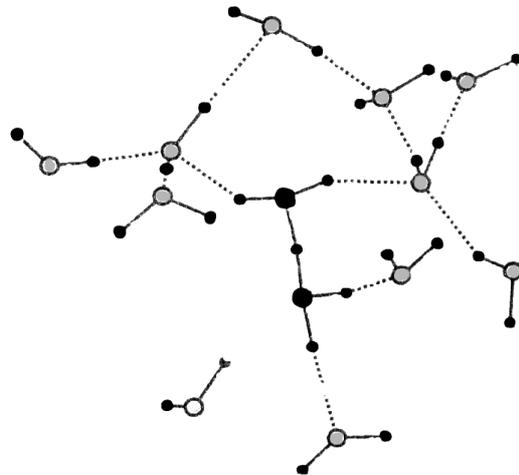


1. Referent: Prof. Dr. Wilhelm Knoche
  2. Referent: Prof. Dr. Eberhard Neumann
- Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 2003

# Diffusionskontrollierter Protonentransfer

## Vergleich zwischen Oligo- und Polyelektrolyten

Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften an der Universität Bielefeld



vorgelegt von **Vera Köster** · Bielefeld, Dezember 2002

Die experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation erfolgten in der Zeit von Mai 1997 bis April 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wilhelm Knoche, Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Knoche bin ich für die interessante Themenstellung und die aufschlußreichen Diskussionen dankbar. Allen Mitgliedern des Arbeitskreises Physikalische Chemie II danke ich für die gute Zusammenarbeit und das nette Arbeitsklima.

Außerdem bedanke ich mich bei: Frau Prof. Dr. Marcella Venturini und Herrn Prof. Dr. Fernando Secco der Università di Pisa, Dipartimento di Chimica, für die Möglichkeit der Durchführung von Messungen an der Laser-Temperatursprung-Apparatur, Herrn Dr. Andreas Pohlmeier, Forschungszentrum Jülich, für die hilfreichen Anregungen zur CONTIN-Analyse, sowie Herrn Uwe Thomas, der als Laborant zahlreiche Gleichgewichtsmessungen durchführte und den Herren Dipl. Chem. Marco Gallo und Mario Baumann, die im Rahmen jeweils eines sechswöchigen Blockpraktikums Messungen zu Kapitel IV durchführten.

Last but not least danke ich ganz herzlich Frau Britta Engel, Frau Dr. Manuela Schneider und Herrn Carsten Wefel für mühsame Detektivarbeit und Herrn Dr. Werner Mersch, Frau Beate Wefel und Herrn Edgar Fischer Rivera für Ihre vielfältige Unterstützung und Geduld.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Einführung und Problemstellung</b>	1
<b>I</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	4
	I.1 Protonierungen in wäßrigen Medien	4
	I.2 Protonenübertragungen in wäßrigen Medien	11
	I.3 Auswahl der Protonenakzeptoren/-donatoren	19
<b>II</b>	<b>Experimentelles</b>	23
	II.1 Chemikalien	23
	II.2 Untersuchungsmethoden	25
<b>III</b>	<b>Thermodynamik der Protonierungen</b>	30
	III.1 Gleichgewichte der Indikatoren	30
	III.2 Temperaturabhängigkeit der Indikatorgleichgewichte	34
	III.3 Gleichgewichte der übrigen Liganden	37
	III.4 Temperaturabhängigkeit der Ligandgleichgewichte	47
<b>IV</b>	<b>Kinetik der Protonenübertragung</b>	50
	IV.1 Einfluß des Leitsalzes	51
	IV.2 Einfluß des Indikators	60
	IV.3 Einfluß verschiedener Liganden	61
	IV.4 Einfluß der Protonenkonzentration	79
	IV.5 Einfluß des Lösungsmittels	83
	IV.6 Relaxationsamplituden	87

<b>V</b>	<b>Konkurrenz zwischen Protonenübertragungen und Metallkomplexierungen</b>	90
V.1	Gleichgewichte der Komplexierung	91
V.2	Kinetik der Komplexierung	94
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	102
	<b>Literaturverzeichnis</b>	116
	<b>Anhang</b>	
A.1	Abkürzungsverzeichnis	I
A.2	Herleitung des Ausdruckes (I-19)	V
A.3	Herleitung des Ausdruckes (III-6)	X
A.4	Herleitung des Ausdruckes (IV-1)	XI
A.5	Herleitung des Ausdruckes (V-3)	XV
A.6	Experimentelle Daten	XVIII

# Einführung und Problemstellung

Protonierungsreaktionen in wäßriger Lösung, die unter Beteiligung der lösungsmittelleigenen Protonen und Hydroxidionen ablaufen, nehmen aufgrund der *Strukturdiffusion* mit Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von  $10^{10}$  bis  $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  eine Sonderstellung unter den Lösungsreaktionen ein und stellen eine experimentelle Herausforderung dar. In den vergangenen Jahrzehnten ist die Auswertung der Kinetik diffusionskontrollierter Protonenübertragungsreaktionen soweit gediehen, daß das Verhalten *kleinerer Moleküle* weitestgehend geklärt ist. Unter kleineren Molekülen sollen im Folgenden Liganden mit einer oder wenigen protonierbaren Gruppen verstanden werden. Neue Perspektiven und Herausforderungen bieten *Polyelektrolyte*; Makromoleküle, die über eine Vielzahl ionisierbarer Gruppen verfügen und die die Eigenschaften von Elektrolyten mit denen der Polymere verbinden. Die Kinetik des Protonentransfers auf Polyelektrolyte ist insbesondere im Hinblick auf die Aufklärung biologischer Mechanismen von immenser Bedeutung. Der wesentliche Unterschied zu bislang untersuchten kleineren Molekülen besteht darin, daß hier die Protonierungs- und Komplexierungseigenschaften nicht mehr durch diskrete Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden können, sondern Verteilungsfunktionen dieser Größen benötigt werden. Die theoretische Beschreibung polymerer Strukturen, die Grundlage der Auswertung kinetischer Messungen ist, erfolgte bis heute nicht in zureichender Weise. Schwierigkeiten entstehen durch die Vielzahl der - im allgemeinen miteinander wechselwirkenden - ionischen Gruppen innerhalb des Polymermoleküls und durch die Abweichung von der sphärischen Symmetrie gegenüber einfachen Ionen.

Die Messung der Kinetik der Protonenübertragung in wäßrigen Medien geht auf Entwicklungen von *Manfred Eigen* zurück, der in seiner klassischen Arbeit 1963 [1] den Mechanismus der Protonenübertragungsreaktion zahlreicher einfacher Moleküle beschreibt. Die in der Tabelle aufgezeigten Reaktionen seien hier als Beispiele besonders gut erforschter Reaktionen genannt.

Beispiele vollständig untersuchter Protonenübertragungsreaktionen [1]

Reaktion	$k [M^{-1} s^{-1}]$
$H^+ + OH \rightleftharpoons H_2O$	$1,4 \cdot 10^{11}$
$D^+ + OD \rightleftharpoons D_2O$	$8,4 \cdot 10^{10}$
$H^+ + F \rightleftharpoons HF$	$1,0 \cdot 10^{11}$
$H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^-$	$\sim 1 \cdot 10^{11}$

Im Jahre 1971 untersuchten *Weiss, Diebler* und *Michaeli* erstmals die Kinetik der Protonenübertragung von Polyelektrolyten (Polyacryl- und Polymethacrylsäure) in wäßriger Lösung [2]. Der damals recht kleine Konzentrationsbereich von  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M bis  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M konnte 1998 von *Herzig* [3] für Polymethacrylsäure auf einen Konzentrationsbereich von  $6,5 \cdot 10^{-5}$  M bis  $6,5 \cdot 10^{-2}$  M erweitert werden, wodurch die von *Weiss et al.* 1971 herangezogene Theorie zur Beschreibung der Meßergebnisse ebenfalls erweitert werden mußte. In den letzten Jahren hat die Kinetik von Protonenübertragungsreaktionen biorelevanter Polymere die Aufmerksamkeit einiger Arbeitskreise geweckt. So untersuchte *Secco* 1998 die Kinetik der Protonenübertragung verschiedener Polynucleotide [4].

Gerade im Zuge der drastisch zunehmenden Umweltbelastungen rücken Bodenkomponten als eine andere interessante Gruppe biorelevanter Polyelektrolyte in den Mittelpunkt der Forschung. Ihrer komplexen Reaktionsdynamik wird noch wenig Beachtung geschenkt. In den Boden eingetragene Schwermetallionen werden von natürlichen Bodenkomponten wie z. B. Huminsäuren oder Tonmineralien, aber auch anthropogenen Bodenkomponten fest gebunden. Protonen konkurrieren um dieselben Bindungsstellen, so daß die Änderung des umgebenden *pH*-Wertes (z. B. durch sauren Regen) die Mobilisierung der Schwermetallionen induziert und letztere von Pflanzen aufgenommen und in die Nahrungskette gelangen können. Als Beitrag zum Verständnis des Prozesses der Mobilisierung werden thermodynamische und kinetische Daten der konkurrierenden Bindung von Metallionen und Protonen an Boden- und Pflanzenkomponenten benötigt.

Folgende Fragestellungen ergeben sich zu der oben genannten Problematik, die im Kontext dieser Arbeit untersucht werden:

- (i) Durch welche Modellsysteme läßt sich der Mechanismus der Protonenübertragung von Polyelektrolyten verstehen und auswerten? (Kapitel I)

- (ii) Wie können verlässliche kinetische Daten diffusionskontrollierter Protonenübertragungsreaktionen von Polyelektrolyten mittels Relaxationsverfahren erhalten werden? (Kapitel I.2, II.2, IV)
- (iii) Wie ist ein Vergleich zwischen Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Protonenübertragungsreaktionen möglich? Darf die Art der Auswertung der Meßwerte, die sich bei Protonierungsreaktionen kleiner Ionen bewährt hat, auch bei Polyelektrolyten angewendet werden? Bestehen Möglichkeiten, die Richtigkeit der vorgestellten Theorie zu belegen? (Kapitel I.2, IV)
- (iv) Wie konkurrieren Protonen mit den in Böden präsenten Metallionen um die vorhandenen Bindungsstellen? (Kapitel IV.1 und V)

# Kapitel I

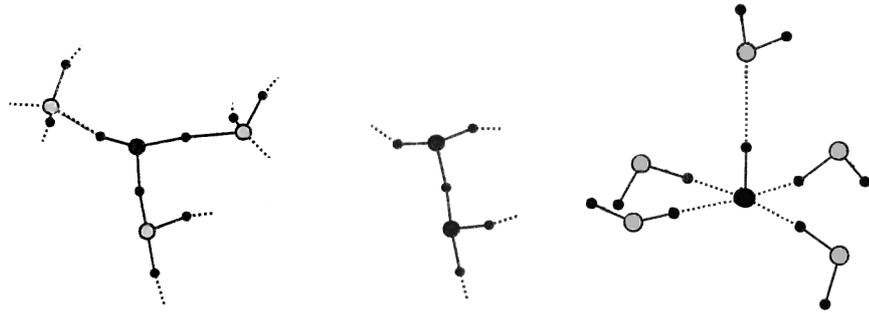
## Theoretische Grundlagen

### I.1 Protonierungen in wäßrigen Medien

#### Strukturelle Voraussetzungen des Protonentransportes

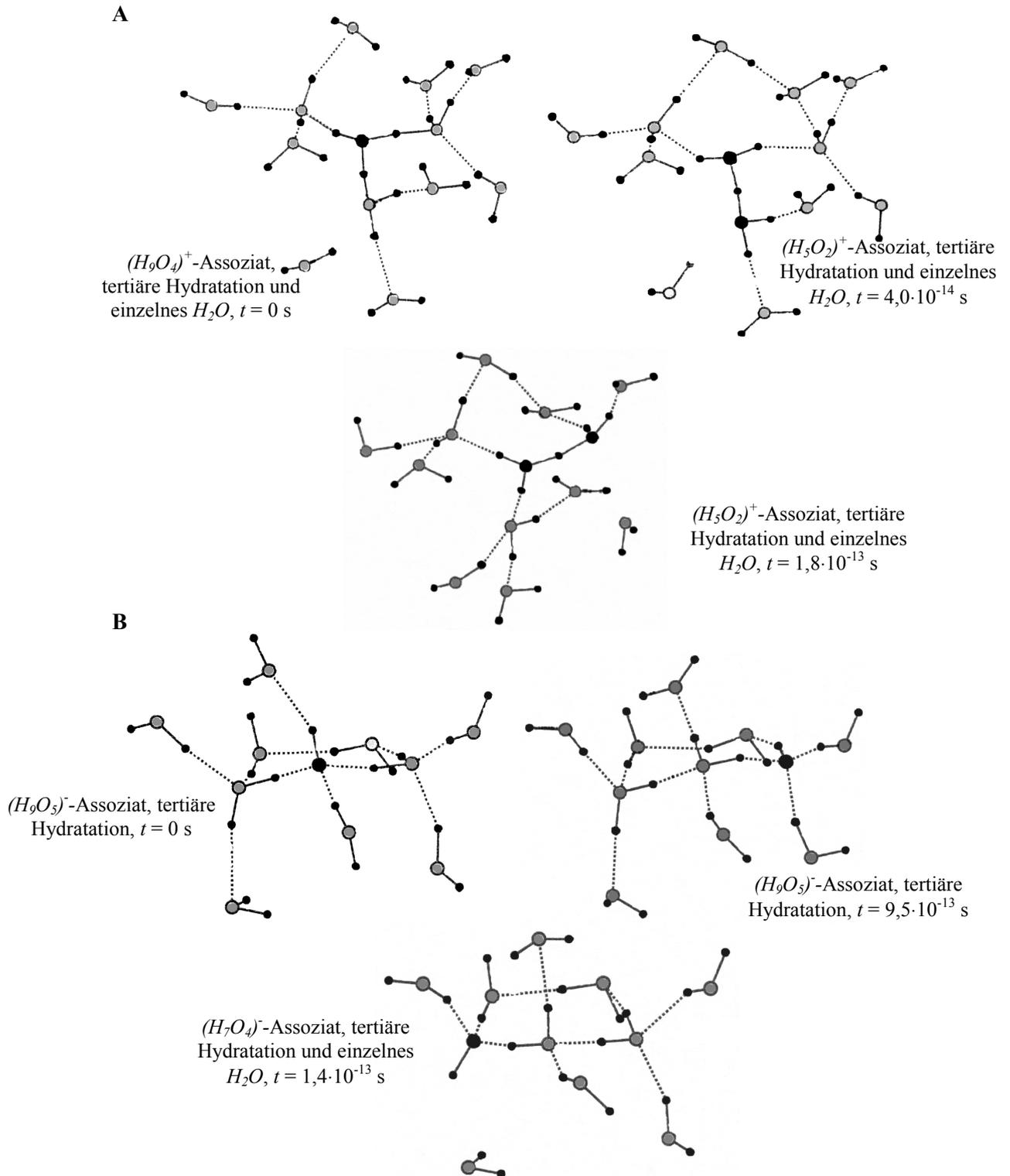
Das Proton tritt aufgrund seines kleinen Radius von  $1 \cdot 10^{-15}$  m [5] mit polaren Molekülen in engen Kontakt und wirkt stark polarisierend. In Wasser ist es nicht isoliert beständig, sondern lagert sich unter Bildung einer Hauptvalenzbindung an ein Wassermolekül an. Die vier Struktureinheiten, das elementare Proton  $H^+$ , das trigonal-pyramidale Hydroniumion  $H_3O^+$  (primäre Hydratation), das Assoziat  $(H_9O_4)^+$  (sekundäre Hydratation), sowie eine tertiäre Hydratation an der Peripherie des Komplexes, kennzeichnen nach *Eigen* [1] den Zustand des (solvatisierten) Protons im wäßrigen Medium. Innerhalb des Molekülkomplexes besitzt die Ladung eine hohe Beweglichkeit, die Lokalisierung im zentralen Hydroniumion entspricht nur einem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. *Zundel* postulierte 1968 dagegen ein  $(H_5O_2)^+$ -Assoziat, bei dem das Proton zwischen zwei Wassermolekülen gebunden ist, aber im Mittel keinem eindeutig zugeordnet werden kann [6]. Die Abbildung I-1 zeigt Modelle derartig aufgebaute Hydratkomplexe.

Ab initio Simulationen von *Tuckermann* [7] und *Marx* [8] belegen einen fluktuierenden Strukturdefekt, den das Hydroniumion im dreidimensionalen Netzwerk der Wasserstoffbrücken des Wassers ausbildet. Die  $(H_9O_4)^+$ - und  $(H_5O_2)^+$ -Assoziate stellen, als idealisierte Grenzfälle, Teile desselben Fluktuationskomplexes dar. Sie repräsentieren keine energetisch bevorzugten Zustände und sind nahezu ohne Energieaufwand innerhalb von  $4 \cdot 10^{-14}$  s [7] ineinander überführbar. Die Abbildung I-1A verdeutlicht anhand der Ergebnisse einer molekuldynamischen Simulation von *Tuckermann* die Fluktuation der zweiten Solvatationsschicht eines Hydroniumions und dadurch bedingt die des Protons.



**Abb. I-1:** Modelle hydratisierter Hydronium- und Hydroxidionen. Von links nach rechts:  $(H_9O_4)^+$  (Assoziat nach *Eigen*),  $(H_5O_2)^+$  (Assoziat nach *Zundel*),  $(H_9O_5)^-$  (Assoziat nach *Tuckermann*). Es bedeuten: Wasserstoffatom ( $\bullet$ ), Sauerstoffatom als Teil eines normalen  $H_2O$ -Moleküls ( $\circ$ ), Sauerstoffatom an (a) mehr als zwei Wasserstoffatome bzw. (b) ein Wasserstoffatom gebunden ( $\bullet$ ).

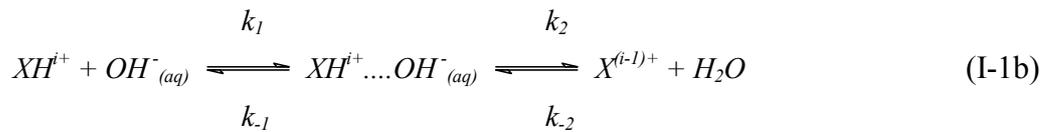
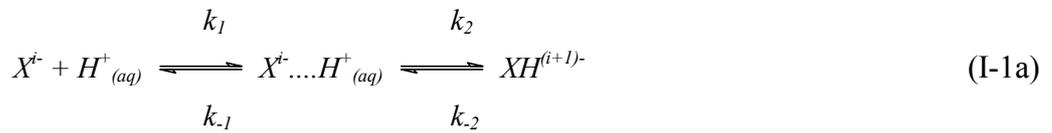
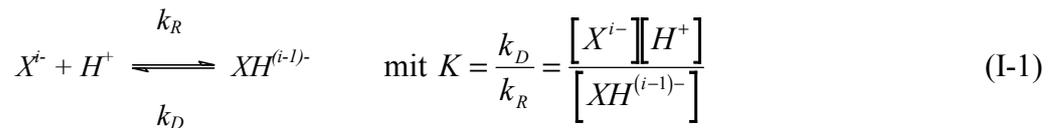
Für die Solvatation des Hydroxidions, von *Eigen* auch als *Defektproton* bezeichnet, liegen ähnliche Strukturverhältnisse vor. Der Struktur des Hydroniumions entspricht die des Hydroxidions  $(OH)^-$  und dem von *Eigen* postulierten sekundären Hydratkomplex  $(H_9O_4)^+$  die Struktureinheit  $(H_7O_4)^-$ . *Tuckermann* hat anhand von molekulardynamischen Simulationen berechnet, daß der relativ stabile  $(H_7O_4)^-$ -Komplex transiente Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen ober- und unterhalb der Ebene ausbildet; das in Abbildung I-1 dargestellte  $(H_9O_5)^-$ -Assoziat entsteht. Die durchschnittliche Koordinationszahl der Hydratationsschale beträgt ca. 5,8. Diese Hydratationsschale bleibt etwa  $2 \cdot 10^{-12}$  bis  $3 \cdot 10^{-12}$  s intakt, bevor durch die Fluktuation der umgebenden Flüssigkeit eine der Wasserstoffbrückenbindungen in der Ebene aufbricht (Abbildung I-1B). Es bilden sich transiente, tetraedrische  $(H_7O_4)^-$ -Komplexe.



**Abb. I-1A/1B:** Molekulardynamische Simulation eines Systems von Wasser mit einem Proton (A) bzw. einem Hydroxidion (B) bei  $T = 293,15$  K zu drei verschiedenen Zeitpunkten  $t$  nach Tuckermann [7]. Es bedeuten: Wasserstoffatom ( $\bullet$ ), Sauerstoffatom als Teil eines normalen  $H_2O$ -Moleküls ( $\odot$ ), Sauerstoffatom an (a) mehr als zwei Wasserstoffatome bzw. (b) ein Wasserstoffatom gebunden ( $\bullet$ ).

## Kinetik protolytischer Reaktionen

Die kontinuierliche wechselseitige Umwandlung zwischen kovalenten Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen ist die Basis der Strukturdiffusion. Sie steht in Übereinstimmung mit dem, ursprünglich detailliert für das Hydroniumion ausgearbeiteten, *Grotthuss*-Mechanismus (1806) [9]. Der molekulare Mechanismus der Protonenübertragungsreaktion (I-1) ist bei einer mathematischen Behandlung zweckmäßiger Weise formell in zwei Teilschritte zu zerlegen [10]. Der diffusionsbestimmten Begegnung der beiden Reaktionspartner unter Ausbildung eines Begegnungskomplexes folgt die eigentliche Reaktion, also die Übertragung des Protons im Reaktionskomplex, sowie eine eventuelle Umlagerung (I-1a). Für Hydroxidionen gilt entsprechendes (I-1b). Es bezeichnet  $X^{i-}$  bzw.  $XH^{(i-1)-}$  einen negativ bzw. positiv geladenen Reaktionspartner,  $X^{i-} \dots H^+_{(aq)}$  bzw.  $XH^{i+} \dots OH^-_{(aq)}$  den Begegnungskomplex (näheres unter A.1).



$$K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (\text{I-2})$$

$$K_2 = \frac{k_{-2}}{k_2} \quad (\text{I-3})$$

Der Begegnungskomplex liegt in sehr kleiner Konzentration verglichen mit den Konzentrationen der anderen Reaktanden vor und kann daher als quasistationär behandelt werden. Unter dieser Voraussetzung sind die Bruttogeschwindigkeits-

konstanten durch  $k_R$  (Rekombination) und  $k_D$  (Dissoziation), gemäß der Gleichungen (I-4) und (I-5), gegeben.

$$k_R = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{I-4})$$

$$k_D = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{I-5})$$

Für *diffusionskontrollierte* Reaktionen ist die Begegnung der Ionen durch das Medium der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, d. h.  $k_2 \gg k_{-1}$ . Somit ergibt sich mit den durch die Gleichungen (I-2) und (I-3) definierten Gleichgewichten  $k_R = k_1$  und  $k_D = k_{-1} K_2$ . Geschwindigkeitskonstanten diffusionskontrollierter bimolekularer Reaktionen liegen in der Größenordnung von  $10^9$  bis  $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Richtung abnehmender Freier Enthalpie. Für *aktivierungskontrollierte* Reaktionen ist dagegen der zweite Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend. Die eventuell recht beträchtliche Aktivierungsenergie muß sich vor der Reaktion in dem Stoßpaar ansammeln, d.h.  $k_{-1} \gg k_2$ , dann wird  $k_R = k_2 K_1^{-1}$  und  $k_D = k_{-2}$ . Bei den vorliegenden Untersuchungen zur Protonenübertragung interessiert ausschließlich der Fall, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird.

Unter ausschließlicher Berücksichtigung gegenseitiger elektrostatischer Wechselwirkungen folgt für die diffusionsbestimmte Begegnung kugelsymmetrischer Reaktionspartner nach *Debye* [11] der Ausdruck (I-6) für den Maximalwert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_I$ . Für die umgekehrte Reaktion, die diffusionsbestimmte Trennung der Reaktionspartner, hat *Eigen* [12] den Zusammenhang (I-7) entwickelt. Dabei stellen  $N_L$  die *Loschmidt*-Konstante,  $R_{ij}$  den Reaktionsabstand des Begegnungskomplexes,  $D_i$  bzw.  $D_j$  die Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner für die Relativbewegung und  $\varphi_{ij}$  den Quotienten aus der potentiellen Energie der elektrostatischen Wechselwirkung und der thermischen Energie  $k_b T$  dar. Generell betragen der Reaktionsabstand etwa  $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  und die Diffusionskoeffizienten etwa  $D_i^{25} = D_j^{25} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Protonen und Hydroxidionen stellen dabei eine Ausnahme dar:  $R_{H^+OH^-} = 7,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $D_{H^+}^{25} = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $D_{OH^-}^{25} = 5,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Bei verdünnten Lösungen ist die elektrostatische Wechselwirkung durch einen einfachen *Coulomb*-Term darstellbar. Dabei sind  $q_i$  und  $q_j$  die Wertigkeiten der Reaktanden,  $e_0$  die Elementarladung,  $\epsilon_r$  die effektive Dielektrizitätszahl für Wasser und  $\epsilon_0$  die

Influenzkonstante. Der Quotient der Ausdrücke (I-6) und (I-7) ergibt die Gleichgewichtskonstante diffusionskontrollierter Reaktionen (I-8) [13].

$$k_1 = 4\pi N_L R_{ij} (D_i + D_j) \frac{\varphi_{ij}}{\exp(\varphi_{ij}) - 1} \quad (\text{I-6})$$

$$\text{mit } \varphi_{ij} = \frac{q_i q_j e_0^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 R_{ij} k_b T}$$

$$k_{-1} = \frac{3}{R_{ij}^2} (D_i + D_j) \frac{\varphi_{ij}}{1 - \exp(-\varphi_{ij})} \quad (\text{I-7})$$

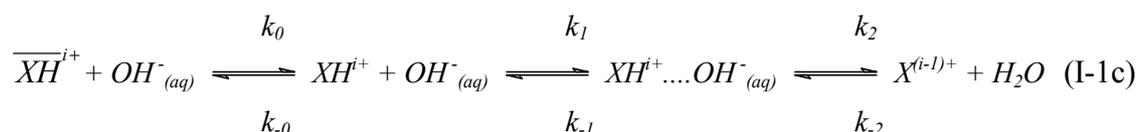
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{4}{3} \pi R_{ij}^3 N_L \exp(-\varphi_{ij}) \quad (\text{I-8})$$

Die Annahme der sphärischen Symmetrie trifft allerdings nicht auf alle Reaktionspartner zu, die Ausdrücke (I-6) bis (I-8) sind gegebenenfalls durch geeignete Formfaktoren zu korrigieren.

Gemäß der Zusammenhänge (I-6) und (I-7) hängt die Begegnungshäufigkeit zweier Reaktionspartner von der Summe der Diffusionskoeffizienten  $D_i$  bzw.  $D_j$ , dem Reaktionsabstand  $R_{ij}$  sowie dem Ladungszustand ( $q_i$  und  $q_j$ ) der Reaktionspartner ab. Die beiden erstgenannten Größen variieren bei dem hier zur Diskussion stehenden Reaktionstyp nur wenig; sie werden im Wesentlichen durch die bereits besprochenen Eigenschaften des Protons bzw. des Hydroxidions bestimmt. Als Variable geht der Ladungszustand der Reaktionspartner ein. Einfache elektrostatische Abstoßung verzögert den Protonenübergang, der Gesamtvorgang bleibt weiterhin diffusionskontrolliert. Die Geschwindigkeitskonstante reduziert sich um den Faktor zwei bis drei pro gleichsinniger Ladung ( $I = 0,1 \text{ M}$ ) [10].

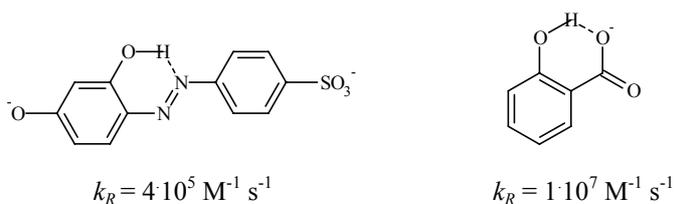
Eine Störung der Wasserstoffbrückenstruktur in der Umgebung der Reaktionspartner verlangsamt die Protonenübertragung in hohem Maße [14]. Besonders deutlich tritt dieser Effekt auf, wenn sich das reaktive Proton in einer intramolekularen Wasserstoffbrücke befindet (Abbildung I-2). Der erstmals von *Eigen* [1] diskutierte zweistufige Mechanismus für den Einfluß von intramolekularen Wasserstoffbrücken auf die Geschwindigkeit von Säure-Base-Reaktionen wird von späteren

Forschungsergebnissen bestätigt (z. B. *Perlmutter-Hayman, Shinar*, 1975 [15]; *Kresge, Powell*, 1981 [16]; *Diebler et al.*, 1984 [17]; *Secco et al.*, 1997 [18]). Wie in (I-1c) gezeigt, muß sich zunächst die interne Wasserstoffbrücke ( $\overline{XH^{i+}}$ ) öffnen, dann kann der Protonentransfer erfolgen.



mit  $k_R = \frac{k_0}{k_{-0}} k_1$  und  $k_D = k_{-1} K_2$  für diffusionskontrollierte Reaktionen

Wie stark die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit von der einer diffusionskontrollierten Reaktion abweicht, wird als Maß für die Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrücke angesehen. Führt die Wasserstoffbrückenbindung zur Ausbildung eines sechatomigen Ringes, ist sie besonders stabil (vgl. Abbildung I-2). Ebenso sind bei der Komplexierung mit Metallionen chelatisierende Liganden mit Bindungszentren, die durch interne Wasserstoffbindungen verbrückt sind, weniger reaktiv, als analoge, nicht wasserstoffgebundene Chelate [19].

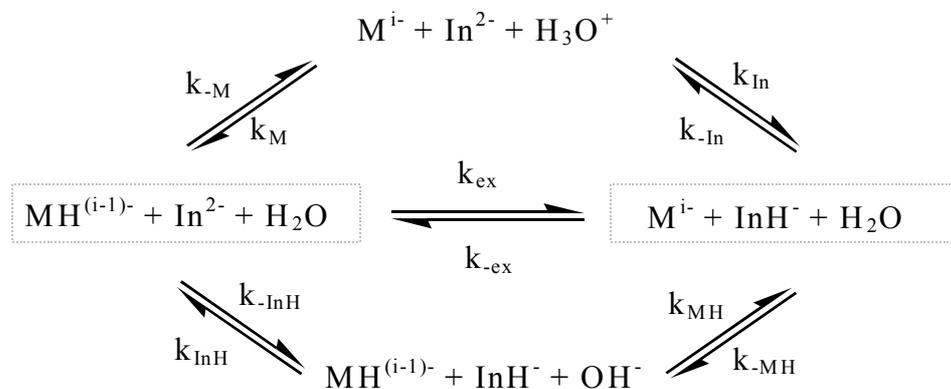


**Abb. I-2:** H-Brückenchelate am Beispiel des Azofarbstoffes *Tropaeolin O* und der Salicylsäure. Geschwindigkeitskonstanten nach *Eigen* [1] und *Secco* [18].

## I.2 Protonenübertragungen in wässrigen Medien

### Kleinere Liganden

*Eigen* [1] hat allgemein den Reaktionsmechanismus für Protonentransfer-Reaktionen zwischen zwei kleinen Säure-Base-Paaren  $M^{i-}/MH^{(i-1)-}$  und  $In^{2-}/InH^-$  in wässriger Lösung durch das Reaktionsschema in Abbildung I-3 beschrieben. Als gesicherte Diskussionsgrundlage sollen die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen nichtpolymeren Systeme nach diesem Schema ausgewertet werden (Kapitel IV). Das Gleichgewicht kann sich auf drei verschiedenen Wegen einstellen. Neben dem direkten Protonenaustausch besteht ein Reaktionsweg über freie Protonen und einer über freie Hydroxidionen.



**Abb. I-3:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen kleinen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser.

Das Reaktionsschema in Abbildung I-3 führt zu drei Relaxationseffekten, die allerdings nicht gleichzeitig beobachtet werden können. Durch die Wahl des  $pH$ -Wertes lassen sich die nachstehenden drei einfacheren Fälle unterscheiden. Je nachdem, ob die Reaktion im sauren oder basischen Medium stattfindet, wird sich das Gleichgewicht bevorzugt auf einem der beiden hydrolytischen Wege einstellen. Im basischen Bereich ( $pH \geq 10$ ) ist nur die Zeitkonstante der Hydrolysereaktionen, im sauren ( $pH \leq 4$ ) nur die der Protolysereaktionen meßbar. In beiden Fällen werden maximal zwei Relaxationseffekte erhalten. Im  $pH$ -Bereich zwischen 6,0 und 8,0 ist die Konzentration der Protonen und Hydroxidionen sehr klein gegenüber die der anderen Reaktanden, so daß ein *steady state* für Protonen und Hydroxidionen angenommen wird. Es ist nur ein Relaxationseffekt zu beobachten, der der direkten Protonenübertragung zuzuordnen ist.

$$K_M = \frac{k_{-M}}{k_M} = \frac{[M^{i-}][H^+]}{[MH^{(i-1)-}]} \quad (\text{I-9})$$

$$K_{MH} = \frac{k_{-MH}}{k_{MH}} = \frac{[MH^{(i-1)-}][OH^-]}{[M^{i-}]} \quad (\text{I-10})$$

$$K_{In} = \frac{k_{-In}}{k_{In}} = \frac{[In^{2-}][H^+]}{[InH^-]} \quad (\text{I-11})$$

$$K_{InH} = \frac{k_{-InH}}{k_{InH}} = \frac{[InH^-][OH^-]}{[In^{2-}]} \quad (\text{I-12})$$

$$K_{ex} = \frac{k_{-ex}}{k_{ex}} = \frac{k_{-In} k_L}{k_{In} k_{-L}} = \frac{k_{InH} k_{-LH}}{k_{-InH} k_{LH}} \quad (\text{I-13})$$

$$K_{ex} = \frac{[In^{2-}][MH^{(i-1)-}]}{[InH^-][M^{i-}]} = \frac{K_{In}}{K_L} = \frac{K_{LH}}{K_{InH}}$$

Das Gleichgewicht der Reaktionen im Schema I-3 wird durch die Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  (I-9),  $K_{In}$  (I-11) und  $K_w = [H^+][OH^-]$  bestimmt; alle weiteren Gleichgewichtskonstanten können daraus abgeleitet werden. Um eine einheitliche Vorgehensweise für alle Verbindungen anwenden zu können, werden die Aktivitätskorrekturen in die Gleichgewichtskonstanten mit einbezogen. Voraussetzung hierfür ist die Konstanz der Aktivitätskonstanten, die durch die Zugabe eines großen Überschusses an Inertsalz ( $I = 0,1 \text{ M}$ ) bei allen Experimenten erreicht ist. Die entsprechenden konditionalen Gleichgewichtskonstanten sind gemäß der Gleichungen (I-9) bis (I-13) definiert.

Die Gleichung (I-14) gibt die reziproke Relaxationszeit des Reaktionsschemas in Abbildung I-4 für den Relaxationseffekt an, der im  $pH$ -Bereich zwischen 6,0 und 8,0 beobachtet wird. Die Herleitung erfolgt gemäß dem im Anhang A.2 gezeigten Beispiel.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} = & k_{ex} [M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex} [In]^{tot} \frac{K_{In} ([H^+] + K_M)}{K_M ([H^+] + K_{In})} \\
& + \left( \frac{1}{1+x} k_{In} + \frac{1}{1+z} k_{InH} \frac{[OH^-]}{K_{In}} \right) ([H^+] + K_{In}) \\
& + \left( k_M \left( 1 - \frac{1}{1+x} \right) + k_{MH} \left( 1 - \frac{1}{1+z} \right) \frac{[OH^-]}{K_M} \right) ([H^+] + K_{In})
\end{aligned} \tag{I-14}$$

$$\text{mit } x = \frac{k_{In} [In^{2-}]}{k_M [M^{i-}]}, \quad z = \frac{k_{InH} [InH]}{k_{MH} [MH^{(i-1)-}]}$$

Wird die Einwaagekonzentration des Reaktanden  $[M]^{tot}$  sehr groß im Vergleich zu der des Indikators  $[In]^{tot}$  gewählt, kann in Gleichung (I-14)  $k_M [M^{i-}] \gg k_{In} [In^{2-}]$  und  $k_{MH} [MH^{(i-1)-}] \gg k_{InH} [InH^-]$  genähert werden, so daß  $x$  und  $z$  klein gegen eins werden. Die Gleichung (I-14) reduziert sich dann zu dem Ausdruck (I-14a).

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} = & k_{ex} [M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex} [In]^{tot} \frac{K_{In} ([H^+] + K_M)}{K_M ([H^+] + K_{In})} \\
& + \left( k_{In} + k_{InH} \frac{[OH^-]}{K_{In}} \right) ([H^+] + K_{In})
\end{aligned} \tag{I-14a}$$

Die Auftragung der reziproken Relaxationszeit  $1/\tau$  gegen die Einwaagekonzentration des Reaktanden  $[M]^{tot}$  bei konstanter Protonen- und Indikatorkonzentration ergibt eine Gerade, aus deren Steigung der Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  und aus deren Achsenabschnitt der Wert des Ausdrucks  $(k_{In} + k_{InH} [OH^-] / K_{In})$  erhalten wird. Aus der  $pH$ -Abhängigkeit des Achsenabschnittes können die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{In}$  und  $k_{InH}$  bestimmt werden (Kapitel IV).

Da die Reaktionen maximal mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ablaufen können und die Ionen durch ein *Coulomb*-Potential beschreiben werden, lassen sich Maximalwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die hydrolytischen

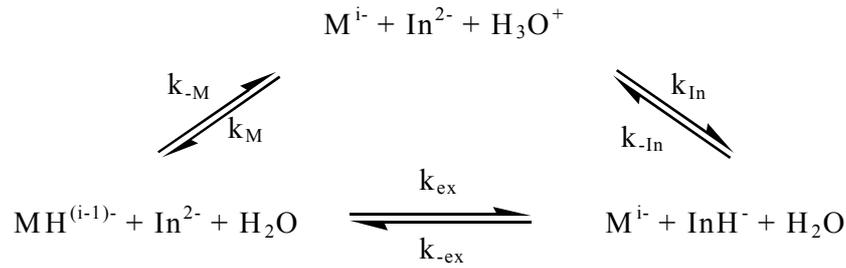
Reaktionswege nach *Debye* (I-6) abschätzen. Die Tabelle I-2 zeigt einige Werte solcher Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Protonenübertragungsreaktionen.

**Tab. I-2:** Nach (I-6) berechnete Maximalwerte der Geschwindigkeitskonstanten für einige Protonenübertragungsreaktionen (Werte für  $R_{ij}$ ,  $D_i$  und  $D_j$  vgl. Kapitel I.1).

<i>Reaktionen</i>	$R_{ij}$ [m]	$D_i$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$D_j$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_f$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$H^+ + M$	$7 \cdot 10^{-10}$	$9,32 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{10}$
$H^+ + MH$	$7 \cdot 10^{-10}$	$9,32 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{10}$
$^-\text{OH} + M$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^9$
$^-\text{OH} + MH$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{10}$
$^-\text{OH} + MH^+$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{10}$

Die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rückreaktionen lassen sich aus den Gleichgewichtskonstanten (I-9) bis (I-13) berechnen. Durch das Einsetzen dieser Werte in den  $1/\tau$ -Ausdruck (I-14) kann abgeschätzt werden, für welche der Reaktionen der Reaktionsweg über die Hydroxidionen innerhalb des *pH*-Bereiches von 6,0 bis 8,0 theoretisch vernachlässigbar ist.

Das Reaktionsschema in Abbildung I-3 vereinfacht sich dann zu dem Schema in Abbildung I-3a. Für die reziproke Relaxationszeit ergibt sich entsprechend (I-14) der Ausdruck (I-15). Nach der obigen Abschätzung trifft diese Vereinfachung bei einem *pH*-Wert um 7,0 auf alle der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zu.



**Abb. I-3a:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ .

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex}[M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex}[In]^{tot} \frac{K_{In}([H^+] + K_M)}{K_M([H^+] + K_{In})} \quad (I-15)$$

$$+ \frac{1}{1+x} k_{In}([H^+] + K_{In}) + k_M \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) ([H^+] + K_M)$$

$$\text{mit } x = \frac{k_{In}[In^{2-}]}{k_M[M^{i-}]}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex}[M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex}[In]^{tot} \frac{K_{In}([H^+] + K_M)}{K_M([H^+] + K_{In})} + k_{In}([H^+] + K_{In}) \quad (I-15a)$$

Auch für Gleichung (I-15) kann die Näherung  $k_M[M^{i-}] \gg k_{In}[In^{2-}]$  gemacht werden, wenn die Einwaagekonzentration des Reaktanden  $[M]^{tot}$  sehr groß gegen die Einwaagekonzentration an Indikator  $[In]^{tot}$  wird. Es wird  $x$  klein gegen eins. Bei konstanter Protonenkonzentration reduziert sich die Gleichung (I-15) zu der linearen Abhängigkeit von  $1/\tau$  von der Einwaagekonzentration  $[M]^{tot}$  (I-15a). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ex}$  läßt sich aus der Steigung und anschließend  $k_{In}$  aus dem Achsenabschnitt der Geraden ermitteln. Der in (I-15) beschriebene Kurvenverlauf erlaubt zusätzlich die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung des Reaktanden  $M^{i-}$  ( $k_M$ ).

## Polyelektrolyte

Protonenübertragungsreaktionen unter Beteiligung von Polyelektrolyten können mit der zuvor beschriebenen Methode nicht erklärt werden. Um die Ergebnisse der kinetischen Messungen der verschiedenen Reaktanden  $M$ , einschließlich der Polyelektrolyte, beschreiben und miteinander vergleichen zu können, wird neben den Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  (I-9) ein Gleichgewichtsquotient  $Q_L$  definiert. Dazu werden die Reaktanden  $M$  formal jeweils in ihre einzelnen protonierbaren Gruppen  $L_M$  zerlegt oder, anders ausgedrückt, als Summe von protonierbaren Gruppen  $L$  betrachtet. Die Konzentration der Gesamtanzahl an protonierbaren Gruppen  $[L_M]^{tot}$  sei die Summe der Konzentrationen der protonierten  $L_M H$  und deprotonierten  $L_M^-$  Gruppen (I-16)\*. Für kleine Reaktanden entspricht dies dem  $i$ -fachen der Einwaagekonzentration  $[M]^{tot}$ , wobei  $i$  die Anzahl der im Reaktanden  $M$  vorhandenen Protonenakzeptor-/donatorgruppen angibt. Der entsprechende Gleichgewichtsquotient  $Q_L$  ist nach Gleichung (I-17) definiert. Der Wert von  $Q_L$  ändert sich nicht mit dem  $pH$ -Wert, sofern die protonierbaren Gruppen voneinander unabhängig protoniert werden können und alle denselben  $pK$ -Wert haben. Für unabhängige, chemisch gleiche Gruppen wird  $Q_L = K_M = \text{constant}$ . Der Ausdruck (I-18) gibt die Beziehung zwischen  $Q_L$  und  $K_M$  wieder.

$$[L_M]^{tot} = [L_M^-] + [L_M H] = i[M]^{tot} \quad (\text{I-16})$$

$$Q_L = \frac{[L_M^-][H^+]}{[L_M H]} \quad (\text{I-17})$$

mit

$$[L_M^-] = i[M^{i-}] + (i-1)[MH^{(i-1)-}] + \dots + [MH_{i-1}^-]$$

$$[L_M H] = [MH^{(i-1)-}] + 2[MH_2^{(i-2)-}] + \dots + i[MH_i]$$

---

\* Für die Akzeptoren (bzw. Donatoren) vom Typ  $R_3N$  (bzw.  $R_3NH^+$ ) (I.3) setzen sich die Konzentrationen an  $L_M^-$  und  $L_M H$  folgendermaßen zusammen:

$$[L_M^-] = i[M^-] + (i-1)[MH^{(-1+1)}] + \dots + [MH_{(i-1)}^{(-1+(i-1))}] \text{ und}$$

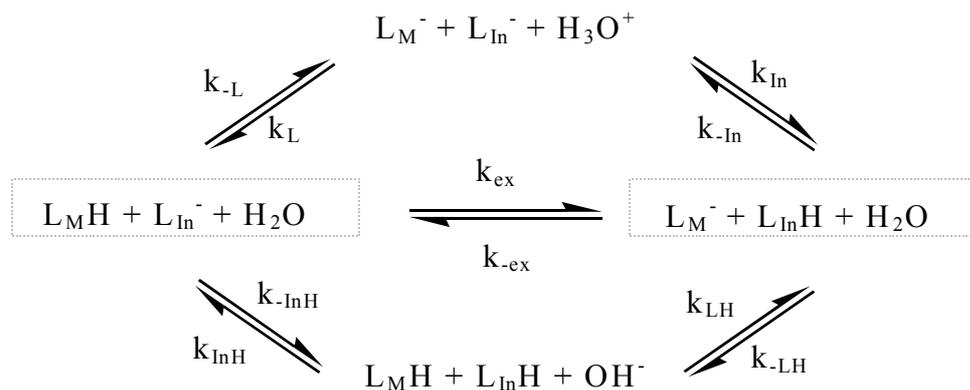
$$[L_M H] = [MH] + 2[MH_2^+] + \dots + i[MH_i^{(i-1)+}].$$

$$Q_L = \frac{i[H^+] + (i-1)\frac{[H^+]^2}{K_{M,i}} + \dots + \frac{[H^+]^i}{K_{M,i}K_{M,i-1}\dots K_{M,2}}}{\frac{[H^+]}{K_{M,i}} + 2\frac{[H^+]^2}{K_{M,i}K_{M,i-1}} + \dots + i\frac{[H^+]^i}{K_{M,i}K_{M,i-1}\dots K_{M,1}}} \quad (\text{I-18})$$

$$\text{mit } K_{M,1} = \frac{[MH_{i-1}^{1-}][H^+]}{[MH_i]}, \quad K_{M,i-1} = \frac{[MH^{(i-1)-}][H^+]}{[MH_2^{(i-2)-}]}, \quad K_{M,i} = \frac{[M^{i-}][H^+]}{[MH^{(i-1)-}]}$$

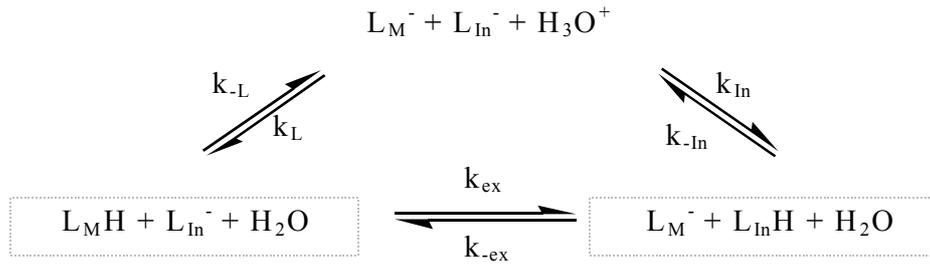
Die Indikatoren  $In$  sind ebenfalls schwache Säuren und demnach genauso zu behandeln. Die protonierbaren Gruppen werden hier entsprechend mit  $L_{In}^-$  und  $L_{In}H$ , der Gleichgewichtsquotient mit  $Q_{In}$  bezeichnet.

