser Wert kann sich bei geringem Abstand der Peaks zum anodischen Umkehrpotential ϕ^A auf ca. 60 mV erhöhen

Gehemmter Ladungsdurchtritt

Das Cyclovoltammogramm eines gehemmten Ladungsdurchtritts ist ähnlich dem aus Abb. 4. Es gelten auch die Differentialgleichungen (3) - (5) und Anfangswert-

te. Bei einem gehemmten Ladungsdurchtritt fällt jedoch der Durchtrittsfaktor (Ladungstransferkoeffizient) α ins Gewicht. Die Gleichgewichte stellen sich langsamer ein. Unter Beachtung dieser Bedingungen verändert sich die Lösung der Differentialgleichung für die Peakstromdichte j_p .

$$j_p = 3.01 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot D_{\text{Red}}^{\frac{1}{2}} \cdot c_{\text{Red}}^0 \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Die Ähnlichkeit der Gleichungen (7) und (8) ist deutlich erkennbar. Der Faktor $\alpha^{\frac{1}{2}}$ sorgt, da er stets kleinere Werte als 1 erzeugt, für geringere Peakhöhen als beim ungehemmten Fall. Die Geschwindigkeit hat im gehemmten Fall einen weiteren Einfluss: Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit verschieben sich die anodischen Maxima zu höheren Potentialen.

Irreversibler Ladungsdurchtritt

Bei ungehemmtem und gehemmtem Ladungsdurchtritt erfolgt nach der Oxidation der elektrochemisch aktiven Substanzen die reversible Reduktion. Jedoch sind nicht alle Reaktionen umkehrbar. Wenn die oxidierten Substanzen anschließend nicht reduziert werden können, verändert sich das Aussehen des Cyclovoltammogramms (vgl. Abb. 5). Auf Grund der fehlenden Reduktion entfällt der kathodische Peak, wodurch sich aus dem Aussehen des Cyclovoltammogramms Rückschlüsse auf eine zugrundeliegende irreversible Reaktion ziehen lassen.

UV-Vis-Untersuchungen

Informieren Sie sich in Vorbereitung der UV-Vis-Untersuchungen zusätzlich über die Elektronenübergänge in organischen Molekülen am Beispiel des Polyanilins!

1.5 Durchführung

Überprüfen Sie vor Versuchsbeginn die Sauberkeit der Elektroden! Verunreinigte Geräte können die Messungen stark beeinträchtigen. Folgen Sie der ausliegenden **Arbeitsplatzanweisung** zur Durchführung des Versuches.

Reinigen Sie nach Versuchsende die Platinelektroden zunächst einige Minuten in konzentrierter HNO_3 . Nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser in verdünnte H_2SO_4 geben. Bei Bedarf mit konzentrierter H_2SO_4 arbeiten.

1.6 Auswertung

1. Stellen Sie das erhaltene Cyclovoltammogramm der Perchlorsäure dar. Diskutieren Sie den Kurvenverlauf und Ursachen für mögliche Abweichungen zu den theoretischen Überlegungen!
2. Stellen Sie die während des Filmaufbaus aufgenommenen Cyclovoltammogramme grafisch dar. Recherchieren Sie die elektrochemisch induzierte Bildung des Polyanilins und ordnen Sie den entstandenen Peaks ihre chemische Bedeutung zu (unter Einbezug des Farbwechsels an der Elektrode). Ergänzen Sie in einem weiteren Diagramm den ersten Zyklus und erklären Sie dessen Aussehen.

3. Ermitteln Sie die Peakstromstärken des ersten anodischen Maximums in den Zyklen 1-10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80. Tragen Sie in einem Diagramm die maximalen Peakstromstärken gegen die Zyklenzahl auf und interpretieren Sie die Darstellung.
4. Stellen Sie die ermittelten Cyclovoltammogramme in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit ein **einem** Diagramm dar. Ermitteln Sie die Peakstromstärken des ersten anodischen Maximums und tragen Sie diese in einem Diagramm über die Vorschubgeschwindigkeit auf. Ermitteln Sie anhand der potentiellen Ausgleichskurve $I = v^n$ den Parameter n und interpretieren Sie diesen.
5. Diskutieren Sie Ihre UV-Vis-Ergebnisse der einzelnen Oxidationsstufen des Polyanilins unter Berücksichtigung der bei 2. erhaltenen Ergebnisse.
6. Tragen Sie alle erhaltenen Cyclovoltammogramme zur Überoxidation in ein Diagramm ein (**Beachten Sie die unterschiedlichen Potentialbereiche!**) und diskutieren Sie die Kurvenverläufe.

Literatur

- [1] GAO, Mingming ; ZHANG, Guohui ; ZHANG, Gang ; WANG, Xinhua ; YANG, Ying: The resistance to over-oxidation for polyaniline initiated by the resulting quinone-like molecules. In: *Polymer Degradation and Stability Volume 96*. Elsevier : Elsevier Verlag, 2011
- [2] HOLZE, Rudolf: *Leitfaden der Elektrochemie*. 1. Stuttgart, Leipzig : Teubner, 1998
- [3] HOLZE, Rudolf: *Elektrochemisches Praktikum*. 1. Stuttgart, Leipzig : Teubner, 2001
- [4] PETR, A ; DUNSCH, Lothar: Direct evidence of indamine cation radicals in the anodic oxidation of aniline by in situ ESR spectroscopy. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry Volume 419*. Elsevier : Elsevier Verlag, 1996