

# Gleichgewicht und Kinetik der Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Huminsäure und Salicylsäure als Modellsubstanz

Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt der Fakultät für Chemie  
an der Universität Bielefeld

von Almut Barwinski

Bielefeld 2002

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 2003

Vorsitzender: Prof. Dr. J. Mattay  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Knoche  
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Neumann  
wiss. Mitarbeiter: Dr. A. Mix

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1997 bis November 2002 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Knoche an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. W. Knoche, der mir das Thema überlassen hat und jederzeit hilfreich zur Seite stand.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Knoche danke ich für die gemeinsamen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima. Mein Dank gilt insbesondere Frau B. Engel, die im Rahmen ihrer Diplomarbeit an der Untersuchung der Protonierung der Huminsäure beteiligt war.

Zum Schluß aber sicherlich nicht zu letzt möchte ich meiner Mutter danken, die durch ihre Fürsorge zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>6</b>
2.1	Substanzen und Lösungen . . . . .	6
2.2	Untersuchungsmethoden . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure, stopped-flow-Experimente</b>	<b>9</b>
3.1	Amplitudenauswertung . . . . .	12
3.2	Relaxationszeitemessung nach einfachem Reaktionsschema . .	16
3.3	Relaxationszeitemessung nach erweitertem Reaktionsschema .	24
<b>4</b>	<b>Diskussion zur Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Protonierung der Huminsäure</b>	<b>39</b>
5.1	Titration der Huminsäure, potentiometrische Detektion . . . . .	39
5.2	Titration der Huminsäure, photometrische Detektion . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Statische Messungen zur Huminsäure-Nickelkomplexierung</b>	<b>50</b>
6.1	Komplexometrische Titration mit Murexid als Metallionenindikator	50
6.2	Photometrische Titration mit Bromthymolblau (BTB) als Protonenindikator . . . . .	56
6.3	Potentiometrische Titration . . . . .	62
6.3.1	Potentiometrische Titration von Huminsäure-Nickel-Lösung mit Salzsäure . . . . .	62
6.3.2	Potentiometrische Titration von Huminsäure mit Nickelnitrat	64
6.3.3	Rücktitration . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Kinetische Messungen zur Huminsäure-Nickelkomplexierung</b>	<b>68</b>
7.1	Die Hydratation von Kohlendioxid . . . . .	69
7.2	Reaktion von Nickel(II)ionen mit Huminsäure . . . . .	72
7.3	Amplitudenauswertung . . . . .	80
<b>8</b>	<b>Diskussion zur Protonierung und Komplexierung von Huminsäure mit Nickel(II)ionen</b>	<b>84</b>
8.1	Protonierung der Huminsäure . . . . .	84
8.2	Statische und kinetische Messungen zur Huminsäure-Nickel-Komplexierung . . . . .	87
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>92</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>98</b>
10.1	Statik des Indikator Bromthymolblau (BTB) . . . . .	98
10.2	Statik des Nickelindikator Murexid . . . . .	99

10.3	Daten der stopped-flow-Messungen von Salicylsäure mit Nickel(II)- ionen . . . . .	103
10.4	Daten der potentiometrischen Titration der Huminsäure . . . . .	104
10.5	Daten der Titration der Huminsäure mit photometrischer Detektion	106
10.6	Daten der komplexometrischen Titration der Huminsäure mit Mur- oxid als Metallionenindikator und Nickel(II)ionen . . . . .	107
10.7	Daten der Titration der Huminsäure mit Bromthymolblau (BTB) als Protonenindikator und Nickel(II)ionen . . . . .	108
10.8	Daten der potentiometrischen Titration der Huminsäure mit Nickel(II)- ionen . . . . .	108
10.9	Daten der potentiometrischen Titration der Huminsäure mit Nickel(II)- ionen bei konstantem pH-Wert . . . . .	111
10.10	Daten der stopped-flow-Messungen von Huminsäure mit Nickel(II)- ionen . . . . .	112

# 1 Einleitung

Polyelektrolyte sind Polymere mit zahlreichen ionisch dissoziierbaren Gruppen, die in der dissoziierten Form wasserlöslich sind. Die funktionellen Gruppen können Bestandteil oder Substituenten der Polymerkette sein. Beispiele für Polyelektrolyte sind Polyphosphorsäuren und Polyacrylsäuren sowie natürlich vorkommende Polyelektrolyte, zu denen die Huminsäuren zählen.

Während die Statik von Komplexierungsreaktionen diverser Metallionen mit Polyelektrolyten in wässriger Lösung mehrfach untersucht wurde [1], [2], gibt es bislang wenige kinetische Untersuchungen zu diesen Reaktionen [3].

Huminsäuren entstehen aus abgestorbenem Pflanzenmaterial im Zuge der Humusbildung in Böden durch chemische und biologische Umsetzungen (Humifizierung) [4]. Sie bilden den organischen Bodenbestandteil, der in Basen löslich ist, in starker Säure jedoch wieder ausfällt. Neben dieser Fraktion gibt es die sogenannten Fulvosäuren oder Fulvinsäuren, die sowohl in Basen als auch in Säuren löslich sind. Sie weisen allerdings ein deutlich geringeres Molgewicht auf.