Den allgemeinen Reaktionsmechanismus für Protonentransfer-Reaktionen zwischen zwei protonierten/deprotonierten Gruppen eines Säure-Base-Paares  $L_MH/L_M^-$  und  $L_{In}H/L_{In}^-$  in wässriger Lösung zeigt das Schema in Abbildung I-4. Das Gleichgewicht kann sich auf drei verschiedenen Wegen einstellen. Neben dem direkten Protonenaustausch besteht auch hier ein Reaktionsweg über freie Protonen und einer über freie Hydroxidionen.



**Abb. I-4:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser. Es bezeichnet  $L_M^-$  eine deprotonierte,  $L_MH$  eine protonierte Gruppe des Reaktanden  $M$  und entsprechend  $L_{In}^-$  eine deprotonierte,  $L_{In}H$  eine protonierte Gruppe des Indikators  $In$ .

Wie oben gezeigt, lassen sich auch hier die Geschwindigkeitskonstanten für die diffusionskontrollierten Reaktionen abschätzen. Wie im Anhang A.2 gezeigt, ist der Protonenaustausch über die Hydrolyse vernachlässigbar langsam und hat keinen Einfluß auf die Relaxationszeit. Das Reaktionsschema in Abbildung I-4 vereinfacht sich zu dem Schema in Abbildung I-4a.



**Abb. I-4a:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ .

Gemäß den Ausdrücken (I-15) und (I-15a) leiten sich für das Reaktionsschema I-4 die Ausdrücke (I-19) und (I-19a) her (vgl. A.2).

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L} + k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In}([H^+] + Q_L)}{Q_L([H^+] + Q_{In})} \quad (I-19)$$

$$+ \frac{1}{1+x} k_{In}([H^+] + Q_{In}) + k_L \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) ([H^+] + Q_L)$$

$$\text{mit } x = \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L} + k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In}([H^+] + Q_L)}{Q_L([H^+] + Q_{In})} + k_{In}([H^+] + Q_{In}) \quad (I-19a)$$

Das Reaktionsschema ist streng gültig nur für Reaktanden  $M$ , die eine einzige protonierbare Gruppe  $L$  enthalten. Ob es auch für Reaktanden mit mehr als einer Gruppe Gültigkeit besitzt, wird im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht (Kapitel IV).

Für die Anpassung der Gleichung (I-15) bzw. (I-19) an die Meßdaten aus Experimenten mit unterschiedlichen Protonenakzeptoren bzw. -donatoren, aber demselben Indikator  $In$ , sind verschiedene Werte der Geschwindigkeitskonstantenen  $k_{ex}$  ( $k_M$  und  $k_{MH}$  bzw.  $k_L$  und  $k_{LH}$ ) zu erwarten, wogegen für die Konstanten  $k_{In}$  und  $k_{InH}$  immer dieselben Werte erhalten werden müssen. Die Konstanz der Werte von  $k_{In}$  und  $k_{InH}$  dient somit als Indiz dafür, daß das für den Reaktionsverlauf angenommene Modell Gültigkeit für die verschiedenen untersuchten Substanzen behält (Kapitel IV). Gleichermaßen können die Geschwindigkeitskonstanten  $k_M$  und  $k_{MH}$  bzw.  $k_L$  und  $k_{LH}$  der Protonierung bzw. Deprotonierung eines definierten Donator/Akzeptor-Systems  $M^-/MH^{(i-1)-}$  bzw.  $L^-/LH$  für Messungen mit verschiedenen Indikatoren genutzt werden (Kapitel IV.1).

Nachfolgenden Diskussionen von Messdaten unter Beteiligung von Polyelektrolyten liegt das Reaktionsschema gemäß Abbildung I-4 zugrunde.

### I.3 Auswahl der Protonenakzeptoren/-donatoren

An dieser Stelle soll die Auswahl geeigneter Liganden zur Auswertung der Kinetik *diffusionskontrollierter* Protonenübertragungsreaktionen *bodenrelevanter* Polyelektrolyte sowie kleinerer Modellsysteme diskutiert werden.

Wie im Kapitel I.1 dargelegt, laufen Reaktionen von Protonen und Hydroxidionen mit Donator/Akzeptor-Systemen vom Typ  $ROH/RO^-$ ,  $R_3NH^+/R_3N$ ,  $RSH/RS^-$  (eingeschränkt) sowie heterocyclische  $RNH-/RN^-$  und  $RNH^+/RN^-$ -Verbindungen, bei denen sich das Proton nicht in einer internen Wasserstoffbrücke befindet, im allgemeinen diffusionskontrolliert ab. Zum Erhalt einer gesicherten Diskussionsgrundlage wird zunächst der Mechanismus der Protonenübertragung an definierten kleinen Reaktanden untersucht, um deren Ergebnisse mit Literaturdaten [1] und anschließend mit denen der komplizierteren Polyelektrolyte vergleichen zu können.

Es werden als Säure-Base-Paar  $L_MH/L_M^-$  mehrere bodenrelevante Polyelektrolyte bzw. definierte Untereinheiten dieser gesucht. Wie in Kapitel II.2 genauer erklärt, ist eine weitere Bedingung, daß die Reaktanden oberhalb von  $\lambda = 500$  nm keine Absorption

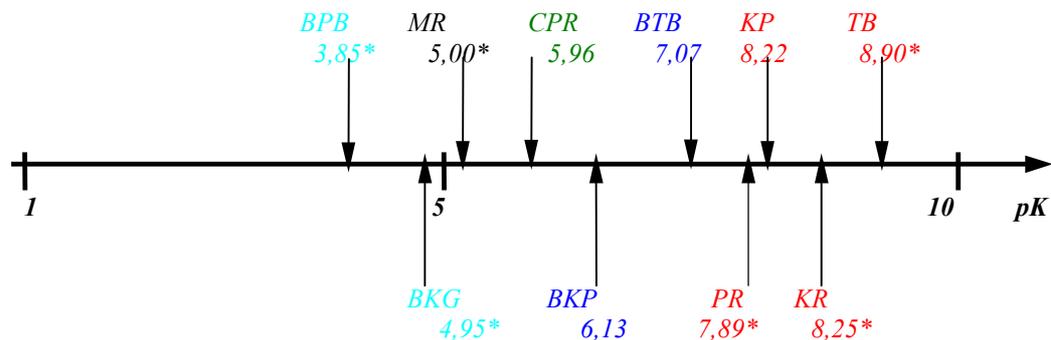
aufweisen, um eine Überlagerung mit den Absorptionsmaxima der Indikatoren zu vermeiden. Die Messungen werden im *pH*-Bereich zwischen 6,0 und 8,0 (Kapitel I.2) durchgeführt, ohne daß den Meßlösungen zusätzlich Puffersubstanzen zugegeben werden können, da diese an der Reaktion beteiligt sein würden. Das Gleichgewicht  $L_MH/L_M^-$  muß die Pufferfunktion übernehmen. Angesichts dieser Kriterien wird die Protonierung der nachfolgend genannten Substanzen untersucht.

Stellvertretend für Bodenkomponenten werden Messungen an der durch Humifizierung organischen Materials im Boden entstehenden **Huminsäure** (*HA*) durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen Polyelektrolyten undefinierter Struktur (hypothetischer Strukturausschnitt Abbildung II.1). mit sowohl sauren als auch basischen Ladungsgruppen (Carboxy-, phenolische Hydroxy-, Amino- und heterocyclische Stickstoffgruppen). Ihre Zusammensetzung variiert von der geografischen Lage und je nach Jahreszeit und Nutzung des Bodens [20], [21].

Stellvertretend für antropogen in den Boden gelangende Polyelektrolyte werden die gut definierten, synthetischen Polyelektrolyte **Sokalan**<sup>®</sup> (*Sok*) und **Polymethacrylsäure** (*PMA*) untersucht. Beide werden als biologisch schwer abbaubare Waschmitteladditive [22] bei der Wasseraufbereitung zu 90 % [23] im Belebtschlamm akkumuliert und durch dessen landwirtschaftliche Nutzung in Böden eingetragen. Das letztgenannte Polymer wurde bereits vermessen [2], [3] und ermöglicht im Rahmen dieser Arbeit einen Vergleich mit Literaturdaten.

Neben Polyelektrolyten liegen in Böden auch kleinere protonenbindende Liganden vor. Stellvertretend werden hier der antropogen in den Boden eingetragene Chelatbildner **Ethylendiamintetraessigsäure** (*EDTA*) und die durch abgestorbene Pflanzenteile in den Boden gelangende Aminosäure **L-Histidin** (*L-His*) untersucht.

Außerdem werden zur Überprüfung der Meßanordnung und der Auswertungsmethode vergleichende Untersuchungen an **Citronensäure** (*CA*), **Imidazol** (*IM*), **Maleinsäure** (*MA*) und **Tricarballysäure** (*TCA*) als Untereinheiten der oben genannten Moleküle durchgeführt.

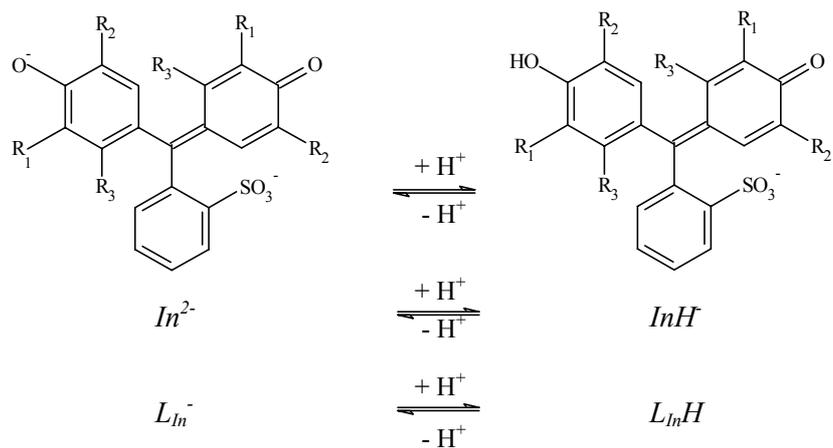


\* [24]

**Abb. I-5:** Schematische Übersicht einiger gebräuchlicher  $pH$ -Indikatoren mit  $pK$ -Werten für wäßrige Lösungen,  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 293,2 \text{ K}$ . Es bedeuten: kein Halogenatom (■), ein Bromatom (■), ein Chloratom (■) bzw. zwei Bromatome (■) im phenolischen Ring des Sulphonphthaleins enthalten.

Als Indikatorsysteme  $L_{In}H/L_{In}^-$  werden mehrere, strukturell ähnliche Indikatoren gesucht, welche nachstehende Kriterien erfüllen. Sie besitzen einen  $pK$ -Wert um 7 und werden mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ( $k_t > 10^{10} \text{ M s}^{-1}$ ) protoniert. Außerdem sollen die Indikatoren einen deutlichen Farbumschlag und hohe Farbintensität aufweisen. Sulphonphthaleine (Abbildung I-6) erfüllen diese Bedingungen.

Die Substitution von Halogenatomen am Ring des Phenols (Abbildung I-5) von Sulphonphthaleinen verschiebt den  $pH$ -Umschlagsbereich zu tieferen  $pK_{In}$ -Werten und die Absorption des Indikators zu längeren Wellenlängen hin (*Bathochromie*). Im Zeitbereich der Temperatursprung-Experimente lassen sich Protonenübertragungsreaktionen im  $pH$ -Bereich von 6,0 bis 8,0 beobachten, ansonsten wird die Reaktion, bedingt durch die ansteigende Protonen- bzw. Hydroxidionenkonzentration, zu schnell (Kapitel I.2, IV.2). Gemäß der Abbildung I-5 fallen die Indikatoren, **Phenolrot** (*PR*,  $pK = 7,89$ ), **Bromthymolblau** (*BTB*,  $pK = 7,08$ ), **Bromkresolpurpur** (*BKP*,  $pK = 6,13$ ) und **Chlorphenolrot** (*CPR*,  $pK = 5,96$ ) in den gewünschten  $pH$ -Bereich. Mit einem  $pK_{In}$ -Wert von nahezu 7,0 stellt Bromthymolblau zweifelsohne den geeignetsten Indikator dar.



**Abb. I-6:**  $\text{In}^{2-}$  und  $\text{InH}$  repräsentieren die im betrachteten  $pH$ -Bereich als Indikatoren eingesetzten Sulphonphthaleine mit  $pK$ -Werten im Bereich zwischen 6,0 und 8,0. Ihre Grundstruktur ist Phenolrot.  $\text{LIn}^-$  bezeichnet die deprotonierte,  $\text{LInH}$  die protonierte phenolische Gruppe. (vgl. Kapitel III.1)

<i>PR</i>	$R_1 = -H$	$R_2 = -H$	$R_3 = -H$
<i>BTB</i>	$R_1 = -Br$	$R_2 = -CH-(CH_3)_2$	$R_3 = -CH_3$
<i>BKP</i>	$R_1 = -Br$	$R_2 = -CH_3$	$R_3 = -H$
<i>CPR</i>	$R_1 = -Cl$	$R_2 = -H$	$R_3 = -H$

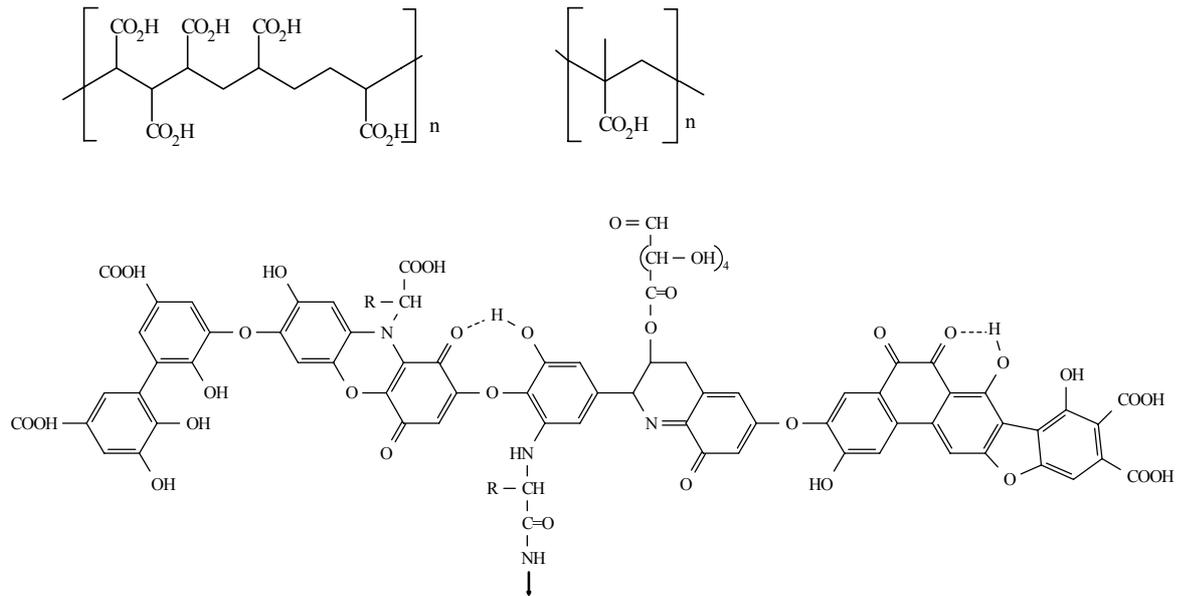
# Kapitel II

## Experimentelles

### II.1 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten synthetischen Polymere werden vom *ICG* des Forschungszentrums Jülich zur Verfügung gestellt. **Sokalan**<sup>®</sup> (**Sok.**) (Abbildung II-1), eine technische Polycarbonsäure der *BASF*, bestehend aus 30 Gew.-% Malein- und 70 Gew.-% Acrylsäuremonomereinheiten, besitzt ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = (92000 \pm 300) \text{ g mol}^{-1}$ , ein Zahlenmittel von  $M_n = (5300 \pm 300) \text{ g mol}^{-1}$  und eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 17,7 \pm 2,3$ . Die verwendete **Polymethacrylsäure (PMA)** (Abbildung II-1) der Firma *Polymer Standards Service* besitzt ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = (64800 \pm 100) \text{ g mol}^{-1}$ , ein Zahlenmittel von  $M_n = (63300 \pm 100) \text{ g mol}^{-1}$  und eine Polydispersität von  $M_w/M_n = 1,02 \pm 0,01$ . Sie ist ausschließlich aus Methacrylsäureeinheiten aufgebaut. Die vermessene **Huminsäure (HA)** (Abbildung II-1) wird aus einer Emsland-Torfprobe nach der von *Thurman* und *Malcom* 1981 beschriebenen Standardmethode extrahiert und aufgereinigt [25].

Das für die Messungen verwendete **Imidazol (IM)**, 1,3-Diazol,  $M_w = 68,08 \text{ g mol}^{-1}$ ) der Firma *Merck*, die **Tricarballoylsäure (TCA)**, 1,2,3-Propantricarbonsäure,  $M_w = 176,13 \text{ g mol}^{-1}$ ) der Firma *Aldrich*, die **Maleinsäure (MA)**, (*Z*)-2-Buten-1,4-disäure,  $M_w = 116,07 \text{ g mol}^{-1}$ ) der Firma *Aldrich*, die **Citronensäure (CA)**, 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure,  $M_w = 210,14 \text{ g mol}^{-1}$ ) der Firma *J.T.Baker*, das **L-Histidin (L-His)**, 2-Amino-3(4-imidazolyl)-propionsäure,  $M_w = 155,16 \text{ g mol}^{-1}$ ) der Firma *Flucka* und das **EDTA** (Ethyldiamintetraessigsäure,  $M_w = 292,25$ ) der Firma *Flucka* sind vom Reinheitsgrad p.A.



**Abb. II-1:** Schematische Struktur der verwendeten synthetischen Polymere *Sokalan*<sup>®</sup> und Polymethacrylsäure sowie ein hypothetischer Strukturausschnitt der Huminsäure mit aromatischen Kernen, Carboxyl- und Hydroxygruppen, sowie einer Peptid- und Zuckerseitenkette [26].

Die verwendeten **Puffersubstanzen** Natriumacetat (*Riedel-deHaën*), Natriumcarbonat (*Merck*), Dinatriumhydrogenphosphat (*Merck*), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan (*Tris*) (*Riedel-deHaën*) sind alle vom Reihneitsgrad p.A. Die eingesetzten **Metallsalze** (*Merck*) Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumchlorid und Natriumnitrat, Kaliumnitrat und Natriumsulfat entsprechen ebenfalls der Qualität p.A.

Die für die Untersuchungen benutzten **pH-Indikatoren** (Abbildung I-6) werden von der Firma *Merck* bezogen und sind von der Qualität p.A. Bromthymolblau (*BTB*, 3',3''-Dibromthymolsulfonphthalein) besitzt ein Molekulargewicht von  $M_w = 624,40 \text{ g mol}^{-1}$ ; sein Umschlagbereich liegt im *pH*-Bereich von 6,0 bis 7,6 von Gelb nach Blau. Bromkresolpurpur (*BKP*, 5,5'-Dibromkresolsulfonphthalein) besitzt ein Molekulargewicht von  $M_w = 540,24 \text{ g mol}^{-1}$  und einen Umschlagbereich zwischen *pH* = 5,2 und 6,8 von Gelb nach Violett. Phenolrot (*PR*, Phenolsulfonphthalein) mit einem Molekulargewicht von  $M_w = 354,40 \text{ g mol}^{-1}$  schlägt im *pH*-Bereich von 6,4 bis 8,2 von Gelb nach Rot um. Chlorphenolrot (*CPR*, 3,3'-Dichlorphenolsulphonphthalein) besitzt ein Molekulargewicht von  $M_w = 423,30 \text{ g mol}^{-1}$ ; sein Umschlagbereich liegt im *pH*-Bereich von 4,8 bis 6,4 von Gelb nach Violett.

Die verwendeten **Alkohole** Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propandiol und Glycerin werden sämtlich von der Firma *J.T.Baker* bezogen und sind vom Reinheitsgrad p.A. Die *HCl*- und *NaOH*-**Stammlösungen** werden mit *Titrisol-Ampullen* der Firma *Merck* und tridestilliertem Wasser angesetzt.

Alle Chemikalien werden ohne weitere Trocknung und Reinigung eingesetzt. Die Lösungen werden täglich frisch mit tridestilliertem Wasser angesetzt. Um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch in Wasser gelöstes Kohlendioxid zu verhindern, werden alle Lösungen mit einer eigens dafür entwickelten gasdichten Spritze durch Unterdruck entgast. Die genauen Konzentrationen der Indikatorlösungen werden jeweils spektralphotometrisch bestimmt.

## II.2 Untersuchungsmethoden

### Potentiometrie

Der *pH*-Wert wird mit einem *pH*-Meter der Firma *Metrohm*, Typ 605 in Verbindung mit einer *Toledo InLab*<sup>®</sup> 412 Standardglaselektrode (Einstabmeßkette) der Firma *Mettler* gemessen. Die Eichung des *pH*-Meters erfolgt bei 298 K mit Standardpuffern nach *Bates* [27]. Eine *pH*-Wertbestimmung ist auf  $\pm 0,02$  *pH*-Einheiten genau möglich.

Die potentiometrischen Titrationen werden mit einem Titriergerät *TitroLine alpha* der Firma *Schott* unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

### Spektralphotometrische Messungen

Die *UV/VIS*-Spektren werden mit einem *Zweistrahl Spektralphotometer* der Firma *Shimadzu*, Typ *UV-2401PC* mit angeschlossenem Rechner zur Speicherung und zur grafischen Darstellung der Daten aufgenommen. Bei diesem Gerät beträgt die Wellenlängenreproduzierbarkeit 0,05 nm und die photometrische Genauigkeit 0,001 OD im Bereich von 0,0 bis 1,0 OD. Die Meßlösungen werden zur Einstellung des Gleichgewichtes vortemperiert und anschließend in der Meßküvette mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  K temperiert. Die Küvettenlänge beträgt  $d = 1$  cm.

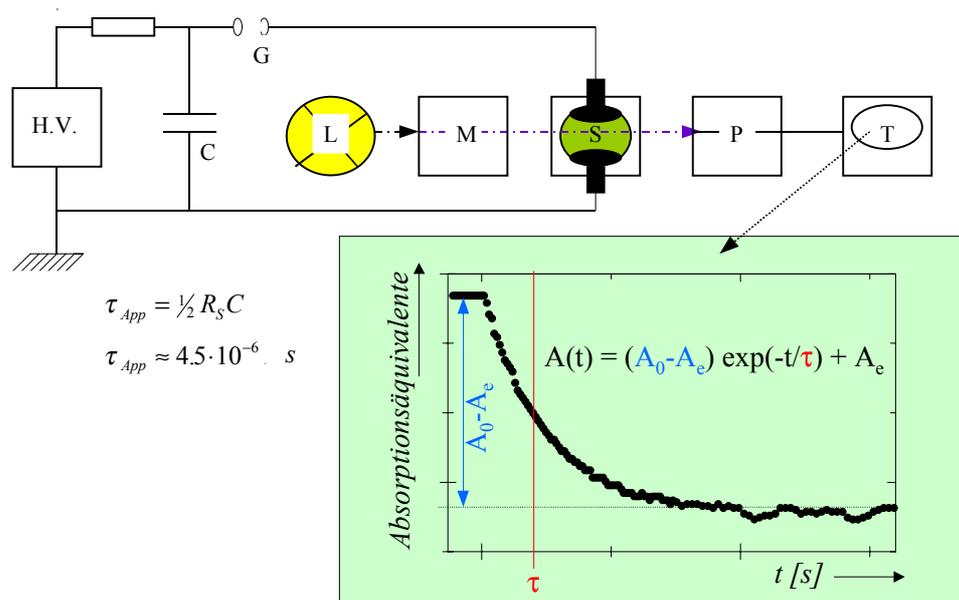
### Konduktometrie

Die Lösungen werden mit einer *Automatic Precision Bridge B905* der Firma *Wayne Kerr* in Verbindung mit einer Leitfähigkeitselektrode der Firma *Phillips*

gemessen. Die Impedanzen der Zuleitungen werden von der Meßbrücke automatisch abgeglichen. Als Meßfrequenz wird  $\nu = 10$  kHz gewählt.

## Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen werden mit einer Temperatursprung-Apparatur mit optischer Detektion durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abbildung II-2 skizziert ist.



**Abb. II-2:** Schematischer Aufbau der Temperatursprung-Apparatur: HV Hochspannungstransformator, C Kondensator, G Funkenstrecke, L Lichtquelle (hier Hg-Hochdrucklampe oder HeNe-Laser), M Monochromator, S Temperatursprungzelle, P Photomultiplier, T Transientenrekorder mit angeschlossenem Rechner.

Die verschiedenen Relaxationsverfahren, so auch die Temperatursprung-Technik, wurden von *Eigen et al.* eingeführt [28]. Bei der hier verwendeten, klassischen Form des Temperatursprung-Verfahrens (sog. *Joule'sche Methode*) wird eine elektrisch leitfähige Meßlösung durch die Entladung eines Hochspannungskondensators in wenigen  $\mu s$  um einige Grad aufgeheizt. Der Kondensator besitzt eine Kapazität von  $C = 53 \cdot 10^{-9}$  F und wird auf die Spannung von  $U = 3,0 \cdot 10^4$  V aufgeladen.

Die Aufheizgeschwindigkeit der Meßlösung ist von dem, durch die Zugabe von Inertsalz eingestellten, elektrischen Widerstand  $R_S$  der Meßzelle und der Kapazität des Kondensators abhängig und erfolgt exponentiell mit der Zeitkonstante  $\tau_{App}$  (Gleichung

(II-1)). Für die zur Verfügung stehende Apparatur liegt die Kurzzeitmeßgrenze theoretisch bei  $\tau_{App} = 4,5 \cdot 10^{-6}$  s.\*

Die Temperaturänderung  $\delta T$  der Meßlösung berechnet sich nach Gleichung (II-2), wobei  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $\rho$  die Dichte der Lösung und  $V$  das Volumen zwischen den Elektroden der Meßzelle ( $V = (2,0 \pm 0,2) \text{ cm}^3$ ) darstellt. Für die in dieser Arbeit verwendeten wäßrigen Meßlösungen ergibt sich nach Gleichung (II-2) eine Temperaturänderung von  $\delta T = (2,0 \pm 0,5) \text{ K}$ .

$$\tau_{App} = \frac{1}{2} R_s C \quad (\text{II-1})$$

$$\delta T = \frac{CU^2}{2c_p \rho V} \quad (\text{II-2})$$

Als Lichtquelle wird eine sich durch hohe Lichtintensität auszeichnende Quecksilber-Hochdrucklampe mit 200 Watt (*Hanovia 901 B11*) verwendet. Die Meßdaten werden mit Hilfe eines Transientenrecorders (*ADAM TC 112*), der eine Auflösung von 12 bit und eine Taktfrequenz von 1 MHz besitzt, erfaßt und digitalisiert. Für einige Messungen wird ein HeNe-Laser (*Polytech PL750* (5 mW, 633 nm)) als Lichtquelle<sup>†</sup> verwendet. Hier werden die Meßdaten mit Hilfe eines Transientenrecorders (*Datalab DL 910*), der 4096 Datenpunkte bei einer maximalen Frequenz der Probennahme von 20 MHz aufnimmt, erfaßt und digitalisiert.

Durch die Anpassung der Gleichung (II-3) an die zeitliche Änderung der Absorption werden die Relaxationszeiten  $\tau$  und die Amplituden ( $A_0 - A_e$ ) bestimmt. Es bezeichnet  $t$  die Zeit nach dem Temperatursprung und  $A_e$  die Absorption nach Ablauf der Reaktion.

$$A(t) = (A_0 - A_e) \cdot e^{-t/\tau} + A_e \quad (\text{II-3})$$

---

\* Ob diese Zeitgrenze praktisch ausgenutzt werden kann, hängt im Wesentlichen von dem Signal-Rausch-Verhältnis ab. Gemessen werden kann diese tatsächliche Kurzzeitgrenze einer Apparatur mit einer Reaktion, die sehr viel schneller als die eigentliche Erwärmung abläuft, z. B. der Protonenübertragung von *Tris* (Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan) auf Phenolrot als Indikator [29]. Experimentell konnte eine Kurzzeitmeßgrenze von  $5,0 \cdot 10^{-6}$  s bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretisch nach (II-1) bestimmten Wert überein.

<sup>†</sup> Diese Messungen wurden an der Università di Pisa durchgeführt.

Die Werte für die Relaxationszeiten und die Amplituden werden als Mittelwerte von mindestens fünf Temperatursprungmessungen, deren Relaxationszeiten eine Streuung von höchstens  $\pm 5\%$  aufweisen, erhalten. Dabei treten zwischen dem ersten und dem letzten *Sprung* keine systematischen Änderungen auf. Da sich die geringere Stabilität der Quecksilber-Hochdrucklampe insbesondere im Fehler der Amplitude niederschlägt, wird ein mittlerer Fehler von  $10\%$  für die Amplituden aus Messungen mit der Hochdrucklampe und von  $5\%$  für die Messungen mit dem *HeNe*-Laser angenommen. Der *pH*-Wert wird vor und nach jeder Meßreihe überprüft; seine Änderung liegt bei weniger als  $0,03$  *pH*-Einheiten.

## Datenverarbeitung

Die bei sämtlichen Meßapparaten anfallenden digitalen Daten werden mit Hilfe von Software, die in diesem Arbeitskreis entwickelt worden ist, analysiert und ausgewertet. Für die Anpassung der kinetischen Meßdaten wird das *FIT-Programm* [30] verwendet, das einen *least-square-fit* nach dem *Marquardt*-Algorithmus durchführt. Dieses Programm erlaubt die Anpassung von bis zu drei überlagerten Exponentialfunktionen an die Meßdaten, wobei zusätzlich eine lineare Drift berücksichtigt werden kann.

Zur Berechnung von Verteilungsfunktionen aus Bindungsisothermen wird in dieser Arbeit eine inverse Transformation numerisch durch das Computer-Programm *CONTIN* durchgeführt. Das von *Provencher* [31a, b] auf der Grundlage der *Tichinow*-Regularisierung entwickelte Computer-Programm *CONTIN* erhält die inverse Transformationen ohne zuvor Abschätzungen über die Form der Verteilungsfunktion zu machen oder diese zu glätten. Die klassische Definition der Varianz ist bei *CONTIN* um den Glättungsregularisator  $R$  erweitert (Gleichung (II-4)). Es bezeichnen  $V$  die Varianz,  $M$  die Kovarianzmatrix der Meßdaten  $y$  und  $Ax$  die berechneten Daten  $[LH]_{ber} = f([H^+], f(K_H))$ , sowie  $\alpha$  den Regularisierungsparameter. Das Programm verwendet als Regularisator die zweite Ableitung der Verteilungsfunktion bezüglich  $K$ . Dadurch steigt die Varianz für stark gekrümmte Verteilungsfunktionen an. Bei vielen Moden und für das allgemeine Kriterium, daß die Varianz bei optimaler Anpassung ein Minimum zeigen soll, führt dies zu einer möglichst glatten, wenig gekrümmten Verteilungsfunktion.

Eine automatische Anpassung der Regularisierungsstärke  $\alpha$  geschieht durch den statistischen  $F$ -test. Das heißt, für die Wahl des Regularisierungsparameters wird der Anstieg der regularisierten Varianz im Vergleich zu der nicht regularisierten ( $\alpha = 0$ ) nur durch Zufall bestimmt. In einer Auftragung der Varianz  $V$  gegen den Regularisierungsparameter  $\alpha$  entspricht dies einem starken Anstieg der Funktion.

$$V(\alpha) = |M^{-0.5}(y - Ax)|^2 + \alpha^2 |R| \quad (\text{II-4})$$

Zur Anpassung der Parameter der theoretisch hergeleiteten mathematischen Funktionen an die Meßdaten werden kommerziell erhältliche Programme (*Microsoft*) verwendet.

## Kapitel III

# Thermodynamik der Protonierungen

Grundlegende Parameter für die spätere Auswertung der kinetischen Meßdaten werden aus der Untersuchung chemischer Reaktionen im Gleichgewicht erhalten. Zu diesen Größen zählen sowohl die Gleichgewichtskonstanten  $K$  bzw. -quotienten  $Q$  aller verwendeten Reaktanden  $M$  bzw.  $In$ , die Reaktionsenthalpien aller untersuchten Reaktionen, sowie die Absorptionskoeffizienten der Indikatoren.

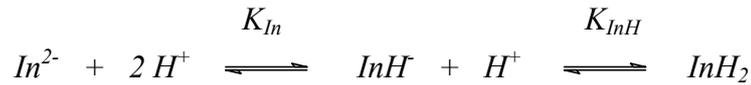
Im folgenden werden zunächst die Protonierungsgleichgewichte der verwendeten Indikatoren Chlorphenolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau und Phenolrot untersucht (Kapitel III.1 und III.2). Die Kapitel III.3 und III.4 beschreiben die Gleichgewichte der eingesetzten Säuren (Citronensäure, *EDTA*, Maleinsäure, Tricarballoylsäure), Basen (Imidazol, *L*-Histidin) und Polyelektrolyte (Huminsäure, Polymethacrylsäure, *Sokalan*<sup>®</sup>). Eine ausführliche Diskussion der Protonierungsgleichgewichte der Polyelektrolyte ist bereits von *Engel* [32], *Herzig* [33] und *Hermeier* [34] in diesem Arbeitskreis durchgeführt worden, daher soll hier nur kurz darauf verwiesen werden. Ein Teil der aus den statischen Messungen erhaltenen Daten ist aus der Literatur bekannt; es ist aber notwendig die Konstanten unter den Bedingungen zu bestimmen, die denen der kinetischen Untersuchungen entsprechen.

Es werden jeweils zunächst die Gleichgewichtskonstanten  $K$  und anschließend die Gleichgewichtsquotienten  $Q$  bestimmt.

### III.1 Gleichgewichte der Indikatoren

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *pH*-Indikatoren Chlorphenolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau und Phenolrot treten entsprechend dem Schema in Abbildung III-1 in drei unterschiedlichen Protonierungsstufen auf. Die zugehörigen

konditionalen Gleichgewichtskonstanten sind gemäß der Gleichungen (III-1) und (III-2) definiert. Die Gleichgewichtskonstante  $K_{InH}$  ( $pK_{InH} \approx 1.3$  [24]) bleibt im folgenden unberücksichtigt, da die Indikatoren im untersuchten  $pH$ -Bereich ( $6,0 \leq pH \leq 8,0$ ) ausschließlich in den deprotonierten Formen  $In^{2-}$  und  $InH^-$  vorliegen.



**Abb. III-1:** Protolysegleichgewichte der Indikatoren.

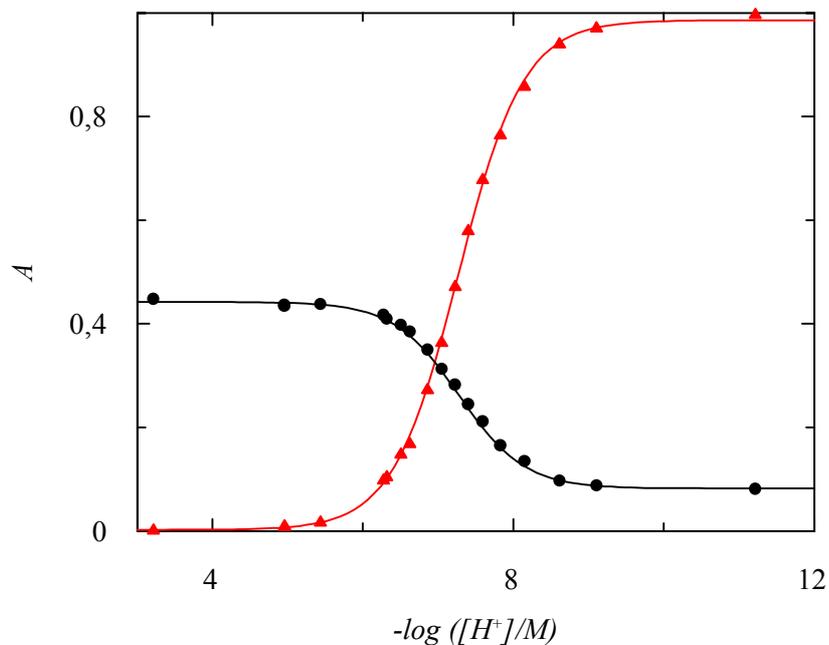
$$K_{InH} = \frac{[InH^-][H^+]}{[InH_2]} \quad (III-1)$$

$$K_{In} = \frac{[In^{2-}][H^+]}{[InH^-]} \quad (III-2)$$

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{In}$  werden *UV/VIS*-Spektren der Indikatoren bei unterschiedlichen  $pH$ -Werten, einer Ionenstärke von  $[NaCl] = 0,1$  M und einer Temperatur von 293,2 K aufgenommen. Als Puffersubstanzen finden Natriumacetat ( $pH$ -Wert von 4 bis 6), Dinatriumhydrogenphosphat ( $pH$ -Wert 6 bis 7), Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan ( $pH$ -Wert 7 bis 9) und Natriumcarbonat ( $pH$ -Wert 9 bis 11) Verwendung.<sup>‡</sup> Im stark sauren bzw. basischen Bereich wird die gewünschte Protonenkonzentration der Lösung durch die Zugabe von Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{In}$  und die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{In}$  und  $\epsilon_{InH}$  der verschiedenen Indikatoren werden, wie in Abbildung III-2 für Bromthymolblau gezeigt, aus den Anpassungen von Gleichung (III-3) an die Meßwerte bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima erhalten. Der Ausdruck (III-3) folgt aus dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz  $A = d \sum_i c_i \epsilon_i$ , der Gleichgewichtsbedingung (III-2) und der Mengenbilanz. Die Ergebnisse sind in Tabelle III-1 bzw. III-2 zusammen gefaßt. Die Gleichgewichtskonstanten zeigen eine gute Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten [24].

<sup>‡</sup> Der  $pH$ -Wert wird unter Verwendung der *Davies*-Gleichung [35] aus den  $pK_p$ -Werten der Puffersubstanzen berechnet.

$$\frac{A}{d} = \frac{\varepsilon_{In} K_{In} + \varepsilon_{InH} [H^+]}{[H^+] + K_{In}} [In]^{tot} \quad (\text{III-3})$$



**Abb. III-2:** Absorptionen einer Lösung von Bromthymolblau in Abhängigkeit von  $-\log([H^+]/M)$  bei  $[BTB]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[Puffer] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $T = 293,2 \text{ K}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$  und  $\lambda = 433,0 \text{ nm}$  (●) bzw.  $\lambda = 618,0 \text{ nm}$  (▲). Die Kurven zeigen die besten Anpassungen von Gleichung (III-3) an die Meßdaten.

**Tab. III-1:** Gleichgewichtskonstanten  $K_{In}$  für  $T = 293,2 \text{ K}$  und  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$  der verwendeten Indikatoren: Chlorphenolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau und Phenolrot.

$In$	$pK_{In}$	$*pK_{In}$
<i>CPR</i>	$5,96 \pm 0,05$	(6,00)
<i>BKP</i>	$6,13 \pm 0,05$	(6,12)
<i>BTB</i>	$7,09 \pm 0,05$	(7,10)
<i>PR</i>	$7,89 \pm 0,05$	(7,81)

\* [24]

Für die Indikatoren  $In$  sind die Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K_{In}$  und für die Gleichgewichtsquotienten  $Q_{In}$  identisch, da experimentell nur eine protonierbare Gruppe in den Reaktanden auftritt. Die doppelt deprotonierte Form des Indikators liegt unter den gegebenen Versuchsbedingungen kaum vor, ihr Beitrag ist im Experiment nicht zu beobachten.

**Tab. III-2:** Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{InH}$  und  $\epsilon_{In}$  der Absorptionsmaxima  $\lambda_{max}$ , der Wellenlängen der kinetischen Messungen  $\lambda_{kin}$  und der Isosbestischen Punkte  $\lambda_{isos}$  der verwendeten Indikatoren Chlorphenolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau und Phenolrot für  $T = 293,2$  K und  $[NaCl] = 0,1$  M.

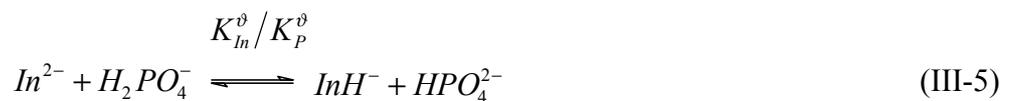
$In$	$\lambda$ [nm]	$\epsilon_{InH}$ [ $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ]	$\epsilon_{In}$ [ $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ]
<i>CPR</i>	$\lambda_{isos} = 372,0 \pm 0,1$	$4\,600 \pm 100$	$4\,600 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 433,0 \pm 0,1$	$9\,700 \pm 500$	$1\,300 \pm 200$
	$\lambda_{kin} = 436,0 \pm 0,1$	$9\,700 \pm 500$	$1\,300 \pm 200$
	$\lambda_{isos} = 487,0 \pm 0,1$	$4\,100 \pm 100$	$4\,100 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 575,0 \pm 0,1$	$270 \pm 200$	$26\,400 \pm 500$
<i>BKP</i>	$\lambda_{isos} = 321,0 \pm 0,1$	$6\,470 \pm 100$	$6\,470 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 431,0 \pm 0,1$	$25\,700 \pm 500$	$1\,300 \pm 190$
	$\lambda_{kin} = 436,0 \pm 0,1$	$25\,000 \pm 500$	$310 \pm 190$
	$\lambda_{isos} = 490,5 \pm 0,1$	$8\,400 \pm 100$	$8\,400 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 589,0 \pm 0,1$	$395 \pm 200$	$74\,000 \pm 500$
<i>BTB</i>	$\lambda_{isos} = 322,0 \pm 0,1$	$5\,900 \pm 100$	$5\,900 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 433,0 \pm 0,1$	$18\,400 \pm 500$	$3\,450 \pm 200$
	$\lambda_{kin} = 436,0 \pm 0,1$	$19\,000 \pm 500$	$3\,300 \pm 200$
	$\lambda_{isos} = 501,0 \pm 0,1$	$8\,400 \pm 100$	$8\,400 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 618,0 \pm 0,1$	$220 \pm 200$	$41\,100 \pm 500$
<i>PR</i>	$\lambda_{isos} = 378,5 \pm 0,1$	$6\,000 \pm 100$	$6\,000 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 432,0 \pm 0,1$	$21\,600 \pm 500$	$1\,900 \pm 500$
	$\lambda_{kin} = 436,0 \pm 0,1$	$21\,600 \pm 500$	$1\,900 \pm 500$
	$\lambda_{isos} = 465,0 \pm 0,1$	$8\,900 \pm 100$	$8\,900 \pm 100$
	$\lambda_{max} = 557,0 \pm 0,1$	$100 \pm 500$	$62\,200 \pm 200$

## III.2 Temperaturabhängigkeit der Indikatorgleichgewichte

Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_{In}$  und  $\epsilon_{InH}$  bestimmt, indem jeweils Spektren der beiden Indikatorspezies  $In^{2-}$  (bei einem  $pH$ -Wert von 10,0) bzw.  $InH$  (bei einem  $pH$ -Wert von 4,0) in einem Temperaturbereich von 278,2 K bis 313,2 K aufgenommen werden. Bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Spezies  $InH$  wird der geringfügige Einfluß des Gleichgewichtes  $K_{InH}$  (III-1) berücksichtigt. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten ist gering und liegt für alle verwendeten Indikatoren innerhalb des in Tabelle III-2 angegebenen Fehlerbereichs. In guter Näherung wird sie als temperaturunabhängig angenommen.

Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten  $K$  wird durch die *van't Hoff'sche* Reaktionsisobare (III-4) beschrieben. Im Experiment werden *UV/VIS*-Spektren der Indikatoren im Temperaturbereich von 278,2 K bis 313,2 K bei einem  $pH$ -Wert von 7,0 aufgenommen. Als Puffer werden der Lösung Dinatriumdihydrogenphosphat und Natronlauge zugegeben, so daß die Reaktion (III-5) beobachtet wird. Nach Gleichung (III-6) (Herleitung A.3) ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_{In}^\vartheta$  aus der optischen Absorption  $A^\vartheta$ , wobei das Superskript „ $\vartheta$ “ auf die temperaturabhängigen Größen hinweist. An Stelle der Konzentrationen, die sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dichte der Lösung verändern, werden die von der Temperatur und dem Druck unabhängigen Stoffmengen  $n_\mu$  in der Lösung mit  $n_\mu = [\mu]V_{H_2O}^\vartheta$  betrachtet. Der Quotient  $[H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}]$  in Gleichung (III-6) ist durch die Einwaage und die Puffergleichgewichtskonstanten  $K_P (= ([HPO_4^{2-}][H^+])/[H_2PO_4^-])$  fest vorgegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Puffergleichgewichtskonstante und der Dichte von Wasser findet sich in der Tabelle III-3, in der außerdem exemplarisch für den Indikator Bromthymolblau die erhaltenen Werte für  $K_{In}^\vartheta$  aufgeführt sind.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right)_p = -\frac{\Delta_R H^0}{R} \quad (III-4)$$



$$\text{mit } \Delta_R H_{In/P}^0 = \Delta_R H_{In}^0 - \Delta_R H_P^0$$

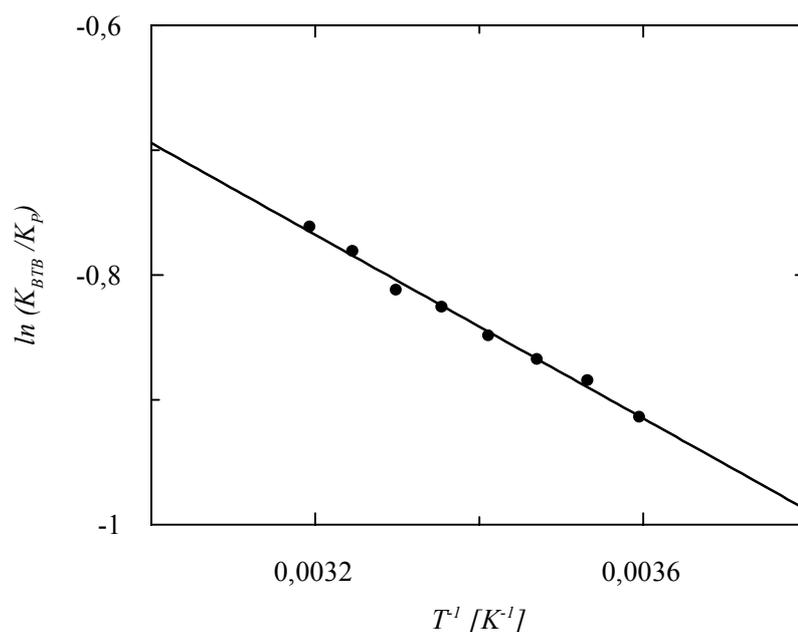
$$\frac{K_{In}^{\vartheta}}{K_P^{\vartheta}} = \frac{\varepsilon_{lnH} \cdot n_{ln}^{tot} - \frac{A^{\vartheta} V_{H_2O}^{\vartheta}}{d} [H_2PO_4^-]}{\frac{A^{\vartheta} V_{H_2O}^{\vartheta}}{d} - \varepsilon_{ln^2} \cdot n_{ln}^{tot}} [HPO_4^{2-}] \quad (III-6)$$

**Tab. III-3:** Abhängigkeit der Dichte von Wasser und der betrachteten Gleichgewichte des Puffers  $K_P^{\vartheta}$  und des Bromthymolblaus  $K_{BTB}^{\vartheta}$  von der Temperatur, gemessen bei  $[NaCl] = 0,1$  M.

T [K]	* $\rho_{H_2O}^{\vartheta}$ [g dm <sup>-3</sup> ]	$K_{In}^{\vartheta}/K_P^{\vartheta}$	# $K_P^{\vartheta}$ [M]	$K_{BTB}^{\vartheta}$ [M]
278,2	(0,99997)	4,01·10 <sup>-1</sup>	(1,76·10 <sup>-7</sup> )	7,06·10 <sup>-8</sup>
283,2	(0,99970)	4,13·10 <sup>-1</sup>	(1,81·10 <sup>-7</sup> )	7,48·10 <sup>-8</sup>
288,2	(0,99103)	4,20·10 <sup>-1</sup>	(1,86·10 <sup>-7</sup> )	7,79·10 <sup>-8</sup>
293,2	(0,99821)	4,28·10 <sup>-1</sup>	(1,90·10 <sup>-7</sup> )	8,15·10 <sup>-8</sup>
298,2	(0,99704)	4,38·10 <sup>-1</sup>	(1,95·10 <sup>-7</sup> )	8,54·10 <sup>-8</sup>
303,2	(0,99565)	4,44·10 <sup>-1</sup>	(2,00·10 <sup>-7</sup> )	8,87·10 <sup>-8</sup>
308,2	(0,99403)	4,58·10 <sup>-1</sup>	(2,04·10 <sup>-7</sup> )	9,36·10 <sup>-8</sup>
313,2	(0,99222)	4,67·10 <sup>-1</sup>	(2,09·10 <sup>-7</sup> )	9,75·10 <sup>-8</sup>

\* [36], # [37]

Für Bromthymolblau sind in Abbildung III-3 die gemessenen Werte des Logarithmus des Quotienten der Gleichgewichtskonstanten  $K_{In}^{\vartheta}/K_P^{\vartheta}$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Aus der Anpassung der Geradengleichung (III-4) an die experimentellen Daten ergibt sich aus der Steigung die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_{In/P}^0$ , aus der mittels des Ausdruckes (III-5) und den Daten für  $\Delta_R H_P^0$  (Tabelle III-4) die Reaktionsenthalpie für den Indikator folgt. Mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G_{In}^0$  (III-7) liefert die *Gibbs*-Funktion (III-8) die Reaktionsentropie  $\Delta_R S_{In}^0$ . Die nachfolgende Tabelle enthält die thermodynamischen Größen der betrachteten Indikatoren.



**Abb. III-3:** Auftragung des Logarithmus des Quotienten der Gleichgewichtskonstanten  $K_{BTB}^0 / K_P^0$  von Bromthymolblau ( $[BTB] = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M) und Dinatriumhydrogenphosphat ( $[P] = 1,0 \cdot 10^{-2}$  M) gegen die reziproke Temperatur zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H_{BTB}^0$  nach (III-4) und (III-5). Gemessen bei  $pH = 7,0$  und  $[NaCl] = 0,1$  M.

$$\Delta \ln K = \frac{\Delta_R H^0}{R} \Delta(T^{-1}) \quad (III-4a)$$

$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K \quad (III-7)$$

$$\Delta_R S^0 = \frac{\Delta_R H^0 - \Delta_R G^0}{T} \quad (III-8)$$

**Tab. III-4:** Thermodynamische Parameter für die betrachteten Indikatorgleichgewichte  $K_{In}^0$ , gemessen bei  $[NaCl] = 0,1$  M und  $T = 293,2$  K.

$K_{In}$	$\Delta_R H_{In/P}^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	* $\Delta_R H_P^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_R H_{In}^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_R G_{In}^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_R S_{In}^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$K_{CPR}$	9,1 ± 2,0	(3,5)	12,6 ± 2,0	33,4 ± 2,0	- 71 ± 10
$K_{BKP}$	4,7 ± 2,0	(3,5)	8,4 ± 2,0	34,4 ± 2,0	- 89 ± 10
$K_{BTB}$	3,1 ± 2,0	(3,5)	6,6 ± 2,0	39,8 ± 2,0	-113 ± 10
$K_{PR}$	6,0 ± 2,0	(3,5)	9,5 ± 2,0	44,2 ± 2,0	-128 ± 10

\* [37]

### III.3 Gleichgewichte der übrigen Liganden

Das Protonierungsverhalten kleiner Moleküle oder Ionen wird bestimmt durch diskrete Gleichgewichtskonstanten  $K_M$ , deren Anzahl durch die Wertigkeit der betrachteten Säure bzw. Base gegeben ist. Dagegen sind Bindungen von Gegenionen (hier Protonen, Metallionen) an Polyelektrolyte im allgemeinen nicht durch diskrete Gleichgewichtskonstanten zu beschreiben, da sowohl die gegenioneninduzierte Konformationsänderung als auch die Polyelektrolyteigenschaften des Polymers berücksichtigt werden müssen, was zu einer Verteilung der Gleichgewichtskonstanten führt.

Aus Titrationskurven lassen sich Adsorptionsisothermen berechnen. Diese sind gemäß Gleichung (III-9) als die Menge gebundener Gegenionen als Funktion ihrer freien Konzentration in der Lösung definiert. Es ist  $[\xi]$  die Konzentration der Gegenionen (Protonen, Metallionen) in der Lösung und  $[L_M\xi]$  die Konzentration an gebundenen Spezies.

$$[L_M\xi] = f([\xi]) \quad (\text{III-9})$$

$$[L_M\xi] = [L_M]^{tot} \frac{K_M^{-1}[\xi]}{1 + K_M^{-1}[\xi]} \quad (\text{III-10})$$

Mit der Stoffbilanz der Gegenionen und den Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  ergibt sich die *Langmuir*'sche Isothermengleichung (III-10). Es stellt  $[L_M]^{tot}$  die Gesamtkonzentration an Bindungsstellen dar. Die *Langmuir*'sche Isothermengleichung beschreibt die Bindung eines Gegenions an eine Bindungsstelle unter den Annahmen, daß alle Bindungsstellen gleichwertig bezüglich der freien Bindungsenthalpie sind und daß sie unabhängig voneinander reagieren. Bei Basen mit mehreren freien Valenzen und erst recht bei Polyelektrolyten gilt dies nicht mehr; es müssen die chemische Heterogenität und die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ladungsgruppen berücksichtigt werden. Die einfachste Möglichkeit hierfür stellt die Einführung einer Verteilungsfunktion der Bindungskonstanten  $S(K_M)$  dar, welche den relativen Anteil der Bindungsstellen ( $S(K_M)$ ) mit der Bindungskonstanten  $K_M$  im Vergleich zu Bindungsstellen insgesamt beschreibt. Anschaulich geht man von Gleichung (III-10) aus und summiert über alle Bindungsstellen  $L_{Mi}$  mit den Bindungskonstanten  $K_{Mi}$  (Gleichung (III-11)).

$$[L_M \xi] = \sum_{i=1}^n [L_{Mi} \xi] = \sum_{i=1}^n [L_{Mi}]^{tot} \frac{K_{Mi}^{-1}[\xi]}{1 + K_{Mi}^{-1}[\xi]} \quad (\text{III-11})$$

bzw. im Grenzfall beliebig vieler Gruppen:

$$[L_M \xi] = \int_{K_M=0}^{K_M=\infty} S(K_M) \frac{K_M^{-1}[\xi]}{1 + K_M^{-1}[\xi]} dK_M \quad (\text{III-12})$$

Aus einem gegebenen Satz Meßdaten  $[L_M \xi] = f([\xi])$  läßt sich nach Gleichung (III-12) prinzipiell die Verteilungsfunktion  $S(K_M)$  berechnen. In der Praxis ergibt sich eine unendliche Anzahl an Lösungen aufgrund des Rauschens der Meßdaten und da die Integration nur über ein endliches Intervall erfolgen kann.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, stellt die a-priori Definition der Form von  $S(K_M)$  dar. Nimmt man z. B. für  $S(K_M)$  die *Sips*-Verteilung (Gleichung (III-13)) an, erhält man die sogenannte *Langmuir-Freundlich*-Isothermengleichung (III-14) [38]. Die mittlere Stabilitätskonstante  $K_{Mm}$  ist der Wert von  $K_M$ , an dem die Verteilungsfunktion ihr Maximum hat, und  $b$  ist die Heterogenität der Funktion, die Werte zwischen Null und Eins annehmen kann. Für  $b = 1$  geht die *Langmuir-Freundlich*-Isotherme (III-14) in die *Langmuir*-Isotherme (III-10) über (es werden diskrete Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  der Bindungen erhalten). Für die  $i$ -modale Verteilung ist die *Langmuir-Freundlich*-Isothermengleichung entsprechend über (III-15) definiert; es sind  $v_i$  die Anteile an den Gesamtgruppen.

Das Protonierungsgleichgewicht der niedermolekularen Liganden wie Citronensäure ( $b_i = 1, n = 3$ ), EDTA ( $b_i = 1, n = 6$ ), Maleinsäure ( $b_i = 1, n = 2$ ), Tricarallylsäure ( $b_i = 1, n = 3$ ), Imidazol ( $b_i = 1, n = 1$ ) und *L*-Histidin ( $b_i = 1, n = 3$ ) kann durch eine Überlagerung von *Langmuir*-Isothermen beschrieben werden, während das Gleichgewicht der polymeren Substanzen Huminsäure ( $b_1 < 1, b_2 < 1, n = 2$ ), Polymethacrylsäure ( $b_i < 1, n = 1$ ) und *Sokalan*<sup>®</sup> ( $b_i < 1, n = 1$ ) eine Beschreibung mit *Langmuir-Freundlich*-Isothermen erfordert.

$$f(\log K_M) = \frac{\ln(10) \sin(\pi b)}{\pi \left( 2 \cos(\pi b) + \left( \frac{K_{Mm}}{K_M} \right)^b + \left( \frac{K_{Mm}}{K_M} \right)^{-b} \right)} \quad (\text{III-13})$$

$$[L_M \xi] = [L_M]^{tot} \frac{(K_{Mm}[\xi])^b}{1 + (K_{Mm}[\xi])^b} \quad (\text{III-14})$$

$$[L_M \xi] = [L_M]^{tot} \sum_i \left( v_i \frac{(K_{Mm,i}[\xi])^{b_i}}{1 + (K_{Mm,i}[\xi])^{b_i}} \right) \quad (\text{III-15})$$

mit  $\sum_i v_i = 1$

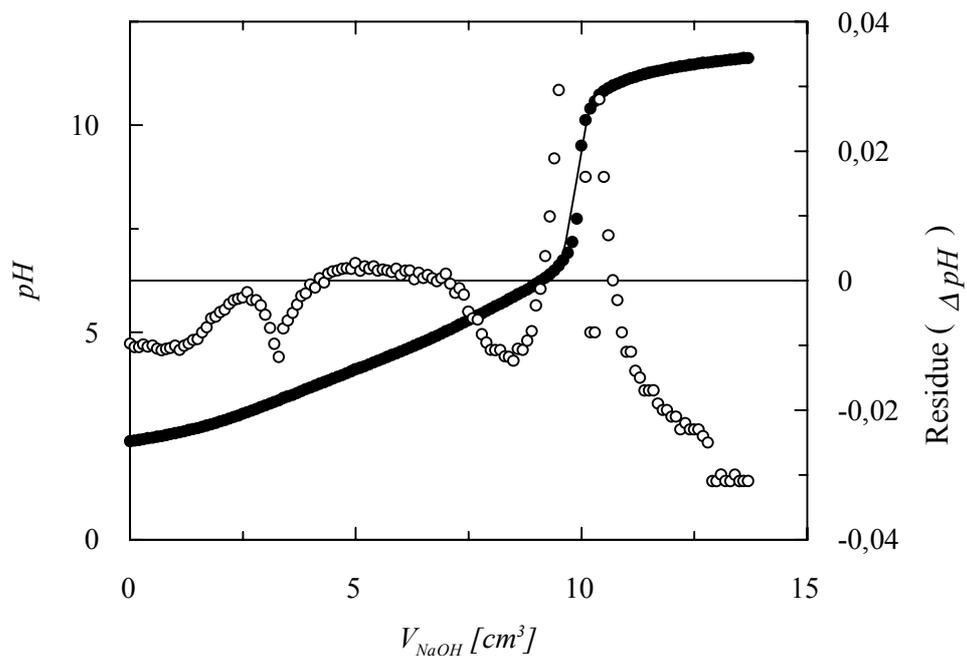
Die inverse Transformation der integralen Sorptionsgleichung (III-6) umgeht die vorherige Festlegung auf eine definierte Verteilungsfunktion, erfordert allerdings erheblich mehr Rechenaufwand. Hier wird unter Zuhilfenahme des in Kapitel II.2 beschriebenen Regularisierungsprinzips die wahrscheinlichste Verteilungsfunktion  $S(K_M)$  berechnet, welche innerhalb der statistischen Güte der Meßdaten diese optimal beschreibt. Es werden Lösungen mit glatten Verteilungsfunktionen und der kleinsten, innerhalb des Anpassungsfehlers möglichen, Anzahl von Extrema erhalten.

$$\frac{[L_M \xi]}{[L_M]^{tot}} = \int \frac{1}{1 + \frac{K_M}{[\xi]}} S(K_M) dK_M \quad (\text{III-16})$$

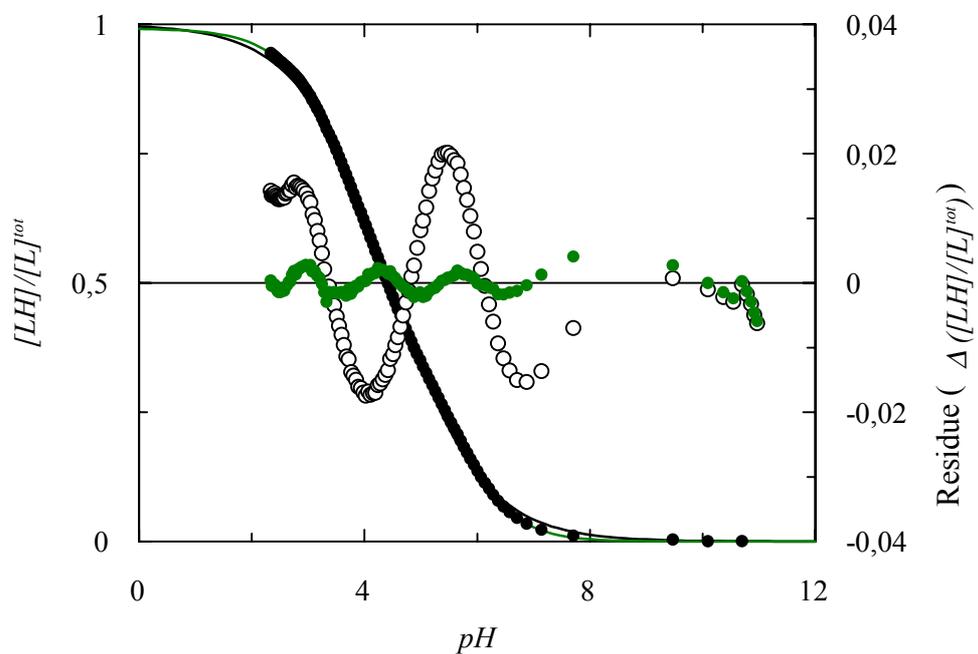
Die Bestimmung der Bindungsisotherme wird im Folgenden für einfache Verbindungen am Beispiel der Tricarballoylsäure und für Polyelektrolyte am Beispiel der Huminsäure diskutiert.

### Tricarballoylsäure

Es werden 50,0 ml einer Lösung, die  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M Tricarballoylsäure, 0,1 M Natriumchlorid und  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M Salzsäure enthält, mit 0,1 M Natronlauge bei 298,2 K titriert. Die aus der numerischen Anpassung unter Berücksichtigung der Stoffbilanzen erhaltenen Dissoziationskonstanten  $pK_{TCA1} = 3,43 \pm 0,05$ ,  $pK_{TCA2} = 4,50 \pm 0,05$ ,  $pK_{TCA3} = 5,86 \pm 0,10$  stimmen sehr gut mit den von *Martell* und *Smith* 1989 tabellierten Werten überein (Abbildung III-4, Tabelle III-5) [37].



**Abb. III-4:** Titrationskurve einer Lösung von  $[TCA]^{tot} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $[HCl] = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M mit  $0,1$  M  $NaOH$  und  $T = 298,2$  K. Es bedeuten: Meßwerte ( $\bullet$ ), berechnete Titrationskurve ( $-$ ), Residue ( $\circ$ ).



**Abb. III-5:** Auftragung des Verhältnisses der Konzentration an protonierten Gruppen zu der Gesamtgruppen-Konzentration gegen den  $pH$ -Wert für Tricarballicsäure. Es bedeuten: Meßdaten ( $\bullet$ ), einfache *Langmuir-Freundlich*-Isotherme ( $-$ ), Residue ( $\circ$ ), dreifache *Langmuir-Freundlich*-Isotherme ( $-$ ), Residue ( $\bullet$ ). Die theoretischen Kurven werden mit den im Text aufgeführten Parametern erstellt.

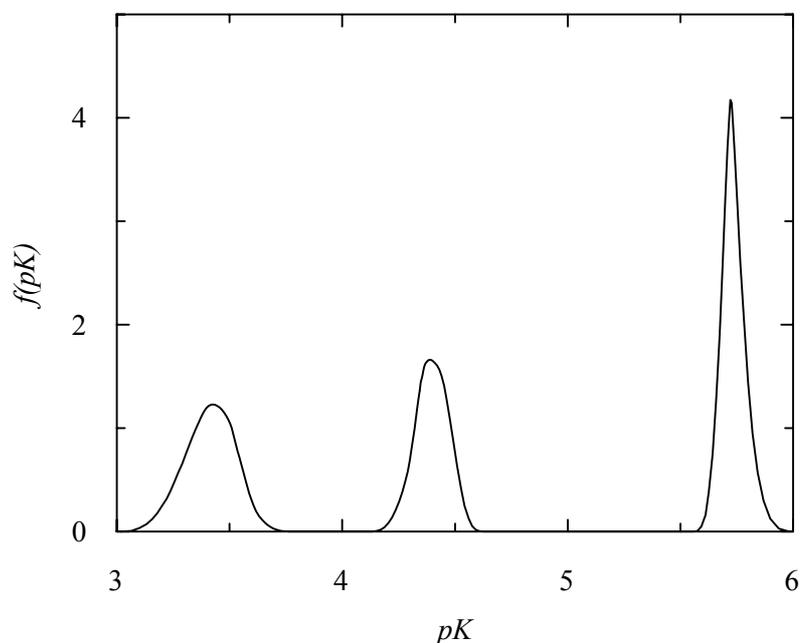
Die Bindungsisotherme der Titration der Tricarallylsäure wird in Abbildung III-5 ebenfalls mit einer *Langmuir-Freundlich*-Bindungsisotherme beschrieben. Für  $[L]^{tot}$  wird dabei die dreifache Einwaagekonzentration eingesetzt, da pro Molekül drei Carboxylatgruppen protoniert werden können. Es ergeben sich für die Anpassung der einfachen *Langmuir-Freundlich*-Isotherme (III-15) an die experimentellen Daten die Parameter  $\log K_{TCAm} = 4,35 \pm 0,20$  für die mittlere Protonierungskonstante und  $b = 0,53 \pm 0,04$  für den Heterogenitätsparameter. Die aus den Anpassungsparametern berechnete Kurve beschreibt die experimentellen Daten nicht zufriedenstellend (Abbildung 5). Die dreifache *Langmuir-Freundlich*-Isotherme berechnet sich mit den Parametern

$$\log K_{TCAm1} = 3,52 \pm 0,10, b_1 = 0,80 \pm 0,04,$$

$$\log K_{TCAm2} = 4,10 \pm 0,40, b_2 = 0,95 \pm 0,04,$$

$$\log K_{TCAm3} = 5,65 \pm 0,20, b_3 = 0,95 \pm 0,04, \text{ mit } v_i = 0,33.$$

Die aus den Anpassungsparametern berechnete Kurve beschreibt die experimentellen Daten gut. Für die dreifache *Langmuir-Freundlich*-Isotherme werden mehr Parameter angepaßt, als die Kurve Varianzen besitzt. Wird der Heterogenitätsparameter  $b$  gleich eins gesetzt, werden dieselben Ergebnisse für  $K_{TCAmi}$  wie in der zunächst gezeigten, numerischen Anpassung erhalten.

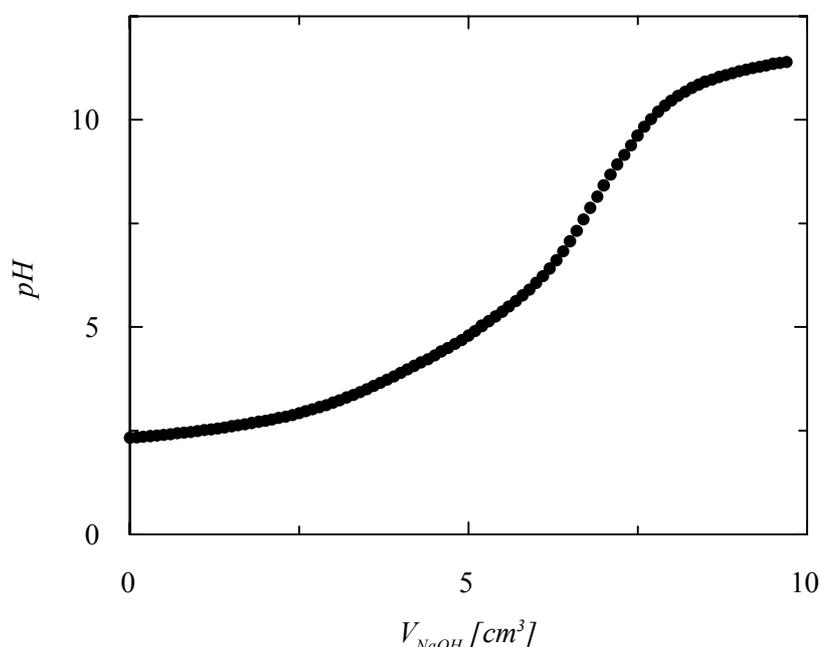


**Abb. III-6:** Inverse Integral-Transformation der Gleichung (III-16), ermittelt nach *CONTIN*, für Tricarallylsäure.

Durch die inverse Integral-Transformation der Gleichung (III-16), ermittelt nach *CONTIN*, ergibt sich aus der Isothermen (Abbildung III-5) die Verteilungsfunktion  $f(pK_M)$  in Abbildung III-6. Es werden im Rahmen der Meßgenauigkeit drei Peaks mit gleich großen Flächen (Verhältnis 1,00 : 0,94 : 0,88) erhalten, deren Maxima bei  $pK_{TCA}$ -Werten von 3,44, 4,37 und 5,73 liegen. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen die Werte mit den aus den zuvor beschriebenen Anpassungen überein.

### Huminsäure

Die Abbildung III-7 zeigt die Ergebnisse der Titration von 40,0 ml einer Lösung, die Huminsäure ( $5,0 \text{ g l}^{-1}$ ), 0,1 M Natriumchlorid und  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Salzsäure enthält, mit 0,1 M Natronlauge bei 298,2 K.



**Abb. III-7:** Titrationskurve von 40,0 ml Lösung aus Huminsäure ( $5,0 \text{ g l}^{-1}$ ),  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$  und  $[HCl] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  mit 0,1 M NaOH (●) und  $T = 298,2 \text{ K}$ .

Die Anpassung der doppelten *Langmuir-Freundlich*-Gleichung (III-15) an die experimentellen Daten (Abbildung III-8) erzielt die nachstehenden Parameter:

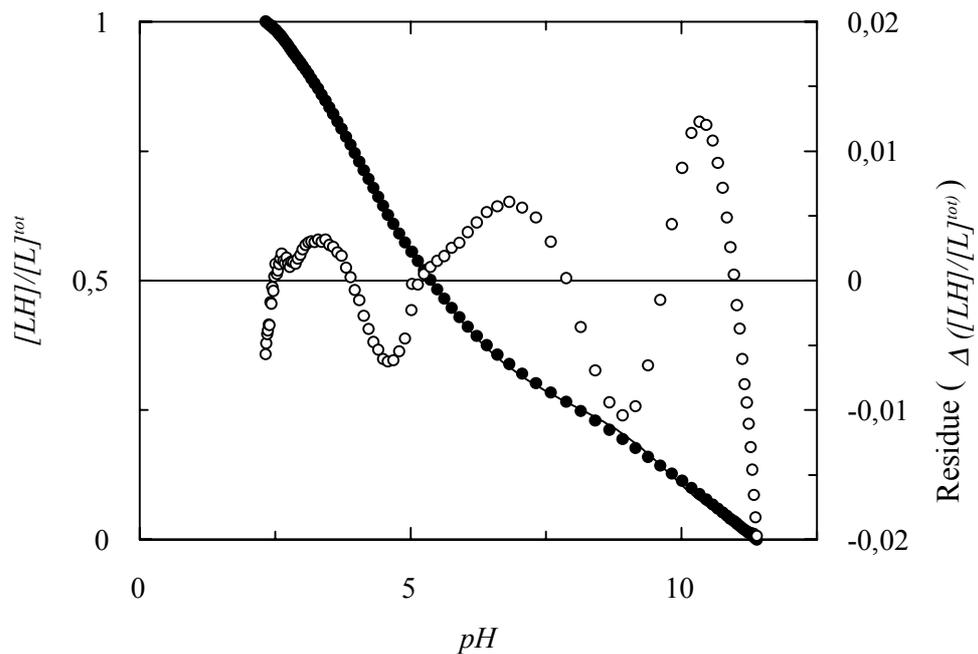
$$\log K_{HA1} = 4,08 \pm 0,30, b_1 = 0,33 \pm 0,05, v_1 = 0,91,$$

$$\log K_{HA2} = 9,72 \pm 0,30, b_2 = 0,71 \pm 0,05, v_2 = 0,11,$$

$$n_{LH}^{tot} = (3,06 \pm 0,13) \cdot 10^{-4} \text{ mol und } n_L^{tot} = (2,44 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Es bezeichnen dabei  $n_{LH}^{tot}$  bzw.  $n_L^{tot}$  die Gesamteinwaagemengen an protonierten bzw. deprotonierten Ladungsgruppen. Die bestangepaßte doppelt überlagerte *Langmuir-*

*Freundlich*-Isotherme zeigt systematische Abweichungen von den experimentellen Daten. Für dieses nichteinheitliche Molekül (Kapitel I.3) sind bessere Beschreibungen der experimentellen Daten nach *Langmuir-Freundlich* nicht möglich. Der erste  $pK_M$ -Wert liegt in dem für Carboxylatgruppen charakteristischen Bereich. Nach den Messungen treten diese dominant im Huminsäure-Molekül auf ( $v_1 = 0,91$ ). Dies wurde ebenfalls von *Boyd et al.* [39] durch infrarot Untersuchungen gezeigt. Der zweite  $pK_M$ -Wert liegt in dem für phenolische Gruppen charakteristischen Bereich.

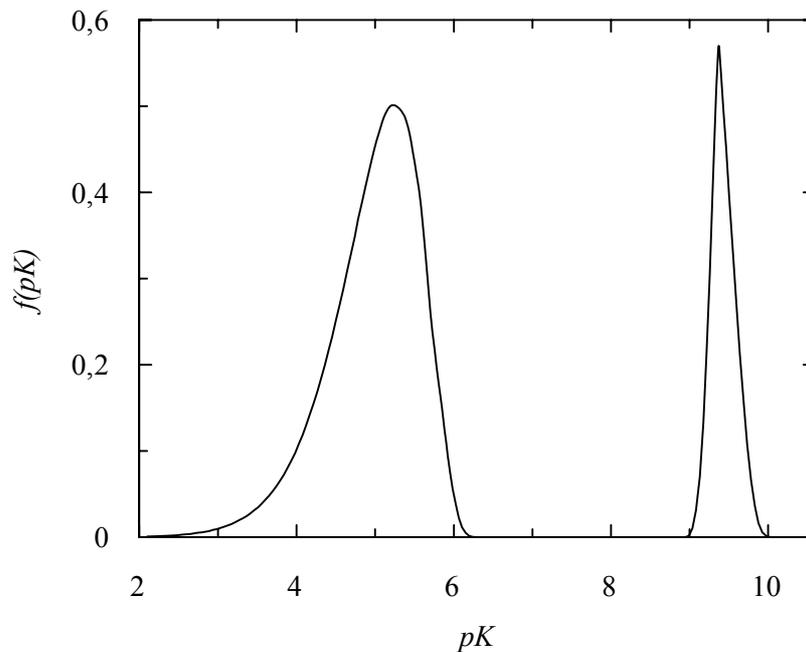


**Abb. III-8:** Auftragung des Verhältnisses der Konzentration an protonierten Gruppen zu der Gesamtgruppen-Konzentration gegen den  $pH$ -Wert für Huminsäure. Es bedeuten: Meßdaten ( $\bullet$ ), doppelte *Langmuir-Freundlich*-Isotherme (—), Residue ( $\circ$ ). Die theoretische Kurve wird mit den im Text aufgeführten Parametern erstellt.

Die Abbildung III-9 zeigt die aus der *CONTIN*-Analyse erhaltene Funktion  $f(pK_M)$ . Es ergeben sich zwei größere Maxima, deren Peaks bei  $pK_{HA1} = 5,2$  und  $pK_{HA2} = 9,4$  (Verhältnis 1,00 : 0,37) liegen. Auch hier wird gezeigt, daß vorwiegend Carboxylatgruppen im Molekül vorhanden sind. Die Breite der erhaltenen Peaks gibt Auskunft über die elektrostatischen und sterischen Effekte, sowie über die chemische Heterogenität der entsprechenden Gruppen. Polymethacrylsäure besitzt z. B. eine Peakbreite\* von 1,77. Die große Peakbreite von 3,14 des den Carboxylatgruppen zugeordneten Peaks deutet auf eine große chemische Heterogenität der Gruppen im

\* Hier als Breite der Basis des Peaks definiert.

Huminsäure-Molekül hin. Die Zunahme der Breite der entsprechenden Peaks der Verteilungsfunktion nach *CONTIN* korrespondiert mit der Abnahme des Heterogenitätsparameters  $b$  der *Langmuir-Freundlich*-Anpassung. Für dieses nichteinheitliche Molekül geben beide Methoden im Fehlerbereich übereinstimmende Ergebnisse.



**Abb. III-9:** Inverse Integral-Transformation der Gleichung (III-16), ermittelt nach *CONTIN*, für Huminsäure.

Entsprechend wird für die anderen, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, Liganden (Citronensäure, *EDTA*, Imidazol, *L*-Histidin, Maleinsäure, Polymethacrylsäure und *Sokalan*<sup>®</sup>) verfahren. Die aus den Anpassungen erhaltenen Daten sind in Tabelle III-5 enthalten.

Um die Ergebnisse der kinetischen Messungen der verschiedenen Reaktanden auswerten und miteinander vergleichen zu können, wurden neben den Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  jeweils die Gleichgewichtsquotienten  $Q_L$  definiert (Kapitel I.2). Mit den aus den Titrationskurven entnommenen Konzentrationen an protonierten  $L_MH$  und deprotonierten Ladungsgruppen  $L_M^-$  bei einem gegebenen  $pH$ -Wert werden nach (I-10) die Werte der Gleichgewichtsquotienten  $Q_L$  bestimmt. Die Tabelle III-5 gibt die Werte des Quotienten  $Q_L$  für den  $pH$ -Wert von 7,0 an. Alle Werte beziehen sich auf eine Ionenstärke von  $I = 0,1$  M.

**Tab. III-5:** Aus den potentiometrischen Titrationsen für  $I = 0,1 \text{ M}$  und  $T = 298,2 \text{ K}$  erhaltene Parameter für die Säuren (Citronensäure, *EDTA*, Maleinsäure, Tricarallylsäure), Basen (Imidazol, *L*-Histidin) und Polyelektrolyte (Huminsäure, Polymethacrylsäure, *Sokalan*<sup>®</sup>).

<i>Ligand</i>	$pK_M$ bzw. $pK_{Mmi}$	$pQ_L$ ( $pH = 7,0$ )	
Anionen			
<i>CA</i>	$2,92 \pm 0,05$ # (2,90)	$4,86 \pm 0,08$	
	$4,27 \pm 0,05$ # (4,35)		
	$5,58 \pm 0,05$ # (5,69)		
<i>EDTA</i>	- # (0,00)	$6,76 \pm 0,08$	
	- # (1,50)		
	$2,00 \pm 0,05$ # (1,95)		
	$2,71 \pm 0,05$ # (2,68)		
	$6,10 \pm 0,05$ # (6,11)		
	$10,16 \pm 0,05$ # (10,17)		
<i>MA</i>	$1,72 \pm 0,05$ # (1,75)	$5,20 \pm 0,08$	
	$5,82 \pm 0,05$ # (5,83)		
<i>TCA</i>	$3,43 \pm 0,05$ # (3,43)	$5,33 \pm 0,08$	
	$4,50 \pm 0,05$ # (4,50)		
	$5,86 \pm 0,10$ # (5,80)		
Kationen			
<i>IM</i>	$7,00 \pm 0,05$ # (7,01)	$7,00 \pm 0,05$	
	- # (14,29)		
<i>L-His</i>	$1,6 \pm 0,1$ # (1,70)	$6,62 \pm 0,08$	
	$6,03 \pm 0,05$ # (6,02)		
	$9,10 \pm 0,05$ # (9,08)		
Polyanionen			
<i>HA</i> <sup>i)</sup>	$4,1 \pm 0,3$	mit $b_1 = 0,33 \pm 0,05$ , $v_1 = 0,977$	$6,6 \pm 0,4$
	$9,7 \pm 0,3$	mit $b_2 = 0,71 \pm 0,05$ , $v_2 = 0,119$	
<i>PMA</i> <sup>ii)</sup>	*(5,98)	mit *( $b = 0,68$ )	*(6,28)
<i>Sok</i> <sup>iii)</sup>	$6,03 \pm 0,05$	mit $b = 0,34 \pm 0,05$	$6,16 \pm 0,05$

i)  $5,0 \text{ g l}^{-1} \cong [L]^{tot} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

ii) \*( $[L]^{tot} = 9,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )

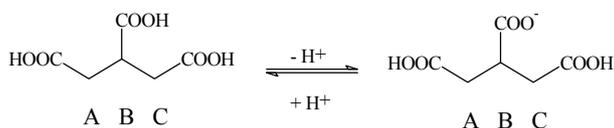
iii)  $5,5 \text{ g l}^{-1} \cong [L]^{tot} = 3,77 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

# [37], \* [33]

Für die Liganden mit diskreten Gleichgewichtskonstanten werden die im Molekül vorhandenen Ladungsgruppen in der nachfolgend beschriebenen Reihenfolge deprotoniert.

Die Tricarballysäure ist in wässriger Lösung ein potentieller Dreifachligand. Die in Abbildung III-10 mit *B* gekennzeichnete Carboxylgruppe wird als erste deprotoniert. Die negative Partialladung der deprotonierten Gruppe wird durch die negativen induktiven Effekte der energetisch äquivalenten Carboxylgruppen *A* und *C* in  $\beta$ -Stellung teilweise kompensiert [40]. Bei einem *pH*-Wert um 7 liegen alle Gruppen deprotoniert vor.

Die Carboxylgruppen der Citronensäure zeigen ein gleiches Verhalten, die Hydroxygruppe wird erst im stark basischen Mileau deprotoniert.

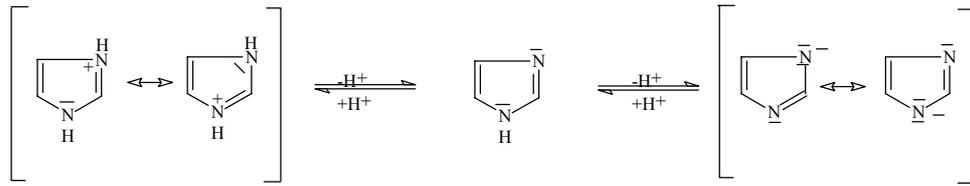


**Abb. III-10:** Erste Protolysereaktion von Tricarballysäure.

Die erste Protonierungsstufe des Imidazols wird, gemäß Abbildung III-11, dem Übergang vom zweifach protonierten Imidazolium-Kation zum einfach protonierten Imidazol zugeordnet ( $pH = 7,0$ ). Im Kation sind beide Stickstoffatome äquivalent, was durch das Erscheinen nur eines Peaks im *H-NMR*-Spektrum belegt wird [41]. Im stark basischen Mileau kann die Protonierung zum Imidazolyl-Anion beobachtet werden.

*L*-Histidin ist in wässriger Lösung ein potentieller Dreifachligand. Die erste Protonierungsstufe wird der Deprotonierung der Carboxylgruppe der Aminosäure zugeordnet, gefolgt von der Deprotonierung des Stickstoffes im Imidazolring bei einem *pH*-Wert um 7,0, und schließlich erfolgt die Deprotonierung der Aminofunktion.

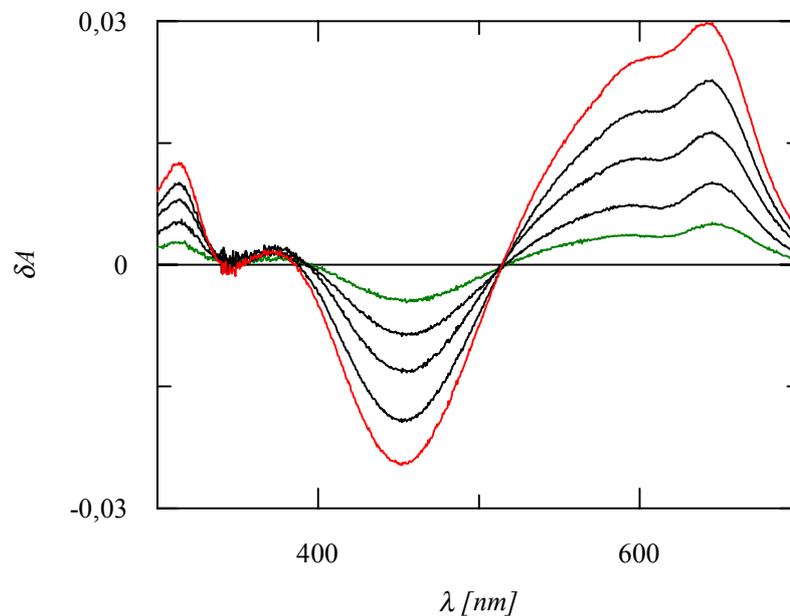
*EDTA* ist in wässriger Lösung ein potentieller Sechsfachligand. Zunächst werden die an den Stickstoffatomen gebundenen Protonen abgegeben. Anschließend werden die Carboxylgruppen deprotoniert. Bei einem *pH*-Wert um 7 liegen drei der vier Carboxylgruppen deprotoniert vor.



**Abb. III-11:** Protolysereaktionen von Imidazol.

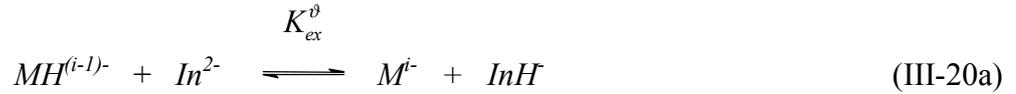
### III.4 Temperaturabhängigkeit der Ligandgleichgewichte

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Protonierungsgleichgewichte zwischen den verwendeten Liganden und Bromthymolblau werden Absorptionsspektren von Lösungen, bestehend aus Bromthymolblau und einer definierten Einwaagekonzentration an Ligand bei einem  $pH$ -Wert von 7,0 und konstanter Ionenstärke ( $[NaCl] = 0,1\text{ M}$ ), in einem Temperaturbereich von 278,2 K bis 303,2 K aufgenommen. Die Abbildung III-12 zeigt die Differenzen der aufgenommenen Spektren exemplarisch für Tricarballylsäure.



**Abb. III-12:** Differenz der Absorptionsspektren ( $\delta A = A(T) - A(278,2\text{ K})$ ) von Bromthymolblau in Gegenwart von Tricarballylsäure. Es wird gemessen mit  $[TCA] = 3,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ,  $[BTB]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ,  $[NaCl] = 0,1\text{ M}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $d = 1\text{ cm}$ ,  $278,2\text{ K} \leq T \leq 303,2\text{ K}$ . Es bedeuten:  $T = 283,2\text{ K}$  (—),  $T = 303,2\text{ K}$  (—).

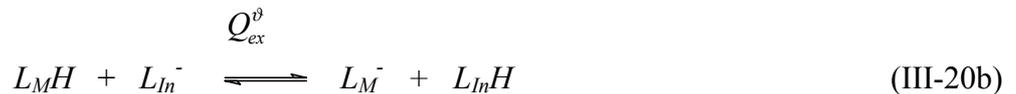
Der Auswertung liegt das Gleichgewicht (III-20a) bzw. (III-20b) zugrunde, da die Protonen- und Hydroxidionkonzentrationen nach Kapitel I.2 vernachlässigbar klein sind. Die Auswertung erfolgt unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung der Lösung entsprechend Kapitel III.2. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsquotienten  $Q_{ex}^\vartheta$  wird in Analogie zu der *van't Hoff'schen* Reaktionsisobare nach Gleichung (III-4b) behandelt. Die Tabelle III-6 enthält alle ermittelten thermodynamischen Größen für die Gleichgewichte  $K_M$ ,  $Q_L$ ,  $K_{ex}$  und  $Q_{ex}$ .



$$\text{mit } K_{ex}^\vartheta = \frac{[In^{2-}][MH^{(i-1)-}]}{[InH^-][M^{i-}]} = \frac{K_{In}}{K_L}$$

$$\text{und } \Delta_R H_{ex}^0 = \Delta_R H_{In}^0 - \Delta_R H_L^0$$

$$\left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} \quad (\text{III-4b})$$



$$\text{mit } Q_{ex}^\vartheta = \frac{[L_{In}^-][L_M H]}{[L_{In} H][L_M^-]} = \frac{Q_{In}}{Q_L}$$

$$\text{und } \Delta_R H_{ex}^0 = \Delta_R H_{In}^0 - \Delta_R H_L^0$$

**Tab. III-6:** Thermodynamische Parameter für die Gleichgewichte  $K_L$ ,  $Q_L$ ,  $K_{ex}$  und  $Q_{ex}$  für  $T = 288,2$  K,  $I = 0,1$  M und  $pH = 7,0$ . Die Parameter für die Protonierung der Liganden werden aus den Meßgrößen  $X_{ex}$  und den aus Tabelle (III-1) und (III-3) berechneten Daten  $K_{In}$  (dort für  $T = 288,2$  K aufgelistet) erhalten.

