

Biophysikpraktikum

Versuch:

Elektrochemische Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Ionen in Lösungen

I Ziel des Versuches:

Der Versuch gibt eine Einführung in die grundlegenden Verfahren zur experimentellen Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten und effektiven Ionenradien in Lösungen mit Hilfe elektrochemischer Sonden.

II Aufgabenstellung

1. Die elektromotorische Kraft E einer Messkette ist für mindestens zehn verschiedene Konzentrationen an HCl zu bestimmen.
2. Aus den Ergebnissen von 1. ist die EMK für gegen Null gehende Konzentrationen zu ermitteln und die mittleren Aktivitätskoeffizienten sind zu bestimmen.
3. Aus den mittleren Aktivitätskoeffizienten und der Ionenstärke ist der effektive Ionenradius zu ermitteln.

III Literatur

- [1] H.-D. Försterling; H. Kuhn: „Physikalische Chemie in Experimenten“ Verlag Chemie 1971
- [2] K. Schwabe: „pH - Meßtechnik“ Verlag Theodor Steinkopf, Dresden 1976
- [3] K. Schwabe: „Physikalische Chemie“ Akademie - Verlag - Berlin 1975
- [4] J. O'M. Bockris; A.K.N. Reddy: „Modern Electrochemistry“ Plenum Press, New York 1970
- [5] G. Adam, P. Läuger, G. Stark: „Physikalische Chemie und Biophysik“ Springer- Verlag Berlin Heidelberg 1995
- [6] R. F. Taylor; J. S. Schultz: „Handbook of Chemical and Biological Sensors“ Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia 1996

IV Notwendige Vorkenntnisse zur Durchführung des Versuchs

- Erläutern Sie die Begriffe Konzentration, Ionenaktivität und Ionenstärke.
- Wie erfolgen elektrochemische Messungen und welche Elektroden gibt es.

V Grundlagen des Versuchs

Eine grundlegende Methode zur Untersuchung chemischer und biochemischer Reaktionen ist die Bestimmung der Konzentration der beteiligten Ionen. Diese entstehen gewöhnlich durch Dissoziation in der Form



wobei $[BA]$ die Konzentration des undissoziierten Stoffes und $[B^+]$ bzw. $[A^-]$ die der Ionen sind. Die „Geschwindigkeitskonstanten“ k_h und k_r der Hin- und Rückreaktion sind in der Regel unterschiedlich (in Gl. (1) sogar die Maßeinheiten). Im Gleichgewichtsfall, also bei konstanten Konzentrationen, stimmen aber die Geschwindigkeiten der Hinreaktion

$$v_h = k_h \cdot [BA] \quad (2a)$$

und der Rückreaktion

$$v_r = k_r \cdot [B^+][A^-] \quad (2b)$$

überein und man erhält damit die Dissoziationskonstante

$$K_D = \frac{k_h}{k_r} = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \quad (3)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten und somit auch K_D sind allerdings temperaturabhängig, so dass bei Untersuchungen, die auf dem Vergleich mit Referenzlösungen basieren, stets gleiche Temperaturen eingestellt werden müssen. Die Gleichungen (1) bis (3) gelten aber strenggenommen nur für unendlich dünne Lösungen. In allen praktischen Fällen, erst recht in biologischen Systemen, sind aber die Ionenkonzentrationen so hoch, dass es zu erheblichen Wechselwirkungen zwischen ihnen kommt. Deshalb werden nach außen nicht die vollen Konzentrationen c_x , sondern nur die Aktivitäten

$$a_x = f_x \cdot c_x \quad (4)$$

wirksam. Der Aktivitätskoeffizient f_x ist von der Konzentration abhängig, i.a. kleiner 1 und geht nur für unendlich dünne Lösungen gegen 1. Damit geht Gl. (3) über in

$$K_D = \frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{BA}} \quad (5)$$

Bei allen Messungen in Lösungen werden also nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der Ionen bestimmt. Um die Konzentrationen zu ermitteln, müssen die Aktivitätskoeffizienten bekannt sein. Debye und Hückel fanden dafür

$$\lg(f_+) = -Az_+^2\sqrt{J} \quad (6)$$

worin J die Ionenstärke und z_+ die Ladungszahl des Ions sind. A ist eine Größe, die sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung eines Ions mit seiner Umgebung ergibt:

$$A = \frac{e^3}{8\pi \cdot \ln(10)} \sqrt{\frac{2N_A}{(\epsilon_0 \epsilon_r kT)^3}} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{\sqrt{(\epsilon_r T)^3}} \sqrt{\frac{lK^3}{mol}} \quad (7)$$

e -Elementarladung,
 N_A -Avogadrokonstante
k -Boltzmannkonstante
 ϵ_0 -elektrische Feldkonstante
 ϵ_r -relative Dielektrizitätskonstante der Lösung.