Der Begriff "Huminsäure" ist nicht mit einer spezifischen chemischen Struktur verbunden. Huminsäure besteht aus einem Gemisch von Makromolekülen und besitzt typischerweise eine Molekulargewichtsverteilung von 20000 bis 50000 g/mol [5]. Alle Huminsäuren enthalten neben den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff auch in sehr geringen Mengen Schwefel und Phosphor. Das Kohlenstoff-Grundgerüst besteht aus aromatischen Ringen und aliphatischen Ketten; funktionelle Gruppen sind Hydroxy-, Carboxy-, Carbonyl-, Ether- und Amino-Gruppen.

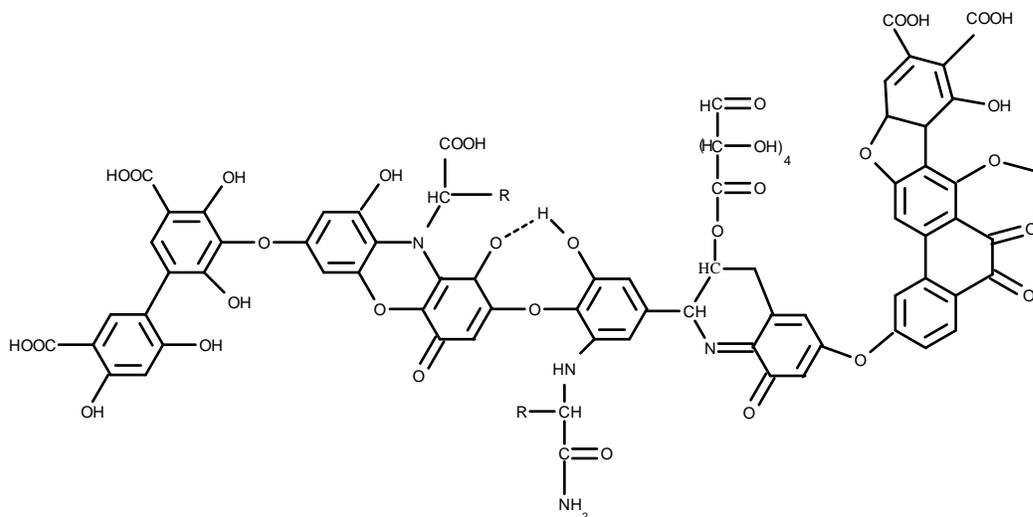


Abbildung 1: Strukturmodell der Huminsäure.

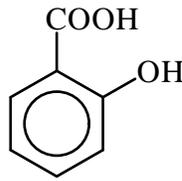


Abbildung 2: Struktur der Salicylsäure.

Abbildung 1 zeigt ein Strukturmodell der Huminsäure nach Referenz [6], in Abbildung 2 ist die Struktur der Salicylsäure dargestellt. Da Huminsäure viele Carboxy- und Hydroxy-Gruppen in benachbarter Stellung an aromatischen Ringen besitzt, was der Anordnung dieser funktionellen Gruppen in der Salicylsäure entspricht, wird Salicylsäure als Modells substanz für Huminsäure angesehen [1].

In Oberflächengewässern tragen Humin- und Fulvinsäuren 0 bis  $50 \text{ mg l}^{-1}$  Kohlenstoff ein [7]. Huminsäuren mit niedriger Molekulargewichtsverteilung lösen sich im Oberflächenwasser und verursachen dessen braune Färbung, die besonders intensiv in Mooregebieten auftritt. In marinen Gewässern führt der hohe Salzgehalt zu einer Aggregation und Fällung von Huminsäure [7]. In Böden kann der Anteil an Huminsäure je nach Boden bis zu 20% betragen [5]. Die Verweilzeit der Huminsäure im Boden ist zeitlich begrenzt, da sie durch Mikroorganismen und die Einwirkung von Luft-Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.

Die zahlreichen ionisierbaren Gruppen der Huminsäure, typischerweise 1-10 Mol pro Kilogramm Feststoff [8], stehen als Bindungsstellen für Protonen und Metallionen zur Verfügung. Daher kann Huminsäure als Puffer fungieren, und sie besitzt eine Kationenaustausch-Kapazität. Die Bindung von Mineralstoffen, Spurenelementen und Pestiziden an organische Komponenten bestimmen die Bioverfügbarkeit sowie die Mobilität dieser Stoffe in Gewässern und Böden. So verursacht der hohe Gehalt an Huminsäure in Moorböden einen Mangel an Spurenelementen mit negativer Wirkung für Kulturpflanzen als Folge. Huminsäure-Zusätze im Tierfutter können die Aufnahme von Schwermetallionen wie Cadmium(II) und Blei(II) aus der Nahrung reduzieren, weil die Huminsäure-Komplexe unverdaut ausgeschieden werden [5].