$pK/pQ$	$\Delta_R H^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_R G^0$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_R S^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$pK_{ex(CA/BTB)} = 1,28$	$9,0 \pm 2,0$	$8,5 \pm 2,0$	$1,7 \pm 2,0$
$pQ_{ex(CA/BTB)} = 2,25$	$8,0 \pm 2,0$	$12,4 \pm 2,0$	$-15,3 \pm 2,0$
$pK_{ex(MA/BTB)} = 1,22$	$9,5 \pm 2,0$	$7,2 \pm 2,0$	$8,0 \pm 2,0$
$pQ_{ex(MA/BTB)} = 1,92$	$9,4 \pm 2,0$	$10,6 \pm 2,0$	$-4,3 \pm 2,0$
$pK_{ex(TCA/BTB)} = 1,18$	$8,0 \pm 2,0$	$6,1 \pm 2,0$	$6,6 \pm 2,0$
$pQ_{ex(TCA/BTB)} = 1,79$	$8,5 \pm 2,0$	$9,9 \pm 2,0$	$-4,9 \pm 2,0$
$pK_{ex(EDTA/BTB)} = 1,15$	$10,0 \pm 2,0$	$5,2 \pm 2,0$	$40,1 \pm 2,0$
$pQ_{ex(EDTA/BTB)} = 0,27$	$-6,4 \pm 2,0$	$1,5 \pm 2,0$	$-27,6 \pm 2,0$
$pK_{ex(IM/BTB)} = 0,98$	$-33,1 \pm 2,0$	$0,7 \pm 2,0$	$-119,4 \pm 2,0$
$pQ_{ex(IM/BTB)} = -0,44$	$-32,7 \pm 2,0$	$-2,4 \pm 2,0$	$-106,0 \pm 2,0$
$pK_{ex(L-His/BTB)} = 1,15$	$-21,1 \pm 2,0$	$5,1 \pm 2,0$	$-90,9 \pm 2,0$
$pQ_{ex(L-His/BTB)} = 0,33$	$-20,9 \pm 2,0$	$1,7 \pm 2,0$	$-78,9 \pm 2,0$
$pQ_{ex(Sok/BTB)} = 0,95$	$7,6 \pm 2,0$	$5,3 \pm 2,0$	$8,0 \pm 2,0$
$pQ_{ex(PMA/BTB)} = 0,83$ *(0,70)	$7,0 \pm 2,0$ *(4,0)	$4,6 \pm 2,0$ *(3,8)	$8,4 \pm 2,0$ *(0,0)
$pQ_{ex(HA/BTB)} = 0,5$	$7,6 \pm 2,0$	$2,8 \pm 2,0$	$16,6 \pm 2,0$
$pK_{CA} = 5,57$	$-2,4 \pm 2,0$ #(-3.35)	$30,7 \pm 2,0$	$-114,9 \pm 10$
$pQ_{CA} = 4,85$	$-1,4 \pm 2,0$	$26,8 \pm 2,0$	$-98 \pm 10$
$pK_{MA} = 5,81$	$-2,9 \pm 2,0$ #(-3.47)	$32,0 \pm 2,0$	$-121,1 \pm 10$
$pQ_{MA} = 5,19$	$-2,8 \pm 2,0$	$28,6 \pm 2,0$	$-109 \pm 10$
$pK_{TCA} = 6,00$	$-1,4 \pm 2,0$ #(-7.57)	$33,1 \pm 2,0$	$-119,7 \pm 10$
$pQ_{TCA} = 5,32$	$-1,9 \pm 2,0$	$29,3 \pm 2,0$	$-108 \pm 10$
$pK_{EDTA} = 6,17$	$-3,4 \pm 2,0$ #(-4.30)	$34,0 \pm 2,0$	$-72,5 \pm 10$
$pQ_{EDTA} = 6,84$	$13,0 \pm 2,0$	$37,7 \pm 2,0$	$-86 \pm 10$
$pK_{IM} = 7,24$	$39,7 \pm 2,0$ #(-36.5)	$39,9 \pm 2,0$	$-0,8 \pm 10$
$pQ_{IM} = 7,24$	$39,3 \pm 2,0$	$41,6 \pm 2,0$	$-8 \pm 10$
$pK_{L-His} = 6,18$	$27,7 \pm 2,0$ #(-29.3)	$34,1 \pm 2,0$	$-22,2 \pm 10$
$pQ_{L-His} = 6,78$	$27,5 \pm 2,0$	$37,4 \pm 2,0$	$-34 \pm 10$
$pQ_{Sok} = 6,15$	$-1,0 \pm 2,0$	$33,9 \pm 2,0$	$-121 \pm 10$
$pQ_{PMA} = *(6,28)$	$-0,4 \pm 2,0$ *(22,0)	$34,6 \pm 2,0$ *(36,0)	$-121 \pm 10$ *(-45)
$pQ_{HA} = 6,6$	$-1,0 \pm 2,0$	$36,4 \pm 2,0$	$-130 \pm 10$

\* [33], # [37]

# Kapitel IV

## Kinetik der Protonenübertragungen

In diesem Kapitel wird zunächst (IV.1, IV.2) der Frage nachgegangen, wie verlässliche kinetische Daten diffusionskontrollierter Protonenübertragungsreaktionen mittels des Temperatursprung-Experimentes zu erhalten sind. Aus den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Gründen werden alle Messungen bei definierten Konzentrationen an Inertsalz und Indikator durchgeführt. Der Einfluß der Konzentration beider Substanzen sowie der Einfluß der Art des Leitsalzes auf die Kinetik der zu untersuchenden Reaktionen wird hier diskutiert. Dies gewährleistet die optimale Auswahl der Meßparameter für die vorliegende Problemstellung und liefert wichtige Informationen für die anschließende Auswertung der kinetischen Daten.

Zur Aufklärung der Kinetik diffusionskontrollierter Protonenübertragungsreaktionen von Polyelektrolyten sind die Werte aller der im Reaktionsschema in Abbildung I-4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die verschiedenen im Kapitel I-3 vorgestellten Reaktanden zu bestimmen. Ein Vergleich der Daten der verschiedenen Reaktanden beantwortet dabei die Frage, ob die Art der Auswertung, die sich bei den Protonierungsreaktionen kleiner Ionen bewährt hat, auch bei den Makroionen angewendet werden darf.

Zunächst soll die Auswertung der kleinen Reaktanden nach der von *Eigen* [1] eingeführten, klassischen Methode (Reaktionsschema in Abbildung I-3a) durchgeführt werden. Die erhaltenen Daten dienen dem Vergleich mit Literaturdaten und bilden somit eine gesicherte Diskussionsgrundlage für die weitere Auswertung. Da diese Methode jedoch die Polyelektrolyte nicht beschreiben kann, liegt das Hauptziel dieses Kapitels in der Diskussion der Auswertung gemäß dem Reaktionsschema in Abbildung I-4a, also unter Berücksichtigung der protonierbaren Gruppen  $L$  und der Definition von  $Q$  (Kapitel I.2).

Einerseits zur Bestätigung der Zuverlässigkeit der Messungen, und um andererseits die Gültigkeit der theoretischen Behandlung der Meßdaten sicherzustellen, werden im letzten Teil dieses Kapitels Variationen der Versuchsbedingungen (Protonenkonzentration, Lösungsmittel) sowie die Auswertung der Relaxationsamplituden beispielhaft an einzelnen Systemen diskutiert (IV.4 - IV.6).

## IV.1 Leitsalz

Die Aufheizgeschwindigkeit der Meßlösung in einem Temperatursprung-Experiment mit *Joule*'scher Methode ist nach Gleichung (II-1) abhängig von dem Zellwiderstand  $R_S$ . Dieser wiederum wird bestimmt durch die Art (Tabelle IV-1) und die Konzentration (Tabelle IV-2) des Leitsalzes, sowie die Dimensionen der Meßzelle. Die zur Untersuchung der Fragestellung dieser Arbeit beobachteten Relaxationszeiten der Protonenübertragung liegen in einem Zeitbereich von  $8,0 \cdot 10^{-6}$  bis  $1,0 \cdot 10^{-3}$  s.

Überlegungen zu möglicherweise auftretenden Elektrolyse-Effekten während der Messungen sind ebenfalls notwendig.

### Art des Leitsalzes

Als Leitsalz-Kationen eignen sich Alkalimetallionen<sup>†</sup>, eine mögliche Komplexbildung mit den funktionellen Gruppen der Reaktanden ist jedoch zu prüfen. Bei der Auswahl des Anions muß eine mögliche Ausfällung der in der Meßlösung vorhandenen Metallionen berücksichtigt werden. Die Tabelle IV-1 gibt die experimentell bestimmten Zellwiderstände und die daraus nach (II-1) berechneten Aufheizzeiten  $\tau_{App}$  für verschiedene vermessene 0,1 M Leitsalzlösungen an. In den resultierenden Aufheizzeiten unterscheiden sich die verwendeten Alkalimetallsalze nur geringfügig voneinander.

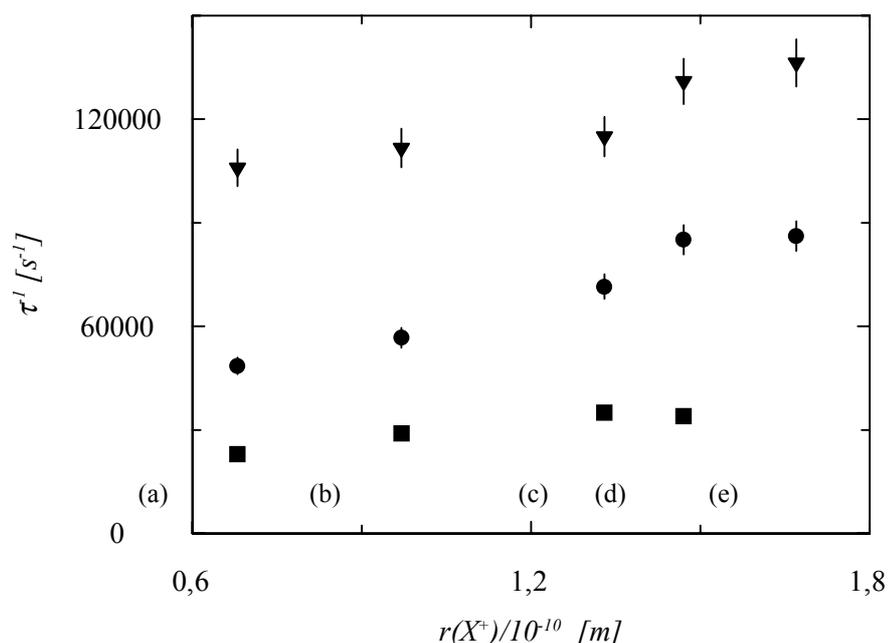
---

<sup>†</sup> Neben Alkalimetallen sind ebenfalls tertiäre Ammoniumsalze als Kationen geeignet. Diese sperrigen Ionen schließen eine Wechselwirkung mit den Reaktanden vollständig aus, führen aber, wie der Tabelle IV-1 zu entnehmen ist, zu längeren Aufheizzeiten, die für die hier diskutierten Probleme inakzeptabel sind.

**Tab. IV-1:** Experimentell bestimmte Zellwiderstände  $R_S$  und die daraus berechneten Werte für  $\tau_{App}$  verschiedener 0,1 M Leitsalzlösungen bei  $T = 288,2$  K und  $C = 53 \cdot 10^{-9}$  F.

$XY$	$R_S/\Omega$	$\tau_{App}/s$
<i>LiCl</i>	$176 \pm 3$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
<i>NaCl</i>	$171 \pm 3$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
<i>KCl</i>	$129 \pm 3$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
<i>RbCl</i>	$129 \pm 3$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
<i>CsCl</i>	$128 \pm 3$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
<i>KNO<sub>3</sub></i>	$129 \pm 3$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
<i>NaNO<sub>3</sub></i>	$153 \pm 3$	$4,0 \cdot 10^{-6}$
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	$95 \pm 3$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
<i>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr</i>	$197 \pm 3$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
<i>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl</i>	$197 \pm 3$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
<i>(C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>)<sub>4</sub>NBr</i>	$284 \pm 3$	$7,5 \cdot 10^{-6}$

Um den Einfluß der Ionen des Leitsalzes auf die Protonenübertragung durch mögliche (*outer-sphere*-) Komplexbildung mit den Reaktanden zu untersuchen, werden kinetische Messungen an Tricarballylsäure, dem technischen Polycarboxylat *Sokalan*<sup>®</sup> und Imidazol durchgeführt. Es wird mit Lösungen konstanter Ligand- und Indikatorkonzentration, denen jeweils eines der in Tabelle IV-1 aufgelisteten Salze ( $I = 0,1$  M) zugesetzt wird, bei einer Temperatur von 288,2 K und einem *pH*-Wert von 7,0 gearbeitet. Die Abbildungen IV-1A und B zeigen die gemessenen reziproken Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Ionengröße der verwendeten Inertsalze.



**Abb. IV-1A:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Radien [42] der Kationen  $X^+$  der vermessenen Alkalimetallchloride (von links nach rechts  $Li^+$  (a),  $Na^+$  (b),  $K^+$  (c),  $Rb^+$  (d),  $Cs^+$  (e)).  $[XCl] = 0.1$  M,  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[L_M]^{tot} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  M,  $T = 288,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0$  nm,  $\delta = 5$  %. Es bedeuten: Sok (■), TCA (●) bzw. IM (▼) ( $[L_{IM}]^{tot} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  M).

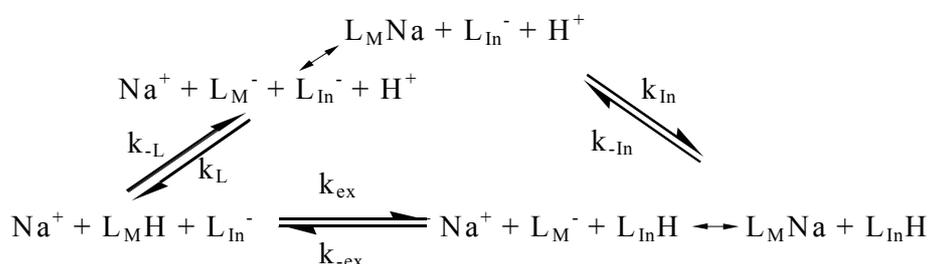
Mit zunehmenden Radien der Kationen nimmt die reziproke Relaxationszeit zu. Für Imidazol ist die relative Zunahme gering. Eine Wechselwirkung der Kationen mit dem Stickstoffatom des Imidazols oder den Hydroxylgruppen des Indikators kann daher ausgeschlossen werden.

Für die Tricarballoylsäure und das Polymer *Sokalan*<sup>®</sup> ist der beobachtete Effekt etwa gleich groß und die relative Änderung der Relaxationszeiten etwa um den Faktor drei größer als für Imidazol. Es ist bekannt [43], daß Alkalimetallkationen mit kleinerem Atomradius die Carboxylatgruppen stärker abschirmen, als solche mit größerem Radius. Die Bindung zwischen Carboxylatgruppen und einwertigen Kationen ist nach *Martell* und *Smith* sehr schwach ( $pK_1 \approx 2$ , [37])<sup>‡</sup>; *De Robertis* [44a, b, c] bestätigt diese Werte für Komplexe zwischen Tricarballoylsäure und einem ( $pK_1 = 1,3$ )<sup>†</sup> bzw. zwei ( $pK_2 = 2,1$ )<sup>†</sup> Natriumionen. Unterschiede für Moleküle mit verschiedener Anzahl an Carboxylatgruppen - aufgrund möglicher Unterschiede in der Einpassung des

$$^{\ddagger} K_1 = \frac{[Me^+][L^{n-}]}{[MeL^{(n-1)-}]} \text{ bzw. } K_2 = \frac{[Me^+]^2[L^{n-}]}{[Me_2L^{(n-2)-}]}$$

Ions in die Komplexstruktur - lassen sich anhand der hier durchgeführten Messungen nicht belegen.

Diese Wechselwirkung zwischen den Carboxylatgruppen und den Leitsalz kationen wird sowohl die Geschwindigkeit der Protonierung der Carboxylatgruppe ( $k_L$ ), als auch die Geschwindigkeit der direkten Protonenübertragung zwischen der Carboxylatgruppe und der Indikatorgruppe ( $k_{ex}$ ) verlangsamen. Es liegt dann das Reaktionsschema in Abbildung I-4b vor. In Analogie zu Gleichung (I-19) gibt die Gleichung (IV-1) die reziproke Relaxationszeit an. (Die Herleitung der Gleichung ist dem Anhang A.4 zu entnehmen.)



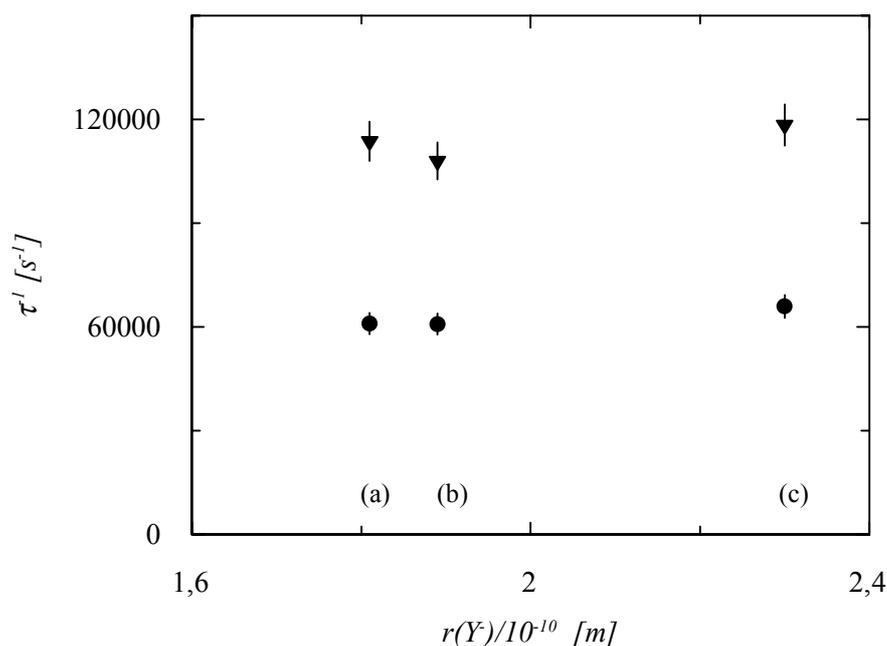
**Abb. I-4b:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Natriumionen und Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ .  $L_M^-$  bezeichnet hier ausschließlich Carboxylatgruppen.

Anhand der gegebenen Konstanten läßt sich am Beispiel der Tricarballoylsäure die Größenordnung des Effektes abschätzen. Durch Einsetzen der Näherungen  $K_{Na} = Q_{Na} = 10^{-2}$  M und  $[Na^+] = 0,1$  M in die Gleichung (IV-1) bzw. (IV-1a) wird ein um den Faktor 10 größerer Wert für den Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  und  $k_L$  erhalten. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung des Indikators  $k_{In}$  bleibt unverändert. Dies steht in Übereinstimmung zu der im Experiment gefundenen Tendenz. Genauer soll der Einfluß der Natriumionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit anhand von Messungen in Kapitel IV.3 untersucht werden.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} &= k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right)} \\
&+ k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In} \left( [H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right) \right)}{Q_L \left(1 + \frac{[Na]^{tot}}{Q_{Na}}\right) ([H^+] + Q_{In})} \\
&+ \frac{1}{1+x} k_{In} ([H^+] + Q_{In}) + k_L \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) \left( [H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na]^{tot}}{Q_{Na}}\right) \right) \\
\text{mit } x &= \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]} = \frac{k_{In} [L_{In}]^{tot} Q_{In}}{k_L [L_M]^{tot} Q_L} \frac{\left( [H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right) \right)}{Q_{In} + [H^+]}
\end{aligned} \tag{IV-1}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} &= k_{ex} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right)} [L_M]^{tot} \\
&+ k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In} \left( [H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right) \right)}{Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right) ([H^+] + Q_{In})} + k_{In} ([H^+] + Q_{In})
\end{aligned} \tag{IV-1a}$$

Die Verwendung von verschiedenen Anionen beeinflusst die Relaxationszeit im experimentellen Fehlerbereich nicht (Abbildung IV-1B).



**Abb. IV-1B:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Radien [42] der Anionen  $Y$  des verwendeten Natriumsalzes (von links nach rechts  $Cl^{-}$  (a),  $NO_3^{-}$  (b),  $SO_4^{2-}$  (c)).  $[NaY] = 0,1$  M,  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[L_M]^{tot} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  M,  $T = 288,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0$  nm,  $\delta = 5$  %. Es bedeuten: TCA (•) bzw. IM (▼) ( $[L_{IM}]^{tot} = 1,0 \cdot 10^{-4}$  M).

Um auf Vergleichsdaten in der Literatur zurückgreifen zu können, bietet sich die Verwendung von Natrium oder Kalium als Kation sowie von Chlorid oder Nitrat als Anionen an. Da die Einstellung des  $pH$ -Wertes in dieser Arbeit mit Natronlauge bzw. Salzsäure erfolgt, werden alle weiteren Experimente mit Natriumchlorid als Leitsalz durchgeführt, um die Zahl der in der Lösung präsenten Ionenarten klein zu halten. Wechselwirkungen zwischen Carboxylatgruppen und Natriumionen werden bei Vergleichen zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Protonenübertragungsreaktionen im Folgenden gemäß der Gleichung (IV-1) berücksichtigt.

### Ionenstärke

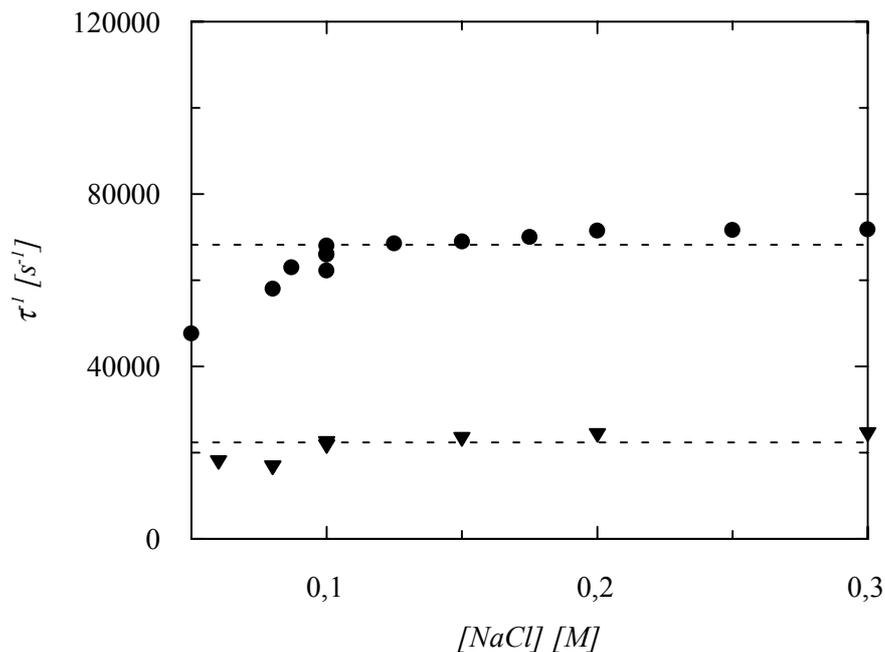
Die Tabelle IV-2 gibt experimentell bestimmte Zellwiderstände  $R_S$  für verschieden konzentrierte Natriumchlorid-Lösungen und die jeweils theoretisch resultierenden Aufheizzeiten (Gleichung (II-1)) der Temperatursprung-Apparatur an. Danach erscheint für die Messungen die physiologische Salzkonzentration von 0,1 M sinnvoll, da für höhere Konzentrationen allgemeine Aktivitätskorrekturen, z. B. nach

Davies [35], nicht mehr möglich sind und für kleinere Konzentrationen die Aufheizzeit für die hier diskutierten Probleme inakzeptabel lang wird. Nimmt die Ionenstärke ab, verschlechtert sich zunehmend die Leitfähigkeit der Meßlösung; neben der langsameren Erwärmung sind auch Effekte des transienten elektrischen Feldes nicht mehr auszuschließen.

**Tab. IV-2:** Experimentell bestimmte Zellwiderstände  $R_S$  und die daraus berechneten Werte für  $\tau_{App}$  verschieden konzentrierter Natriumchloridlösungen bei  $T = 288,2$  K und  $C = 53 \cdot 10^{-9}$  F.

$[NaCl]/M$	$R_S/\Omega$	$\tau_{App}/s$
0,01	$1508 \pm 3$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
0,05	$338 \pm 3$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
0,08	$254 \pm 3$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
0,10	$171 \pm 3$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
0,30	$66 \pm 3$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
0,50	$41 \pm 3$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

Um einen möglichen Einfluß der Ionenstärke auf die Relaxationszeit zu ermitteln, werden Messungen an *Sokalan*<sup>®</sup> und Tricarallylsäure jeweils mit variabler Inertsalzkonzentration im Bereich von 0,05 bis 0,30 M durchgeführt. Die Abbildung IV-2 zeigt den experimentell zugänglichen Bereich. Bis zu einer Konzentration von 0,1 M steigt die reziproke Relaxationszeit für die Messungen mit Tricarallylsäure leicht an. Ab einer Konzentration von etwa 0,1 M besitzt die Erhöhung der Inertsalzkonzentration für Tricarallylsäure und *Sokalan*<sup>®</sup> keinen meßbaren Einfluß mehr auf die Relaxationszeit. Die beobachtete Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Messungen mit Tricarallylsäure bei kleinen Ionenstärken kann auf die größere Abstoßung der negative geladenen Reaktionspartner in der Protonentransferreaktion zurückgeführt werden.



**Abb. IV-2:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Konzentration an Leitsalz.  $[L_M]^{tot} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  M,  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $T = 288,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0$  nm. Es bedeuten: TCA (●) und Sokalan® (▼).

Für Polyelektrolyte wird bei Messungen im Gleichgewicht in 0,1 M Natriumchlorid-Lösung eine Verteilung der Gleichgewichtskonstanten erhalten (Kapitel III.3). Dies läßt eine Verteilung von Relaxationszeiten im kinetischen Experiment erwarten. In allen kinetischen Messungen wird jedoch nur ein Relaxationseffekt erster Ordnung beobachtet, wonach alle Ladungsgruppen  $L_M$  des Polymers kinetisch äquivalent sind. Aufgrund der Versuchsbedingungen kann dies nicht an der effektiven Abschirmung der einzelnen Ladungsgruppen  $L_M$  durch die Ionen des Leitsalzes liegen, da dieser Effekt dann ebenfalls im Gleichgewicht zu beobachten wäre. Die Gleichung (IV-2) gibt den Absorptionsverlauf für die Überlagerung von  $N$  Relaxationseffekten an. Unterscheidet sich das Verhältnis der Relaxationszeiten  $\tau_j/\tau_i$  zweier aufeinander folgender Relaxationseffekte um weniger als den Faktor 10, so muß bei der Auswertung der Effekte deren kinetische Kopplung berücksichtigt werden. Ist  $\tau_j/\tau_i \leq 3$ , so wird im Bereich des Meßfehlers nur eine Relaxationszeit beobachtet. Das Experiment zeigt, daß Umlagerungen am Polymerstrang und strukturelle Übergänge sehr schnell im Vergleich zu Reaktionen mit dem Indikator verlaufen. Die Unterschiede in der Reaktivität mitteln sich heraus und der Polyelektrolyt verhält sich, als ob alle Ladungsgruppen äquivalent seien. Die in Kapitel I.2 vorgenommene Unterteilung des Gesamtsystems  $M$  in viele gleichartige Untersysteme  $L_M$  ist für das kinetische Experiment zulässig.

$$A - A_e = (A_0 - A_1)e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (A_1 - A_2)e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots + (A_{N-1} - A_e)e^{-\frac{t}{\tau_N}} \quad (\text{IV-2})$$

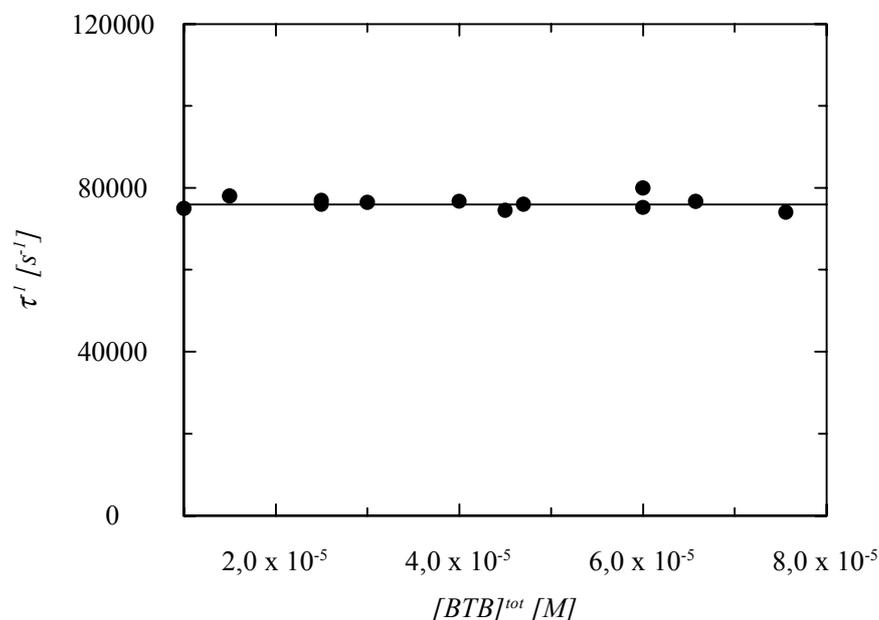
### Elektrolyse-Effekte

Bei jedem Temperatursprung fließt die elektrische Ladung  $Q_{el} = CU^0$  durch die Meßzelle. Diese Ladung entspricht einer molaren Ladungsmenge von  $n_e = CU^0/F$ . Mit  $C \approx 53 \cdot 10^{-9}$  F,  $U^0 \approx 3 \cdot 10^4$  V und  $F \approx 1 \cdot 10^6$  A s mol<sup>-1</sup> bedeutet dies die Bildung von  $n_e \approx 1,5 \cdot 10^{-9}$  mol einwertiger Elektrolyseprodukte je Temperatursprung; bei einem experimentellen Zellvolumen von  $V = 7 \cdot 10^{-3}$  dm<sup>3</sup> entspricht dies einer Konzentration von  $2,0 \cdot 10^{-7}$  M. Tritt bei der Elektrolyse die Zersetzung des Indikators auf, können maximal 1-2 % desselben bei jedem Temperatursprung-Experiment durch Oxidation zerstört werden. Inwiefern dies zu einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit führen kann, soll im Folgenden untersucht werden.

## IV.2 Indikator

In diesem Kapitel wird diskutiert, ob ein möglicher Zerfall des Indikators im Temperatursprung-Experiment eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. Weiterhin wird eine geeignete Indikatorkonzentration für die Messungen erarbeitet. Dazu wird die Abhängigkeit der Relaxationszeit der Protonenübertragung von der Konzentration an Indikator, hier Bromthymolblau, untersucht, bei konstanter Einwaage an Tricarallylsäure und konstanter Ionenstärke bei einem  $pH$ -Wert von 7,0 und einer Temperatur von 295,7 K. Die Konzentration des Indikators muß so gewählt werden, daß die Absorption innerhalb des experimentell gut zugänglichen Bereiches der optischen Dichte von 0,3 bis 1,0 OD liegt.

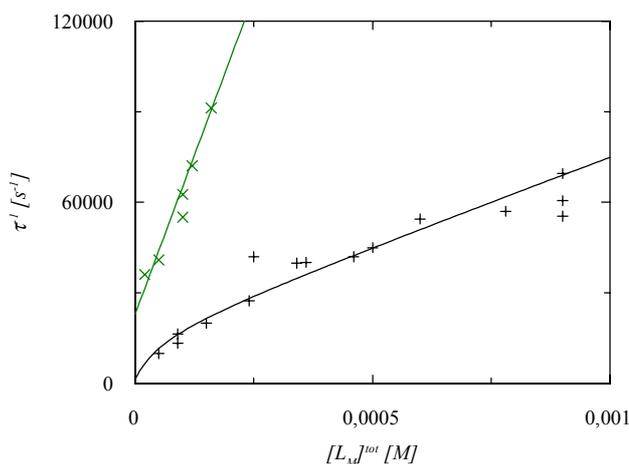
Die Abbildung IV-3 zeigt die Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an Bromthymolblau ( $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq [BTB]^{tot} \leq 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Innerhalb der Meßgenauigkeit ist in dem relevanten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Konzentration an Bromthymolblau festzustellen, wie auch nach Gleichung (I-14) zu erwarten war. Ein möglicher Zerfall durch Elektrolyse-Effekte oder durch Bestrahlung mit hoher Lichtintensität während der Messungen ist folglich für die Auswertung irrelevant. Alle weiteren Messungen werden mit einer Konzentration von  $[In]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  durchgeführt.



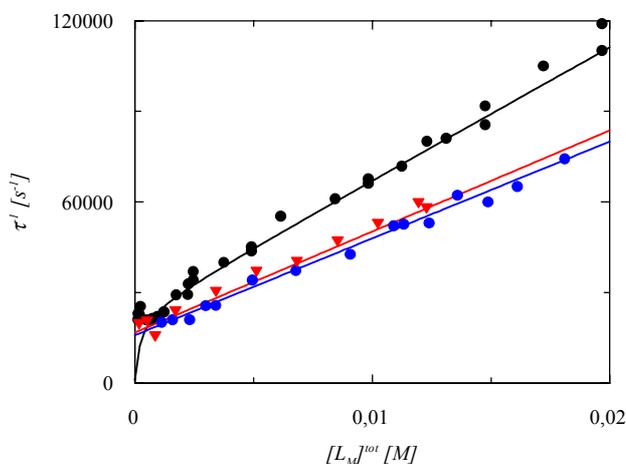
**Abb. IV-3:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Konzentration an Bromthymolblau bei konstanter Tricarallylsäure-Einwaagekonzentration ( $[TCA]^{tot} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ).  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 295,7 \text{ K}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 633,0 \text{ nm}$ .

## IV.3 Einfluß verschiedener Liganden

In diesem Kapitel wird die Kinetik der Protonenübertragungsreaktionen zwischen verschiedenen Liganden  $M$  bzw.  $In$  untersucht. Die kinetischen Untersuchungen werden mit der Temperatursprung-Methode bei einem  $pH$ -Wert von 7,0, einer Temperatur von 288,2 K und einer Ionenstärke von  $[NaCl] = 0,1$  M durchgeführt. Werden verschiedene Liganden  $M$  vermessen, enthalten die Meßlösungen den Indikator Bromthymolblau und verschiedene Säuren (Citronensäure, *EDTA*, Maleinsäure, Tricarballoylsäure), Basen (Imidazol, *L*-Histidin) oder Polyelektrolyte (Huminsäure, Polymethacrylsäure, *Sokalan*<sup>®</sup>). Werden verschiedene Indikatoren  $In$  vermessen, werden die Experimente mit Lösungen, die Tricarballoylsäure und einen der Indikatoren Phenolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau oder Chlorphenolrot enthalten, durchgeführt.

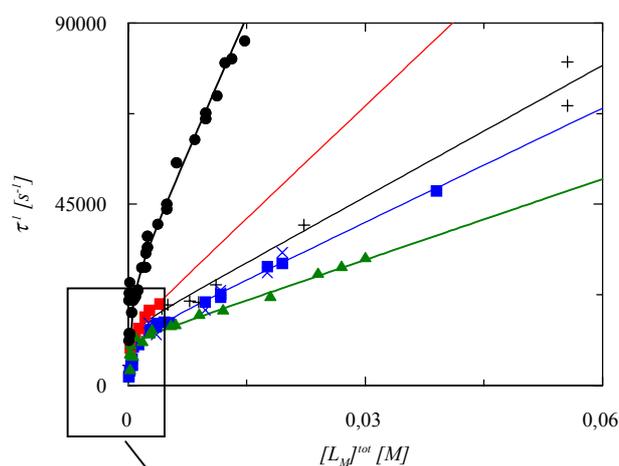


**Abb. V-4a:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration protonierbarer Gruppen. Es wurde gemessen mit  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M bei  $T = 288,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0$  nm. Es bedeuten: Imidazol (x), *L*-Histidin (+). Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichung (I-19a) bzw. (I-19) an die Meßdaten. Die Konstanten aus der Anpassung sind in Tabelle IV-3 aufgelistet.

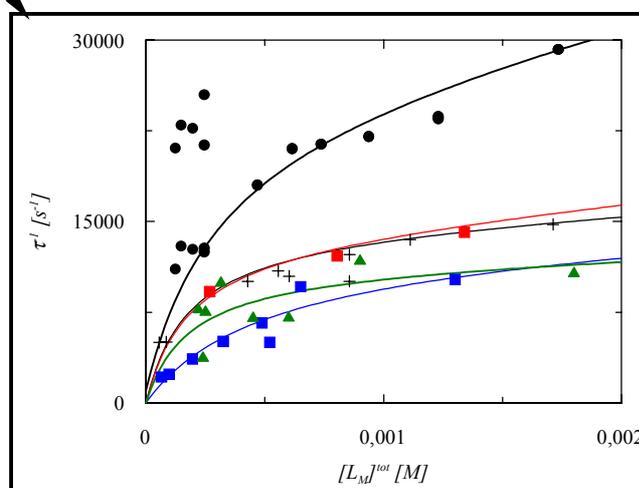


**Abb. V-4b:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration protonierbarer Gruppen. Reaktionsbedingungen wie in Abb. V-4a. Es bedeuten: Citronensäure (●), Maleinsäure (▼), Tricarballoylsäure (●). Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichung (I-19a) an die Meßdaten. Die Konstanten aus der Anpassung sind in Tabelle IV-3 aufgelistet.

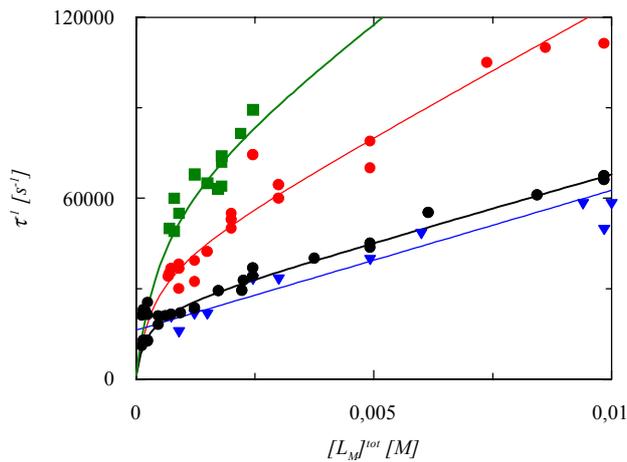
Die Abbildungen IV-4a bis IV-4d zeigen beispielhaft die Abhängigkeiten der reziproken Relaxationszeiten von den Einwaagekonzentrationen an Ligand  $L_M$ . Für große Einwaagekonzentrationen an Ligand ergibt sich eine lineare Abhängigkeit für alle Systeme.



**Abb. V-4c:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an protonierbaren Gruppen. Reaktionsbedingungen wie in Abb. V-4a. Es bedeuten Tricarballicsäure (●), Huminsäure (■), Polymethacrylsäure (X) bzw. [33] (■), Sokalan® (+) und EDTA (▲). Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichung (I-19) an die Meßdaten. Die Konstanten aus der Anpassung sind in Tabelle IV-3 aufgelistet.

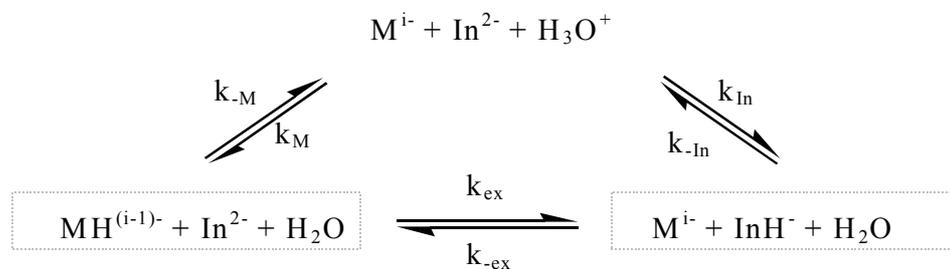


Für kleine Einwaagekonzentrationen an Ligand ergeben sich gekrümmte Kurven. Eine Ausnahme stellen die Systeme Bromthymolblau/Citronensäure (IV-4b), Bromthymolblau/Maleinsäure (IV-4b), Bromthymolblau/Imidazol (IV-4a) und Phenolrot/Tricarballicsäure (IV-4d) dar.



**Abb. V-4d:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an Tricarballoylsäure für verschiedene  $pH$ -Indikatoren ( $[L_{In}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ );  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 288,2 \text{ K}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0 \text{ nm}$ . Es bedeuten: Phenolrot ( $\blacktriangledown$ ), Bromthymolblau ( $\bullet$ ), Bromkresolpurpur ( $\bullet$ ), Chlorphenolrot ( $\blacksquare$ ). Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichung (I-19) bzw. (I-19a) an die Meßdaten. Die Konstanten aus der Anpassung sind in Tabelle IV-3 aufgelistet.

Im Folgenden werden die kinetischen Daten aus Messungen mit kleinen Reaktanden  $M$  zunächst nach der von *Eigen* [1] eingeführten, klassischen Methode ausgewertet (Reaktionsschema I-3a). Anschließend wird die Auswertung der Polyelektrolyte und der kleinen Reaktanden unter Verwendung der Gleichgewichtsquotienten  $Q$  diskutiert (Reaktionsschema I-4a).



**Abb. I-3a:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen kleinen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ .

### Kleinere Liganden

Um einen Vergleich mit Literaturdaten zu ermöglichen und somit eine gesicherte Diskussionsgrundlage zu erhalten, werden die Daten der kleinen Reaktanden zunächst nach der klassischen Methode [1] ausgewertet (vgl. Kapitel I.2). Unter den

gegebenen Reaktionsbedingungen gilt das Reaktionsschema in Abbildung I-3a für die Reaktanden  $M$  und  $In$ . Die Gleichungen (I-15) und (I-15a) geben die reziproke Relaxationszeit des Reaktionschemas für einen  $pH$ -Wert um 7,0 und einen Relaxationseffekt an. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind als  $K = k_{-1}/k_1$  nach (I-1) definiert.

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex}[M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex}[In]^{tot} \frac{K_{In}([H^+] + K_M)}{K_M([H^+] + K_{In})} \quad (I-15)$$

$$+ \frac{1}{1+x} k_{In}([H^+] + K_{In}) + k_M \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) ([H^+] + K_M)$$

mit  $x = \frac{k_{In}[In^{2-}]}{k_M[M^{i-}]}$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex}[M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex}[In]^{tot} \frac{K_{In}([H^+] + K_M)}{K_M([H^+] + K_{In})} + k_{In}([H^+] + K_{In}) \quad (I-15a)$$

Durch die Anpassung der Gleichungen (I-15) bzw. (I-15a) an die Meßdaten lassen sich die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{In}$ ,  $k_M$  und  $k_{ex}$  bestimmen. Die erhaltenen Werte der Konstanten aller Liganden sind in der Tabelle IV-3 zusammengefaßt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktionen können aus den Gleichgewichtsbeziehungen und aus den in Kapitel III bestimmten Werten für  $K_M$  und  $K_{In}$  berechnet werden.

#### Protonierung der Indikatoren $In$

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung des Bromthymolblaus stimmen für die unterschiedlichen Liganden  $M$  im Bereich der Genauigkeit mit  $k_{In} = (6,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gut überein. Auch der Wert  $k_{In} = (5,2 \pm 1,5) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Chlorphenolrot liegt in dieser Größenordnung. Bromkresolpurpur ( $k_{In} = (3,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) wird etwas langsamer protoniert. Die gute Übereinstimmung der Werte belegt die in Kapitel I.2 aufgestellte Theorie, daß gemäß dem Reaktionsschema die Geschwindigkeitskonstante für die Protonierung des Indikators für alle  $M$  denselben Wert annimmt. Ebenso wird der in Kapitel I.1 beschriebene Mechanismus der Protonenübertragung in wäßriger Lösung bestätigt,

wonach die Geschwindigkeit der Protonenrekombination von der funktionellen Gruppe, nicht aber von der Molekülstruktur abhängig ist.

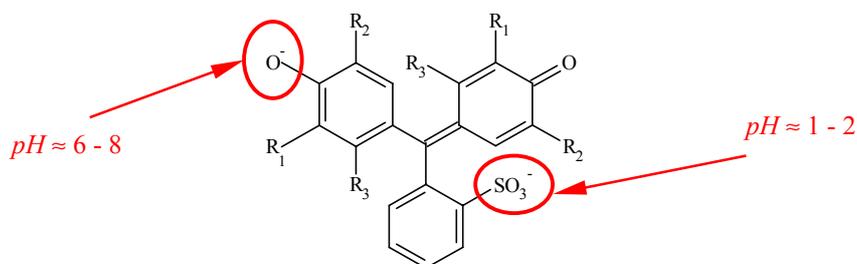
**Tab. IV-3:** Parameter aus den kinetischen Messungen bei  $T = 288,2$  K,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $pH = 7,0$ , sowie die in Kapitel III bestimmten Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  und  $K_{In}$ .

$M$	$K_M = K_{In}/K_{ex}$ [M]	$k_M$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{In}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{ex}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]
$In$	$K_{In}$ [M]			
CA	$2,68 \cdot 10^{-6}$	-	$(7,2 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
MA	$1,57 \cdot 10^{-6}$	-	$(7,3 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^9$	$(5,2 \pm 1,5) \cdot 10^{10}$	$(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^7$
CPR	$9,9 \cdot 10^{-7}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 2,0) \cdot 10^9$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^7$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^9$	$(3,4 \pm 1,5) \cdot 10^{10}$	$(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^7$
BKP	$6,9 \cdot 10^{-7}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	-	-	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^8$
PR	$1,2 \cdot 10^{-8}$			
L-His	$6,67 \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
EDTA	$7,78 \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^9$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^6$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
IM	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$^{\#}(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			

<sup>#</sup> [45]

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen liegen die Indikatoren zweifach negativ geladen vor (Abbildung IV-5). Ein in der Literatur beschriebenes Dianion ist das Sulfation. *Eigen* gibt für die Geschwindigkeitskonstante dieser Protonierung einen Wert von  $k = 1 \cdot 10^{11} M^{-1} s^{-1}$  [46] an. Für ein Monoanion, nämlich z. B. die Essigsäure, wird ein Wert von  $k = 4,7 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  [1] bestimmt. Letzterer Wert stimmt gut mit dem für die Protonierung der oben genannten Indikatoren überein. Unter den gegebenen Bedingungen erscheint das Indiaktordianion demnach als Monoanion. Eventuell wird

dies durch die weite Ladungstrennung im Molekül bewirkt. Für den Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten zwischen einer Reaktion des Ladungstyps [+1,-2] und der des Typs [+1,-1] sagt *Eigen* für die Ionenstärke  $I = 0,1$  M einen Faktor von 2 bis 3 voraus.



**Abb. IV-5:** Protonierungsverhalten der Indikatordianionen. (Zur Bedeutung von  $R_1$  bis  $R_3$  vgl. Abbildung I-6)

#### Protonierung der Reaktanden $M$

Die Bestimmung des Wertes der Geschwindigkeitskonstanten für die direkte Protonierung des Liganden ( $k_M$ ) gelingt nur, wenn bei der Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an Ligand eine gekrümmte Kurve erhalten wird. Dies trifft zu auf die Systeme Bromthymolblau/*L*-Histidin (IV-4a), Bromthymolblau/Tricarballicsäure (IV-4b), Bromthymolblau/*EDTA* (IV-4c), Chlorphenolrot/Tricarballicsäure (IV-4d) und Bromkresolpurpur/Tricarballicsäure (IV-4d). Für die Geschwindigkeitskonstante der Protonierung der Tricarballicsäure ergibt sich im Mittel ein Wert von  $k_M = (2,8 \pm 2,0) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung der Carboxylatgruppe des *EDTA*'s liegt mit  $k_M = (3,5 \pm 1,0) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in derselben Größenordnung. Erwartungsgemäß sollten beide Werte in der Größenordnung des Wertes der Protonierung der Essigsäure ( $k = 4,7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1]) oder in der des Sulfations ( $k = 1 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [46]) liegen. Beobachtet wird ein etwa um den Faktor 10 tiefer liegender Wert als für die Essigsäure.