Da positive und negative Ionen immer gemeinsam auftreten, kann experimentell nur ein mittlerer Aktivitätskoeffizient ermittelt werden. Gleichung (6) geht dann über in

$$\lg(f_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \sqrt{J} \quad (8)$$

Die Ionenstärke J wird ermittelt aus

$$J = \frac{1}{2} \sum_m c_m z_m^2 \quad (9)$$

mit c_m der Konzentration und z_m der Ladungszahl der Ionensorte m. Für höhere Konzentrationen muss auch der Platzbedarf der Ionen, ausgedrückt durch einen effektiven Radius r, mit berücksichtigt werden. Dadurch verändert sich Gl. (8) zu

$$\lg(f_{\pm}) = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{J}}{1 + Br \sqrt{J}} \quad (10)$$

B ergibt sich wieder aus der elektrostatischen Wechselwirkung des Ions mit seiner Umgebung und wird aus

$$B = e \sqrt{\frac{2N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} = \frac{0,5029 \cdot 10^{12}}{\sqrt{\epsilon_r T}} \sqrt{\frac{lK}{mol}} \cdot \frac{1}{m} \quad (11)$$

berechnet.

Misst man hochohmig die Potentialdifferenz zwischen z.B. einer Ag/AgCl- und einer Pt/H₂-Elektrode (Standardbezugselektrode), die in eine Lösung einwertiger Ionen eintauchen, so erhält man eine EMK, die abhängig von der Aktivität der Ionen ist:

$$E = E_1 - 2 \frac{RT}{F} \ln \left(f_{\pm} c \frac{l}{mol} \right) \quad (12)$$

Hierin ist R die Gaskonstante, F die Faradaykonstante und E_1 das (temperaturabhängige) Standardpotential. Die Pt/H₂-Elektrode ist allerdings unhandlich und wird daher kaum noch verwendet.

Man kann Gl. (12) auf andere Systeme übertragen, indem man eine Empfindlichkeit S einführt, die sowohl den Wechsel der Bezugselektrode und einen damit u. U. verbundenen Vorzeichenwechsel der Potentialdifferenz als auch die Wirkung eventuell vorhandenen

Membranen berücksichtigt. Ersetzt man außerdem den natürlichen Logarithmus durch den hier gebräuchlicheren dekadischen Logarithmus, erhält man

$$E = E_1^* + S \frac{RT \ln(10)}{F} \lg\left(f_{\pm} c \frac{l}{mol}\right), \quad (13)$$

wobei E_1^* nun das Potential einer Lösung mit einer Aktivität von 1 mol/l darstellt. Ist dies bekannt, dann kann der mittlere Aktivitätskoeffizient aus

$$\lg(f_{\pm}) = \frac{(E - E_1^*)F}{SRT \ln(10)} - \lg\left(c \frac{l}{mol}\right) \quad (14)$$

bestimmt werden.

VI Hinweise zur Versuchsdurchführung

Achtung!

Im Versuch wird mit Salzsäure gearbeitet. Es sind grundsätzlich Säureschutzbrillen und Handschuhe zu tragen! Außerdem wird das Tragen eines Kittels empfohlen.

Vor dem Ansetzen der Probe-Lösungen muss als ionenleitende Verbindung eine sog. Strombrücke hergestellt werden. Sie besteht aus Elektrolyt und stabilisierendem Agar-Gel in einem Schlauch. Die Strombrücke wird zwischen der Probe und einem Referenzgefäß mit Elektrolyt platziert. Die Aufbewahrung der Strombrücke erfolgt, auch zwischen den Messungen im Elektrolyten.

Es sind HCl-Lösungen von jeweils ca. 20 ml im Konzentrationsbereich ab 0,5 mmol/l bis maximal 5 mol/l anzusetzen. Das dazu verwendete entionisierte Wasser ist zu Beginn 15 bis 20 min mit N_2 zu spülen, um das CO_2 auszutreiben.

Bei der Messung müssen alle Flüssigkeiten Raumtemperatur haben. Während der Messung wird die Probe gerührt. Die Messzeit soll jeweils 2 min betragen. Die Strombrücke soll immer „in der gleichen Richtung“ verwendet werden.

Zur Bestimmung von E_1^* und S trägt man E über $\lg(c)$ auf. Für kleine Konzentrationen bis einige mmol/l ist f_{\pm} praktisch 1 und man erhält in diesem Bereich eine Gerade aus deren Anstieg S und aus dem Achsabschnitt bei $\lg(c) = 0$ E_1^* bestimmt werden kann. Nachdem E_1^* und S ermittelt wurden, können die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten nach Gl. (13) berechnet werden. Die Ergebnisse sind in einer Grafik über \sqrt{c} aufzutragen, und der Gültigkeitsbereich der Debye-Hückelschen Theorie ist zu ermitteln. In einer zweiten Grafik wird entsprechend

Gl. (10) der Quotient $\frac{-A\sqrt{c}}{\lg(f_{\pm})}$ über \sqrt{c} aufgetragen und aus dem Anstieg der effektive Ionenradius r ermittelt.