Aromatische Hydroxy- und Carboxy-Gruppen sind die funktionellen Gruppen, die hauptsächlich zum Protonen- und Metallionen-Bindungsverhalten der Huminsäure beitragen [9]. In der Salicylsäure, die als Modells substanz für Huminsäure verwendet wird, befinden sich diese funktionellen Gruppen in ortho-Stellung am aromatischen Ring. Diese geometrische Anordnung macht es möglich, daß Metallkationen zweizählig an die Salicylsäure binden, wodurch eine stabile Sechsringskonfiguration entsteht.

Komplexierungsreaktionen von Metallionen mit vielen kleinen ein- und zweizähligen Liganden sind gut verstanden, sie erfolgen nach dem bekannten zweistufigen Mechanismus von *Eigen* [10], [11]. Als Metallion wird häufig Nickel(II) verwendet; es reagiert relativ langsam mit Liganden, so daß die Geschwindigkeit der Komplexierungsreaktionen mit Strömungs- oder Relaxationsmethoden beobachtet werden kann.

Über die Reaktion von Nickelionen mit Salicylsäure als Ligand ist schon mehrfach in der Literatur berichtet worden [12], [13], [14], [15], [16]. Den Auswertungen der Meßergebnisse liegen jedoch unterschiedliche Reaktionsschemata zugrunde, es gibt keine übereinstimmenden Ergebnisse. Im ersten Teil dieser Arbeit wird ein Reaktionsschema nach dem Modell von *Eigen* für die Komplexierung von Nickelionen mit Salicylsäure aufgestellt und anhand der Meßdaten überprüft.

Anders als kleine Liganden besitzt Huminsäure eine Vielzahl funktioneller Gruppen. Die Bindung von Protonen und Metallionen an diese Gruppen kann nicht durch diskrete Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden, sondern es müssen Verteilungsfunktionen der Konstanten zur Beschreibung benutzt werden. Außerdem kann bei Polyelektrolyten die Bindung von Kationen zu Konformationsänderungen führen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist der Konformationsübergang der DNA von der helicalen in eine verknäuelte Form bei der Reaktion mit kleinen Metallkationen [17].

Im zweiten Teil der Arbeit werden Untersuchungen zum Gleichgewicht der Komplexierung von Nickel(II) mit Huminsäure vorgestellt. Es werden verschiedene Untersuchungsmethoden angewendet, um die Zuverlässigkeit der Methoden überprüfen zu können und Informationen über die Zähigkeit der Komplexe zu erhalten. Zur Untersuchung der Kinetik der Komplexierungsreaktion werden stopped-flow-Messungen durchgeführt.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Substanzen und Lösungen

Die in dieser Arbeit untersuchte Huminsäure wurde im Forschungszentrum Jülich aus Parabraunerde aus Jülich isoliert. Die Extraktion erfolgte nach dem Verfahren in Referenz [8]. Zunächst wird die Parabraunerde mit kalter 0,1 M Natronlauge ca. 3 h im Schüttler behandelt. Anschließend säuert man den Überstand mit 0,1 M Salzsäure an, wobei die Huminsäuren ausfallen und die kleineren Fulvosäuren in Lösung bleiben. Die ausgefällte Substanz wird abgetrennt, mit Natronlauge wieder neutralisiert und schließlich 2-3 Wochen dialysiert. Zum Schluß wird die Huminsäure gefriergetrocknet.

Aus der CHNSO-Analyse sind folgende Gewichtsanteile bekannt:

38,7% C, 5,6% H, 5,6% N, 0,6% S, 39,1% O.

Das Natriumsalicylat stammt von der Firma Fluka und hat den Reinheitsgrad p.A. Nickel(II)nitrat-Hexahydrat p.A., Bromthymolblau, Natriumchlorid p.a., Natriumformiat p.a., Natriumacetat p.a., Imidazol p.a., Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS) p.a. wurden von der Firma Merck bezogen. Die Puffersubstanz Dinatrium-Piperazin-1,4-bis-(2-ethansulfonsäure) (PIPES), Magnesiumchlorid-Hexahydrat p.a. und der Metallindikator Murexid (Reinheit >98%) stammen von der Firma Fluka. Kupfer(II)sulfat p.a., Kaliumchlorid p.a. sind von der Firma J.T.Baker, Mal-einsäure und L-Lysinhydrochlorid von der Firma Aldrich. Die Titrisollösungen zum Ansetzen verdünnter Säuren und Basen werden von der Firma Merck und der Firma J.T.Baker bezogen.

Alle wässrigen Lösungen werden mit tridestilliertem Wasser angesetzt und wenn nötig mit Hilfe von Unterdruck von gelöstem Kohlendioxid befreit. Wässrige Lösungen von Huminsäure werden innerhalb eines Tages verwendet.