In Kapitel IV.1 wurde ausführlich beschrieben, daß der Wert der im Experiment beobachteten Geschwindigkeitskonstanten aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Carboxylatgruppen und den Leitsalz kationen nach der Gleichung (IV-3) möglicherweise um etwa den Faktor 10 kleiner als der tatsächliche Wert ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen dieser Messungen überein. Nach dieser Theorie lägen die tatsächlichen Werte für die Protonierung der Carboxylatgruppen von Tricarballicsäure und *EDTA* bei  $k_M \approx (2,8 \pm 2,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sie stimmen

mit dem von *Eigen* aus Feldsprungmessungen ohne Leitsalzzugabe gefundenen Wert für die Protonierung der Essigsäure überein.

**Tab. IV-4:** Korrigierte Parameter aus den kinetischen Messungen bei  $T = 288,2$  K,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $pH = 7,0$ , sowie die in Kapitel III bestimmten Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  und  $K_{In}$  (nicht korrigierte Daten vgl. Tab. IV-3) Die Korrektur berücksichtigt den verlangsamenden Effekt der Natriumionen auf die Geschwindigkeit der Protonierung der Carboxylatgruppen (Kapitel IV.1).

$M$	$K_M = K_{In}/K_{ex}$ [M]	$k_M$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{In}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{ex}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]
$In$	$K_{In}$ [M]			
CA	$2,68 \cdot 10^{-6}$	-	$(7,2 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^9$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
MA	$1,57 \cdot 10^{-6}$	-	$(7,3 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^9$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,2 \pm 1,5) \cdot 10^{10}$	$(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^8$
CPR	$9,9 \cdot 10^{-7}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,4 \pm 1,5) \cdot 10^{10}$	$(5,2 \pm 1,5) \cdot 10^8$
BKP	$6,9 \cdot 10^{-7}$			
TCA	$1,00 \cdot 10^{-6}$	-	-	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^9$
PR	$1,2 \cdot 10^{-8}$			
L-His	$6,67 \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
EDTA	$7,78 \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^7$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
IM	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$^{\#}(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			

<sup>#</sup> [45]

Auch hier zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Protonierung in wäßriger Lösung allein von der funktionellen Gruppe des Reaktanden abhängig ist. Außerdem erscheinen auch die Tricarballoylsäure und das *EDTA* unter den gegebenen Bedingungen

als Monoanion. Die Tabelle IV-2 faßt die nach Gleichung (IV-3) korrigierten Werte der Geschwindigkeitskonstanten zusammen.

Für *L*-Histidin wird ein Wert von  $k_M = (1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Protonierung erhalten. Der Wert von  $k_M$  für das Imidazol kann experimentell nicht bestimmt werden, er ist aber aus der Literatur ( $k_M = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [45]) bekannt. Die Reaktion verläuft insgesamt zu schnell, als daß mit der genannten Meßmethode ein Kurvenverlauf, wie im Falle des vergleichbaren Liganden *L*-Histidin, beobachtet werden könnte; zu geringe Gesamteinwaagekonzentrationen an Imidazol wären erforderlich. Der experimentell bestimmte Wert für die Geschwindigkeit der Deprotonierung des *L*-Histidins stimmt mit dem Literaturwert für Imidazol sehr gut überein. Im kinetischen Experiment erscheint auch das *L*-Histidin als Monoanion.

Ein Vergleich der Werte der Geschwindigkeitskonstanten des Imidazols und des *L*-Histidins mit denen für die Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung der *O*-Akzeptoren ergibt, daß die Protonierung der negativ geladenen Sauerstoffatome etwas schneller als die Protonierung der ungeladenen Stickstoffatome verläuft. Dies stimmt mit der theoretisch nach *Debye* (I-6) für die Ladungstypen der Reaktionen berechneten Tendenz überein (vgl. Tabelle I-2).

Der Wert der Konstanten  $k_M$  kann experimentell für die Anionen Citronensäure und Maleinsäure nicht bestimmt werden. Eine lineare Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Einwaagekonzentration an protonierbaren Gruppen wird hier über den gesamten Konzentrationsbereich beobachtet. Dazu sei bemerkt, daß mit abnehmender Einwaagekonzentration die Meßdaten einen größeren Fehler aufweisen, da sich der *pH*-Wert in schwach gepufferten Lösungen nicht konstant halten läßt (Kapitel I.3). Besonders trifft dies auf die genannten Säuren zu, da deren  $pK_M$ -Werte am weitesten von 7,0 entfernt liegen.

#### Direkter Protonenaustausch zwischen *In* und *M*

Die Bestimmung des Wertes der Geschwindigkeitskonstanten für die direkte Protonenübertragung  $k_{ex}$  gelingt für alle Systeme. Insgesamt sind auch diese Werte, wie in Kapitel IV.1 beschrieben, durch die Wechselwirkung zwischen den Carboxylatgruppen und den Leitsalz kationen um einen Faktor von etwa 10 zu klein. Die Tabelle IV-4 gibt die nach (IV-1) korrigierten Daten an.

Auch die korrigierten Werte sind aufgrund der molekülspezifisch behinderten Annäherung der Reaktionspartner kleiner als die der Protonierung und weisen stärkere individuelle Abweichungen auf, als die der einfachen protolytischen Reaktionen. Während der Reaktionsabstand in etwa in der gleichen Größenordnung bleibt, ist der

Diffusionskoeffizient des Protons mit  $D_i = 9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  wesentlich größer als der eines Reaktanden  $M$  oder  $In$  mit  $D_i = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Kapitel I.1).

Die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  und den  $pK$ -Werten der beteiligten Reaktanden ist quantitativ durch die verallgemeinerte *Brønsted*-Relation [1] nach Abbildung IV-6 beschreibbar. Für diffusionskontrollierte Reaktionen erfolgt der Protonenübergang, zumindest bei großer  $pK$ -Differenz der Reaktanden, in Richtung zum stärkeren Akzeptor mit maximaler Geschwindigkeit, also unabhängig von der  $pK$ -Differenz. Dementsprechend muß nach Gleichung (I-13a) der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten der umgekehrten Reaktion linear von der  $pK$ -Differenz abhängen. Die Grenzwerte für die diffusionsbestimmten Reaktionen werden, unter alleiniger Beachtung der physikalischen Eigenschaften der Reaktionspartner und der Lösung, nach *Debye* (I-6) abgeschätzt.\* Besitzt die Übertragungsreaktion eine Ladungsdissymmetrie, ergeben sich unsymmetrische Grenzwerte für die diffusionsbestimmten Reaktionen.

$$K_{ex} = \frac{k_{-ex}}{k_{ex}} = \frac{K_{In}}{K_M} \quad (\text{I-13})$$

$$\log k_{-ex} = (pK_{In} - pK_M) + \log k_{ex} \quad (\text{I-13a})$$

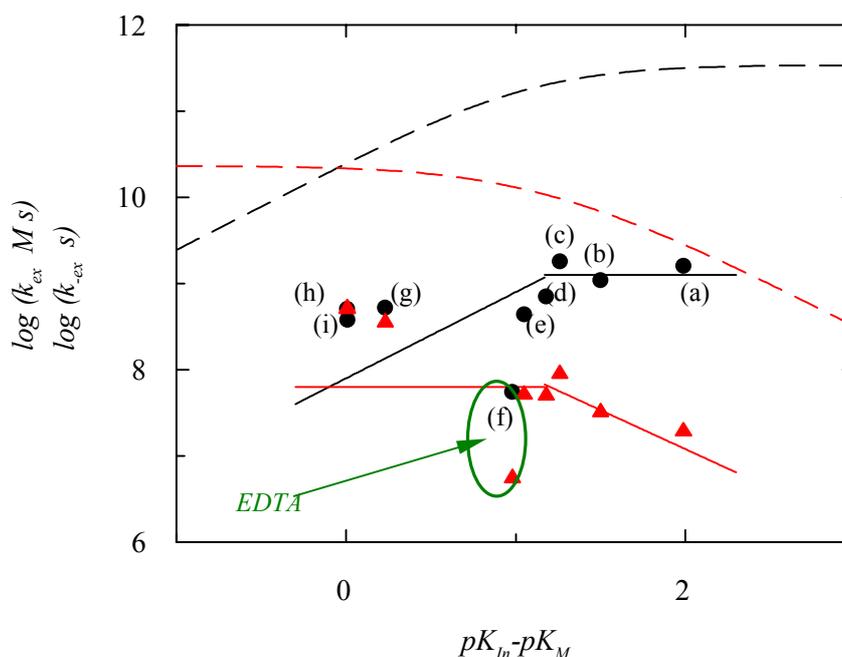
Die Abbildung IV-6 zeigt die Abhängigkeiten der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  bzw.  $k_{-ex}$  von der Differenz der Gleichgewichtskonstanten. Da nur für einen kleinen Bereich von  $\Delta pK$  Messungen vorliegen, streuen die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten scheinbar um einen Mittelwert. Dennoch sollen die Daten im Vergleich zu dem *Brønsted*-Verhalten diskutiert werden.

Für die Systeme Phenolrot/ Tricarballoylsäure (a), Bromthymolblau/ Citronensäure (b), Bromthymolblau/ Maleinsäure (c) und Bromthymolblau/ Tricarballoylsäure (d) entsprechen die Werte gut der Theorie von *Brønsted*. Das System Bromthymolblau/ Imidazol (h) weist größere Werte für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  und  $k_{-ex}$  auf. Hier gibt das einfach positiv geladene Imidazolium-Kation ein Proton an das Indikatordianion ab (Abb. III-11). Nach der Theorie von *Debye* (I-6) sind die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion dieses Ladungstypes um den Faktor 2 bis 3

---

\* Es wird die Reaktion  $R\text{-COOH} + In^{2-} \rightleftharpoons R\text{-COO}^- + InH^-$  für alle Systeme angenommen. Die abgeschätzten Werte gelten als oberste Grenze, die experimentell nicht erreicht werden kann.

größer, als die unter Beteiligung von Carboxylatgruppen. Das System Bromthymolblau/*L*-Histidin (e) - vom Ladungstyp identisch zu dem System Bromthymolblau/ Imidazol - kann aufgrund der sterischen Hinderung durch die Aminosäuregruppe das Proton nicht schneller austauschen als die Systeme (a) bis (d).



**Abb. IV-6:** Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante  $k_{ex}$  bzw.  $k_{-ex}$  gegen die Differenz  $pK_{In} - pK_M$ . Die Meßpunkte beziehen sich in der Reihenfolge von rechts nach links auf: *PR/TCA* (a), *BTB/CA* (b), *BTB/MA* (c), *BTB/TCA* (d), *BTB/L-His* (e), *BTB/EDTA* (f), *BKP/TCA* (g), *BTB/IM* (h) und *CPR/TCA* (i). Es bedeuten:  $\log k_{ex}$  (•),  $\log k_{-ex}$  (▲), extrapolierte Geraden nach (I-6),  $\log k_{-ex} = (pK_{In} - pK_M) + \log k_{ex}$  (I-13a) und Steigung eins oder null (- -), Extrapolation der Meßwerte (—). Die Meßdaten sind nach (IV-1) korrigiert.

Die Abweichung der Werte der Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Systeme Bromkresolpurpur/Tricarballoylsäure (g) und Chlorphenolrot/Tricarballoylsäure (i) muß auf den großen experimentellen Fehler bei diesen Messungen zurückgeführt werden. Beide Systeme liegen nahe der Meßgrenze der Temperatursprung-Apparatur.

Auffällig ist der sehr viel langsamere Protonenaustausch unter Beteiligung von *EDTA* (System (f)) gegenüber dem der anderen Systeme. Die Annäherung beider Reaktionspartner ist bei diesem großen Reaktand sehr viel stärker behindert.

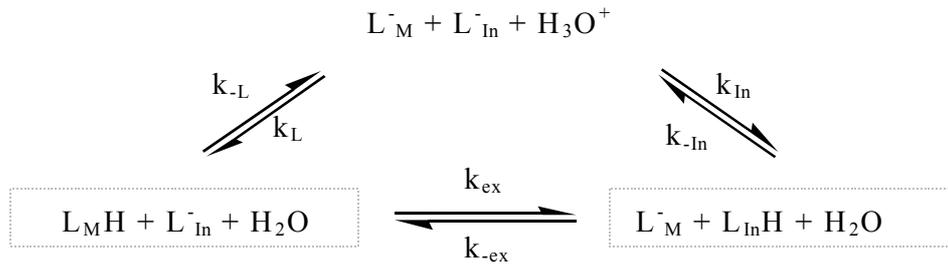
## Fazit

- (i) Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung der Reaktanden  $M^-$  bzw.  $In^{2-}$  stimmen sehr gut mit vergleichbaren literaturbekannten Daten [1] überein.
- (ii) Die Geschwindigkeit der Protonierung eines Reaktanden ist allein abhängig von der zu protonierenden Gruppe.
- (iii) Im kinetischen Experiment verhalten sich alle vermessenen Liganden wie Monoanionen.
- (iv) In Kapitel IV.1 wurde ein hemmender Effekt auf die Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung von Carboxylatgruppen durch Natriumionen festgestellt und ein Korrekturfaktor abgeschätzt. Die Experimente dieses Kapitels bestätigen diesen Effekt.
- (v) Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für den direkten Protonentransfer zwischen zwei Reaktanden  $M$  und  $In$  sind aufgrund der molekülspezifisch gehinderten Annäherung der Reaktionspartner kleiner als die der Protonierungsreaktionen.
- (vi) Größere Reaktanden gehen aufgrund der stärker behinderten Molekülannäherung einen sehr viel langsameren Protonentransfer mit dem Indikator ein als kleinere.

## Polyelektrolyte

Da die klassische Methode der Auswertung kinetischer Messungen die Polyelektrolyte nicht beschreibt, liegt das Hauptziel dieses Kapitels in der Diskussion der Auswertung gemäß dem Reaktionsschema in Abbildung I-4a, also unter Berücksichtigung der protonierbaren Gruppen  $L$  der Reaktanden und der Definition von  $Q$  (für Reaktanden  $M$  nach Gleichung (I-17) definiert). Für die kleinen Reaktanden werden die Ergebnisse beider Auswertungsmethoden miteinander verglichen. Weiterhin werden die Ergebnisse dieser Auswertungsmethode für kleine Reaktanden mit denen für Polyelektrolyte verglichen. So kann eine Aussage über die Güte der Auswertungsmethode auch für Polyelektrolyte getroffen werden.

Das Reaktionsschema in Abbildung I-4a ist streng nur für Reaktanden  $M$  gültig, die eine einzige protonierbare Gruppe pro Reaktand besitzen. Es muß experimentell geprüft werden, ob es auch kleine Reaktanden mit mehr als einer Gruppe und Polyelektrolyte richtig beschreibt.



**Abb. I-4a:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ . Es bezeichnet  $L_M^-$  eine deprotonierte,  $L_M H$  eine protonierte Gruppe des Reaktanden  $M$  und entsprechend  $L_{In}^-$  eine deprotonierte,  $L_{In} H$  eine protonierte Gruppe des Indikators  $In$ .

Für Reaktanden mit mehr als einer protonierbaren Gruppe  $L$  pro Molekül muß im kinetischen Experiment berücksichtigt werden, daß dem Proton potentiell mehrere Bindungsstellen zur Verfügung stehen. Nach der Auswertung nach der klassischen Methode nach *Eigen* verhalten sich alle untersuchten Reaktanden - unabhängig von der tatsächlichen Anzahl an Ladungen im Molekül - wie Monoanionen. Aus dem Kapitel IV.1 ist bekannt, daß für alle Reaktanden, auch für die Polyelektrolyte, nur ein Relaxationseffekt erster Ordnung im kinetischen Experiment beobachtet wird (kinetische Äquivalenz der Gruppen  $L$ ). Auch daher erscheint eine Auswertung der kinetischen Daten unter der Berücksichtigung der Gleichgewichtsquotienten  $Q$  sinnvoll.

$$Q_L = \frac{[L^-][H^+]}{[LH]} \quad (I-17)$$

mit

$$\begin{aligned}
 [L^-] &= i[M^{i-}] + (i-1)[MH^{(i-1)-}] + \dots + [MH_{i-1}^-] \\
 [LH] &= [MH^{(i-1)-}] + 2[MH_2^{(i-2)-}] + \dots + i[MH_i]
 \end{aligned}$$

Die Auswertung der experimentellen Daten, die in den Abbildungen IV-4a bis IV-4d dargestellt sind, liefert nach den Gleichungen (I-19) und (I-19a) die in der Tabelle IV-5 aufgelisteten Konstanten. Die Wechselwirkung der Natriumionen mit den

Carboxylatgruppen wird analog der klassischen Auswertungsmethode, wie in Kapitel IV.1 beschrieben, in der Auswertung berücksichtigt.

#### Protonierung der Indikatoren $In$

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung des Bromthymolblaus stimmen für alle  $M$  auch bei dieser Auswertungsmethode im Bereich der Genauigkeit mit  $k_{In} = (5,9 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  gut überein. Auch der Wert  $k_{In} = (5,0 \pm 1,5) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für Chlorphenolrot liegt in dieser Größenordnung. Die Konstante für die Protonierung von Bromkresolpurpur ( $k_{In} = (3,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ist auch hier etwas kleiner. Das angenommene Modell ist sowohl für die kleinen Reaktanden als auch für die Polyelektrolyte in sich stimmig. Für die kleinen Reaktanden  $M$  stimmen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung der Ladungsgruppe des Indikators mit denen für die Indikatorprotonierung aus dem klassischen Modell sehr gut überein. Es war zu erwarten, daß die Werte beider Auswertungsmethoden identisch sind, da unter den gegebenen Bedingungen nur ein Protolysegleichgewicht der Indikatoren auftritt (Abbildung IV-6 und Kapitel III.1), und sich die Konzentrationen an  $[In]^{tot}$  und  $[L_{In}]^{tot}$  entsprechen. Diese guten Übereinstimmungen der Werte der Geschwindigkeitskonstanten lassen schlußfolgern, daß das Modell die Protonierung von Reaktanden mit mehr als einer protonierbaren Gruppe bis hin zu den Polyelektrolyten richtig beschreibt.

#### Protonierung der Reaktanden $M$

Die Bestimmung des Wertes der Geschwindigkeitskonstanten für die direkte Protonierung des Liganden ( $k_L$ ) gelingt, wie bereits dargelegt nur, wenn bei der Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an Ligand eine gekrümmte Kurve erhalten wird. Dies trifft zu auf die Systeme Chlorphenolrot/Tricarballoylsäure (IV-4d), Bromkresolpurpur/Tricarballoylsäure (IV-4d), Bromthymolblau/Tricarballoylsäure (IV-4b), Bromthymolblau/*EDTA* (IV-4c), Bromthymolblau/*L*-Histidin (IV-4a) und alle Polyelektrolyte (IV-4c). In guter Übereinstimmung ergibt sich ein mittlerer Wert von  $k_L = (2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Protonierung der Carboxylatgruppen kleinerer Reaktanden, für die Protonierung der Stickstoffatome wird ein mittlerer Wert von  $k_L = (1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Die aus der klassischen Auswertungsmethode erhaltenen Werte für die Protonierung der Carboxylatgruppen von Tricarballoylsäure und *EDTA* liegen bei  $k_M = (3,0 \pm 2,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw. für die des Stickstoffatoms von Imidazol und *L*-Histidin bei  $k_M = (1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Beim Imidazol ist nur eine protonierbare Gruppe im Molekül vorhanden; beide Auswertungsmethoden unterscheiden sich nicht. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind, wie erwartet, für beide Auswertungsmethoden identisch. Für die anderen kleinen Reaktanden weichen die Werte der Gleichgewichtskonstanten und -quotienten geringfügig voneinander ab. Im Bereich der Genauigkeit unterscheiden sich aber die aus beiden Anpassungen erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten nicht.

Die Geschwindigkeit der Protonierung der Ladungsgruppen der Polyelektrolyte liegt mit  $k_L = (2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in derselben Größenordnung wie die Protonierung entsprechender Gruppen eines kleineren Reaktanden. Auch für die untersuchten Polyelektrolyte ist demnach die in Kapitel I.1 aufgestellte Theorie, daß die zu protonierende funktionelle Gruppe, nicht aber die Molekülstruktur für die Geschwindigkeit der Protonenrekombination bestimmend ist, gültig.

**Tab. IV-5:** Korrigierte Parameter aus den kinetischen Messungen bei  $T = 288,2$  K,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $pH = 7,0$ , sowie die in Kapitel III bestimmten Gleichgewichtsquotienten  $Q_L$  und  $Q_{In}$ . Die Korrektur berücksichtigt den verlangsamenen Effekt der Natriumionen auf die Geschwindigkeit der Protonierung der Carboxylatgruppen (Kapitel IV.1).

$L_M$	$Q_L = Q_{In}/Q_{ex}$ [M]	$k_L$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{In}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{ex}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]
$L_{In}$	$Q_{In} = Q_L Q_{ex}$ [M]			
CA	$1,40 \cdot 10^{-5}$	-	$(6,7 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(2,2 \pm 1,0) \cdot 10^9$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
MA	$6,50 \cdot 10^{-6}$	-	$(8,7 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^9$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
TCA	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,0 \pm 1,5) \cdot 10^{10}$	$(5,1 \pm 1,5) \cdot 10^8$
CPR	$9,9 \cdot 10^{-7}$			
TCA	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^9$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
TCA	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,4 \pm 1,5) \cdot 10^{10}$	$(5,2 \pm 1,5) \cdot 10^8$
BKP	$6,9 \cdot 10^{-7}$			
TCA	$4,76 \cdot 10^{-6}$	-	-	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^9$
PR	$1,2 \cdot 10^{-8}$			
Sok	$7,02 \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^7$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
PMA	$5,32 \cdot 10^{-7}$	$(1,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	$*(5,3 \cdot 10^{-7})$	$*((2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{10})$	$*((5,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10})$	$*((3,0 \pm 0,4) \cdot 10^7)$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
HA	$2,55 \cdot 10^{-7}$	$(3,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,9 \pm 1,0) \cdot 10^7$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
L-His	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(8,4 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
EDTA	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,7 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^7$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			
IM	$5,74 \cdot 10^{-8}$	$^\#(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^8$
BTB	$7,79 \cdot 10^{-8}$			

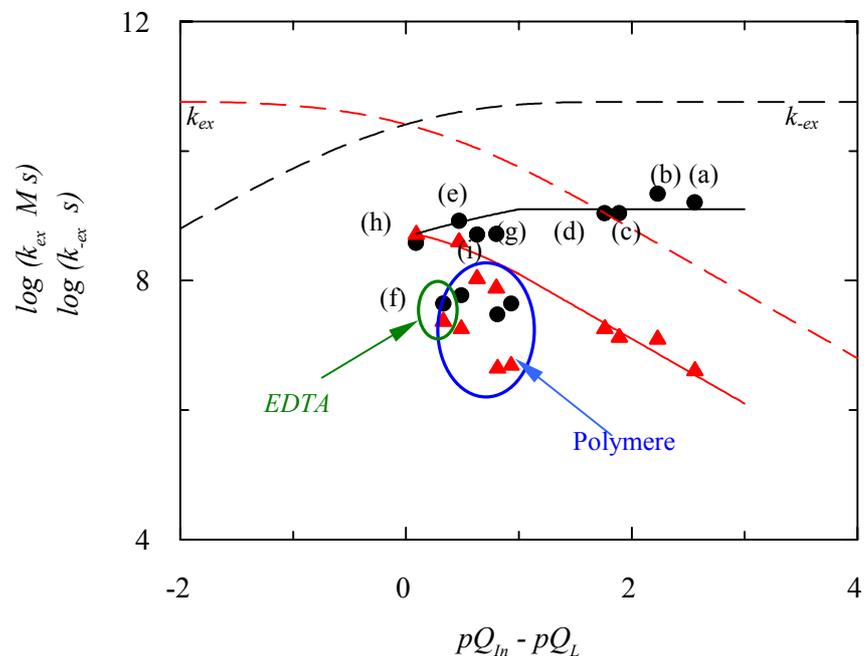
<sup>#</sup> [45]<sup>†</sup>, \* [33]<sup>‡</sup>

<sup>†</sup> Da Imidazol nur eine protonierbare Gruppe besitzt, sind für dieses Molekül die Ergebnisse beider Auswertungsmethoden identisch.

<sup>‡</sup> Werte nachträglich korrigiert, da die Messungen in  $[KCl] = 0,1$  M durchgeführt wurden.

### Direkter Protonenaustausch zwischen $In$ und $M$

Die Bestimmung des Wertes der Geschwindigkeitskonstanten des direkten Protonentransfers gelingt für alle Systeme. Die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  und den  $pQ$ -Werten wird auch hier quantitativ mit der verallgemeinerten *Brønsted*-Relation [1] verglichen (Abbildung IV-7). Die Grenzwerte für die diffusionsbestimmten Reaktionen werden ebenfalls unter alleiniger Beachtung der physikalischen Eigenschaften der Reaktionspartner und der Lösung nach *Debye* (I-6) abgeschätzt.<sup>§</sup>



**Abb. IV-7:** Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante  $k_{ex}$  bzw.  $k_{-ex}$  gegen die Differenz  $pQ_{In} - pQ_L$  ( $pH = 7,0$ ). Die Meßpunkte beziehen sich in der Reihenfolge von rechts nach links auf: *PR/TCA* (a), *BTB/CA* (b), *BTB/MA* (c), *BTB/TCA* (d), *BTB/Sok*, *BTB/PMA*, *BKP/TCA* (g), *CPR/TCA* (i), *BTB/HA*, *BTB/L-His* (e), *BTB/EDTA* (f) und *BTB/IM* (h). Es bedeuten:  $\log k_{ex}$  ( $\bullet$ ),  $\log k_{-ex}$  ( $\blacktriangle$ ), extrapolierte Geraden nach (I-6),  $\log k_{-ex} = (pQ_{In} - pQ_L) + \log k_{ex}$  (I-13a) und Steigung eins oder null (---), Extrapolation der Meßwerte (—). Die Meßdaten sind nach (IV-4) korrigiert.

<sup>§</sup> Es wird die Reaktion  $L_MH + L_{In}^- \rightleftharpoons L_M^- + L_{In}H$  zugrunde gelegt. Die abgeschätzten Werte gelten als Obergrenze, die experimentell nicht erreichbar ist.

Die Abhängigkeiten der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  (und somit auch von  $k_{-ex}$ ) von der Differenz der Gleichgewichtsquotienten entsprechen der Theorie von *Brønsted* für alle Systeme mit kleinen Reaktanden. Ein Vergleich zwischen den Werten der Geschwindigkeitskonstanten der Protonentransfer-Reaktionen der verschiedenen Systeme ist sehr gut möglich.

Auffällig ist der langsame Protonenaustausch unter Beteiligung von Polyelektrolyten und *EDTA* (f) gegenüber dem der anderen Systeme. Auch hier spielt vermutlich die behinderte Annäherung der Reaktionspartner eine Rolle. Die Diffusion eines Polyions kann gegenüber der kleineren Liganden vernachlässigt werden. Typische Diffusionskoeffizienten für der Polymethacrylsäure und dem *Sokalan*<sup>®</sup> ähnliche Makromoleküle liegen in einer Größenordnung von  $D_i = 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Damit liegen bereits nach der theoretischen Abschätzung (I-6) die Werte für  $k_{ex}$  der Makromoleküle unterhalb derer für kleinere Systeme. Interessant ist, daß die komplexe Struktur der Huminsäure die Reaktionsgeschwindigkeit im Experiment nicht anders beeinflusst, als die der einsträngigen Polyelektrolyte Polymethacrylsäure und *Sokalan*<sup>®</sup>. Möglicherweise wird dies durch die Verknäulung der Polyelektrolyte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ( $pH = 7,0$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ ) (Huminsäure [47], [48], [49]), *Sokalan*<sup>®</sup>, Polymethacrylsäure [50] bedingt.

#### Fazit

- (i) Die Beschreibung der Kinetik nach der Auswertungsmethode unter Berücksichtigung von  $Q$  und  $L$  erweist sich für kleine Reaktanden durch den Vergleich der Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit denen der klassischen Methode als richtig.
- (ii) Die Beschreibung der Kinetik der Protonenübertragungsreaktionen von Polyelektrolyten gelingt nach der Methode unter Berücksichtigung von  $Q$  und  $L$ . Die Polyelektrolyte zeigen ein gleiches Verhalten in den Protonenierungsreaktionen wie die kleinen Reaktanden.
- (iii) Die in Kapitel IV.1 gefundene Verlangsamung der Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung von Carboxylatgruppen und des direkten Protonentransfers unter Beteiligung von Carboxylatgruppen durch Leitsalz kationen um einen Faktor von etwa 10 kann auch durch diese Auswertungsmethode bestätigt werden.
- (iv) Die Geschwindigkeitskonstante der Protonierung ist von der funktionellen Gruppe, nicht aber von der Molekülstruktur abhängig. Dies konnte auch für Polyelektrolyte bestätigt werden. Die Tabelle IV-6 faßt

Mittelwerte von Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung der in dieser Arbeit untersuchten funktionellen Gruppen zusammen.

- (v) Der direkte Protonentransfer zwischen zwei Reaktanden verläuft aufgrund der molekülspezifisch behinderten Annäherung der Reaktionspartner langsamer als die Protonierungsreaktionen. Ein Vergleich der Werte der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedensten kleinen Reaktanden wird mit dieser Auswertungsmethode möglich.
- (vi) Der direkte Protonenaustausch zwischen dem Polyelektrolyten und dem Indikatormolekül ist aufgrund der behinderten Annäherung der großen Reaktanden stärker verlangsamt, als für kleinere Reaktanden. Gleiches Verhalten ist bei *EDTA* zu beobachten.

**Tab. IV-6:** Experimentell gefundene Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Protonierung von Ladungsgruppen  $L^-$ .

$L^-$	$k [M^{-1}s^{-1}]$
$R-COO^-$	$(2,4 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$
$R-O^-$	$(4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$
$R-N^-$	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$

## IV.4 Einfluß der Protonenkonzentration

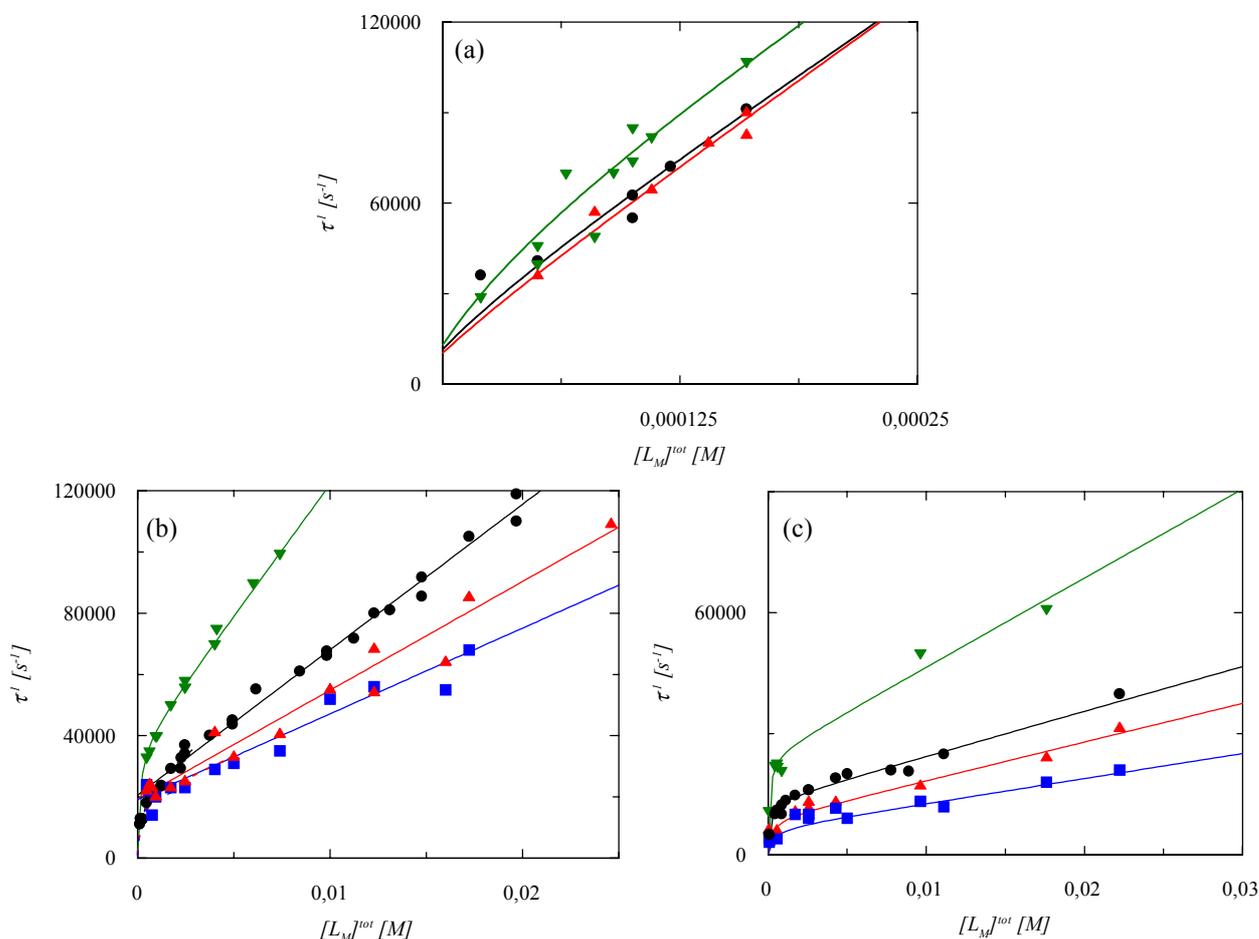
Der Einfluß der Protonenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist neben der  $pH$ -Abhängigkeit des Gleichgewichtsquotienten  $Q$  aus verschiedenen Gründen von großem Interesse. Ob die Protonierung tatsächlich diffusionskontrolliert abläuft, belegen  $pH$ -abhängige Messung. Die Abnahme der reziproken Relaxationszeit mit zunehmendem  $pH$ -Wert würde außerdem die in Kapitel I.2 gemachte Annahme, daß die Reaktion über die freien Hydroxidionen nicht zur Reaktion beiträgt, sondern vernachlässigbar langsam abläuft, bestätigen.

Es werden Temperatursprung-Messungen mit Lösungen, bestehend aus Bromthymolblau und einem der Liganden Tricarallylsäure, Imidazol bzw. *Sokalan*<sup>®</sup> bei einer Temperatur von 288,2 K, einer Ionenstärke von  $[NaCl] = 0,1$  M in dem  $pH$ -Bereich von 6,0 bis 8,0 durchgeführt. Kinetische Untersuchungen außerhalb dieses Bereiches sind mit der Temperatursprung-Methode aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Außerhalb des Indikatorbereichs ( $pH = pK_{In} \pm 1$ ) sind die Amplituden zu klein. Durch Verwendung anderer  $pH$ -Indikatoren mit  $pK_{In}$ -Werten von  $pK_{In} \leq 6,0$  bzw.  $pK_{In} \geq 8,0$  kann der Meßbereich aus den nachfolgend genannten Gründen nicht erweitert werden. Die *Bodenstein*-Näherung wird im Bereich  $pH \leq 6,0$  und  $pH \geq 8,0$  für Ligand- und Indikatorkonzentrationen kleiner als  $1 \cdot 10^{-4}$  M ungültig, die Protonenkonzentration muß mit berücksichtigt werden. Damit sind zwei Relaxationseffekte mit ähnlich großen Relaxationszeiten zu erwarten (Kapitel I.2). Unterhalb eines  $pH$ -Wertes von 6,0 verkürzen sich die beobachteten Relaxationszeiten, so daß sie innerhalb des Zeitbereichs der Aufheizzeit des Gerätes fallen; oberhalb eines  $pH$ -Wertes von 8,0 liegen die Liganden fast ausschließlich deprotoniert vor, so daß der Pufferbereich überschritten wird. Die Werte der sauren Messungen sind besonders bei Imidazol aufgrund der kurzen Zeiten und kleinen Amplituden mit relativ großen Fehlern behaftet.

In Abbildung IV-9 ist die reziproke Relaxationszeit, gemessen bei verschiedenen  $pH$ -Werten, gegen die Gesamtkonzentration an protonierbaren Gruppen  $L_M$  aufgetragen. Die für alle Systeme beobachtete Zunahme der reziproken Relaxationszeit mit der Protonenkonzentration bestätigt, die in Kapitel I.2 gemachte Annahme, daß der Reaktionsweg über die Hydroxydionen langsamer verläuft, als der über die freien Protonen.

Die kleinen Reaktanden werden sowohl nach der klassischen Methode nach *Eigen* [1] (Kapitel IV.3) als auch unter Berücksichtigung der protonierbaren Gruppen  $L$  und der Gleichgewichtsquotienten  $Q$  (Kapitel IV.3) ausgewertet; für die Polyelektrolyte ist, wie unter Kapitel I.2 ausführlich beschrieben, nur letztere Auswertungsmethode möglich. Die aus der besten Anpassung der Gleichungen (I-15) bzw. (I-19) an die

Meßdaten erhaltenen Parameter listet die Tabelle IV-8 auf.



**Abb. IV-9:** Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Protonenkonzentration für Messungen mit Bromthymolblau ( $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M) und (a) Imidazol, (b) Tricarallylsäure bzw. (c) Sokalan<sup>®</sup>.  $[NaCl] = 0,1$  M,  $T = 288,2$  K,  $\lambda = 436,0$  nm. Es bedeuten:  $pH$ -Wert von 6,5 ( $\blacktriangledown$ ), 7,0 ( $\bullet$ ), 7,5 ( $\blacktriangle$ ), 8,0 ( $\blacksquare$ ). Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichung (I-19) an die Meßdaten.

Beide Auswertungsmethoden sind für Imidazol identisch, da nur eine protonierbare Gruppe im Molekül vorliegt; die Protonierung einer Ladungsgruppe wird korrekt beschrieben. Der Vergleich der Ergebnisse beider Auswertungsmethoden bei der Tricarallylsäure zeigt den Nachteil der hier vorgestellten Auswertungsmethode gegenüber der klassischen Methode auf. Da die Gleichgewichtsquotienten  $Q$  für Reaktanden mit mehr als einer protonierbaren Gruppe von der Protonenkonzentration abhängig sind (Gleichung (I-10)), spiegelt sich diese - aufgrund der Art der Anpassung

von Gleichung (I-19) und der Definition (I-13) - in der  $pH$ -Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Deprotonierung der Liganden ( $k_{-L}$ ,  $k_{ex}$ ) wieder. Diese Größen sollten daher als Geschwindigkeitsfaktoren betrachtet werden. Sowohl für die Tricarallylsäure als auch für beide Polyelektrolyte wird eine in sich konsistente  $pH$ -abhängige Änderung dieser Geschwindigkeitsfaktoren beobachtet.

#### Protonierung des Indikators $In$

Es werden dieselben Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{In}$  und  $k_{-In}$  nach beiden Auswertungsmethoden sowohl für alle Systeme  $M/In$  und  $L_M/L_{In}$  einschließlich der Polyelektrolyte, als auch über den gesamten  $pH$ -Bereich erhalten.

#### Protonierung der Reaktanden $M$

Die Werte für die Protonenübertragung der Tricarallylsäure, des *Sokalan*<sup>®</sup>s und der von *Herzig* vermessenen Polymethacrylsäure [33] stimmen mit  $k_L = (2,2 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $k_M = (4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_L = (3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_L = (2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  recht gut überein. Sie bestätigen die im vorangegangenen Kapitel (IV.3) bestimmten Werte der Konstanten.

Die Stimmigkeit des angenommenen Modells ist hiermit in einem  $pH$ -Bereich von 6.0 bis 8.0 für alle Systeme einschließlich der Polyelektrolyte gezeigt.

**Tab. IV-8:** Korrigierte\* experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Protonenübertragung zwischen Bromthymolblau und Imidazol, Tricarallylsäure bzw. *Sokalan*<sup>®</sup> in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration für  $T = 288,2$  K und  $I = 0,1$  M. Für Imidazol und Tricarallylsäure werden beide Auswertungsmethoden miteinander verglichen. Zum Vergleich sind ebenfalls Daten von Polymethacrylsäure [33] angegeben.

$$(K_{in} = Q_{in} = 7,78 \cdot 10^{-8} \text{ M})$$

$L_M$	$pH$	$K_M$ [M]	$Q_L$ [M]	$k_L$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{-L}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_{in}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{ex}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]	$k_{-ex}$ [ $M^{-1} s^{-1}$ ]
<i>IM</i>	6,0	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
	6,5	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$(2,5 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$	$(1,4 \pm 2,0) \cdot 10^3$	$(5,5 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$	$(4,0 \pm 2,0) \cdot 10^8$	$(5,5 \pm 2,0) \cdot 10^8$
	7,0	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$^{\#}(1,5 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$	$(8,6 \pm 2,0) \cdot 10^2$	$(5,5 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$	$(3,8 \pm 2,0) \cdot 10^8$	$(5,2 \pm 2,0) \cdot 10^8$
	7,5	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	-	-	$(5,6 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$	$(3,7 \pm 2,0) \cdot 10^8$	$(5,0 \pm 2,0) \cdot 10^8$
	8,0	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
<i>TCA</i>	6,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
	6,5	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-	$(4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,3 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(6,4 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	7,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-	$(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	7,5	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(6,3 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	8,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(6,2 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(4,8 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	6,0	-	$6,9 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
	6,5	-	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(9,6 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(9,4 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(1,5 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	7,0	-	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^5$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^9$	$(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	7,5	-	$3,1 \cdot 10^{-6}$	-	-	$(1,5 \pm 1,0) \cdot 10^{11}$	$(9,3 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(2,3 \pm 1,0) \cdot 10^7$
	8,0	-	$1,7 \cdot 10^{-6}$	-	-	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{11}$	$(5,2 \pm 1,0) \cdot 10^8$	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^7$
<i>Sok.</i>	6,0	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
	6,5	-	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(4,3 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(6,8 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(4,8 \pm 1,0) \cdot 10^6$
	7,0	-	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,4 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^6$
	7,5	-	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$(4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(4,5 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(6,7 \pm 1,0) \cdot 10^6$
	8,0	-	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,5 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(5,4 \pm 1,0) \cdot 10^6$
<i>*PMA</i>	6,0	-	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(7,0 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(5,6 \pm 1,0) \cdot 10^6$
	7,0	-	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$(2,1 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,1 \pm 1,0) \cdot 10^4$	$(5,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(3,0 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^6$
	8,0	-	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$(2,3 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(6,4 \pm 1,0) \cdot 10^3$	$(4,9 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$	$(1,3 \pm 1,0) \cdot 10^7$	$(4,5 \pm 1,0) \cdot 10^6$

\* [33]<sup>†</sup>, # [1]

\* Die Wechselwirkungen zwischen Carboxylatgruppen und Natriumionen werden gemäß Kapitel IV.1 berücksichtigt.

<sup>†</sup> Nachträglich korrigiert, da bei  $[KCl] = 0,1$  M gemessen wurde.

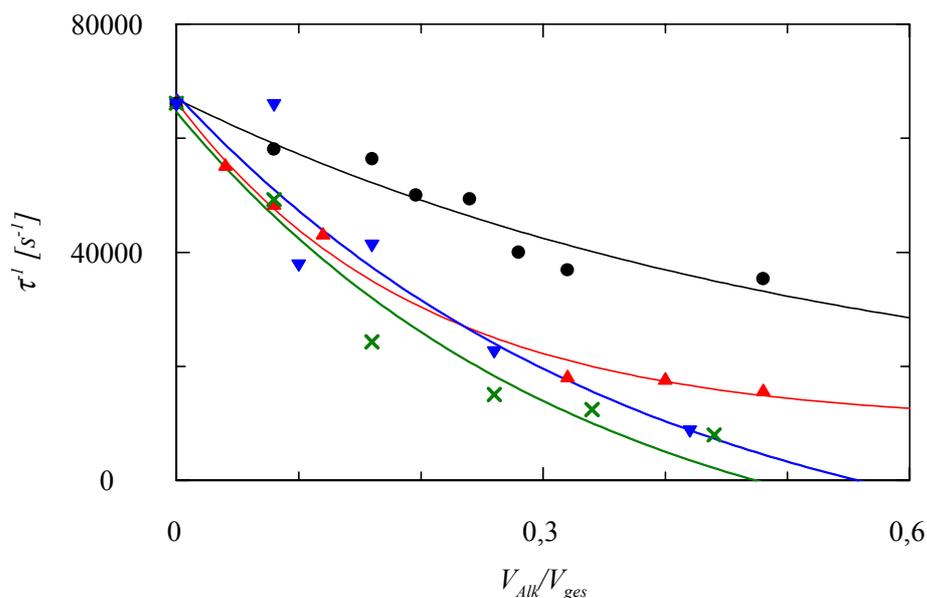
## IV.5 Einfluß des Lösungsmittels

Wie bereits erwähnt wurde, verlaufen Reaktionen diffusionsbestimmt, sofern die Begegnung der Ionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Das trifft bei protolytischen Reaktionen dann zu, wenn sich bei der Begegnung der hydratisierten Partner stabile Wasserstoffbrücken ausbilden, innerhalb der ein Proton sehr schnell übertragen werden kann. Eine Störung der Wasserstoffbrückenstruktur des Lösungsmittels verlangsamt daher die Geschwindigkeit der Protonenübertragungsreaktion (Kapitel I.1). Durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von dem Ausmaß der Störung wird der diffusionskontrollierte Reaktionsmechanismus bestätigt. Anhand verschiedener Alkohol-Wasser-Mischungen soll dieser Effekt auf die Systeme untersucht werden.

