

Kapitel 4: Metalle in der Umwelt

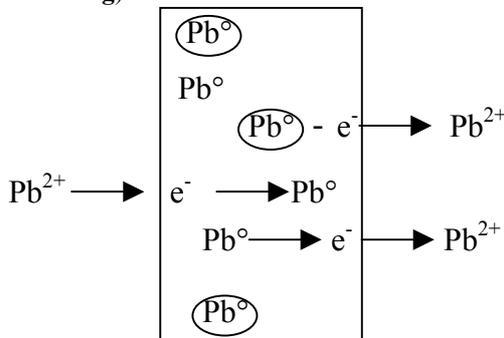
Einleitung

Durch vulkanische Eruptionen, Verwitterung, Erosion, etc. kommen viele verschiedene Metalle (z. Bsp. Cu, Fe, As, Ni, Mn, Zn...) auf natürlichen Wegen in die Umwelt. Diese Metalle liegen in sehr tiefen Konzentrationen vor, sind jedoch lebenswichtig (Spurenelemente bzw. -metalle). Durch industrielle Deponien, Abwasser und Verbrennung fossiler Energieträger, können für die Pflanzen und Tierwelt die Metallkonzentrationen so stark erhöht werden, dass sie toxisch werden. Einige nicht essentielle Metalle wie zum Beispiel Cd, Hg, Pb, werden vor allem durch den Menschen in Umlauf gebracht.

Dadurch, dass die Metalle mit verschiedenen Liganden zahlreiche Komplexe eingehen und somit biologisch nicht verfügbar sind, bestimmt alleine die Aktivität des freien Metallions ($Me^{n+}_{aq.}$) (und nicht die der totale Metallkonzentration) die Bioverfügbarkeit. Die Elektrochemie ist eine Methode um die Aktivität des freien Metallions alleine zu bestimmen. In diesem Praktikumsteil werden wir anhand eines Elektrochemischen Verfahrens Blei in sowohl stark verschmutztem als auch in „normalem“ Schweizerboden Messen.

Potentiometrie

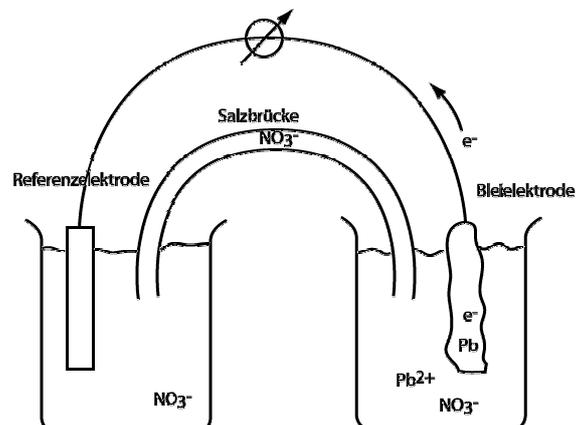
Taucht man eine Blei-Elektrode in eine Lösung einer bestimmten Blei -Konzentration (Halbzelle), so gehen einzelne Metallionen in Lösung wobei die zugehörigen Valenzelektronen in der Elektrode bleiben. Zwischen den positiven geladenen Ionen in der Lösung und den negativ geladenem Metallstab baut sich ein elektrisches Potential auf, das der weiteren Auflösung von Blei-Ionen entgegenwirkt. Einzelne Blei -Ionen werden wieder von der Bleielektrode aufgenommen. Wenn sich die Anzahl der pro Zeiteinheit in Lösung gehenden und die an das Metall zurückkehrenden Ionen übereinstimmt hat sich ein Gleichgewicht eingestellt und zwischen der Lösung und dem Metallstab besteht ein definiertes Potential (Figur 1). Die Gleichgewichtslage und damit das Potential hängt von der Konzentration der Pb^{2+} - Ionen in der Lösung und von der Temperatur ab (-> **Nernstsche Gleichung**).