### 2.2 Untersuchungsmethoden

pH-Werte: Die potentiometrischen Titrationsen erfolgen mit Hilfe des Titriercomputers TitroLine alpha in Kombination mit einem Magnetrührer TM125 der Firma Schott. Zur Datenübernahme ist das Gerät an einen Standard-PC angeschlossen. Vorgegeben werden das Zugabevolumen bei jedem Titrations-schritt, Rührzeit (7 s) und Wartezeit (300-600 s). Sämtliche Titrationsen werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre und bei  $\vartheta = 25^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Bei der potentiometrischen Bestimmung der pH-Werte wird eine Toledo InLab 412 pH-Einstabmeßkette (Glaselektrode) der Firma Mettler verwendet. Die Ansprechzeit wird vom Hersteller mit höchstens 20 s angegeben. Vor jeder Meßreihe wird die Elektrode mit einem Breitbandpuffer [18] bei  $\vartheta = 25^{\circ}\text{C}$  geeicht.

Einzelne pH-Werte werden mit der kombinierten Glaselektrode in Verbindung mit einem Metrohm 605 pH-Meter gemessen. Die Eichung des pH-Meters erfolgt mit Standard-Puffern nach *Bates* [19].

UV/VIS-Spektren: Für die Aufnahme von UV/VIS-Spektren stehen zwei Spektralphotometer zur Verfügung. Das eine Gerät ist ein Zweistrahl-Spektralphotometer der Firma Shimadzu, Typ UV-2401PC, das mit einer Suprasil-Durchflußküvette (Hellma) der Schichtdicke 10 mm versehen ist. Sämtliche Messungen mit der Durchflußapparatur erfolgen mit diesem Spektralphotometer. Die photometrische Reproduzierbarkeit des Gerätes liegt bei  $\pm 0,001$  OD im Bereich von 0 bis 1 OD, die Wellenlängen-Reproduzierbarkeit bei  $\pm 0,1$  nm im Bereich  $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ . Die Messungen erfolgen mit den Einstellungen Scan-Geschwindigkeit „langsam“, Spaltbreite 0,5 nm und einem Abtastintervall von 0,5 nm. Das zu titrierende Vorlagevolumen wird mit einer Gilson-Schlauchpumpe mit einer Geschwindigkeit von ca. 7 ml/Minute durch die Küvette gepumpt. Nach jedem Titrationschritt wird die Lösung 10 Minuten umgepumpt. Die Referenzküvette ist mit tridestilliertem Wasser gefüllt.

Das zweite Gerät ist ein Diodenfeld-Spektralphotometer der Firma Hewlett-Packard, Typ HP 8453. Die Küvetten sind Suprasil-Küvetten der Schichtdicke 10 mm. Die Wellenlängen-Reproduzierbarkeit dieses Gerätes beträgt  $\pm 0,5$  nm bei einer Integrationszeit von 0,5 s, als Wellenlängenintervall wird 1 nm eingestellt.

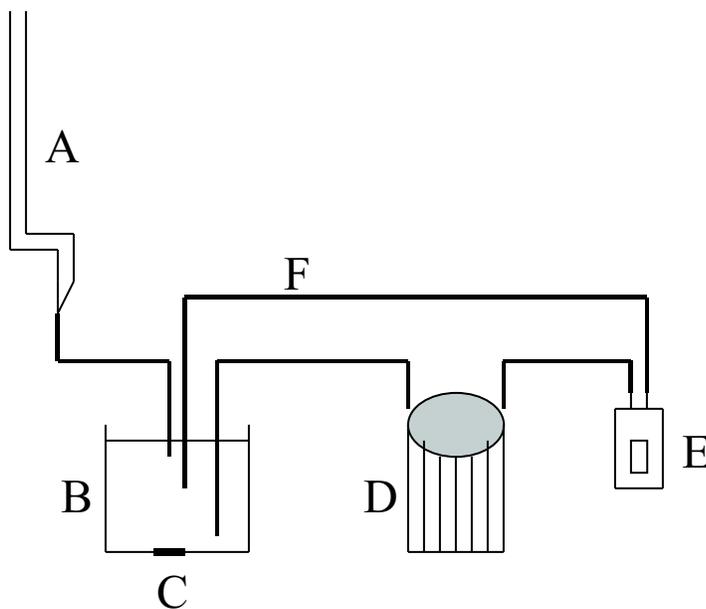


Abbildung 3: Schematische Zeichnung der Umlaufapparatur mit **A** Bürette, **B** temperiertem Vorratsgefäß mit Rührfisch **C**, **D** Gilson-Schlauchpumpe, **E** Suprasil-Durchflußküvette im Spektralphotometer, **F** Schläuchen.