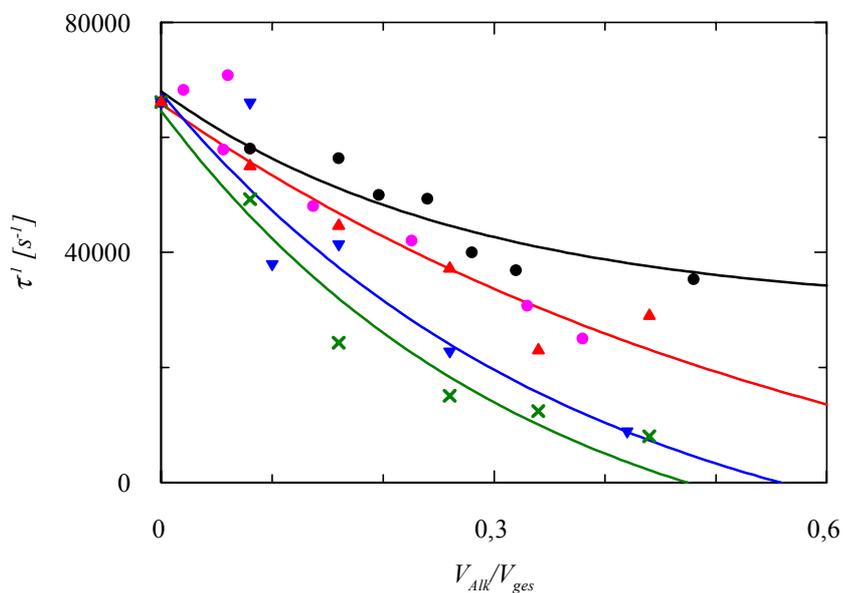
Es werden Alkohol-Wasser-Mischungen mit verschiedenen Anteilen an Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propandiol bzw. Glycerin bei einem *pH*-Wert von 7,0 und einer Temperatur von 288,2 K mit Hilfe der Temperatursprung-Methode vermessen. Zusätzlich enthalten die Lösungen Tricarballoylsäure ( $[TCA]^{tot} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  M), Bromthymolblau ( $[BTB]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M) und Natriumchlorid ( $[NaCl] = 0,1$  M). Die zugesetzte Menge an Alkohol variiert zwischen 1 bis 30 % der Lösung. Das der Reaktionslösung zugesetzte Leitsalz bindet etwas 2 % der Wassermoleküle [43]; das ist zu wenig, um die Wasserstoffbrückenstruktur meßbar zu beeinflussen.

Im Experiment wird ein Relaxationseffekt beobachtet. Es ist davon auszugehen, daß keine zusätzliche Protonierung des zugesetzten Alkohols stattfindet. In den Abbildungen IV-10a und b sind die Abhängigkeiten der reziproken Relaxationszeit von den Volumenbrüchen der jeweils zugesetzten Alkohole aufgetragen. Wie für diffusionskontrollierte Reaktionen zu erwarten ist, verringert sich die reziproke Relaxationszeit mit zunehmender Alkoholkonzentration. Diese Abhängigkeit läßt sich näherungsweise durch eine exponentiell abfallende Funktion beschreiben. Ein Vergleich zwischen den Meßergebnissen für Lösungen mit gleichen Volumenbrüchen von Methanol, Ethanol und Propanol in Abbildung IV-10a zeigt eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Zunahme der Molekülgröße.

Der Abbildung IV-10b ist zu entnehmen, daß bei gleicher Länge der hydrophoben Kohlenwasserstoffkette des Alkohols, aber zunehmender Anzahl an Hydroxidgruppen eine geringere Störung der Wasserstoffbrückenstruktur auftritt, sich die Reaktionsgeschwindigkeit also erhöht. Wie sich die Alkoholmoleküle in die Wasserstoffbrückenstruktur einpassen, kann anhand der hier durchgeführten Messungen nicht geklärt werden.



**Abb. IV-10a:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen den Volumenbruch (aus partiellen Molvolumen berechnet) des jeweils zugesetzten Alkohols. Es wurde gemessen:  $0,0 \text{ M} \leq [Alk] \leq 1,2 \cdot 10^1 \text{ M}$ ,  $[TCA] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[BTB]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 288,2 \text{ K}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0 \text{ nm}$ . Es bedeuten: Methanol (●), Ethanol (▲), 1-Propanol (×), 2-Propanol (▼). Die Kurven werden durch Anpassung einer exponentiell abfallenden Kurve an die Meßdaten erhalten.



**Abb. IV-10b:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen den Volumenbruch (aus partiellen Molvolumen berechnet) des jeweils zugesetzten Alkohols. Es wurde gemessen:  $0,0 \text{ M} \leq [Alk] \leq 1,2 \cdot 10^1 \text{ M}$ ,  $[TCA] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[BTB]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ ,  $T = 288,2 \text{ K}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0 \text{ nm}$ . Es bedeuten: Methanol (●), 1-Propanol (×), 2-Propanol (▼), 1,2-Propandiol (▲), Glycerin (●). Die Kurven werden durch Anpassung einer exponentiell abfallenden Kurve an die Meßdaten erhalten.

Nach *Debye* (I-6) läßt sich für die Geschwindigkeit der Protonierung einer Gruppe qualitativ abschätzen, wie für den diffusionskontrollierten Reaktionsmechanismus die Verlangsamung aufgrund der Zugabe verschiedener Mengen an unterschiedlichen Alkoholen aussehen muß. Voraussetzung hierfür ist, daß die Gleichung (I-6) ebenfalls für die Wasser-Alkohol-Mischungen gültig ist. In Abhängigkeit von der Zugabe an Alkohol werden sich die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , der Reaktionsabstand  $R_{ij}$  und der Diffusionskoeffizient  $D_i$  bzw.  $D_j$  verändern.

$$k_1 = 4\pi N_L R_{ij} (D_i + D_j) \frac{\varphi_{ij}}{\exp(\varphi_{ij}) - 1} \quad (\text{I-6})$$

$$\text{mit } \varphi = \frac{q_i q_j e_0^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 R_{ij} k_b T}$$

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{r,mix}$  einer Lösung berechnet sich nach der Formel (IV-4) [51], wobei  $V_w$  das partielle Molvolumen von Wasser,  $\epsilon_r$  die effektive Dielektrizitätszahl von reinem Wasser und  $\epsilon_{r,alk}$  die Dielektrizitätszahl von reinem Alkohol (Tabelle IV-9) darstellt. Bei einer Verminderung der Dielektrizitätskonstante um 10 % erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante etwa um 5 %.

$$\epsilon_{r,mix} = \left( V_w \epsilon_r^{1,5} + (1 - V_w) \epsilon_{r,alk}^{1,5} \right)^{\frac{1}{1,5}} \quad (\text{IV-4})$$

**Tab. IV-9:** Dielektrizitätszahlen von Wasser und verschiedener reiner Alkohole für  $T = 298,2$  K.

<i>Lösungsmittel</i>	$^* \epsilon_r$	$^* \eta$ [cp]
Wasser	78,54	0,890
Methanol	32,63	0,547
Ethanol	24,30	1,100
1-Propanol	20,10	1,988
Glycerin	42,50	954,0

\* [36]

Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  bzw.  $D_j$  des Liganden wird für alle Mischungen etwa konstant bleiben, während der für das Proton ( $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) aufgrund der gestörten Wasserstoffbrückenstruktur abnehmen wird. Eine Abschätzung aufgrund der *Walden'schen* Regel ist nicht erlaubt, da sich durch die geänderte Wasserstoffbrückenstruktur ebenfalls der Reaktionsmechanismus ändert. Die Verringerung des Diffusionskoeffizienten um 10 % bedingt in etwa eine Verlangsamung der Geschwindigkeit um 5 %.

Der Reaktionsabstand  $R_{ij}$  wird sich von etwa  $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  bei intakter Wasserstoffbrückenstruktur auf bis zu  $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  [52] verkleinern. Dies bedeutet eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor zwei bis drei.

Demnach erfolgt die Verlangsamung der diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeit im Wesentlichen durch die Verkleinerung des Reaktionsabstandes  $R_{ij}$ . Die theoretischen Abschätzungen bestätigen die experimentell beobachteten Tendenzen.

## IV.6 Relaxationsamplituden

Die Auswertung der Relaxationsamplituden gestattet die Untersuchung der Thermodynamik des Reaktionssystems. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der statischen Messungen zeigt die Zuverlässigkeit der kinetischen Experimente und stützt den für die Protonenübertragung angenommenen Reaktionsmechanismus.

Die beobachtete Amplitude im optischen Temperatur-Sprung Experiment ist allgemein für eine chemische Reaktion  $\sum_i N_i c_i = 0$  durch Gleichung (IV-5) gegeben [53], wobei  $\Delta\varepsilon = \sum_i N_i \varepsilon_i$  die Differenz der Extinktionskoeffizienten und  $\delta T$  die Temperaturänderung während des Temperatursprunges (Gleichung (II-2)) darstellt. Der Quotient  $\Delta_R H^0 / RT^2$  beschreibt nach der *van't Hoff*'schen Beziehung die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten. Die Übertragungsfunktion  $\Gamma = (\sum_i N_i^2 / c_i)^{-1}$  ist der Faktor der Amplitude, dessen Wert von den stöchiometrischen Koeffizienten  $N_i$  und den Gleichgewichtskonzentrationen  $c_i$  der Spezies  $i$ , die an der Reaktion teilnehmen, abhängt.

$$\frac{A_e - A_0}{d} = \Delta\varepsilon \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} \Gamma \delta T \quad (\text{IV-5})$$

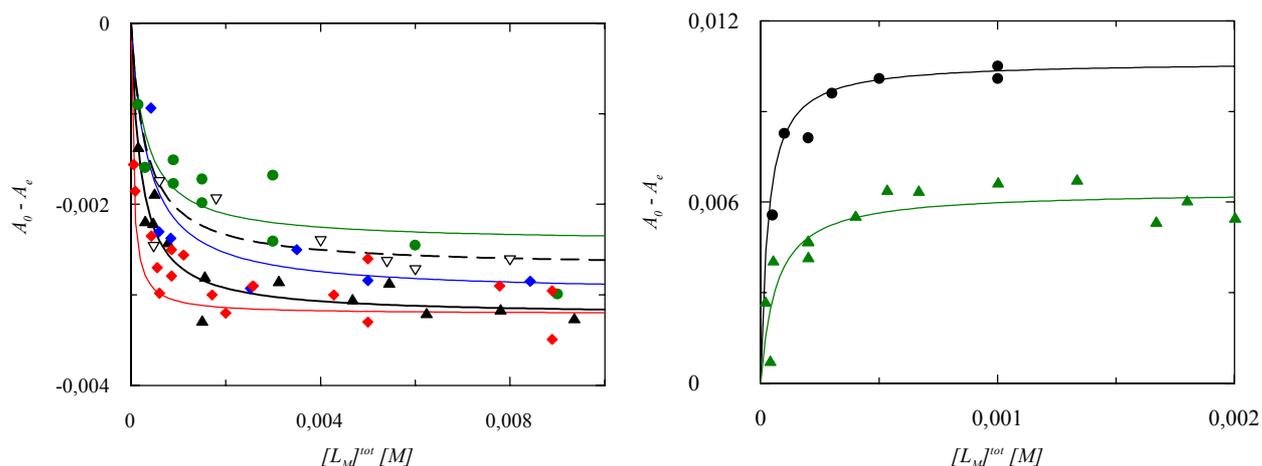
Da die Protonen- und Hydroxidionenkonzentration klein gegenüber den anderen auftretenden Konzentrationen sind, also die Bruttoreaktion  $L_M H + L_{In}^- \rightleftharpoons L_M^- + L_{In} H$  beobachtet wird, ergibt sich für den Protonenaustausch die Übertragungsfunktion (IV-6).

$$\Gamma = \left( \frac{1}{[L_M H]_e} + \frac{1}{[L_{In}^-]_e} + \frac{1}{[L_M^-]_e} + \frac{1}{[L_{In} H]_e} \right)^{-1} \quad (\text{IV-6})$$

Es werden Messungen bei einer Temperatur von 288,2 K und einem *pH*-Wert von 7,0 mit Lösungen durchgeführt, die  $[NaCl] = 0,1$  M,  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M und Citronensäure, Maleinsäure, Tricarallylsäure, EDTA, L-Histidin, Imidazol oder Sokalan<sup>®</sup> variabler Einwaagekonzentrationen enthalten. Einige Messungen mit Tricarallylsäure-Lösungen werden zum Vergleich mit einem HeNe-Laser<sup>‡</sup> als

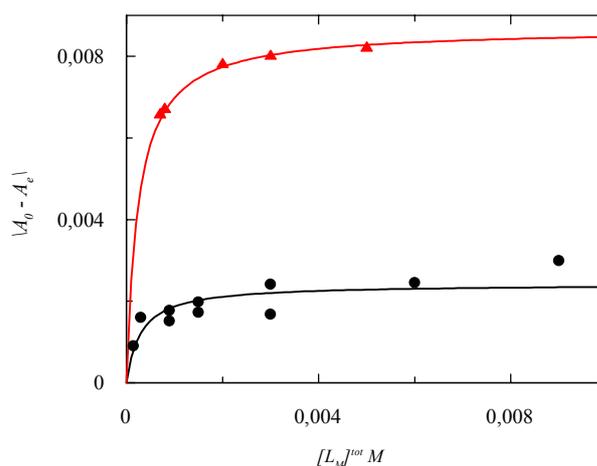
<sup>‡</sup> Messungen an der Università di Pisa durchgeführt.

Lichtquelle ausgeführt, der bei hoher Lichtintensität anstelle der sonst verwendeten Quecksilber-Hochdrucklampe ein stabileres Signal und damit einen geringeren mittleren Fehler in der Amplitude liefert (Kapitel II.2). Die Relaxationsamplituden  $A_0-A_e$ , die durch Überlagerung von jeweils drei bis fünf Einzelmessungen bestimmt werden, sind in der Abbildung IV-11 grafisch dargestellt.



**Abb. IV-11a:** Auftragung der Relaxationsamplituden gegen die Gesamtkonzentration an protonierbaren Gruppen von Citronensäure ( $\blacklozenge$ ), Maleinsäure ( $\blacktriangle$ ), Tricarballysäure ( $\bullet$ ), EDTA ( $\nabla$ ), Sokalan<sup>®</sup> ( $\blacklozenge$ ), Imidazol ( $\bullet$ ) bzw. L-Histidin ( $\blacktriangle$ ).  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M,  $T = 288,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0$  nm,  $d = 1$  cm. Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichungen (IV-5) und (IV-6) an die Meßdaten.

Die Kurven in den Abbildungen IV-11a und IV-11b sind die besten Anpassungen der Gleichungen (IV-5) und (IV-6) an die Meßdaten. Die aus der Anpassung an die Meßdaten erhaltenen Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtsquotienten (Tabelle IV-10) werden mit den, aus den statischen Messungen erhaltenen (Kapitel III.4), verglichen. Die beobachtete Übereinstimmung der Werte innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlerbereichs bestätigt den für die Protonenübertragungsreaktion angenommenen Reaktionsmechanismus und zeigt die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Meßmethode. Die Ergebnisse der Messungen mit den verschiedenen Lichtquellen unterscheiden sich nicht maßgeblich voneinander, obwohl die Messungen mit dem HeNe-Laser einen geringeren Fehler aufweisen (Kapitel II.2).



**Abb. IV-11b:** Auftragung der Beträge der Relaxationsamplituden gegen die Gesamtkonzentration an protonierbaren Gruppen von Tricarballoylsäure.  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M,  $pH = 7,0$ ,  $d = 1$  cm. Es bedeuten: Messungen mit Hg-Hochdrucklampe bei  $T = 288,2$  K,  $\lambda = 436,0$  nm (●) und Messungen mit HeNe-Laser bei  $T = 295,7$ ,  $\lambda = 633,0$  nm (▲) als Lichtquelle. Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichungen (IV-5) und (IV-6) an die Meßdaten.

**Tab. IV-10:** Vergleich der experimentell bestimmten Werte für  $\Delta_R H_{ex}^0$  und  $pQ_L$  aus der Analyse der Relaxationsamplituden mit den in Kapitel III.4 erhaltenen Werten ( $[NaCl] = 0,1$  M,  $T = 288,2$  K).

$L_M$	$\Delta_R H_{ex}^0$ (Kinetik)	$\Delta_R H_{ex}^0$ (Statik)	$pQ_L$ (Kinetik)	$pQ_L$ (Statik)
CA	$(12 \pm 3)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(8,0 \pm 2,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$5,1 \pm 0,1$	$4,85 \pm 0,05$
MA	$(13 \pm 3)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(9,4 \pm 2,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$5,4 \pm 0,1$	$5,19 \pm 0,05$
TCA	$(10 \pm 3)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(8,5 \pm 2,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$5,2 \pm 0,1$	$5,32 \pm 0,05$
	$*(9 \pm 2)$ kJ mol <sup>-1</sup>		$*5,3 \pm 0,1$	
EDTA	$(11 \pm 3)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(10,0 \pm 2,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$6,2 \pm 0,1$	$6,84 \pm 0,05$
Sok.	$(13 \pm 3)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(7,6 \pm 2,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$6,2 \pm 0,1$	$6,15 \pm 0,05$
IM	$(-42 \pm 8)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(-32,7 \pm 8,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$7,3 \pm 0,1$	$7,24 \pm 0,05$
L-His	$(-25 \pm 4)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$(-20,9 \pm 4,0)$ kJ mol <sup>-1</sup>	$6,0 \pm 0,1$	$6,78 \pm 0,05$

\*(mit Laser-Apparatur durchgeführte Messungen)

## Kapitel V

# Konkurrenz zwischen Protonen- übertragungen und Metallkomplexierungen

In Böden konkurrieren u. a. Alkali- und Schwermetallionen mit den Protonen um Bindungsstellen natürlicher und anthropogener Liganden. Die Konzentration der Schwermetallionen ist häufig stark durch industriell bedingte Umweltbelastungen erhöht. Bisherige Arbeiten diskutieren nicht die aus der Konkurrenz dieser verschiedenen Kationen um die Bindungsstellen eines Liganden entstehenden Effekte auf die Reaktionskinetik. Einer der Gründe dafür liegt in der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Protonierung wesentlich schneller als die Metallkomplexierungen verläuft\*. Bedingt durch die in dieser Arbeit diskutierte Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenübertragungsreaktion im ökologisch interessanten *pH*-Bereich um 7,0, (Kapitel I.2) kann diese Annahme nicht ohne weitere Untersuchungen bestehen bleiben.

Die im ersten Teil dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse der Kinetik der Protonenübertragung verschiedenster Reaktanden können jetzt angewendet werden, um die Kinetik der Metallkomplexierung unter Berücksichtigung der Protonenübertragung korrekt auszuwerten. Nachdem auf Alkalimetallionen bereits eingegangen wurde (Kapitel IV.1), soll im Folgenden exemplarisch an einzelnen Schwermetallionen (Nickel-, Cadmium-, Bleiionen) die Konkurrenz zur Protonenübertragungsreaktion diskutiert werden. Als Schwermetallion wird zunächst das Nickelion gewählt, da seine Komplexierung im Vergleich zu den Ionen Cadmium und Blei relativ langsam erfolgt; hier also am ehesten eine klare zeitliche Trennung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Protonierung und der der Nickelkomplexierung möglich

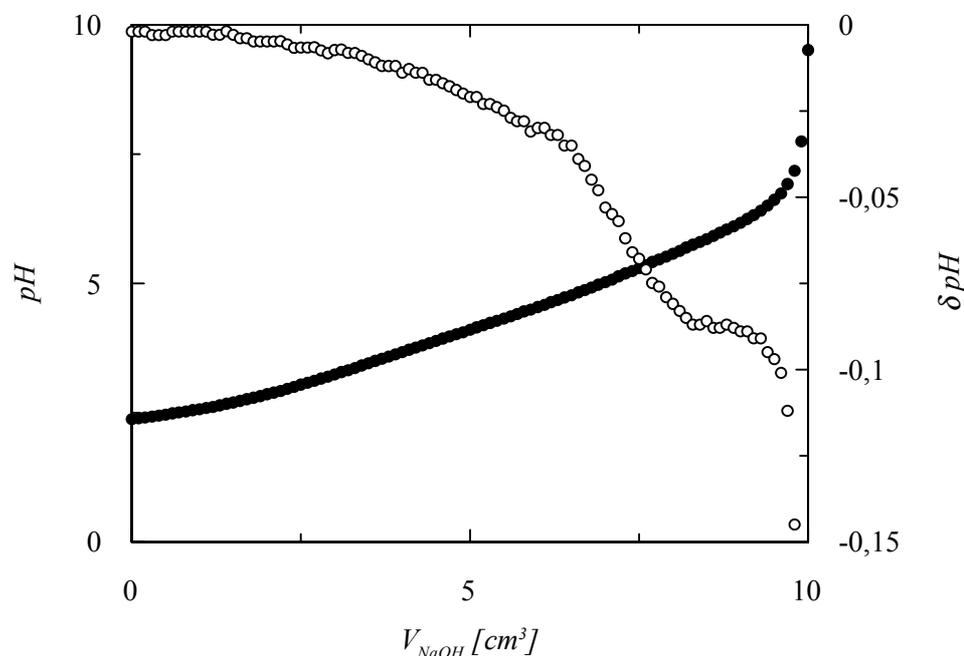
---

\* Reaktionen unter Beteiligung von Metallionen verlaufen i. a. wesentlich langsamer als protolytische, aufgrund der mit endlicher Geschwindigkeit erfolgenden Dehydratation.

ist. Tricarballylsäure bietet sich als Ligand an, da sie Bodenkomponenten modelliert und die Reaktionen einfacher als bei einem Polyelektrolyten, insbesondere der Huminsäure, auszuwerten sind. Zur Untersuchung der Komplexbildung werden sowohl statische als auch kinetische Messungen durchgeführt. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird ein möglicher Einfluß der Metallkomplexierung auf die Kinetik der Protonierung diskutiert.

## V.1 Gleichgewichte der Komplexbildung

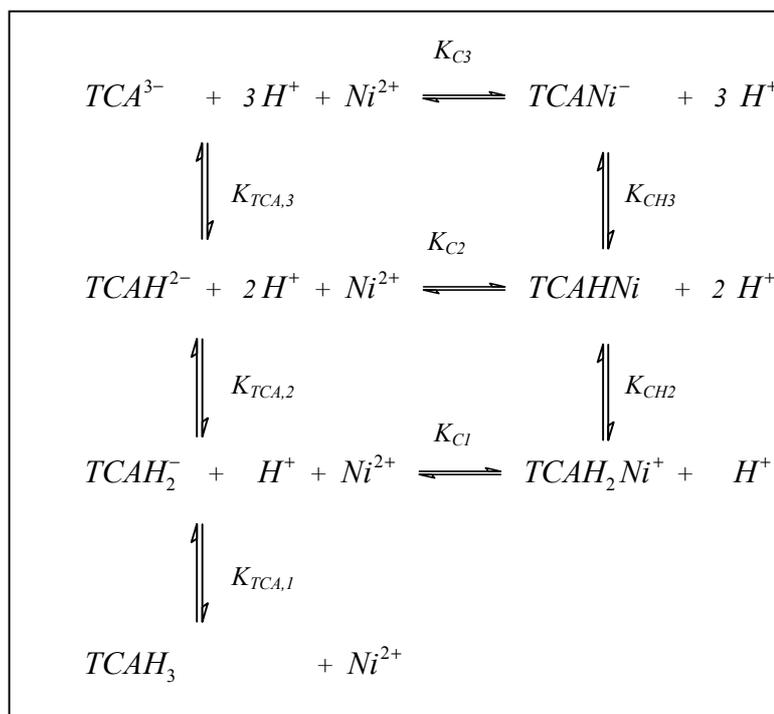
Aufgrund der Konkurrenz von Nickelionen und Protonen um die Bindungsstellen an der Tricarballylsäure kann das Gleichgewicht der Komplexbildung potentiometrisch über die Messung der bei der Reaktion freiwerdenden Protonen erfolgen. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wird eine potentiometrische Titration von 50,0 ml einer Lösung von  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M Tricarballylsäure,  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M Salzsäure, 0,1 M Natriumchlorid und  $2,0 \cdot 10^{-3}$  M Nickelnitrat vorgelegt und der  $pH$ -Wert in Abhängigkeit von der Zugabe an 0,1 M Natronlauge gemessen.



**Abb. V-1:** Titration von 50,0 ml einer Lösung von  $[TCA]^{tot} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $[HCl] = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $[Ni(NO_3)_2]^{tot} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  M mit  $[NaOH] = 0,1$  M (●) bei  $T = 298,2$  K.  $\delta pH$  (○) bedeutet die Differenz zur entsprechenden Titrationskurve ohne Zugabe von Nickelnitrat (Abb. III-4).

Abbildung V-1 zeigt die Titrationskurve und die Differenz zu der entsprechenden Kurve für die Protonierung in Abwesenheit von Nickelionen (Abbildung III-4). Die geringe Abweichung beider Titrationskurven voneinander entspricht einer schwachen Komplexbildung von Nickelionen durch die Tricarballoylsäure. Oberhalb eines  $pH$ -Wertes von ca. 8,3 fällt Nickelhydroxid aus.

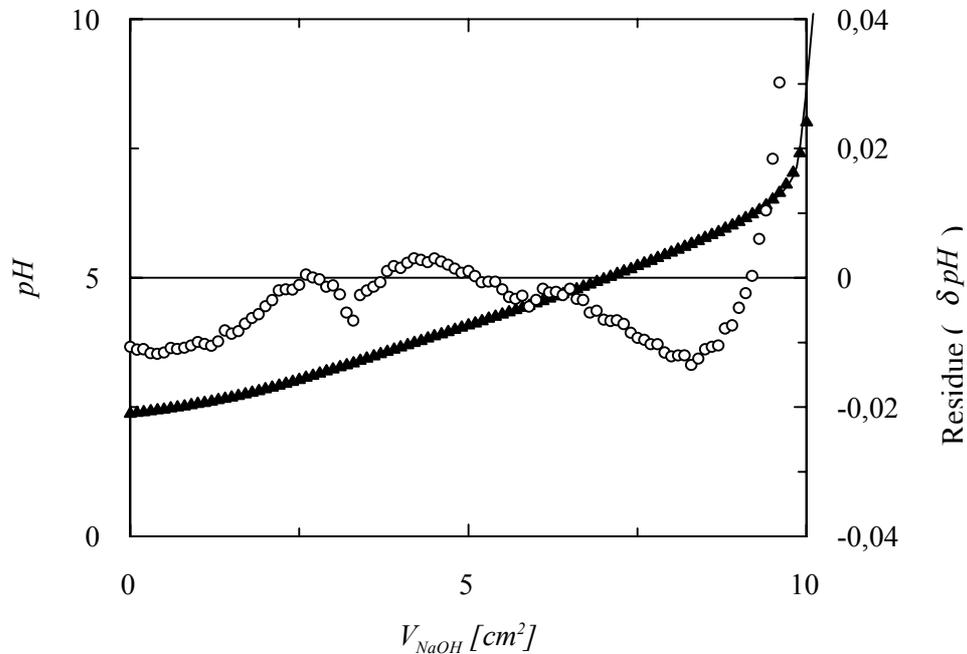
Die Berechnung der theoretischen Kurve (Abbildung V-3) erfolgt durch numerische Anpassung nach dem Reaktionsschema in Abbildung V-2 unter Berücksichtigung der Protonierungsgleichgewichte der Tricarballoylsäure (Kapitel III.3) und der Stoffbilanzen mit den Stabilitätskonstanten der Nickelkomplexe ((V-1) und (V-2)). Aus der Anpassung der theoretisch berechneten Kurve an die Meßwerte werden die in Tabelle V-1 aufgelisteten Konstanten erhalten. Sie stimmen im Bereich des Meßfehlers gut mit Literaturdaten überein [54].



**Abb. V-2:** Schema der Gleichgewichte von Nickelionen mit Tricarballoylsäure in wäßriger Lösung.

$$K_{Ci} = \frac{[TCAH_{(3-i)}Ni^{(2-i)}]}{[Ni^{2+}][TCAH_{(3-i)}^{(-i)}]} \quad (V-1)$$

$$K_{CHI} = \frac{[TCAH_{(3-i)}Ni^{(2-i)}][H^+]}{[TCAH_{(2-i)}Ni^{(3-i)}]} \quad (V-2)$$



**Abb. V-3:** Titration von 50,0 ml einer Lösung von  $[TCA]^{tot} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $[HCl] = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $[Ni(NO_3)_2]^{tot} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  M mit  $[NaOH] = 0,1$  M (▲) bei  $T = 298,2$  K; (○) Residue. Die Kurve zeigt die beste Anpassung an die Meßdaten.

Der Vergleich verschiedener Stabilitätskonstanten für Nickel-Komplexe führt zu nachfolgenden Schlüssen: Die Stabilitätskonstante des Nickel-Tricarballysäure-Komplexes  $K_{C3}$  weist mit  $\log(K_{C3} M) = 2,41$  denselben Wert auf, wie die Konstante des Nickel-Succinat-Komplexes ( $\log(K M) = 2,4$ ) [34]. Der Wert der Konstanten des Nickel-Acetat-Komplexes liegt mit  $\log(K M) = 1,8$  [55] etwas unter diesem Wert. Für das System Nickel-Malonat ist die Gleichgewichtskonstante wesentlich größer ( $\log(K M) = 4,04$ ) [34]. Acetat bildet einzählige Komplexe mit Nickelionen; die anderen Säureanionen können mit Nickelionen zweizählige Komplexe bilden, wobei sich sechs- bzw. siebengliedrige Ringe bilden. Im zweizähligen Nickel-Malonat-Komplex liegt ein sehr stabiler sechsgliedriger Ring vor. Das Tricarballysäureanion kann mit Nickelionen – wie das Succinat [56] – weniger stabile siebengliedrige Ringe ausbilden.

**Tab. V-1:** Gleichgewichtskonstanten der Nickelkomplexierung mit Tricarballoylsäure für  $T=298,2$  K und  $[NaCl] = 0,1$  M (für die Protonierungskonstanten von  $TCA$  vgl. Tabelle III-5).

<i>Reaktion</i>	<i>Gleichgewicht</i>
$K_{CH3}$ $TCA Ni^- + H^+ \rightleftharpoons TCAH Ni$	${}^+ pK_{CH3} = 5,05 \pm 0,05$ *(4,91)
$K_{CH2}$ $TCAH Ni + H^+ \rightleftharpoons TCAH_2 Ni^+$	${}^+ pK_{CH2} = 4,01 \pm 0,05$ *(3,91)
$K_{C3}$ $TCA Ni^- \rightleftharpoons TCA^{3-} + Ni^{2+}$	$\log(K_{C3} M) = 2,41 \pm 0,05$ *(2,65)
$K_{C2}$ $TCAH Ni \rightleftharpoons TCAH^{2-} + Ni^{2+}$	$\log(K_{C2} M) = 1,42 \pm 0,10$ *(1,66)
$K_{C1}$ $TCAH_2 Ni^+ \rightleftharpoons TCAH_2^- + Ni^{2+}$	$\log(K_{C1} M) = 0,9 \pm 0,1$ *(1,07)

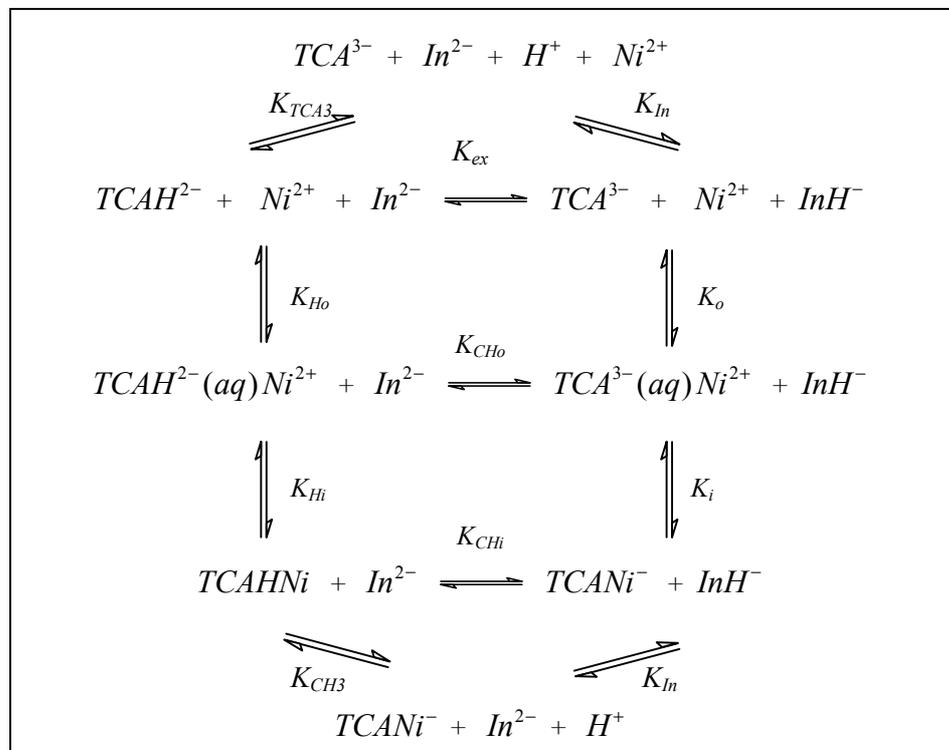
\* [54] <sup>+</sup>(berechnete Größen)

## V.2 Kinetik der Komplexierung

Zur Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Nickelionen mit Tricarballoylsäure werden Temperatursprung-Messungen mit optischer Detektion vorgenommen. Da sowohl die freien Nickelionen als auch deren Komplexe mit Tricarballoylsäure nur geringe Absorption zeigen, erfolgt auch hier die Detektion durch Ankopplung eines  $pH$ -Indikatorgleichgewichtes. Als Indikator wird, wie zuvor bei den protolytischen Reaktionen, Bromthymolblau verwendet.

Die kinetischen Messungen werden bei einem  $pH$ -Wert von 7,0 durchgeführt, da die Protonenübertragung bei demselben  $pH$ -Wert gemessen wurde. Das unter den vorliegenden Versuchsbedingungen für die kinetischen Messungen gültige Reaktionsschema ist in Abbildung V-4 dargestellt. Die übrigen Spezies aus Abbildung V-2 ( $TCAH_3$ ,  $TCAH_2^-$ ,  $TCAH_2 Ni^+$ ) liegen unter den gewählten Versuchsbedingungen in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen vor. Im vorliegenden Fall ist die Konzentration der Protonen immer klein gegenüber den Konzentrationen aller übrigen Reaktionspartner. Bei der Reaktion über die freien Protonen kann daher, wie in Kapitel I.2 ausgeführt, die Protonenkonzentration als quasistationär angesehen werden. Da die Konzentration an  $TCAH Ni$  hinreichend klein ist (vgl. unten), werden die Gleichgewichte  $K_{CH3}$ ,  $K_m$  und  $K_{TCA3}$  bei der Berechnung von (V-2) als eingestellte Gleichgewichte berücksichtigt.

Für die Komplexbildung zwischen Metallion und Ligand wird der von *Eigen* und *Tamm* vorgeschlagene Mechanismus [57] angenommen. Diffusionskontrolliert wird aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung ein *outer-sphere*-Komplex (Stabilitätskonstante  $K_o$ ), bei dem die innere Hydrathülle des Metallions intakt bleibt (monomolekulare Solvenschicht), gebildet. In einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt tritt der Ligand in die innere Koordinationssphäre des Metallions ein, es wird eine kovalente Bindung unter Bildung eines *inner-sphere*-Komplexes (Stabilitätskonstante  $K_i$ ) ausgebildet. Im Falle mehrzähliger Liganden kann sich daran eine Chelatbildung (*outer-sphere* Stabilitätskonstante:  $K_{bi}$ , *inner-sphere* Stabilitätskonstante:  $K_{chel}$ ) anschließen.



**Abb. V-4:** Vollständiges Reaktionsschema der Gleichgewichte von Nickel, Tricarallylsäure und einem Indikator unter den im Text genannten Reaktionsbedingungen.

Im Experiment werden bei einem *pH*-Wert von 7,0 und variabler Einwaage an Nickelnitrat zwei Relaxationszeiten beobachtet.

Die beobachtete erste, kürzere Relaxationszeit wird durch Gleichung (I-15) beschrieben und ist damit der Protonenübertragung zwischen  $TCA^{3-}$  und  $TCAH^{2-}$  und  $InH^-$  und  $In^{2-}$  zuzuordnen. Die Einstellung der Metallkomplex-Gleichgewichte  $K_{C3}$

( $= K_o K_i + K_o$ ) und  $K_{C2}$  ( $= K_{Ho} K_{Hi} + K_{Ho}$ ) erfolgt langsam gegenüber der Einstellung der protolytischen Gleichgewichte. Hierbei ist vorausgesetzt, daß  $TCAHNi$  im Vergleich zu den andern Reaktionspartnern in so kleiner Konzentration vorliegt, daß die Einstellung der Gleichgewichte  $K_{CHi}$  und  $K_{CHo}$  auf den gesamten Protonenumsatz nur von geringer Bedeutung ist. Die beobachteten Relaxationszeiten erfahren keinerlei Änderung gegenüber den in Abwesenheit von Metallionen bestimmten Werten, wenn  $TCANi^-$  in so kleiner Konzentration vorliegt, daß es die Konzentrationen an  $TCAH^2-$  und  $TCA^{3-}$  nicht wesentlich beeinflußt. Diese Bedingungen sind für Nickel im gesamten Konzentrationsbereich gegeben.

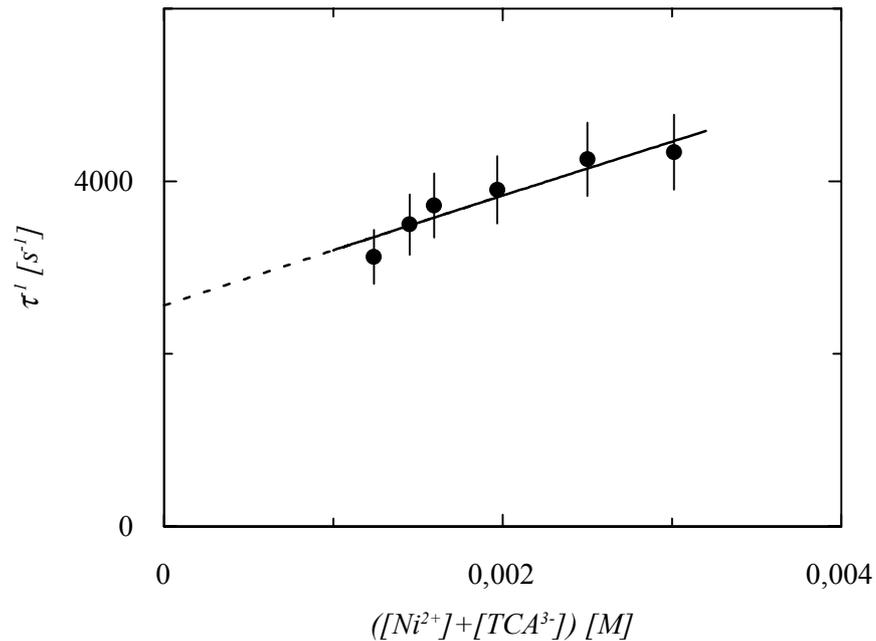
Die beobachtete zweite, längere Relaxationszeit ist den langsamer verlaufenden Metallkomplex-Reaktionen zuzuordnen. Die Komplexgleichgewichte  $K_i$  und  $K_{Hi}$  sind in ihrer zeitlichen Einstellung sowohl über die schnell eingestellten protolytischen Gleichgewichte ( $K_{CHo}$ ,  $K_{CHi}$  und  $K_{ex}$  bzw.  $K_{In}$ ,  $K_{TCA3}$  und  $K_{CH3}$ ), als auch über die ebenfalls schnelle *outer-sphere* Komplexbildung  $K_o$  und  $K_{Ho}$  miteinander gekoppelt. Unter dieser Bedingung ergibt sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz  $d([TCANi^-] + [TCAHNi])/dt$ , den Mengenbilanzen und den Gleichgewichtskonstanten entsprechend dem Anhang A.5 der Ausdruck (V-3) für die reziproke Relaxationszeit. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Konzentration der protonierten Metallkomplexspezies  $TCAHNi$  klein gegen die der vollständig deprotonierten Nickelkomplexspezies  $TCANi^-$  ist und in der Mengenbilanz vernachlässigt werden kann.

$$\frac{1}{\tau} = (k_{-i} + k_{-Hi} K_{CH3}^{-1} [H^+]) \left( 1 + K_i \frac{K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])}{1 + K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])} \right) \quad (V-3)$$

In Abbildung V-5 ist die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Summe der Konzentrationen an Nickel und Tricarballoylsäure  $[Ni^{2+}] + [TCA^{3-}]$  aufgetragen. Im Bereich der Meßgenauigkeit wird sie durch eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $2,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und der Steigung  $6,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$  beschrieben. Dies gilt gemäß dem Ausdruck (V-3) nur unter der Voraussetzung, daß der Term  $K_o([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])$  klein gegen eins wird.<sup>†</sup>

---

<sup>†</sup> Dies kann später durch den in Tabelle V-2 angegebenen Wert für  $K_o$  bestätigt werden.



**Abb. V-5:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Summe der Konzentrationen an Nickel und Tricarallylsäure ( $[Ni^{2+}] + [TCA^{3-}]$ ).  $[TCA]^{tot} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $[BTB]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M,  $T = 298,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 433,0$  nm und  $\delta = 5$  %. Die Kurve zeigt die beste Anpassung von Gleichung (V-3) an die Meßdaten.

$$K_o = \frac{[LigMe^{(z-y)}]}{[Lig^{y-}][Me^{z+}]} = \frac{4}{3} \pi R_{ij}^3 N_L \exp(-\varphi_{ij}) \quad (I-8)$$

$$\text{mit } \varphi = \frac{q_i q_j e_0^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 R_{ij} k_b T}$$

Die Anpassung der experimentellen Daten an die Gleichung (V-3) führt zu dem in Tabelle V-2 aufgelisteten Parameter  $K_i K_o = 250 \text{ M}^{-1}$ . Die *outer-sphere* Konstante  $K_o$  kann nach Gleichung (I-8) [13] aus den Ladungen der Ionen und ihrem kleinsten Abstand abgeschätzt werden. Unter Beteiligung von Nickel ( $q = 2$ ) und einer einfachen negativen Ladung ( $q = -1$ ), ergibt sich bei einer Temperatur von 298,2 K ein Wert von  $K_o = (6 \pm 1) \text{ M}^{-1}$ .<sup>‡</sup> Damit folgt für  $K_i$  ein Wert von etwa 40 und  $K_{C3}$  ist nach  $K_{C3} = K_o(1 + K_i)$  gegeben, liegt also etwa bei  $260 \text{ M}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt mit dem aus

<sup>‡</sup> Wird im Nenner der Gleichung (V-3) der Wert für  $K_o$  eingesetzt, so zeigt sich, daß die Linearisierung erlaubt ist.

Gleichgewichtsmessungen bestimmten Wert überein (vgl. Kapitel V.1 und Tabelle V-2).

Im Falle mehrzähliger Liganden kann sich an die *inner-sphere* Bildung eine Chelatbildung (*outer-sphere* Stabilitätskonstante:  $K_{bi}$ , *inner-sphere*:  $K_{chel}$ ) anschließen. Eine Unterscheidung zwischen diesen Komplexen ist durch kinetische Messungen möglich, sofern die Komplexe mit unterschiedlichen, auflösbaren Geschwindigkeiten gebildet werden, so daß sich die Relaxationszeiten der Effekte hinreichend stark unterscheiden. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe sind gemäß  $K_{C3} = K_o(1+K_i(1+K_{bi}+K_{chel}))$  mit  $K_{C3}$  verknüpft [56]. Es bezeichnet  $K_{bi}$  (V-4) die Stabilitätskonstante des bidentalen Komplexes, bei dem eine Bindung zum Nickelion *inner-sphere* und eine *outer-sphere* ist. Es bezeichnet  $K_{chel}$  (V-5) die Stabilitätskonstante des bidentalen *inner-sphere* Komplexes. Der Term  $K_i(1+K_{bi}+K_{chel})$  berücksichtigt den Beitrag der chemischen Bindungen, während  $K_o$  den Beitrag der elektrostatischen Bindung berücksichtigt.

$$K_{bi} = \frac{[bi]}{[TCANi^{-}]} \quad (V-4)$$

$$K_{chel} = \frac{[chel]}{[TCANi^{-}]} \quad (V-5)$$

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{k_{-i} + k_{-Hi} K_{CH3}^{-1} [H^+]}{1 + K_{bi} + K_{chel}} \right) \left( 1 + K_i (1 + K_{bi} + K_{chel}) \frac{K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])}{1 + K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])} \right) \quad (V-3a)$$

Die Berücksichtigung der bidentalen Komplexe *bi* und *chel* in Gleichung (V-3) führt zu dem Ausdruck (V-3a). Damit erzielt der Quotient von Steigung und Achsenabschnitt  $K_{C3} = K_o(1+K_i(1+K_{bi}+K_{chel}))$  einen Wert von  $260 \text{ M}^{-1}$ . Um den Beitrag der zweizähligen Komplexe zu  $K_{C3}$  abzuschätzen, wird für den Beitrag des einzähligen Komplexes der Wert für Nickelacetat,  $K_{C3}^{Ac} = K_o (1 + K_i) = 60 \text{ M}^{-1}$  (vgl. Kapitel V.1), angenommen. Damit folgt mit dem Wert für Tricarballoylsäure von  $K_{C3}^{TCA} = 250$  für die Summe  $K_{bi} + K_{chel}$  ein Wert von 3. Das heißt, daß etwa ein Drittel der Nickel-Tricarballoylsäure-Komplexe einzählige und zwei Drittel zweizählige vorliegen. Dieses Verhalten entspricht, wie bereits anhand der statischen Messungen gezeigt, dem von

Nickelsuccinat, das ebenfalls zweizählige Komplexe mit siebengliedrigen Ringen bildet [56].

**Tab. V-2:** Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Nickelkomplexierung mit Tricarallylsäure für  $T = 298,2$  K,  $[NaCl] = 0,1$  M und  $pH = 7,0$  aus statischen und kinetischen Messungen sowie daraus berechnete Parameter.