Das Potential zwischen der Blei - Elektrode und der Pb^{2+} -Konzentration in der Lösung ist ein quantitatives Mass für den „Elektronendruck“ in der Blei - Elektrode. Sein Absoluter Wert kann nicht gemessen werden weil dazu eine zweite Halbzelle notwendig wäre deren Potential auch nicht bekannt ist. Man kann jedoch das relative Potential gegenüber einer Referenzelektrode messen (-> **Referenzelektrode**) (vgl. Figur 2).

Figur 1: Zwischen den in die Lösung gehenden und an der Elektrode reduzierten Blei-Ionen stellt sich ein Gleichgewicht ein: das elektrische Potential. Das potential ist abhängig von der Konzentration der Blei – Ionen in der Lösung.

Figur 2: Schematischer Aufbau zweier einfachen Halbzellen zur Messung eines Potentials. Die eine Halbzelle besteht aus einer Referenzelektrode, deren Potential willkürlich gleich 0 V gesetzt wurde. Die zweite Halbzelle besteht aus der eigentlichen Messelektrode, die in einem Gleichgewicht mit der Lösung steht. Die Salzbrücke dient zur



Nernstsche Gleichung

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{n F} \cdot \ln \frac{\{Red\}}{\{Ox\}} \quad (1)$$

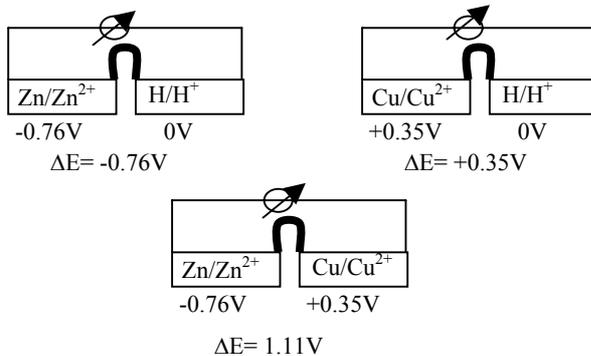
Die so genannte Nernstsche Gleichung (1) (Walter Nernst, 1889) gibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials. $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist allgemeine Gaskonstante, $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ist die Faraday Konstante, T ist die Temperatur in Kelvin und n ist die Anzahl transferierten Elektronen. Wenn man die Werte für R , F und $T = 298 \text{ K}$ in Gleichung (1) einsetzt und die Umrechnung von \ln in \log berücksichtigt, so ergibt sich:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{\{Red\}}{\{Ox\}} \quad (2)$$

Das Redoxpotential der Elektrode ist mit E angegeben und $\{Ox\}$ und $\{Red\}$ sind die Aktivitäten der Ionen. Anhand der Potentiometrie misst man die Aktivität des Ions und *nicht* dessen Konzentration. Die Aktivität der Ionen Ox oder Red ist abhängig von der Konzentration: $a_{Ox} = v_{Ox} [Ox]$ bzw. $a_{Red} = v_{Red} [Red]$ wobei v_{Ox} und v_{Red} die Aktivitätskoeffizienten sind, welche ihrerseits von der Ionenstärke der Lösung abhängen. Wenn der Aktivitätskoeffizient 1 ist kann die Aktivität der Ionenkonzentration gleichgesetzt werden.

Die Referenzelektrode

Da das Potential zwischen Blei - Ionen in der Lösung und der Bleielektrode nicht direkt messbar ist muss dieses mit einer Referenzelektrode verglichen werden:



Die in der Potentiometrie verwendete Referenzelektrode sind Halbelemente, deren Metall aus Gründen der Messstabilität mit einer Deckschicht aus einem seiner schwerlöslichen Salze (im Überschuss) überzogen bzw. überschichtet ist.

Kommt eine solche Elektrode mit einer Elektrolytlösung in Berührung, die das gleiche Anion enthält wie das schwerlösliche Salz, bildet sich ein Potential, das auch von der Konzentration dieser Anionen abhängig ist.