Stopped-flow-Apparatur: Die Durchführung der kinetischen Messungen erfolgt mit einer stopped-flow-Apparatur, die in Zusammenarbeit mit der Mechanischen Werkstatt der Universität Bielefeld entwickelt wurde. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wird spektralphotometrisch von zwei Photodioden detektiert, deren Signal logarithmisch verstärkt und auf einen Analog-Digital-Wandler übertragen wird. Das digitalisierte Meßsignal (Spannungs-Zeit-Wertepaar) wird an einen Standard-PC übertragen und gespeichert.

Datenverarbeitung: Die graphische Aufbereitung der Meßdaten erfolgt mit dem Programm Origin, Version 5.0 der Firma Microsoft. Die mit diesem Programm durchgeführten Anpassungen an mathematische Funktionen erfolgen mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

Die bei den kinetischen Messungen erhaltenen digitalisierten Daten werden im Fall der Salicylsäure mit einer Software, die von Dr. C. R. Rabl entwickelt wurde, analysiert und ausgewertet. Im Fall der Huminsäure geschieht dies mit Software, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Knoche [20] entwickelt wurde. Beide Programme arbeiten mit dem Marquardt-Algorithmus.

Die Berechnung der theoretischen Titrationskurve für den Breitbandpuffer zur Eichung der Elektrode auf pcH-Werte erfolgt mit einem Programm, das nach Eingabe aller pK-Werte, Konzentrationen und Volumina die Wertepaare pcH-Volumenzugabe ausgibt. Das Programm wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Knoche entwickelt [18]. Die Interpolation der Eichdaten auf die Meßdaten erfolgt durch Mittelung über die beiden jeweils dem aktuellen Meßpunkt benachbarten Wertepaare.

### 3 Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure, stopped-flow-Experimente

Salicylsäure dient als Modells substanz für Huminsäuren, da sie mit der aromatischen Hydroxy- und Carboxy-Gruppe einen Baustein der Huminsäure darstellt. Salicylsäure steht in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit seinem Anion und Dianion.

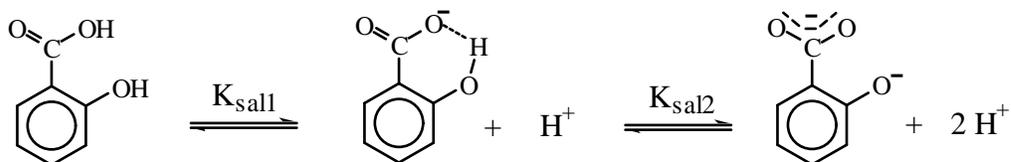


Abbildung 4: Gleichgewichte der Salicylsäure in wässriger Lösung.

Die Gleichgewichte werden durch die Dissoziationskonstanten  $K_{\text{sal1}}$  und  $K_{\text{sal2}}$  mit  $pK_{\text{sal1},20^\circ\text{C}} = 3,08$  und  $pK_{\text{sal2},15^\circ\text{C}} = 13,43$  [21] beschrieben.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [22] wurde bereits die geeignete Methode ermittelt, wie die Komplexierung von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen in wässriger Lösung untersucht werden kann. Eine geschlossene Interpretation der Meßergebnisse war jedoch nicht möglich. Es wurden drei Methoden erprobt, von denen sich zwei Methoden zur Bestimmung des Gleichgewichts der Komplexierung als ungeeignet erwiesen.

Zunächst wurde die Absorption von Salicylsäure-Nickel(II)-Lösungen unterschiedlicher Nickel(II)-Konzentrationen bei der Wellenlänge  $\lambda = 350 \text{ nm}$ , dem Absorptionsmaximum des oder der gebildeten Komplexe, gemessen. Die Auftragung der Absorption gegen die Nickel-Einwaagekonzentration (maximale Nickel(II)nitratkonzentration 0,02 M) ergibt im Meßbereich bei  $\text{pH} = 7,9$  eine Gerade. Der y-Achsenabschnitt entspricht der Absorption der reinen Salicylsäure. Die unbekannte Gleichgewichtskonstante und die unbekanntenen Absorptionskoeffizienten der Komplexe lassen sich nicht aus der Steigung allein bestimmen. Da keine weiteren Anpassungsparameter zur Verfügung stehen, kann das Gleichgewicht der Komplexierung mit dieser Methode nicht ermittelt werden. Eine höhere Nickel(II)-Konzentration kann nicht eingesetzt werden, da dann die Bildung von Nickelhydroxid einsetzt.

Als zweite Methode wurde Salicylsäure mit Nickelionen titriert, wobei mit Hilfe des Protonenindikators Bromthymolblau die Protonen detektiert werden, die bei der Komplexierung freigesetzt werden. Da kein Puffer zugesetzt wird und die Salicylsäure im Meßbereich nicht puffert, wird der pH-Wert der Lösungen von eindiffundierendem Kohlendioxid aus der Luft beeinflusst. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Daten war nicht möglich.

Die dritte Methode basiert auf kinetischen Messungen mit der stopped-flow-Apparatur. Diese Messungen erwiesen sich als geeignet zur Untersuchung der Komplexierung von Nickel(II) mit Salicylsäure.