<i>Parameter</i>	<i>Statik</i>	<i>Kinetik</i>
$\log(K_o K_i M)$	-	$2,40 \pm 0,15$
$\log(K_o M)$	*0,8	-
$\log(K_i)$	-	$1,6 \pm 0,2$
$\log(K_{c3} M)$	$2,41 \pm 0,05$	$2,40 \pm 0,15$
$\log(k_i / s)$	-	$4,2 \pm 0,1$

\*(berechnet nach [13])

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{k_i}{K_i} + \frac{k_{Hi}}{K_{Hi}} K_{CH3}^{-1} [H^+] \right) \left( 1 + K_i \frac{K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])}{1 + K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])} \right) \quad (V-3b)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_i}{K_i} \left( 1 + \frac{k_{Hi}}{k_i} \frac{[TCAH^{2-}(aq)Ni^{2+}]}{[TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]} \right) \left( 1 + K_i \frac{K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])}{1 + K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])} \right) \quad (V-3c)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird die Gleichung (V-3) über (V-3b) zu (V-3c) umgestellt. Da die Geschwindigkeit der Metallkomplexbildung vorwiegend von der Art des Metallions und nur geringfügig von der Art des Liganden abhängig ist, gilt die Näherung  $k_i = k_{Hi}$ . Außerdem ist die Konzentration der protonierten Komplexspezies sehr viel kleiner als die der deprotonierten. Damit fällt der zweite Summand aus der Gleichung (V-3c) weg. Es läßt sich der Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_i = 1,5 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup> abschätzen. Entsprechende Werte für Nickelkomplexierungen liegen in der Literatur [55] im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^4$  s<sup>-1</sup>. Dies bestätigt, daß der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt der Austausch eines Wassermoleküls aus der inneren Hydrathülle des Nickelions ist.

### Cadmium- und Bleiionen

Für die Komplexierung von Nickelionen durch Tricarballoylsäure stellen sich die protolytischen Gleichgewichte schneller ein als die Metallkomplexierungs-Gleichgewichte und können getrennt voneinander im Temperatursprung-Experiment beobachtet werden. Stellen sich die protolytischen Gleichgewichte jedoch nicht schneller ein als die Metallkomplex-Gleichgewichte, wird mit der Temperatursprung-technik nur eine Relaxationszeit beobachtet. Dieses Verhalten tritt möglicherweise bei Schwermetallionen auf, deren Komplexe sich mit höherer Geschwindigkeit bilden als entsprechende Nickel-Komplexe. Zur Überprüfung sind in Tabelle V-3 reziproke Relaxationszeiten, gemessen für Lösungen, die Polymethacrylsäure, Bromkresolpurpur und Cadmium-, Blei- bzw. Nickelionen enthalten, solchen, die ohne Metallzugabe gemessen wurden, gegenübergestellt. Die reziproken Relaxationszeiten werden durch Überlagerung von fünf Einzelmessungen bestimmt.

Für Messungen mit Nickelionen werden - wie zuvor bei der Tricarballoylsäure - zwei Relaxationszeiten beobachtet. Die erste ist der direkten Protonenübertragung zwischen der Polymethacrylsäure und dem Indikator Bromkresolpurpur zuzuordnen. Die zweite wird der Nickelkomplexierung zugeordnet.

**Tab. V-3:** Reziproke Relaxationszeiten gemessen am Temperatursprung-Experiment für Lösungen bestehend aus  $[PMA]^{tot} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  M,  $[BKP] = 1,25 \cdot 10^{-5}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M,  $[Me]^{tot} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M bei  $T = 298,2$  K,  $\lambda = 436,0$  nm und  $pH = 6,0$ .

<i>Me</i>	$\tau_1^{-1} [s^{-1}]$	$\tau_2^{-1} [s^{-1}]$
-	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$	-
$Ni^{2+}$	$(9,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^3$
$Cd^{2+}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^5$	-
$Pb^{2+}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^5$	-

Bei Messungen mit Cadmiumionen wird für die verwendete Metallkonzentration ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  M) ein Relaxationseffekt beobachtet. Die verzeichnete Relaxationszeit ist identisch mit der für die reine Protonierung (vgl. Tabelle V-3) und damit durch den Ausdruck (V-1) darstellbar. Vermutlich ist unter den vorliegenden Bedingungen die Relaxationszeit für die Metallkomplexierung wesentlich kürzer als die der Protonenübertragung und somit durch die genannte Meßmethode nicht zu erfassen. Das Experiment liefert demnach für die Cadmiumkomplexierung von Polymethacrylsäure

einen oberen Grenzwert von  $\tau \leq 5 \cdot 10^{-6}$  s; durch die Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen ist ein unterer Grenzwert von  $\tau \geq 5 \cdot 10^{-7}$  s gegeben.

Für Messungen mit Blei wird lediglich die Aufheizzeit der Meßapparatur (Kapitel II) beobachtet. Durch dieses Kation besteht ein aktivierender Einfluß auf die Geschwindigkeit der Protonenübertragung zwischen der Polymethacrylsäure und dem Indikator.

Daß die Geschwindigkeiten der Komplexbildung in der Reihenfolge Nickel, Cadmium, Blei zunehmen, steht im Einklang mit der Literatur, [58] nach der die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Nickelkomplexbildungskonstante um ca. vier Größenordnungen niedriger liegen als die entsprechenden Werte der Cadmium-Konstante. Bleiionen komplexieren in etwa eine Größenordnung schneller als Cadmiumionen. Eine Konkurrenz zur Protonierung tritt auf.

Es stellt sich jedoch die Frage, wie die für Bleiionen beobachtete Katalyse der Einstellung der protolytischen Gleichgewichte durch das Metall ermöglicht wird. Denkbar wäre, daß die durch die Komplexbildung erfolgende Ladungsneutralisation einen schnelleren Protonenaustausch zwischen den beiden negativ geladenen Reaktionspartnern ermöglicht, so daß dann  $k_{CHi}$  und  $k_{-CHi}$  größer als  $k_{ex}$  und  $k_{-ex}$  sein sollten. Bei sehr hohen Metallkonzentrationen läge das Gleichgewicht vollständig auf Seiten der Metallkomplexe  $LigMe$  und  $LigHMe$ . Der Protonenaustausch erfolgte schneller als in Abwesenheit oder bei niedrigeren Konzentrationen der Metallionen. Da aber unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen die Spezies  $LigHMe$  durchweg in vernachlässigbar geringer Konzentration vorliegt, kann eine Verkürzung der Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenübertragung lediglich dann auftreten, wenn die direkte Protonierung  $K_{ex}$  langsamer verläuft, als der entsprechende Weg über die Metallkomplexierung. Für Nickel ist dies aufgrund des gefundenen, langsamen Relaxationseffektes ausgeschlossen, während diese Möglichkeit für Schwermetallionen wie Cadmium oder - noch wahrscheinlicher - Blei durchaus in Betracht gezogen werden muß.

## Zusammenfassung und Ausblick

Protonenübertragungsreaktionen stellen aufgrund der *Strukturdiffusion* des Wassers die schnellsten bimolekularen Reaktionen in wäßriger Lösung dar. Die Omnipresenz von Wasser und die drastisch zunehmenden Umweltbelastungen erwecken besonders in letzter Zeit das Interesse an Protonenübertragungsreaktionen an makromolekularen Bodenkomponenten. Ziel dieser Arbeit war es, eine Vergleichsmöglichkeit zwischen kleinen Reaktanden und Polyelektrolyten zu schaffen. Ausgehend von einfachen Modellsystemen wurde eine Methode zur Auswertung der Kinetik diffusionskontrollierter Protonenübertragungsreaktionen von Polyelektrolyten angestrebt. Die erarbeiteten Modelle wurden außerdem im Zusammenhang mit der Kinetik der Komplexbildung von im Boden vorkommenden Metallionen (Alkali- und Schwermetallkationen) diskutiert.

### Auswahl der Protonenakzeptoren/-donatoren

### (Kapitel I)

Die Aufklärung der Geschwindigkeit der Protonentransfer-Reaktionen zwischen einem bodenrelevanten Reaktanden  $M$  und einem Indikator  $In$  steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Als bodenrelevante Liganden  $M$  wurden neben verschiedenen, in Kapitel I.3 vorgestellten, kleinen Modellsystemen (Citronensäure, *EDTA*, Imidazol, *L*-Histidin, Maleinsäure, Tricarballoylsäure) die gut definierten synthetischen Polyelektrolyte *Sokalan*<sup>®</sup> und Polymethacrylsäure sowie, stellvertretend für eine natürlich vorkommende polymere Bodenkomponente, die Huminsäure vermessen. Die beiden erstgenannten Polyelektrolyte sind als Modellsysteme der Huminsäure zu verstehen, besitzen jedoch selbst biologische Relevanz in Böden. Die Reaktionen werden mit Hilfe eines zugesetzten Indikators  $In$  verfolgt. Chlorphenolrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau und Phenolrot wurden als Indikatoren verwendet.

## Thermodynamik der Protonierungen (Bestimmung von K und Q) (Kapitel III)

### Kleine Reaktanden

Das Protonierungs- und Komplexierungsverhalten von kleinen Reaktanden  $M$  wird beschrieben durch diskrete Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  (I-9), deren Anzahl durch die Wertigkeit der betrachteten Säuren bzw. Basen gegeben ist.

$$K_M = \frac{[M^{i-}][H^+]}{[MH^{(i-1)-}]} \quad (\text{I-9})$$

### Polyelektrolyte

Die Protonierungs- und Komplexierungseigenschaften von Polyelektrolyten können nicht mehr durch diskrete Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden, statt dessen treten Verteilungsfunktionen dieser Größen an ihre Stelle. Um die Ergebnisse der kinetischen Messungen der verschiedenen Reaktanden  $M$ , einschließlich der Polyelektrolyte, beschreiben und miteinander vergleichen zu können, wird neben den Gleichgewichtskonstanten  $K_M$  (I-9) ein Gleichgewichtsquotient  $Q_L$  definiert. Dazu werden die Reaktanden  $M$  formal jeweils in ihre individuellen protonierbaren Gruppen  $L_M$  zerlegt oder, anders ausgedrückt, als Summe von protonierbaren Gruppen  $L$  betrachtet. Die Konzentration der Gesamtanzahl an protonierbaren Gruppen  $[L_M]^{tot}$  sei die Summe der Konzentrationen der protonierten  $L_M H$  und deprotonierten  $L_M^-$  Gruppen (I-16)<sup>§</sup>. Für kleine Reaktanden entspricht dies dem  $i$ -fachen der Einwaagekonzentration  $[M]^{tot}$ , wobei  $i$  die Anzahl der im Reaktanden  $M$  vorhandenen Protonenakzeptor-/donatorgruppen angibt. Der entsprechende Gleichgewichtsquotient  $Q_L$  ist nach Gleichung (I-17) definiert. Der Wert von  $Q_L$  ändert sich nicht mit dem  $pH$ -Wert, sofern die Ladungsgruppen voneinander unabhängig protoniert werden können und alle einen identischen  $pK$ -Wert haben. Für unabhängige, chemisch gleiche Gruppen wird  $Q_L = K_M = \text{constant}$ .

---

<sup>§</sup> Für die Akzeptoren (bzw. Donatoren) vom Typ  $R_3N$  (bzw.  $R_3NH^+$ ) (I.3) setzen sich die Konzentrationen an  $L_M^-$  und  $L_M H$  folgendermaßen zusammen:

$$[L_M^-] = i[M^-] + (i-1)[MH^{(-1+1)}] + \dots + [MH_{(i-1)}^{(-1+(i-1))}] \text{ und}$$

$$[L_M H] = [MH] + 2[MH_2^+] + \dots + i[MH_i^{(i-1)+}].$$

$$[L_M]^{tot} = [L_M^-] + [L_M H] = i[M]^{tot} \quad (I-16)$$

$$Q_L = \frac{[L_M^-][H^+]}{[L_M H]} \quad (I-17)$$

mit

$$[L_M^-] = i[M^{i-}] + (i-1)[MH^{(i-1)-}] + \dots + [MH_{i-1}^-]$$

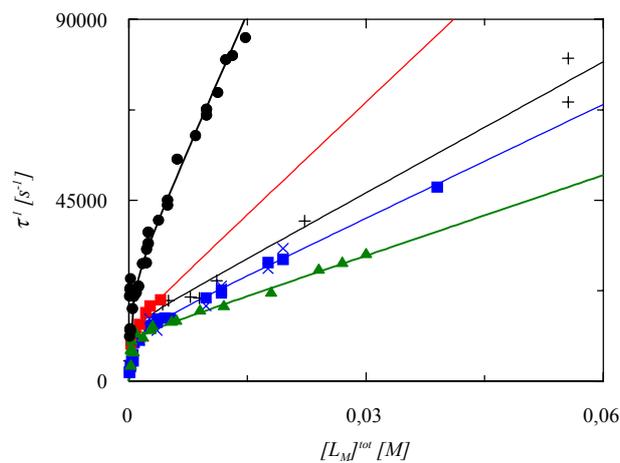
$$[L_M H] = [MH^{(i-1)-}] + 2[MH_2^{(i-2)-}] + \dots + i[MH_i]$$

Sämtliche Gleichgewichtskonstanten  $K$  und -quotienten  $Q$  sind im Rahmen dieser Arbeit in statischen Messungen für einen Temperaturbereich von 278,2 K bis 303,2 K für alle Substanzen  $M$  und  $In$  bestimmt worden.

### Kinetik der Protonenübertragungen

### (Kapitel IV)

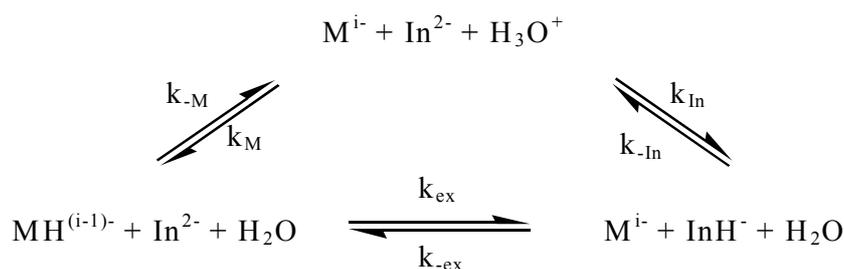
Es werden Temperatursprung-Messungen in einem  $pH$ -Bereich von 6,0 bis 8,0 bei einer Temperatur von 288,2 K und einer Ionenstärke von  $[NaCl] = 0,1$  M mit allen Systemen  $M/In$  durchgeführt. Die Abbildung V-1 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Gesamteinwaagekonzentration an protonierbaren Gruppen für fünf verschiedene Reaktanden  $M$ .



**Abb. V-1c:** Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an Ladungsgruppen. Die Kurven zeigen die besten Anpassungen der Gleichung (I-19) bzw. (I-19a) an die Meßdaten. Es wurde gemessen mit  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  M,  $[NaCl] = 0,1$  M bei  $T = 288,2$  K,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0$  nm. Es bedeuten Tricarballicsäure (●), Huminsäure (■), Polymethacrylsäure (X) bzw. [33] (■), Sokalan® (+) und EDTA (▲).

*Methode und Resultate für kleinere Liganden (Klassische Methode)*

Die Daten der kleinen Reaktanden  $M$  werden zunächst nach der von *Eigen* eingeführten klassischen Methode ausgewertet. Eine sehr gute Übereinstimmung zu vergleichbaren Literaturdaten ergibt sich. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind als  $K = k_{-1}/k_1$  definiert. Der jeweils am nächsten an 7,0 liegende  $pK_M$ -Wert wird in der Auswertung berücksichtigt.



**Abb. I-3a:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen kleinen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ . (klassische Auswertungsmethode nach *Eigen*).

Der Ausdruck (I-15) gibt die reziproke Relaxationszeit für das Reaktionsschema in Abbildung I-3a für einen  $pH$ -Wert um 7,0 und damit unter der Annahme nur eines Relaxationseffektes an. Wird die Einwaagekonzentration  $[M]^{tot}$  an protonierbaren Gruppen des Reaktanden  $M$  sehr groß gegen die des Indikators  $In$ , kann die Näherung  $k_L[L_M^-] \gg k_{In}[L_{In}^-]$  gemacht werden. Es wird  $x$  klein gegen eins und Gleichung (I-19) reduziert sich zu einer linearen Abhängigkeit von  $1/\tau$  von der Einwaagekonzentration  $[M]^{tot}$  (I-15a). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ex}$  läßt sich aus der Steigung und anschließend  $k_{In}$  aus dem Achsenabschnitt der Geraden ermitteln. Der in (I-15) beschriebene Kurvenverlauf erlaubt zusätzlich die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Protonierung der Ladungsgruppe  $k_L$  (Kapitel I.2).

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex} [In]^{tot} \frac{K_{In} ([H^+] + K_M)}{K_M ([H^+] + K_{In})} \quad (I-15)$$

$$+ \frac{1}{1+x} k_{In} ([H^+] + K_{In}) + k_M \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) ([H^+] + K_M)$$

mit  $x = \frac{k_{In} [In^{2-}]}{k_M [M^{i-}]}$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [M]^{tot} \frac{[H^+] + K_{In}}{[H^+] + K_M} + k_{ex} [In]^{tot} \frac{K_{In} ([H^+] + K_M)}{K_M ([H^+] + K_{In})} + k_{In} ([H^+] + K_{In}) \quad (I-15a)$$

Die Auswertung liefert nachfolgend aufgelistete Ergebnisse:

- (i) Die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung von  $M^{i-}$  bzw.  $In^{2-}$  stimmen sehr gut mit vergleichbaren literaturbekannten Daten [1], [45] überein. (Kapitel IV.3)

Vergleich zwischen gemessenen Werten von Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung der Reaktanden  $M^{i-}$  bzw.  $In^{2-}$  und Literaturdaten.

Reaktand	$k [M^1 s^{-1}]$
BKP	$(3,4 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$
TCA	$(2,8 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$
EDTA	$(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$
Essigsäure	* $4,7 \cdot 10^{10}$
L-His	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$
IM	# $1,5 \cdot 10^{10}$

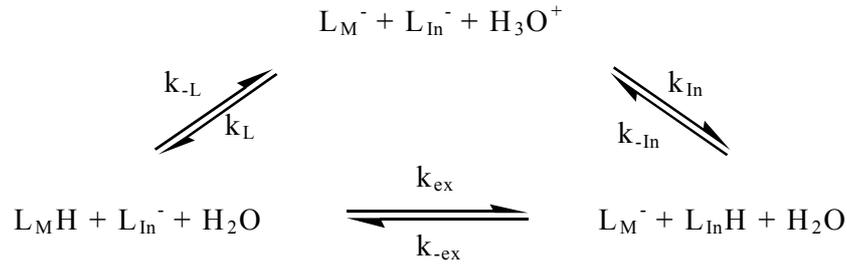
\* [1], # [45]

- (ii) Die Geschwindigkeit der Protonierung eines Reaktanden ist nicht vom Molekül, sondern allein abhängig von der zu protonierenden Gruppe. (Kapitel IV.3)
- (iii) Im kinetischen Experiment verhalten sich alle vermessenen Liganden wie Monoanionen. (Kapitel IV.3)
- (iv) Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für den direkten Protonentransfer zwischen zwei Reaktanden  $M$  und  $In$  sind aufgrund der molekülspezifisch gehinderten Annäherung der Reaktionspartner kleiner als die der Protonierungsreaktionen. (Kapitel IV.3)

- (v) Für größere Reaktanden wie EDTA ist aufgrund der stärker behinderten Molekülannäherung der Protonentransfer mit dem Indikator deutlich verlangsamt. (Kapitel IV.3)
- (vi) In *pH*-abhängigen Messungen wird für alle Systeme eine Zunahme der reziproken Relaxationszeit mit der Protonenkonzentration beobachtet. Diese bestätigt die in Kapitel I.2 gemachte Annahme, daß der Reaktionsweg über die Hydroxydionen langsamer verläuft, als der über die freien Protonen. Außerdem werden für alle Systeme  $L_M/L_{In}$ , wie erwartet, identische Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung bzw. Deprotonierung der Reaktanden erhalten. Dies weist die Stimmigkeit des angenommenen Modells für alle Systeme auch über den betrachteten *pH*-Bereich nach (Kapitel IV.4).
- (vii) Der diffusionskontrollierte Reaktionsmechanismus wird durch die Verlangsamung der Geschwindigkeit der Protonenübertragung mit zunehmender Störung der Wasserstoffbrückenstruktur des Lösungsmittels bestätigt. Die experimentell beobachteten Tendenzen entsprechen den theoretischen Überlegungen von *Debye* (I-6). (Kapitel IV.5)

#### *Methode und Resultate für Polyelektrolyte*

Da die klassische Methode der Auswertung kinetischer Messungen nicht für Polyelektrolyte anwendbar ist, wurden diese gemäß dem Reaktionsschema in Abbildung I-4a, also unter Berücksichtigung der protonierbaren Gruppen *L* der Reaktanden und der Definition von *Q* (für Reaktanden *M* nach Gleichung (I-17) definiert) diskutiert. Analog den Ausdrücken (I-15) bzw. (I-15a) ergeben sich die Ausdrücke (I-19) bzw. (I-19a) zur Beschreibung der reziproken Relaxationszeit für das Reaktionsschema in Abbildung I-4a unter den gegebenen Reaktionsbedingungen.



**Abb. I-4a:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ . Das Reaktionsschema ist für alle untersuchten Reaktanden, auch für Polyelektrolyte, gültig.

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L} + k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In}([H^+] + Q_L)}{Q_L([H^+] + Q_{In})} \quad (I-19)$$

$$+ \frac{1}{1+x} k_{In}([H^+] + Q_{In}) + k_L \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) ([H^+] + Q_L)$$

$$\text{mit } x = \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L} + k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In}([H^+] + Q_L)}{Q_L([H^+] + Q_{In})} + k_{In}([H^+] + Q_{In}) \quad (I-19a)$$

Das Reaktionsschema in Abbildung I-4a ist streng nur für Reaktanden *M* gültig, die eine einzige protonierbare Gruppe pro Reaktand besitzen. Nach der Auswertung nach der klassischen Methode nach *Eigen* verhalten sich alle untersuchten Reaktanden - unabhängig von der tatsächlichen Anzahl an Ladungen im Molekül - wie Monoanionen. Aus dem Kapitel IV.1 ist bekannt, daß für alle Reaktanden, inklusive der Polyelektrolyte, nur ein Relaxationseffekt erster Ordnung im kinetischen Experiment beobachtet wird (kinetische Äquivalenz der Gruppen *L*).

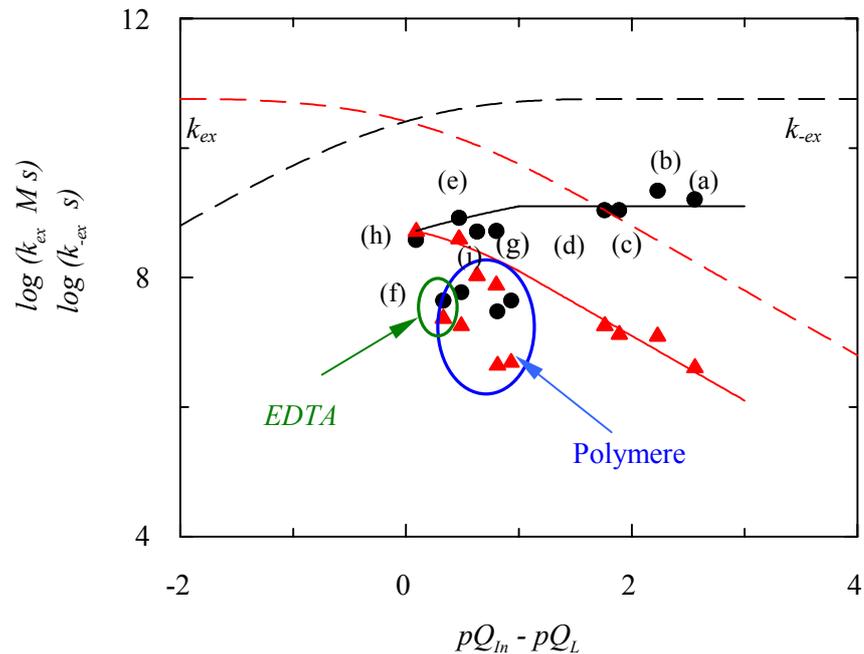
Die aus dieser Auswertungsmethode für kleinere Reaktanden und für Polyelektrolyte erhaltenen Ergebnisse werden miteinander verglichen. Für die kleinen Reaktanden werden die Ergebnisse beider Auswertungsmethoden miteinander verglichen. Die Resultate sind nachfolgend aufgelistet:

- (i) Die Beschreibung der Kinetik nach der Auswertungsmethode unter Berücksichtigung von  $Q$  und  $L$  erweist sich für kleine Reaktanden durch den Vergleich der Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit denen der klassischen Methode als richtig. (Kapitel IV.3)
- (ii) Die Beschreibung der Kinetik der Protonenübertragungsreaktionen von Polyelektrolyten gelingt nach der Methode unter Berücksichtigung von  $Q$  und  $L$ . Die Polyelektrolyte zeigen ein gleiches Verhalten in den Protonenierungsreaktionen wie die kleinen Reaktanden. (Kapitel IV.3)
- (iii) Die Geschwindigkeitskonstante der Protonierung ist von der funktionellen Gruppe, nicht aber von der Molekülstruktur abhängig. Dies konnte auch für Polyelektrolyte bestätigt werden. Die Tabelle IV-6 faßt Mittelwerte von Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung der in dieser Arbeit untersuchten funktionellen Gruppen zusammen. (Kapitel IV.3)

**Tab. IV-6:** Experimentell gefundene Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Protonierung von Ladungsgruppen  $L^-$ .

$L^-$	$k [M^{-1}s^{-1}]$
$R-COO^-$	$(2,4 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$
$R-O^-$	$(4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{10}$
$R-N^-$	$(1,6 \pm 1,0) \cdot 10^{10}$

- (iv) Der direkte Protonentransfer zwischen zwei Reaktanden verläuft aufgrund der molekülspezifisch behinderten Annäherung der Reaktionspartner langsamer als die Protonierungsreaktionen. Ein Vergleich der Werte der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedensten kleinen Reaktanden ist mit dieser Auswertungsmethode besser möglich als nach der klassischen. (Kapitel IV.3)
- (v) Der direkte Protonenaustausch zwischen Polyelektrolyten und Indikator ist aufgrund der behinderten Annäherung stärker verlangsamt als für kleinere Reaktanden. Gleiches Verhalten ist bei *EDTA* zu beobachten. Möglicherweise wird durch die Verknäuelung der Polyelektrolyte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ( $pH = 7,0$ ,  $I = 0,1$  M) die Reaktionsgeschwindigkeit von Polymethacrylsäure, *Sokalan*<sup>®</sup> und Huminsäure trotz ihrer unterschiedlichen Strukturen auf gleiche Weise beeinflusst. (Kapitel IV.3)



**Abb. IV-7:** Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante  $k_{ex}$  bzw.  $k_{ex} \cdot Ms$  gegen die Differenz  $pQ_{In} - pQ_L$  ( $pH = 7,0$ ). Die Meßpunkte beziehen sich in der Reihenfolge von rechts nach links auf: *PR/TCA* (a), *BTB/CA* (b), *BTB/MA* (c), *BTB/TCA* (d), *BTB/Sok*, *BTB/PMA*, *BKP/TCA* (g), *CPR/TCA* (i), *BTB/HA*, *BTB/L-His* (e), *BTB/EDTA* (f) und *BTB/IM* (h). Es bedeuten:  $\log k_{ex}$  ( $\bullet$ ),  $\log k_{ex}$  ( $\blacktriangle$ ), extrapolierte Geraden nach (I-6),  $\log k_{-ex} = (pQ_{In} - pQ_L) + \log k_{ex}$  (I-13a) und Steigung eins oder null (---), Extrapolation der Meßwerte (—). Die Meßdaten sind nach (IV-4) korrigiert.

- (vi) In  $pH$ -abhängigen Messungen werden, wie erwartet, dieselben Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung bzw. Deprotonierung des Indikators ( $k_{In}$  bzw.  $k_{-In}$ ) für alle Systeme  $L_M/L_{In}$  erhalten. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte weist die Stimmigkeit des angenommenen Modells für alle Systeme einschließlich der Polyelektrolyte auch über den betrachteten  $pH$ -Bereich nach (Kapitel IV.4). Im Gegensatz dazu findet man  $pH$ -abhängige Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten für die Deprotonierung der Liganden ( $k_{-L}$ ,  $k_{ex}$ ). Die Ursache liegt darin, daß die Gleichgewichtsquotienten  $Q$  für Moleküle mit mehr als einer protonierbaren Gruppe von der Protonenkonzentration abhängig sind, welches sich aufgrund der Art der Anpassung (I-19) und der Definition (I-13) in den Geschwindigkeitskonstanten widerspiegelt. (Kapitel IV.5) Die Größen  $k_{-L}$  und  $k_{ex}$  werden daher besser als Geschwindigkeitsfaktoren betrachtet.

- (vii) Die Auswertung der Relaxationsamplituden gestattet die Untersuchung der Thermodynamik des Reaktionssystems. Die erhaltene Übereinstimmung der Werte aus der Amplitudenauswertung für die Reaktionsenthalpien und die Gleichgewichtsquotienten  $Q_{ex}$  mit den entsprechenden Daten aus statischen Messungen bestätigt, innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlerbereiches, den für die Protonenübertragungsreaktion angenommenen Reaktionsmechanismus und zeigt die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Meßmethode. (Kapitel IV.6)

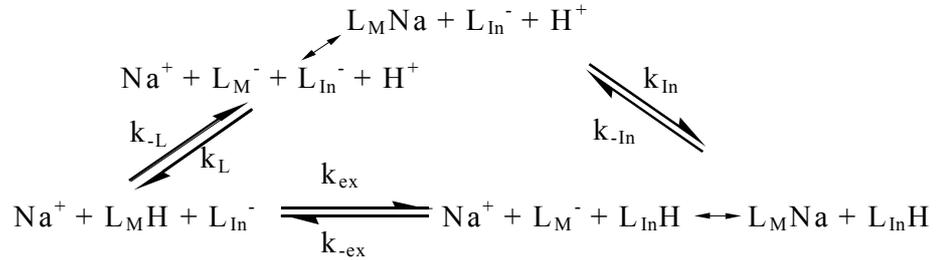
### **Konkurrenz zwischen Protonenübertragungen und Metallkomplexierungen**

Der letzte Teil dieser Arbeit geht der Frage nach, wie sich die Konkurrenz zwischen Protonen und den in Böden präsenten Metallionen (im Rahmen dieser Arbeit Alkali- und Schwermetallionen) um die vorhandenen Bindungsstellen bei dem ökologisch interessanten  $pH$ -Wert um 7,0 auf die Geschwindigkeit der Protonenübertragung auswirkt.

*Natriumionen (Hemmung der Protonenübertragung)*

*(Kapitel IV.2)*

Die Messungen deuten auf eine Wechselwirkung zwischen Natriumionen und Carboxylatgruppen hin. Durch Ausbildung eines schnellen Vorgleichgewichtes gemäß dem Reaktionsschema in Abbildung I-4b wird sowohl die Geschwindigkeit der Protonierung der Carboxylatgruppe ( $k_L/k_M$ ), als auch die Geschwindigkeit der direkten Protonenübertragung zwischen der Carboxylatgruppe und der Indikatorgruppe ( $k_{ex}$ ) verlangsamt. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten für die Protonierung der Hydroxidgruppe am Indikator  $k_{in}$  bleibt unbeeinflusst. Anhand des Ausdrucks (IV-1) und den gegebenen Konstanten wurde am Beispiel der Tricarballoylsäure abgeschätzt, daß sich die Werte der Geschwindigkeitskonstanten etwa um den Faktor 10 verringern.



**Abb. I-4b:** Reaktionswege der Protonenübertragung zwischen zwei verschiedenen Säure-Base-Paaren in Gegenwart von Natriumionen und Wasser für Reaktionsbedingungen  $6,0 \leq pH \leq 8,0$ .  $L_M^-$  bezeichnet hier ausschließlich Carboxylatgruppen.

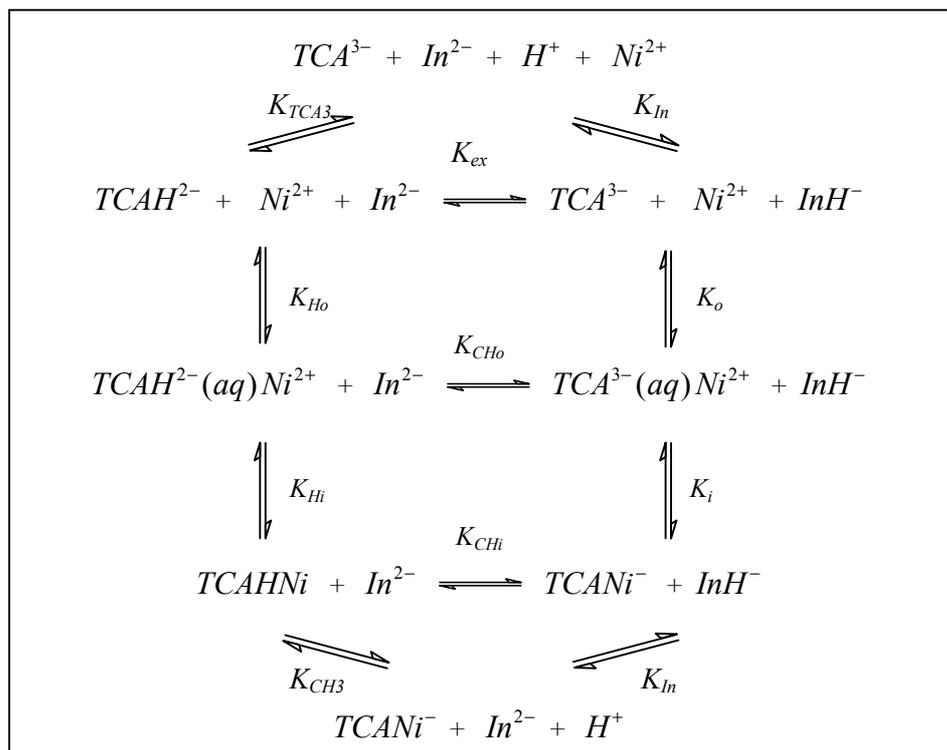
$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tau} &= k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right)} \\
 &+ k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In} \left([H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right)\right)}{Q_L \left(1 + \frac{[Na]^{tot}}{Q_{Na}}\right) ([H^+] + Q_{In})} \\
 &+ \frac{1}{1+x} k_{In} ([H^+] + Q_{In}) + k_L \left(1 - \frac{1}{1+x}\right) \left([H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na]^{tot}}{Q_{Na}}\right)\right) \\
 \text{mit } x &= \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]} = \frac{k_{In} [L_{In}]^{tot} Q_{In}}{k_L [L_M]^{tot} Q_L} \frac{([H^+] + Q_L \left(1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}}\right))}{Q_{In} + [H^+]}
 \end{aligned} \tag{IV-1}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} \frac{[H^+] + Q_{In}}{[H^+] + Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right)} [L_M]^{tot} + k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In} \left( [H^+] + Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) \right)}{Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) ([H^+] + Q_{In})} + k_{In} ([H^+] + Q_{In}) \quad (IV-1a)$$

Nickel-, Cadmium-, Bleiionen (kein Einfluß/ Katalyseeffekte)

(Kapitel V)

Die Auswertung statischer und kinetischer Messungen des Systems Nickel-Tricarballylsäure belegt einen Reaktionsmechanismus gemäß dem Schema in Abbildung V-4.



**Abb. V-4:** Vollständiges Reaktionsschema der Gleichgewichte von Nickel, Tricarballylsäure und einem Indikator unter den Reaktionsbedingungen  $pH = 7,0$ .

Es werden zwei Relaxationseffekte im kinetischen Experiment beobachtet, wobei der erste, schnellere einer direkten Protonenübertragung zwischen Tricarballoylsäure und dem Indikator Bromthymolblau  $K_{ex}$  zuzuordnen ist. Er wird durch den Ausdruck (I-15) beschrieben. Der zweite, langsamere Relaxationseffekt entspricht den Nickelkomplexierungen  $K_i$  und  $K_{Hi}$  und kann mittels (V-3) dargestellt werden.

$$\frac{1}{\tau} = \left( k_{-i} + k_{-Hi} K_{CH_3}^{-1} [H^+] \right) \left( 1 + K_i \frac{K_o \left( [Ni^{2+}] + [TCA^{3-}] \right)}{1 + K_o \left( [Ni^{2+}] + [TCA^{3-}] \right)} \right) \quad (V-3)$$

Gemäß dem *Eigen-Tamm*-Mechanismus [57] wird diffusionskontrolliert ein *outer-sphere* Komplex zwischen Nickel und Tricarballoylsäure ausgebildet. Dieser geht in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in einen *inner-sphere* Komplex über. An die *inner-sphere* Bildung schließt sich eine Chelatbildung (*outer-sphere* Stabilitätskonstante:  $K_{bi}$ , *inner-sphere*:  $K_{chel}$ ) an. Etwa ein Drittel der Nickel-Tricarballoylsäure-Komplexe liegen einzähnig und etwa zwei Drittel zweizähnig vor. Das Tricarballoylsäureanion kann mit Nickelionen – wie das Succinat [56] – weniger stabile siebengliedrige Ringe ausbilden.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenübertragung tritt unter den hier diskutierten Reaktionsbedingungen ein, wenn die direkte Protonierung  $K_{ex}$  langsamer verläuft, als der entsprechende Weg über die Metallkomplexierung. Die Messungen zeigen, daß dies für Nickelionen, aufgrund des gefundenen langsamen Relaxationseffektes, ausgeschlossen ist. Die Messungen deuten darauf hin, daß diese Möglichkeit für Metallionen, deren Komplexierungsgeschwindigkeit in der Größenordnung der Blei-, oder noch wahrscheinlicher, der Cadmiumkomplexierung liegen, in Betracht gezogen werden muß. Interessante Katalyseeffekte auf die Geschwindigkeit der Protonenübertragungsreaktionen ergeben sich hier.

## Epilog

Das Reaktionsschema in Abbildung I-4a erlaubt die Beschreibung des Verhaltens der Protonenübertragungsreaktionen sowohl zwischen einem Indikator und einem kleinen Reaktanden als auch zwischen einem Indikator und einem Polyelektrolyten. Die Aufspaltung der Reaktanden  $M$  in ihre einzelnen Ladungsgruppen  $L$  und die Definition des Gleichgewichtsquotienten  $Q$  ermöglichen einen Vergleich zwischen den kinetischen Ergebnissen der verschiedensten Reaktanden. Die Gültigkeit der Auswertungsmethode unter Verwendung der Gleichgewichtsquotienten  $Q$  wurde mehrfach überprüft.

Aufgrund der gefunden Gesetzmäßigkeiten für die Geschwindigkeit diffusionskontrollierter Protonenübertragungsreaktionen von Polyelektrolyten und kleineren Reaktanden lassen sich Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten bestimmen. Damit zeichnet sich aber auch die Möglichkeit einer Abschätzung der kinetischen Konstanten sämtlicher vergleichbarer Systeme – auch der bisher nicht untersuchten – ab. Damit wurde das eingangs genannte Ziel, eine Methode zur Auswertung der Kinetik der Protonierung von Polyelektrolyten zu erarbeiten und eine Vergleichsmöglichkeit zwischen kleinen Reaktanden und Polyelektrolyten zu schaffen, erreicht.

Eine Verringerung des Wertes der Geschwindigkeitskonstanten der Protonenübertragungsreaktionen durch Alkalimetallionen unter Beteiligung von Carboxylatgruppen konnte nachgewiesen werden. Für Natriumionen verringern sich die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ex}$  und  $k_L$  bzw.  $k_M$  um einen Faktor von etwa 10.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Schwermetallkomplexierung lassen interessante Katalyseeffekte auf die Geschwindigkeit der Protonenübertragungsreaktion durch Metallionen, deren Metall-Komplex-Gleichgewicht schneller als das protolytische eingestellt ist, erwarten. Die im Kapitel V diskutierten Ergebnisse mit Cadmium- und Bleiionen sind als Basis für zahlreiche weiterführende Untersuchungen im Bereich der Katalyse der Protonenübertragung anzusehen.

## Literaturverzeichnis

- [1] Eigen, M., *Angew. Chem.* **1963**, 75, 12, 489-508;
- [2] Weiss, S., Diebler, H., Michaeli, I., *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2, 267-271;
- [3] Herzig, M., Knoche, W., *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 8, 1304-1308;
- [4] Maggini, R., Secco, F., Venturini, M., Diebler H., *Int. J. Chem. Kin.* **1998**, 30, 2, 161-169;
- [5] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed, Cornell University Press, Ithaca, New York **1960**, 514;
- [6] Zundel, G., Metzger, H., *Z. Physik. Chem. (N.F.)* **1968**, 58, 225-245;
- [7] Tuckermann, M., Laasonen, K., Sprik, M., Parrinello, M., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5749-5752;
- [8] Marx, D., Tuckermann, M. E., Hutter, J., Parrinello, M., *Nature* **1999**, 397, 601-604;
- [9] Grotthuss, *Ann. Chim.* **1806**, 58, 54-74;
- [10] Eigen, M., Kruse, W., *Z. Naturforsch.* **1963**, 18b, 857-865;
- [11] Debye, P., *P. Trans. Electrochem. Soc.* **1942**, 82, 265-272;
- [12] Eigen, M., *Z. Phys. Chem. N. F.* **1954**, 1, 176-200;
- [13] Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5059-5061;
- [14] Suhrmann, R., Wiedersich, P., *Z. Electrochem.* **1953**, 57, 93-100;
- [15] Perlmutter-Hayman, B., Shinar, R., *Int. J. Chem. Kin.* **1975**, 7, 453-462;
- [16] Kresge, A. J., Powell, M. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 972-973;
- [17] Diebler, H., Secco, F., Venturini, M., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4229-4232;
- [18] Secco, F., Maggini, R., Venturini, M., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5666-5671;
- [19] Onodera, T., Fujimoto, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 2003;
- [20] Schnitzer, M., Khan, S. U., *Humic Substances in the Environment*, Marcel Decker, New York, **1976**,
- [21] Hayano, S., Shinozuka, N., Hyakutake, M., *Yukagaku* **1982**, 31, 357-362;
- [22] Dywer, M., Yeoman, S., Lester, J. N., Perry, R., *Environ. Technol.* **1990**, 11, 263-267;
- [23] Opgenorth, H.-J., *Tenside Deterg.* **1987**, 24, 366-371;
- [24] Bishop, E., *Indicators*, ed 1<sup>st</sup>, Pergamon Press, New York **1972**;
- [25] Thurman, E. M., Malcom, R. L., *Am. Chem. Soc.* **1981**, 15, 4, 463-466;

- [26] Bliefert, C., *Umweltchemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **1997**;
- [27] Bates, R. G., *J. Res. Natn. Bur. Stand* **1923**, 36, 2689;
- [28] Czerlinski, G., Eigen, M., *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 652-661;
- [29] Bartholmes, P., *Chem. Unserer Zeit* **1983**, 17, 2, 59-64;
- [30] Kardel, D., Lohrie, M., Leisner, D., *Informationen zum FIT-Programm für AT-Rechner*, Bielefeld **1991**;
- [31a] Provencer, S. W., *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 213-227;
- [31b] Provencher, S. W., *Comput. Phys. Commun.* **1982**, 27, 229;
- [32] Engel, B., *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1998**;
- [33] Herzig, M., *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1998**;
- [34] Hermeier, I., *Dissertation*, Universität Bielefeld, **1995**;
- [35] Davies, C. W., *Trans. Faraday. Soc.* **1938**, 8, 2093-2098;
- [36] Weast, R. C. (Ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 59<sup>th</sup> ed, CRC Press, Florida **1978-79**;
- [37] Martell, A. E., Smith, R. M. (Eds.): *Critical Stability Constants, Second Supplement*, Vol 3, Plenum Press, New York **1989**.
- [38] Buffle, J., *Complexation in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, 1<sup>st</sup> ed., Wiley, Cichester **1989**;
- [39] Boyd, S. A., Sommers, L. E., Nelson, D. W., *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1981**, 45, 1241-1242;
- [40] Streitwieser, A., Heathcock, C. H., *Organische Chemie*, Aufl. 1, Wiley-VCH, Weinheim **1980**, 1278;
- [41] Walba, H., Isensee, R. W., *Chem. Ber.* **1955**, 5488-5491;
- [42] Hollemann, A. F., Wieberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Aufl., de Gruyter, Berlin **1985**, 954;
- [43] Kortüm, G., *Lehrbuch der Elektrochemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1957**, 121, 193;
- [44a] De Robertis, A., Stefano, C., Foti, C., Sammartano, S., Gianguzza, A., *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* **1995**, 91, 11, 1619-1624;
- [44b] Daniele, P. G., De Robertis, A., De Stefano, C., Gianguzza, A., Sammartano, S., *J. Chem. Res.* **1990**, (S) 300-301;
- [44c] Daniele, P. G., De Robertis, A., De Stefano, C., Gianguzza, A., Sammartano, S., *J. Chem. Res.* **1990**, (M) 2316-2350;
- [45] Eigen, M., Hammes, G. G., Kustin, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3482-3483;
- [46] Eigen, M., Kruse, W., Maass, G., De Maeyer, L., *Progr. Reakt. Kinet.* **1964**, 2, 286-318;
- [47] Ghosh, K., Schnitzer, M., *Soil Sci.* **1980**, 129, 266-276;
- [48] Ghosh, K., Schnitzer, M., *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1981**, 45, 25-29;
- [49] Visser, S. A., *Pedologie* **1982**, 32, 163-174;

- [50] Haber-Pohlmeier, S., *mündliche Mitteilung nach Lichtstremessungen*, ICG Forschungszentrum Jülich, **1999**;
- [51] Suwaiyan, A., Al-Adel, F., Hamdan, A., Klein, U., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 19, 7423-7429;
- [52] Strehlow, H., Knoche, W., *Fundamentals of Chemical Relaxation*, in Ebel, F. (Ed.): Monographs in Modern Chemistry, Vol 10, Verlag Chemie, Weinheim **1977**;
- [53] Bernasconi, C. F., (Ed.): *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions, Techniques of Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Vol VI, part II, John Wiley & Sons, New York **1986**, 155ff;
- [54] Campi, E., Ostacoli, G., Meirone, M., Saini, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 553-564;
- [55] Knoche, W., Bonsen, A., Eggers, F., *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1212-1215;
- [56] Hermeier, I., Herzig, M., Knoche, W., Pohlmeier, A., Narres, H.-D., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6, 788-795;
- [57] Eigen, M., Tamm, K., *Z. Elektrochem.* **1962**, 66, 93-100;
- [58] Diebler, H., Eigen, M., Ilgenfritz, G., Maass, G., Winkler, R., *Pure Appl. Chem.* **1969**, 20, 93.