Solche Elektroden haben folgender Aufbau $Me/MeX/X^-$ (z. Bsp.: Kalomel: $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$, $Ag/AgCl/Cl^-$, die Wasserstoffelektrode, etc).

Figur 3: Der allgemeine Fall besteht aus zwei Halbelemente (z. Bsp.: Kupferelektrode in Kupferlösung und Zinkelektrode in einer Zinklösung), die durch eine Salzbrücke verbunden sind. Diese erlaubt dem Strom zu fließen. Man spricht in diesem Fall von einem galvanischen Element. Die spezifischen Potentiale müssen aber mit einer Referenzelektrode gemessen werden. In diesem Fall ist es eine Wasserstoffelektrode, deren Potential willkürlich gleich 0 gesetzt wurde.

Experiment

Das Ziel der Übung ist es, zwei verschiedene Böden (eines aus einem kontaminierten Gebiet und eines aus einem Referenzboden) auf ihrem Bleigehalt hin zu bestimmen und zu vergleichen. Die kontaminierte Probe stammt aus einem Schiessplatz. Wegen den vielen bleihaltigen Kugeln sind die Bleiwerte extrem hoch. Dieses Blei kann das Wasser und die Pflanzen- und Tierwelt stark vergiften. Mittels der Potentiometrie werden wir diese Bleigehalte messen. Die Referenzelektrode ist eine Silberelektrode.

I Eichung der Blei-Elektrode

Die Eichung der Blei- Elektrode wird mit einer 10^{-6} bis 10^{-3} M Pb^{2+} -Lösung durchgeführt.

1. Lösung A

Für eine 0.1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lösung wäge 3.31g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ab und schütte dies in einen 100 ml Messkolben und gebe 70 μl HNO_3 65% hinzu. Fülle diesen auf 100ml mit MQ H_2O auf.

2. Lösung B

Für eine 0.0001M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Lösung entnehme aus der Lösung A 1ml und gebe ihn in einen 100ml Messkolben, in welchen wiederum 70 μl HNO_3 65% pipettiert wurden. Fülle diesen auf 100ml mit MQ H_2O auf.

3. Eichreihe 10^{-6} bis 10^{-3} M Pb^{2+}

3.1. In Fünf Messkolben (100ml) werden gegeben

je 2ml NaNO_3 0.1M (Elektrolyt-Lösung)

je 2ml MES Puffer (pK 6.1)

und x mL von den Lösungen A oder B (siehe Tabelle)

Endkonzentration	Verdünnung (in 100ml)
$1 \cdot 10^{-6}$ M	100 μl der Lösung B
$5 \cdot 10^{-6}$ M	500 μl der Lösung B
$1 \cdot 10^{-5}$ M	1 ml der Lösung B
$5 \cdot 10^{-5}$ M	50 μl der Lösung A
$1 \cdot 10^{-4}$ M	100 μL der Lösung A
$5 \cdot 10^{-4}$ M	500 μL der Lösung A
10^{-3} M	1 mL der Lösung A

II Messung unbekannter Proben

1. Künstliche Proben:

In einen 100ml Messkolben werden 2ml NaNO_3 0.1M (Elektrolyt), 2ml MES Puffer und 400 μl Probe gegeben. Darauf wird mit MQ H_2O auf 100ml gestellt.

2. Unbekannte Proben:

In einen 100ml Messkolben werden 2ml NaNO_3 0.1M (Elektrolyt), 2ml MES Puffer und ? μl Probe gegeben. Darauf wird mit MQ H_2O auf 100ml gestellt.

III Fragen

F1: Warum ist ein Puffer nötig?

F2: Zeichne eine Kalbrationskurve anhand der Eichwerte. Wie und warum hat die Kurve eine solche Form?

F3: Warum können wir in unserem Falle die Aktivität und die Konzentrationen gleichsetzen?

F4: Welche Konzentrationen wurden in den Proben gemessen? Rede mit deinem Assistenten darüber.