Bei den stopped-flow-Experimenten wird die Protonenkonzentration wie bei den statischen Messungen der zweiten Methode über die Absorption des Indikators Bromthymolblau gemessen. Die stopped-flow-Experimente weisen gegenüber den statischen Absorptionsmessungen entscheidende Vorteile auf, die im folgenden diskutiert werden.

Die Änderungen der Protonenkonzentration, die durch die Bildung des deprotonierten Nickel-Salicylat-Komplexes verursacht werden, sind sehr gering; sie verursachen lediglich eine Änderung der Absorption von wenigen Prozent. Bei statischen Messungen wird die absolute Absorption vor und nach Zugabe von Nickelionen gemessen, was den Messungen 1 und 2 in Abbildung 5a) entspricht. Da die Lösungen nicht gepuffert sind, sind beide Absorptionswerte mit einem Fehler behaftet, so daß sich für die relativ kleine Differenz (in Abbildung 5a) etwa 2%) zwischen diesen Werten ein großer Fehler ergibt. Bei den stopped-flow-Messungen (Abbildung 5b)) hingegen spielt es nur eine geringe Rolle, ob der Meßwert der Absorption mit einem Fehler von einigen Prozent behaftet ist. Dabei bleibt die Differenz zwischen Anfangs- und Endabsorption näherungsweise gleich, es tritt lediglich eine Verschiebung der gesamten exponentiellen Kurve zu höheren bzw. niedrigeren Absorptionswerten auf.

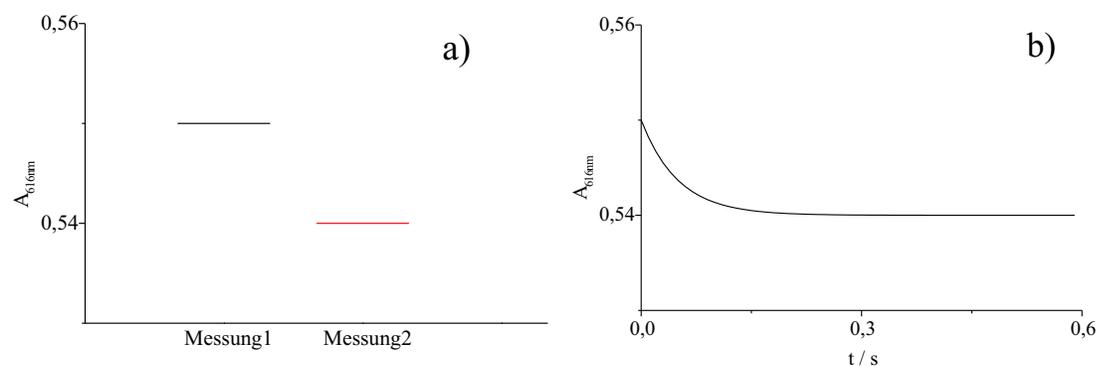


Abbildung 5: Vergleich der Absorptionsdifferenz mit  
a) statischer Meßmethode (Messung 1 ohne Nickel(II)zugabe, Messung 2 mit Nickel(II)zugabe),  
b) stopped-flow-Meßmethode.

Neben dem Fehler bei der Absorptionsbestimmung ist in Wasser gelöstes Kohlendioxid eine weitere Fehlerquelle. Bei statischen Messungen ist ein Ausschluß von Kohlendioxid in einer nicht gepufferten Lösung im neutralen pH-Bereich schwierig, während bei den stopped-flow-Experimenten im Verlauf der Reaktion kein Kohlendioxid in die Meßkammer gelangen kann. Kohlendioxid, das sich trotz Entgasung der Ausgangslösungen zu Beginn der stopped-flow-Messung in der Lösung befindet, kann bei der Auswertung vernachlässigt werden, da die Relaxationszeit

des Kohlendioxid-Gleichgewichts wesentlich größer ist als diejenige des Nickelsalicylats [23].

Das Dissoziations-Gleichgewicht des Kohlendioxid in wässriger Lösung ist in Abbildung 6 dargestellt, die Dissoziationskonstante beträgt  $pK_{CO_2} = 6,37$  (bei  $\vartheta = 25^\circ$ ,  $I = 0$  M) [26].

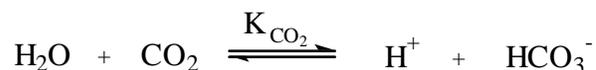


Abbildung 6: Kohlendioxid-Gleichgewicht in wässriger Lösung.

Die Gesamtkonzentration gelöstes Kohlendioxid,  $(CO_2)_0$ , kann aus der Henry-Konstante und dem Partialdruck abgeleitet werden. Der Partialdruck von  $CO_2$  in der Atmosphäre beträgt bei  $\vartheta = 25^\circ C$   $p = 3,3 \cdot 10^{-4}$  bar, die reziproke Henry-Konstante  $33,8 \cdot 10^{-3}$  M/bar [27]. Unter diesen Bedingungen können demnach etwa  $10^{-5}$  mol/l Kohlendioxid in Wasser gelöst werden.