# Anhang

## A.1 Abkürzungsverzeichnis

[1]	Literaturzitat	$\lambda_{isos}$	Wellenlänge des Isosbestischen Punktes
$\overline{XH}$	Ligand mit interner Wasserstoffbrückenbindung	$\lambda_{kin}$	Wellenlänge der kinetischen Messungen
$\vartheta$	Superscript für temperaturabhängige Größen	$\lambda_{max}$	Absorptionsmaximum
$\tau$	Relaxationszeit	$\epsilon_o$	Influenzkonstante
$\lambda$	Wellenlänge	$\epsilon_r$	effektive Dielektrizitätszahl
$\epsilon$	Absorptionskoeffizient	$\epsilon_{r,alk}$	Dielektrizitätszahl von reinem Alkohol
$\xi$	Gegenion	$\epsilon_{r,mix}$	Dielektrizitätszahl einer Lösung
$\Gamma$	Übertragungsfunktion	$[...aq...]$	<i>outer-sphere</i> Komplex
$\delta$	Differenz,	$A$	Optische Absorption
$\delta$	Transmissionskoeffizient	$Alk$	Alkohol
$\rho$	Dichte	$A_o-A_e$	Amplitude
$\eta$	Viskosität	$b$	Heterogenitätsparameter
$\alpha$	Regularisierungsparameter	$BKG$	Bromkresolgrün
$XH^{i+}...OH$	Begegnungskomplex	$BKP$	Bromkresolpurpur
$X^i...H^+$		$BPB$	Bromphenolblau
$\tau_{App}$	Kurzzeitmeßgrenze des Temperatur-Sprunges	$BTB$	Bromthymolblau
$(aq)$	Subscript für erste Hydratschicht	$C$	Kapazität des Kondensators
$v_i$	Anteile an Gesamtgruppen	$c, [i]$	Konzentration
$(I-I)$	Gleichung	$CA$	Citronensäure
		$CPR$	Chlorphenolrot

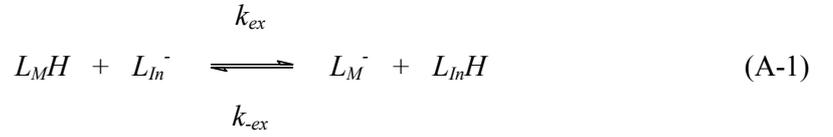
$d$	Schichtdicke der Küvette	$k_D, k_I$	allgemein
$D_i, D_j$	Diffusionskoeffizienten		Geschwindigkeitskonstante
$EDTA$	Ethylendiamintetraacetat		einer Hinreaktion
$e_o$	Elementarladung	$k_{ex}$	Geschwindigkeitskonstante
$f$	Aktivitätskoeffizient		für den Protonentransfer
$HA$	Huminsäure		zwischen $MH^{(i-1)-}$ und $In^{2-}$
$I$	Ionenstärke		oder $L_MH$ und $L_M^-$
$i, j$	Indices für Spezies oder Ladungen	$K_b, K_{Hi}$	Stabilitätskonstante eines <i>inner-sphere</i> Komplexes
$I.1$	Kapitel	$K_{In}$	Konditionale
$I-1$	Abbildung, Tabelle		Gleichgewichtskonstante der
$IM$	Imidazol		Protonierung eines Indikators
$In$	Indikator		$In$
$k$	Geschwindigkeitskonstante, Index für Reaktionsordnung	$k_{In}$	Geschwindigkeitskonstante für die Protonierung einer
$K$	allgemein konditionale Gleichgewichtskonstante		Ladungsgruppe $L_M^-$ oder von $In^{2-}$
$k_b$	<i>Boltzmann</i> Konstante	$k_L$	Geschwindigkeitskonstante
$K_{CHi}$	Konditionale Gleichgewichtskonstante der Protonierung von TCANi- Komplexen	$K_m$ $K_M$	für die Protonierung einer Ladungsgruppe $L_M^-$ Mittlere Stabilitätskonstante Konditionale
$K_{Ci}$	Konditionale Bindungskonstanten von Nickel an unterschiedlich stark protonierte Moleküle von <i>TCA</i>	$K_M$ $K_{Na}$ $K_o, K_{Ho}$	Gleichgewichtskonstante der Protonierung eines Reaktanden $M$ Geschwindigkeitskonstante für die Protonierung von $M^{i-}$ Konditionale Assoziationskonstante für die Bindung von Natriumionen an $M^{(i-1)-}$ Stabilitätskonstanten eines <i>outer-sphere</i> Komplexes

$KP$	Kresolpurpur	$N_L$	<i>Loschmidt</i> Konstante
$K_P$	Konditionale Gleichgewichtskonstante der Protonierung eines Puffers $P$	$OD$	Optische Dichte
		$P$	Puffer
		$PMA$	Polymethacrylsäure
$KR$	Kresolrot	$PR$	Phenolrot
$k_R, k_{-1}$	allgemein Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion	$Q$	allgemein Gleichgewichtsquotient
$L$	allgemein protonierbare Gruppen	$Q_{el}$	Elektrische Ladung
$L^-$	allgemein Gruppe, deprotoniert	$Q_{ex}$	Gleichgewichtsquotient für die Protonenübertragung zwischen zwei Reaktanden oder Ladungsgruppen
$LH$	allgemein Gruppe, protoniert	$q_i, q_j$	elektrische Ladung,
$L-His$	$L$ -Histidin	$q_i, q_j$	Wertigkeit von Reaktanden
$Lig$	allgemein Ligand	$Q_{in}$	Gleichgewichtsquotient für die Protonierung eines
$L_{in}$	Gruppen eines Indikators		Indikators $In$
$L_M$	Gruppen eines Reaktanden $M$		
$M$	allgemein Reaktand, Kovarianzmatrix der Meßdaten	$Q_L$	Gleichgewichtsquotient für die Protonierung eines Reaktanden $M$
$m$	Subscript für mittlere Größen	$Q_{Na}$	Assoziationsquotient für die Bindung von Natriumionen an eine Gruppe $L_M^-$
$MA$	Maleinsäure		
$Me$	Metall		
$mix$	Subscript für Lösung	$R$	Organische Gruppe, $H$
$MR$	Methylrot	$R$	Gaskonstante,
$M_W$	Massenmittel	$R$	Glättungsregularisator
$N$	Stöchiometrischer Koeffizient	$R_{ij}$	Reaktionsabstand
$n$	Anzahl Gruppen im Molekül	$R_S$	Zellwiderstand
$n_e$	molare Ladungsmenge	$S(K)$	Verteilungsfunktion
$N_i$	Stöchiometrischer Koeffizient	$Sok$	<i>Sokalan</i> <sup>®</sup>
		$T$	Temperatur in Kelvin
$Ni$	Nickel		

$t$	Zeit in s	$V_W$	Partielles Molvolumen von Wasser
$t$	Index für zeitabhängige Konzentrationen	$X, X^{i+}$	allgemein Kation
$TB$	Thymolblau	$x_i$	Abweichung der Konzentration einer Spezies i von seiner Gleichgewichtskonzentration
$TCA$	Tricarballylsäure		
$tot$	Superscript für Einwaagekonzentration,		
$tot$	Subscript für Gesamtvolumen	$y$	Meßdaten
$V$	Volumen	$Y, X^{i-}$	allgemein Anion
$V$	Varianz	$y, z$	Ladungen von Ionen

## A.2 Herleitung des Ausdruckes (I-19)

Der Ausdruck (I-19) für die reziproke Relaxationszeit für das Reaktionsschema in Abbildung I-4 leitet sich, wie im Folgenden gezeigt, her. Die Mengengleichungen für die protonierbaren Gruppen  $L_M$  und  $L_{In}$  und die Protonen sind durch die Gleichungen (A-2), (A-3) und (A-4) gegeben. Liegt der  $pH$ -Wert bei 7,0 und daher die Konzentrationen an  $[L_{In}]^{tot}$  und  $[L_M]^{tot}$  in großem Überschuß zu der Gesamtkonzentration an Protonen  $[H]^{tot}$  vor, vereinfacht sich Gleichung (A-4) zu dem Ausdruck (A-5). Die Konstante  $Q_{ex}$  (A-6) gibt die Protonenübertragung zwischen der protonierbaren Gruppe des Indikators  $L_{In}$  und den protonierbaren Gruppen  $L_M$  an.



$$[L_{In}]^{tot} = [L_{In}^-] + [L_{In} H] \quad (A-2)$$

$$[L_M]^{tot} = [L_M^-] + [L_M H] \quad (A-3)$$

$$[H^+]^{tot} = [H^+] + [L_{In} H] + [L_M H] \quad (A-4)$$

$$[L_M H] = [L_{In} H] \quad (A-5)$$

$$Q_L = \frac{[L_M^-][H^+]}{[L_M H]} = \frac{k_{-L}}{k_L} \quad (A-6a)$$

$$Q_{In} = \frac{[L_{In}^-][H^+]}{[L_{In} H]} = \frac{k_{-In}}{k_{In}} \quad (A-6b)$$

$$Q_{ex} = \frac{[L_M H][L_{In}^-]}{[L_M^-][L_{In} H]} = \frac{Q_{In}}{Q_L} = \frac{Q_{LH}}{Q_{InH}} \quad (A-7)$$

$$Q_{ex} = \frac{k_{-ex}}{k_{ex}} = \frac{k_{-In} k_L}{k_{In} k_{-L}} = \frac{k_{InH} k_{-LH}}{k_{-InH} k_{LH}}$$

Aus dem Reaktionsschema in Abbildung I-4 ergeben sich die nachstehenden Geschwindigkeitsgesetze für die Deprotonierung der Gruppen  $L_MH$  (A-8) und die Deprotonierung des Indikators  $L_{In}H$  (A-9). Der Indice  $t$  bezeichnet die zeitabhängigen Konzentrationen. Unter Berücksichtigung der Gleichung (A-5) gilt die *Bodenstein*-Näherung, und es ergibt sich der Ausdruck (A-10), der zu dem Term (A-11) für die Protonen- und Hydroxidionenkonzentration führt. Durch Einsetzen in das Geschwindigkeitsgesetz (A-9) erhält man Gleichung (A-12) für die Deprotonierung des Indikators.

$$\begin{aligned} \frac{d[L_MH]_t}{dt} = & -k_{-L}[L_MH]_t + k_L[L_M^-]_t[H^+]_t \\ & - k_{ex}[L_MH]_t[L_{In}^-]_t + k_{-ex}[L_M^-]_t[L_{In}H]_t \\ & - k_{LH}[L_MH]_t[OH^-]_t + k_{-LH}[L_M^-]_t \end{aligned} \quad (A-8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[L_{In}H]_t}{dt} = & -k_{-In}[L_{In}H]_t + k_{In}[L_{In}^-]_t[H^+]_t \\ & - k_{-ex}[L_{In}H]_t[L_{In}^-]_t + k_{ex}[L_{In}^-]_t[L_MH]_t \\ & - k_{InH}[L_{In}H]_t[OH^-]_t + k_{-InH}[L_{In}^-]_t \end{aligned} \quad (A-9)$$

$$\frac{d[L_MH]_t}{dt} = - \frac{d[L_{In}H]_t}{dt} \quad (A-10)$$

⇔

$$[H^+]_t = \frac{k_{-In}[L_{In}H]_t + k_{-L}[L_MH]_t}{k_L[L_M^-]_t + k_{In}[L_{In}^-]_t} \quad (A-11)$$

$$[OH^-]_t = \frac{k_{-InH}[L_{In}^-]_t + k_{-LH}[L_M^-]_t}{k_{LH}[L_MH]_t + k_{InH}[L_{In}H]_t}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[L_{In}H]_t}{dt} = & -k_{-ex}[L_{In}H]_t[L_{In}^-]_t + k_{ex}[L_{In}^-]_t[L_MH]_t \\ & + \frac{k_{In}[L_{In}^-]_t k_{-L}[L_MH]_t - k_{-In}[L_{In}H]_t k_L[L_M^-]_t}{k_L[L_M^-]_t + k_{In}[L_{In}^-]_t} \\ & + \frac{k_{InH}[L_{In}H]_t k_{-LH}[L_M^-]_t - k_{-InH}[L_{In}^-]_t k_{LH}[L_MH]_t}{k_{LH}[L_MH]_t + k_{InH}[L_{In}H]_t} \end{aligned} \quad (A-12)$$

Die Abweichung der Konzentration einer Spezies  $i$  von ihrem Gleichgewichtswert  $[i]$  wird mit  $x_i$  bezeichnet (Gleichung (A-13)). Aus den Mengenbilanzen des Indikators (A-2) und der protonierbaren Gruppen (A-3) ergeben sich die Gleichungen (A-14) und (A-15). Durch Kombination des Geschwindigkeitsgesetzes (A-12) mit der Definition (A-13) und unter Verwendung der Gleichungen (A-14) und (A-15) und der *Bodenstein*-Näherung (A-5) ergibt sich die Gleichung (A-16).

$$[i]_t = [i] + x_i \quad (\text{A-13})$$

$$-x_{\text{In}^{2-}} = x_{\text{InH}^-} \quad (\text{A-14})$$

$$-x_{\text{L}^-} = x_{\text{LH}} \quad (\text{A-15})$$

$$\begin{aligned} \frac{d([L_{\text{In}}H] + x_{\text{InH}^-})}{dt} = & -k_{\text{-ex}}([L_{\text{In}}H] + x_{\text{InH}^-})([L_{\text{M}}^-] + x_{\text{InH}^-}) \\ & + k_{\text{ex}}([L_{\text{In}}^-] + x_{\text{InH}^-})([L_{\text{M}}H] + x_{\text{InH}^-}) \\ & + \frac{k_{\text{In}}([L_{\text{In}}^-] + x_{\text{InH}^-})k_{\text{-L}}([L_{\text{M}}H] - x_{\text{InH}^-})}{k_{\text{L}}([L_{\text{M}}^-] + x_{\text{InH}^-}) + k_{\text{In}}([L_{\text{In}}^-] - x_{\text{InH}^-})} \\ & - \frac{k_{\text{-In}}([L_{\text{In}}H] + x_{\text{InH}^-})k_{\text{L}}([L_{\text{M}}^-] + x_{\text{InH}^-})}{k_{\text{L}}([L_{\text{M}}^-] + x_{\text{InH}^-}) + k_{\text{In}}([L_{\text{In}}^-] - x_{\text{InH}^-})} \\ & + \frac{k_{\text{InH}}([L_{\text{In}}H] + x_{\text{InH}^-})k_{\text{-LH}}([L_{\text{M}}^-] - x_{\text{InH}^-})}{k_{\text{LH}}([L_{\text{M}}H] + x_{\text{InH}^-}) + k_{\text{InH}}([L_{\text{In}}H] - x_{\text{InH}^-})} \\ & - \frac{k_{\text{-InH}}([L_{\text{In}}^-] + x_{\text{InH}^-})k_{\text{LH}}([L_{\text{M}}H] + x_{\text{InH}^-})}{k_{\text{LH}}([L_{\text{M}}H] + x_{\text{InH}^-}) + k_{\text{InH}}([L_{\text{In}}H] - x_{\text{InH}^-})} \end{aligned} \quad (\text{A-16})$$

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{A-17})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \left( k_{\text{ex}} + \frac{k_{\text{-L}}k_{\text{In}}}{k_{\text{L}}[L_{\text{M}}^-] + k_{\text{In}}[L_{\text{In}}^-]} + \frac{k_{\text{LH}}k_{\text{-InH}}}{k_{\text{LH}}[L_{\text{M}}H] + k_{\text{InH}}[L_{\text{In}}H]} \right) \\ & ([L_{\text{M}}H] + [L_{\text{In}}^-] + Q_{\text{ex}}([L_{\text{In}}H] + [L_{\text{M}}^-])) \end{aligned} \quad (\text{A-18})$$

Mit der Definition (A-17) für die reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$  läßt sich die Gleichung (A-16) zu dem Ausdruck (A-18) umformen. Gleichung (A-18) vereinfacht sich durch mehrmaliges Umformen (Gleichungen (A-19) bis (A-21)) zu Gleichung (I-18).

$$\frac{1}{\tau} = \left( k_{ex} [L_M^-] + \frac{Q_L k_{In}}{1 + \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}} + \frac{Q_L k_{-InH}}{[H^+] \left( 1 + \frac{k_{InH} [L_{In} H]}{k_{LH} [L_M H]} \right)} \right) \left( \frac{[L_M H]}{[L_M^-]} + \frac{[L_{In}^-]}{[L_M^-]} + \frac{Q_{In}}{Q_L} \left( \frac{[L_{In} H^-]}{[L_M^-]} + 1 \right) \right) \quad (A-19)$$

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{k_{ex} [L_M]^{tot}}{[H^+] + Q_L} + \frac{k_{In}}{1 + \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}} + \frac{k_{-InH}}{[H^+] \left( 1 + \frac{k_{InH} [L_{In} H]}{k_{LH} [L_M H]} \right)} \right) \left( [H^+] + Q_{In} + \frac{[L_{In}]^{tot}}{[L_M]^{tot}} \frac{Q_{In} (Q_L + [H^+])^2}{Q_L (Q_{In} + [H^+])} \right) \quad (A-22)$$

$$\frac{1}{\tau} = k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{Q_{In} + [H^+]}{Q_L + [H^+]} + \left( \frac{1}{1+x} k_{In} + \frac{1}{1+z} k_{InH} \frac{[OH^-]}{Q_{In}} \right) (Q_{In} + [H^+]) + k_{ex} [L_{In}]^{tot} \frac{Q_{In} (Q_L + [H^+])}{Q_L (Q_{In} + [H^+])} + \left( k_{In} \frac{1}{1+x} + \frac{k_{-InH}}{[H^+]} \frac{1}{1+z} \right) \frac{[L_{In}^-] (Q_L + [H^+])}{[L_M^-]} \quad (A-21)$$

mit

$$x = \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}$$

$$z = \frac{k_{InH} [L_{In} H]}{k_{LH} [L_M H]}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} = & k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{in}}{[H^+] + Q_L} + k_{ex} [L_{in}]^{tot} \frac{Q_{in} ([H^+] + Q_L)}{Q_L ([H^+] + Q_{in})} \\
& + \left( \frac{1}{1+x} k_{in} + \frac{1}{1+z} k_{inH} \frac{[OH^-]}{Q_{in}} \right) ([H^+] + Q_{in}) \\
& + \left( k_L \left( 1 - \frac{1}{1+x} \right) + k_{LH} \left( 1 - \frac{1}{1+z} \right) \frac{[OH^-]}{Q_L} \right) ([H^+] + Q_L)
\end{aligned} \tag{A-21}$$

Da die Reaktionen höchstens mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ablaufen können und die Ionen ein *Coulomb*-Potential besitzen, lassen sich Maximalwerte der Geschwindigkeitskonstanten für die hydrolytischen Reaktionswege nach *Debye* (I-6) abschätzen. Die Tabelle A-1 zeigt Werte solcher Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Protonenübertragungsreaktionen.

**Tab. A-1:** Nach (I-6) berechnete Maximalwerte der Geschwindigkeitskonstanten für Protonenübertragungsreaktionen (Werte für  $R_{ij}$ ,  $D_i$  und  $D_j$  vgl. Kapitel I.1).

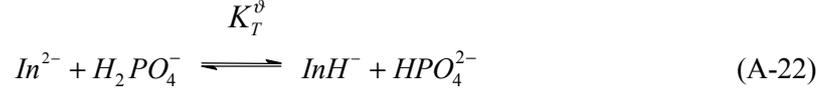
Reaktionen	$R_{ij}$ [m]	$D_i$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$D_j$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_l$ [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
$H^+ + L^-$	$7 \cdot 10^{-10}$	$9,32 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{10}$
$H^+ + LH$	$7 \cdot 10^{-10}$	$9,32 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{10}$
$^{\cdot}OH + L^-$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^9$
$^{\cdot}OH + LH$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{10}$
$^{\cdot}OH + LH^+$	$7 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{10}$

Die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rückreaktionen lassen sich aus den Gleichgewichtskonstanten (A-6) und (A-7) berechnen. Durch das Einsetzen dieser Werte in den  $1/\tau$ -Ausdruck (A-21a) kann abgeschätzt werden, für welche der Reaktionen der Reaktionsweg über die Hydroxidionen innerhalb des *pH*-Bereiches von 6,0 bis 8,0 theoretisch vernachlässigbar ist.

Das Reaktionsschema in Abbildung I-4 vereinfacht sich dann zu dem Schema in Abbildung I-4a. Für die reziproke Relaxationszeit ergibt sich entsprechend (A-21a) der Ausdruck (I-19). Nach der obigen Abschätzung trifft diese Vereinfachung bei einem *pH*-Wert um 7.0 auf alle der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen zu.

### A.3 Herleitung des Ausdruckes (III-6)

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten des Indikators unter Berücksichtigung der Volumenausdehnung der Lösung und der Temperaturabhängigkeit des Puffergleichgewichtes ist durch Gleichung (III-6) gegeben. Dabei bezeichnet  $In$  den Indikator und  $P$  den Puffer bezeichnet. Es liegt das Gleichgewicht (A-22) zugrunde. Die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion wird nach Gleichung (A-23) definiert.



$$K_T^\vartheta = \frac{[InH^-][HPO_4^{2-}]}{[In^{2-}][H_2PO_4^-]} = \frac{K_P^\vartheta}{K_{In}^\vartheta} \quad (A-23)$$

Da die Puffersubstanzen im untersuchten Spektralbereich nicht absorbieren, berechnet sich die Absorption der Lösung nach (A-24). Die Absorptionskoeffizienten werden dabei in guter Näherung als temperaturunabhängig angenommen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dichte der Lösung verändert sich die Konzentration der beteiligten Spezies. Daher werden anstelle der Konzentrationen die von Temperatur und Druck unabhängigen Stoffmengen  $n_i$  in der Lösung betrachtet (A-25). Damit ergibt sich über (A-26) der Ausdruck (III-6).

$$\frac{A^\vartheta}{d} = \varepsilon_{In^{2-}} [In^{2-}] + \varepsilon_{InH^-} [InH^-] \quad (A-24)$$

$$n_i = [i]^\vartheta V_{H_2O}^\vartheta \quad (A-25)$$

$$\frac{[H^+]}{K_{In}^\vartheta} = \frac{[InH^-]}{[In^{2-}]} = \frac{\frac{n_{InH^-}}{V_{H_2O}^\vartheta}}{\frac{n_{In^{2-}}}{V_{H_2O}^\vartheta}} = \frac{\frac{A^\vartheta}{d} - \varepsilon_{In^{2-}} \frac{n_{In}^{tot}}{V_{H_2O}^\vartheta}}{\varepsilon_{InH^-} \frac{n_{In}^{tot}}{V_{H_2O}^\vartheta} - \frac{A^\vartheta}{d}} \quad (A-26)$$

$$\frac{K_{In}^\vartheta}{K_P^\vartheta} = \frac{\varepsilon_{InH^-} n_{In}^{tot} - \frac{A^\vartheta V_{H_2O}^\vartheta}{d} [HP]}{\frac{A^\vartheta V_{H_2O}^\vartheta}{d} - \varepsilon_{In^{2-}} n_{In}^{tot} [P^-]} \quad (III-6)$$

## A.4 Herleitung des Ausdruckes (IV-1)

In Analogie zu dem Ausdruck (I-19) in A.2 wird der Ausdruck (IV-1) für die reziproke Relaxationszeit des Reaktionsschemas in Abbildung I-4b unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Carboxylatgruppen und Natriumionen hergeleitet.

Aus dem Reaktionsschema in Abbildung I-4b ergeben sich die nachstehenden Geschwindigkeitsgesetze für die Deprotonierung der Gruppen  $L_M H$  (A-27) und die Deprotonierung des Indikators  $L_{In} H$  (A-28). Unter Berücksichtigung der Gleichung (A-5) gilt die *Bodenstein*-Näherung, und es ergibt sich der Ausdruck (A-29), der zu dem Term (A-30) für die Protonenkonzentration führt. Durch Einsetzen in das Geschwindigkeitsgesetz (A-28) erhält man Gleichung (A-30) für die Deprotonierung des Indikators.

$$\begin{aligned} \frac{d[L_M H]_t}{dt} = & -k_{-L}[L_M H]_t + k_L[L_M^-]_t[H^+]_t \\ & - k_{ex}[L_M H]_t[L_{In}^-]_t + k_{-ex}[L_M^-]_t[L_{In} H]_t \end{aligned} \quad (A-27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[L_{In} H]_t}{dt} = & -k_{-In}[L_{In} H]_t + k_{In}[L_{In}^-]_t[H^+]_t \\ & - k_{-ex}[L_{In} H]_t[L_M^-]_t + k_{ex}[L_{In}^-]_t[L_M H]_t \end{aligned} \quad (A-28)$$

$$\frac{d[L_M H]_t}{dt} = - \frac{d[L_{In} H]_t}{dt} \quad (A-29)$$

⇔

$$[H^+]_t = \frac{k_{-In}[L_{In} H]_t + k_{-L}[L_M H]_t}{k_L[L_M^-]_t + k_{In}[L_{In}^-]_t} \quad (A-30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[L_{In} H]_t}{dt} = & -k_{-ex}[L_{In} H]_t[L_M^-]_t + k_{ex}[L_{In}^-]_t[L_M H]_t \\ & + \frac{k_{In}[L_{In}^-]_t k_{-L}[L_M H]_t - k_{-In}[L_{In} H]_t k_L[L_M^-]_t}{k_L[L_M^-]_t + k_{In}[L_{In}^-]_t} \end{aligned} \quad (A-31)$$

Die Abweichung der Konzentration einer Spezies  $i$  von ihrem Gleichgewichtswert  $[i]$  wird mit  $x_i$  bezeichnet (Gleichung (A-13)). Es gelten die Verhältnisse (A-32) bis (A-35). Durch

Kombination des Geschwindigkeitsgesetzes (A-31) mit der Definition (A-13) und unter Verwendung der Gleichungen (A-32) bis (A-35) und der *Bodenstein*-Näherung (A-5) ergibt sich die Gleichung (A-36).

$$[\dot{i}]_t = [\dot{i}] + x_i \quad (\text{A-13})$$

$$-x_{In} = x_{InH} \quad (\text{A-32})$$

$$-x_{MNa} = \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]} x_M \quad (\text{A-33})$$

$$-x_{MH} = x_M \left( 1 + \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]} \right) \quad (\text{A-34})$$

$$\begin{aligned} \frac{d([\dot{L}_{In}H] + x_{InH})}{dt} = & -k_{-ex}([\dot{L}_{In}H] + x_{InH^-}) \left( [L_M^-] + x_{InH^-} \frac{1}{1 + \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]}} \right) \\ & + k_{ex}([L_{In}^-] - x_{InH^-})([L_M H] - x_{InH^-}) \\ & + \frac{k_{In}([L_{In}^-] + x_{InH^-})k_{-L}([L_M H] - x_{InH^-})}{k_L([L_M^-] + x_{InH^-}) + k_{In}([L_{In}^-] - x_{InH^-})} \\ & - \frac{k_{-In}([\dot{L}_{In}H] + x_{InH^-})k_L \left( [L_M^-] + x_{InH^-} \frac{1}{1 + \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]}} \right)}{k_L \left( [L_M^-] + x_{InH^-} \frac{1}{1 + \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]}} \right) + k_{In}([L_{In}^-] - x_{InH^-})} \end{aligned} \quad (\text{A-35})$$

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} \quad (\text{A-17})$$

$$\frac{1}{\tau} = \left( k_{ex} + \frac{k_{-L} k_{In}}{k_L [L_M^-] + k_{In} [L_{In}^-]} \right) \left( [L_M H] + [L_{In}^-] + Q_{ex} \left( [L_{In} H] \frac{1}{1 + \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]}} + [L_M^-] \right) \right) \quad (A-37)$$

Mit der Definition (A-17) für die reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$  läßt sich die Gleichung (A-35) zu dem Ausdruck (A-36) umformen. Gleichung (A-37) vereinfacht sich durch mehrmaliges Umformen (Gleichungen (A-38) bis (A-40)) zu Gleichung (IV-1).

$$Q_{Na} = \frac{[Na^+][L_M^-]}{[L_M Na]} \quad (A-38)$$

$$\frac{1}{\tau} = \left( k_{ex} [L_M^-] + \frac{Q_L k_{In}}{1 + \frac{k_{In} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}} \right) \left( \frac{[L_M H]}{[L_M^-]} + \frac{[L_{In}^-]}{[L_M^-]} + \frac{Q_{In}}{Q_L} \frac{\left( [L_{In} H^-] \frac{1}{1 + \frac{[L_M Na]}{[L_M^-]}} \right)}{[L_M^-]} + 1 \right) \quad (A-39)$$

$$\frac{1}{\tau} = \left( \frac{k_{ex} [L_M]^{tot}}{[H^+] + Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right)} + \frac{k_{in}}{1 + \frac{k_{in} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}} \right) \left( \frac{Q_{in} \left( Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) + [H^+] \right)^2}{[H^+] + Q_{in} + \frac{[L_{In}^-]^{tot}}{[L_M^-]^{tot}} \frac{Q_{in} \left( Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) + [H^+] \right)}{Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) (Q_{in} + [H^+])}} \right) \quad (A-39)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{Q_{in} + [H^+]}{Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) + [H^+]} + \left( \frac{1}{1+x} k_{in} \right) (Q_{in} + [H^+]) \\ &+ k_{ex} [L_{In}^-]^{tot} \frac{Q_{in} \left( Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) + [H^+] \right)}{Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) (Q_{in} + [H^+])} + \left( k_{in} \frac{1}{1+x} \right) \frac{[L_{In}^-] \left( Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) + [H^+] \right)}{[L_M^-] \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right)} \end{aligned}$$

mit  $x = \frac{k_{in} [L_{In}^-]}{k_L [L_M^-]}$  (A-39)

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= k_{ex} [L_M]^{tot} \frac{[H^+] + Q_{in}}{[H^+] + Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right)} + k_{ex} [L_{In}^-]^{tot} \frac{Q_{in} \left( [H^+] + Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) \right)}{Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) ([H^+] + Q_{in})} \\ &+ k_L \left( 1 - \frac{1}{1+x} \right) \left( [H^+] + Q_L \left( 1 + \frac{[Na^+]}{Q_{Na}} \right) \right) + k_{in} \frac{1}{1+x} ([H^+] + Q_{in}) \end{aligned} \quad (IV-1)$$

## A.5 Herleitung des Ausdruckes (V-3)

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Komplexbildung ist die Bildung des *inner-sphere* Komplexes. Aus dem Reaktionsschema in Abbildung V-4 ergibt sich unter dieser Annahme das Geschwindigkeitsgesetz (A-41). Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Protonen immer klein gegenüber den Konzentrationen aller übrigen Reaktionspartner ist, und ebenfalls die Konzentration der protonierten Komplexspezies klein gegen die vollständig deprotonierten Nickelkomplexspezies ist, ergibt sich aus Gleichung (A-41) der Ausdruck (A-42).

$$\frac{d\left([TCANi^-]_t + [TCAHNi]_t\right)}{dt} = k_i [TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]_t - k_{-i} [TCANi^-]_t + k_{iH} [TCAH^{2-}(aq)Ni^{2+}]_t - k_{-iH} [TCAHNi]_t \quad (A-41)$$

$$\frac{d[TCANi^-]_t}{dt} = [TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]_t \left( k_i + k_{iH} \frac{[TCAH^{2-}(aq)Ni^{2+}]_t}{[TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]_t} \right) - [TCANi^-]_t \left( k_{-i} + k_{-iH} \frac{[TCAHNi]_t}{[TCANi^-]_t} \right) \quad (A-42)$$

Ersetzt man die zeitabhängigen Konzentrationen  $[i]_t$  durch die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen  $[i]$  und deren zeitabhängigen Auslenkung  $x_i$  aus dem Gleichgewicht (A-13), so folgt mit den Gleichgewichten (A-43) und (A-44) die Gleichung (A-45), aus der durch Umformung der Ausdruck (A-46) folgt.

$$K_{CH_0} = \frac{[TCAH^{2-}(aq)Ni^{2+}]}{[TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]} \frac{K_m}{[H^+]} \quad (A-43)$$

$$K_{CH_3} = \frac{[TCANi^-][H^+]}{[TCAHNi]} \quad (A-44)$$

$$\frac{d\left([\text{TCANi}^-] + x_{\text{TCANi}^-}\right)}{dt} = \left([\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + x_{\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}}\right) \left(k_i + k_{iH} \frac{K_{\text{CHo}}}{K_{\text{In}}} ([\text{H}^+] + x_{\text{H}^+})\right) - \left([\text{TCANi}^-] + x_{\text{TCANi}^-}\right) (k_{-i} + k_{-iH} K_{\text{CH3}}^{-1} ([\text{H}^+] + x_{\text{H}^+})) \quad (\text{A-45})$$

$$\frac{dx_{\text{TCANi}^-}}{dt} = \left(k_i + k_{iH} \frac{K_{\text{CHo}}}{K_{\text{In}}} [\text{H}^+]\right) x_{\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}} - \left(k_{-i} + k_{-iH} K_{\text{CH3}}^{-1} [\text{H}^+]\right) x_{\text{TCANi}^-} \quad (\text{A-46})$$

Aus den Mengenbilanzen für Tricarallylsäure (A-47), Nickel (A-48), Indikator (A-49) und Protonen (A-50), sowie den schnellen Gleichgewichten  $K_o$  (A-51) und  $K_{ex}$  (A-52) ergeben sich über die Gleichgewichtsbedingungen (A-53) bis (A-57) die Zusammenhänge (A-58) und (A-59).

$$[\text{TCA}]^{\text{tot}} = [\text{TCA}^{3-}] + [\text{TCAH}^{2-}] + [\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + [\text{TCANi}^-] + [\text{TCAH}^{2-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + [\text{TCAHNI}] \quad (\text{A-47})$$

$$[\text{Ni}]^{\text{tot}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + [\text{TCANi}^-] + [\text{TCAH}^{2-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + [\text{TCAHNI}] \quad (\text{A-48})$$

$$[\text{BTB}]^{\text{tot}} = [\text{BTB}^{2-}] + [\text{BTBH}^-] \quad (\text{A-49})$$

$$[\text{H}]^{\text{tot}} = [\text{H}^+] + [\text{TCAH}^{2-}] + [\text{BTBH}^-] + [\text{TCAH}^{2-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + [\text{TCAHNI}] \quad (\text{A-50})$$

$$K_o = \frac{[\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}]}{[\text{TCA}^{3-}][\text{Ni}^{2+}]} = \frac{\left([\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}] + x_{\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}}\right)}{\left([\text{TCA}^{3-}] + x_{\text{TCA}^{3-}}\right)\left([\text{Ni}^{2+}] + x_{\text{Ni}^{2+}}\right)} \quad (\text{A-51})$$

$$K_{ex} = \frac{[\text{TCAH}^{2-}][\text{BTB}^{2-}]}{[\text{TCA}^{3-}][\text{BTBH}^-]} = \frac{\left([\text{TCAH}^{2-}] + x_{\text{TCAH}^{2-}}\right)\left([\text{BTB}^{2-}] + x_{\text{BTB}^{2-}}\right)}{\left([\text{TCA}^{3-}] + x_{\text{TCA}^{3-}}\right)\left([\text{BTBH}^-] + x_{\text{BTBH}^-}\right)} \quad (\text{A-52})$$

$$x_{\text{Ni}^{2+}} = x_{\text{TCA}^{3-}} + x_{\text{TCAH}^{2-}} \quad (\text{A-53})$$

$$x_{\text{Ni}^{2+}} + x_{\text{TCA}^{3-}(\text{aq})\text{Ni}^{2+}} + x_{\text{TCANi}^-} = 0 \quad (\text{A-54})$$

$$x_{BTB^{2-}} = -x_{BTBH^-} = x_{TCAH^{2-}} \quad (A-55)$$

$$x_{TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}} = \left( \frac{[TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]}{[TCA^{3-}]} + \frac{[TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} \right) x_{Ni^{2+}} \quad (A-56)$$

$$x_{TCANi^-} = -x_{Ni^{2+}} \left( 1 + \frac{[TCA^{3+}(aq)Ni^{2+}]}{[TCA^{3-}]} + \frac{[TCA^{3+}(aq)Ni^{2+}]}{[Ni^{2+}]} \right) \quad (A-57)$$

$$\frac{x_{TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}}}{x_{TCANi^-}} = \frac{K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])}{-1 + K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])} \quad (A-58)$$

$$\frac{x_{TCAH^{2-}}}{x_{TCA^{3-}}} = \left( \frac{[BTBH^{2-}]}{[TCA^{3-}]} + \frac{[BTB^{2-}]}{[TCA^{3-}]} + \frac{[TCAH^{2-}]}{[TCA^{3-}]} \right) \ll 1 \quad (A-59)$$

wenn  $[TCA^{3-}] \approx [TCAH^{2-}]$

und  $x_{TCAH^-} \ll x_{TCA^{3-}}$

Aus dem Ausdruck (A-59) und (A-53) folgt, daß  $x_{Ni^{2+}} = x_{TCA^{3-}}$ . Mit (A-17) ergibt sich schließlich über die Umformung (A-60) der  $l/\tau$ -Ausdruck (V-3).

$$-\frac{1}{x_{TCANi^-}} \frac{d x_{TCANi^-}}{dt} = \left( k_{-i} + k_{-iH} K_{CH_3}^{-1} [H^+] \right) \left( 1 - \frac{k_i + k_{iH} \frac{K_{CH_3}}{K_{In}} [H^+]_e}{\frac{[TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}]}{[TCANi^-]} \left( k_i + k_{iH} \frac{K_{CH_3}}{K_{In}} [H^+] \right)} \frac{x_{TCA^{3-}(aq)Ni^{2+}}}{x_{TCANi^-}} \right) \quad (A-60)$$

$$\frac{1}{\tau} = \left( k_{-i} + k_{-iH} K_{CH_3}^{-1} [H^+] \right) \left( 1 + K_i \frac{K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])}{1 + K_o ([Ni^{2+}] + [TCA^{3-}])} \right) \quad (V-3)$$

## A.6 Experimentelle Daten

Daten der Abbildung IV-1A: Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Radien der Kationen  $X^+$  der vermessenen Alkalimetallchloride [42].  $[XCl] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[L_M]^{tot} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $T = 288,2 \text{ K}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0 \text{ nm}$ ,  $\delta = 5 \%$ .

Kation	$r(X^+)/10^{-10} [m]$	$\tau^{-1} [s^{-1}]$	$\tau^{-1} [s^{-1}]$	$\tau^{-1} [s^{-1}]$
		(Imidazol)	(TCA)	(Sokalan <sup>®</sup> )
$Li^+$	0,68	106000	48500	23000
$Na^+$	0,97	112000	56700	29000
$K^+$	1,33	115000	71500	35000
$Rb^+$	1,47	131000	85100	34000
$Cs^+$	1,67	136000	86100	-

Daten der Abbildung IV-1B: Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Radien der Anionen  $Y$  des verwendeten Natriumsalzes [42].  $[NaY] = 0,1 \text{ M}$ ,  $[L_{BTB}]^{tot} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[L_M]^{tot} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $T = 288,2 \text{ K}$ ,  $pH = 7,0$ ,  $\lambda = 436,0 \text{ nm}$ ,  $\delta = 5 \%$ .

Anion	$r(X^+)/10^{-10} [m]$	$\tau^{-1} [s^{-1}]$	$\tau^{-1} [s^{-1}]$
		(Imidazol)	(TCA)
$Cl^-$	1,81	113700	61000
$NO_3^-$	1,89	108000	60800
$SO_4^{2-}$	2,30	118400	65900

Daten der Abbildung IV-4: Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen die Einwaagekonzentration an protonierbaren Gruppen. Reaktionsbedingungen vgl. Text.

<u>Citronensäure</u>		<u>[L<sub>M</sub>]<sup>tot</sup> [M]</u>		<u>τ<sup>-1</sup> [s<sup>-1</sup>]</u>	
		0,009		17391	
<u>[L<sub>M</sub>]<sup>tot</sup> [M]</u>	<u>τ<sup>-1</sup> [s<sup>-1</sup>]</u>	0,012		18500	
0,001	20064	0,018		21853	
0,0016	20953	0,024		27600	
0,00232	21000	0,027		29304	
0,003	25600	0,03		31500	
0,00341	25746				
0,00496	34000				
0,0068	37313				
0,0091	42662				
0,01091	52000				
0,0113	52520				
0,0124	53000				
0,01359	62241				
0,01488	60000				
0,01612	65000				
0,0181	74212				
		<u>Maleinsäure</u>		<u>[L<sub>M</sub>]<sup>tot</sup> [M]</u>	
				<u>τ<sup>-1</sup> [s<sup>-1</sup>]</u>	
		0,00017		20090	
		0,00051		20906	
		0,00085		15960	
		0,00171		24292	
		0,00341		30746	
		0,00512		37406	
		0,00682		40692	
		0,00853		47393	
		0,01024		53262	
		0,01194		60150	
		0,01228		58423	
<u>EDTA</u>		<u>[L<sub>M</sub>]<sup>tot</sup> [M]</u>		<u>τ<sup>-1</sup> [s<sup>-1</sup>]</u>	
		0,00022		7700	
		0,00024		3700	
		0,00025		7500	
		0,00032		9900	
		0,00045		7000	
		0,00060		70389	
		0,0009		11723	
		0,0018		10701	
		0,0027		12524	
		0,003		13507	
		0,0054		14609	
		0,006		14892	
		<u>Tricarballoylsäure</u>		<u>[L<sub>M</sub>]<sup>tot</sup> [M]</u>	
				<u>τ<sup>-1</sup> [s<sup>-1</sup>]</u>	
		0,00012		21058	
		0,00015		22957	
		0,0002		22704	
		0,00025		21276	
		0,00025		25458	
		0,00047		21000	
		0,00062		21010	
		0,00074		21379	
		0,00094		22000	

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^l [s^{-1}]$
0,00123	23465
0,00123	23669
0,00174	29216
0,00223	29326
0,00226	32750
0,00246	36940
0,00246	34147
0,00375	40000
0,00492	43716
0,00492	45000
0,00615	55203
0,00844	61000
0,00984	66116
0,00984	67540
0,01124	71800
0,0123	80000
0,01312	81000
0,01476	85470
0,01476	91764
0,01722	105000
0,01968	118870
0,01968	109975

#### L-Histidin

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^l [s^{-1}]$
0,00005	10000
0,00009	16395
0,00009	13400
0,00015	20000
0,00024	27400
0,00025	42000
0,00034	39900
0,00036	40100
0,00046	42000
0,0005	45000
0,0006	54500
0,00078	57000
0,0009	60540
0,0009	55400
0,0009	69540
0,0011	75000
0,00125	80000
0,0015	82000
0,0017	92000
0,0018	98300
0,0018	98290

#### Imidazol

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^l [s^{-1}]$
0,00002	36100
0,00005	40900
0,0001	55100
0,0001	62600
0,00012	72110
0,00016	91200

#### Huminsäure

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^l [s^{-1}]$
0,00027	9201
0,0008	12147
0,00134	14099
0,00214	16995
0,00268	18657
0,00402	20213

Polymethacrylsäure

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^1 [s^{-1}]$	$\tau^1 [s^{-1}]^*$
0,00006	-	2140
0,0001	-	2370
0,0002	-	3640
0,00033	-	5100
0,00049	-	6620
0,00052	-	5020
0,00065	-	9620
0,0013	10200	10200
0,0026	15500	13500
0,0026	-	13800
0,00357	12600	14600
0,00364	-	15400
0,00455	-	15700
0,0052	-	15600
0,00975	18700	20700
0,0117	22900	21900
0,0117	23600	22600
0,0176	28000	29500
0,0195	33000	30300
0,039	-	48300
0,065	-	74100

\* [33]

Sokalan<sup>®</sup>

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^1 [s^{-1}]$
0,00006	5000
0,00009	5050
0,00043	10060
0,00056	10917
0,0006	10485
0,00086	10066
0,00086	12250
0,00111	13504
0,00171	14750

$[L_M]^{tot} [M]$        $\tau^1 [s^{-1}]$

0,00257	16050
0,00258	16098
0,00428	19050
0,005	20000
0,00778	20915
0,00889	20644
0,01111	24963
0,02222	39801
0,05556	69425
0,05556	80313

Phenolrot

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^1 [s^{-1}]$
0,0007	20983
0,0009	15983
0,0012	21930
0,0015	21930
0,0025	33520
0,003	33520
0,0049	40025
0,006	48625
0,0094	58533
0,0098	50023
0,01	58600
0,012	73023
0,0148	84120
0,018	106120

Bromkresolpurpur

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^1 [s^{-1}]$
0,00068	34000
0,0007	35000
0,0007	36657
0,0009	36657
0,0009	30000

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^l [s^{-1}]$
0,0009	36657
0,0009	38000
0,0012	32305
0,0015	42305
0,002	55000
0,002	53000
0,002	50000
0,0024	74388
0,003	60000
0,003	64388
0,00492	70000
0,00492	78971
0,00738	105000
0,00861	109999
0,00984	111420
0,0123	121000
0,014	130000
0,01476	140154
0,01722	148898

#### Chlorphenolrot

$[L_M]^{tot} [M]$	$\tau^l [s^{-1}]$
0,0007	50000
0,0008	60000
0,0008	49000
0,0009	55000
0,0012	67873
0,0017	63158
0,0018	64000
0,0018	72000
0,0022	81565

# Curriculum Vitae

## Vera Köster

geboren 09. Juni 1970 in Bochum

seit 10 / 2001 Lektorat *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*  
bei Wiley-VCH, Weinheim

### Ausbildung (Universität)

seit 05 / 1997 Dissertation an der Universität Bielefeld (Prof. Dr. W.  
Knoche); Titel: „Diffusionskontrollierter Protonentransfer  
auf Polyelektrolyte“

08 / 1996 – 01 / 1997 Anfertigung der Diplomarbeit an der Universität Bielefeld  
(Prof. Dr. W. Knoche); Titel: „Wirt-Gast-Komplexe  
einwertiger Kationen mit Cucurbituril in wäßriger 1 M  
Salzsäure“

10 / 1990 – 01 / 1997 Studium der Chemie an der Universität Bielefeld

### Ausbildung (Schule)

1981 – 1990 Albert-Einstein Gymnasium, Bochum

1976 – 1981 Lakeview-Elementary-School, Mahopac, NY, USA und  
Hufelandschule, Bochum

### Auslandsaufenthalte

07 / 1997 Forschungsaufenthalt an der Università di Pisa, Italien,  
(Prof. Dr. F. Secco, Prof. Dr. M. Venturini)