Ist die Konzentration des Nickel(II) klein und Salicylat im Überschuß vorhanden, kann die Konzentration  $(CO_2)_0$  in der Größenordnung der Komplexkonzentration liegen. Daher verfälscht in die Lösung diffundiertes Kohlendioxid bei den statischen Messungen die Ergebnisse.

Die stopped-flow-Experimente zur Untersuchung der Komplexbildung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure werden in wässriger Lösung bei  $\vartheta = 20^\circ C$  durchgeführt. Eine Lösung A, die Natriumsalicylat enthält, wird mit einer Lösung B, die Nickelnitrat enthält, im Volumenverhältnis 1:1 gemischt. Beiden Lösungen ist  $3 \cdot 10^{-5}$  M Bromthymolblau zugegeben. Die Lösungen sind nicht gepuffert. Vor jeder Meßreihe wird der pH-Wert beider Lösungen mit Natronlauge auf annähernd den gleichen Wert eingestellt, der pH-Wert der gemischten Lösung im Gleichgewicht variiert bei den Meßreihen von  $pH = 6,8$  bis  $pH = 7,8$ . Das Indikatorgleichgewicht sowie die Absorptionskoeffizienten und die relevante Gleichgewichtskonstante sind im Anhang 10.1 aufgeführt. Um die Ionenstärke trotz der durch die Reaktionen verursachten Konzentrations- und Ladungsänderungen annähernd konstant zu halten, wird den Lösungen 0,1 M Natriumchlorid zugesetzt.

Bei der Auswertung der Absorptions-Zeit-Kurve wird näherungsweise eine exponentiell abfallende Änderung der Absorption beobachtet. Im Zeitbereich außerhalb des Kohlendioxid-Effektes werden an die Meßdaten die Gleichung 1 angepaßt, so daß als Meßwerte die Relaxationszeit  $\tau$ , die Relaxationsamplitude  $(A_0 - A_e)$  und die Gleichgewichtsabsorption  $A_e$  erhalten werden.

$$A = (A_0 - A_e) \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} + A_e \quad (1)$$

### 3.1 Amplitudenauswertung

Zur Bestimmung des Gleichgewichts der Komplexierung von Salicylsäure und Nickel(II)ionen werden die aus Messungen der Diplomarbeit [22] erhaltenen Amplituden der stopped-flow-Experimente ausgewertet.

Nach dem Mischen der Lösungen A und B wird die Absorption bei der Wellenlänge  $\lambda = 617 \text{ nm}$ , dem Absorptionsmaximum der zweifach deprotonierten Spezies des Bromthymolblau  $\text{Ind}^{2-}$ , zeitlich verfolgt. Aus der Extrapolation der Meßdaten auf den Zeitpunkt der Mischung ( $t=0$ ) und auf den Gleichgewichtswert werden die Absorptionen zu Beginn der Reaktion,  $A_0$ , und im Gleichgewicht,  $A_e$ , erhalten. Aus  $A_0$  und  $A_e$  werden die Indikator-Konzentrationen  $[\text{Ind}^{2-}]_0$  bzw.  $[\text{Ind}^{2-}]_e$  und die Protonen-Konzentrationen  $[\text{H}^+]_0$  bzw.  $[\text{H}^+]_e$  berechnet. In Abbildung 7 sind diese Konzentrationsbezeichnungen, die in den Kapiteln 3 und 4 verwendet werden, graphisch dargestellt.

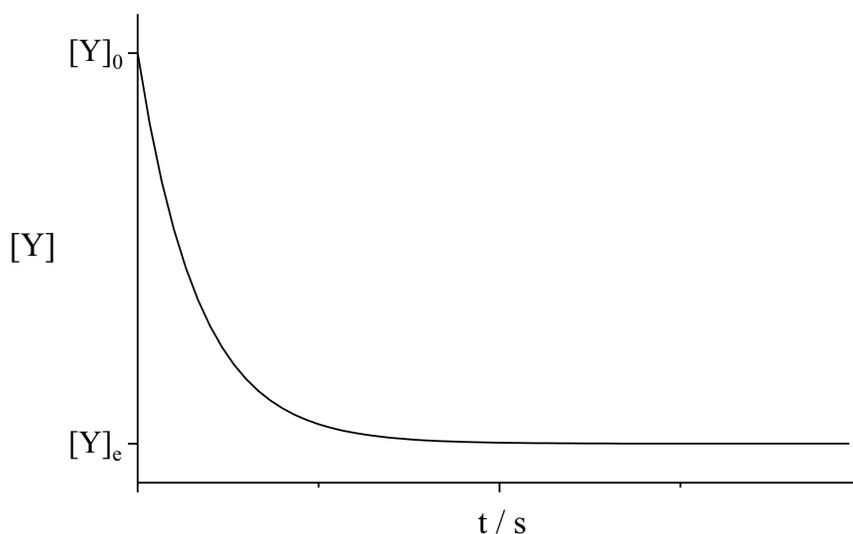


Abbildung 7: Schematischer zeitlicher Verlauf der Konzentration einer Spezies  $[Y]$ ;  $[Y]_0$  ist die Ausgangskonzentration zum Mischzeitpunkt  $t=0$ ,  $[Y]_e$  ist die Konzentration im Gleichgewicht; bei der Auslenkung  $x_Y$  aus dem Gleichgewicht gilt  $[Y] = [Y]_e + x_Y$ .

Die Auswertung der Komplexierungsreaktion einer Monocarbonsäure  $L$  mit einem Metallion  $M$  erfolgt in vielen Fällen nach dem Modell von *Eigen* [11]. Das Reaktionsschema dieses Modells ist in Abbildung 8 dargestellt.

Das Metallion  $M$  verdrängt zunächst in der äußeren Hydrathülle des Liganden Wasser und bildet einen outer-sphere-Komplex. Anschließend wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der inneren Hydrathülle Wasser durch das Metallion substituiert, es entsteht der sogenannte inner-sphere-Komplex  $ML$ . Der einfache Pfeil in Abbildung 8 stellt einen Reaktionsschritt dar, dessen Gleichge-

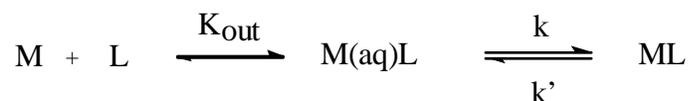


Abbildung 8: Reaktionsschema der Komplexbildungsreaktion eines Liganden L (Monocarbonsäure) mit einem Metallion M nach dem Modell von *Eigen*.

wicht sich diffusionskontrolliert schnell einstellt.

Bei der Salicylsäure handelt es sich jedoch nicht um eine Monocarbonsäure, sondern um eine Hydroxybenzoesäure. Die Carboxylgruppe der Salicylsäure liegt im pH-Bereich von  $pH = 6,8$  bis  $pH = 7,8$ , in dem die Messungen durchgeführt werden, deprotoniert vor. Das phenolische Proton kann im Verlauf der Komplexbildungsreaktion durch ein Nickelion substituiert werden. Ist das phenolische Proton abgespalten, wird das Nickel(II)ion so koordiniert, daß sich ein energetisch begünstigter Sechsering ausbildet.

Die Abspaltung des Protons wird im stopped-flow-Experiment mit Hilfe der Absorptionsänderung des Indikators beobachtet. Die Auswertung der Amplituden erfolgt nach dem vereinfachten Reaktionsschema mit angekoppelter Indikatorreaktion, das in Abbildung 9 dargestellt ist. Dieses Schema reicht aus, um die Meßergebnisse zu beschreiben. Dabei ist der erste Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend.

Aus der Anpassung erhält man die Komplexbildungskonstante  $K_c$  (Gleichung 10). Die Auswertung nach dem vollständigen Reaktionsschema wird in Kapitel 3.3 vorgestellt.

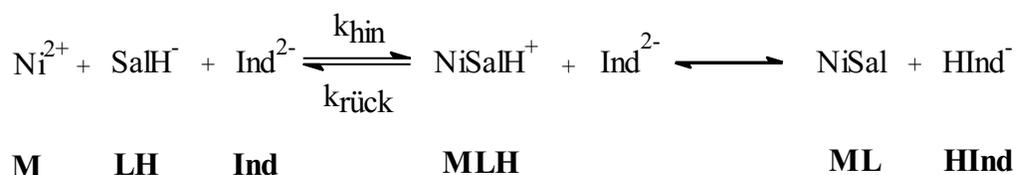


Abbildung 9: Vereinfachtes Reaktionsschema der Komplexbildung von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen, die fettgedruckten Buchstaben sind die im Text benutzten Abkürzungen für die verschiedenen Spezies.

Salicylsäure liegt im pH-Meßbereich nahezu vollständig als Salicylat  $LH$  vor. Das Salicylat reagiert mit einem Nickel(II)ion zunächst zu einem einzähnigen Nickel-Salicylat-Komplex  $MLH$ , bei dem das phenolische Proton der Salicylsäure noch gebunden ist. In einem nachfolgenden, schnellen Reaktionsschritt erfolgt die Deprotonierung des Komplexes  $MLH$  und der Ringschluß zum Komplex  $ML$ , dem energetisch begünstigten Chelatkomplex. Das Proton wird auf den Indikator übertragen.

Vor dem Mischen der Lösungen A und B liegt noch kein Nickelsalicylat-Komplex vor. Da für die Komplexe  $[Y]_0 = 0$  ist, entspricht die Konzentrationsänderung  $\delta[Y] = [Y]_0 - [Y]_e$  der Gleichgewichtskonzentration  $[Y]_e$  nach Ablauf der Reaktion (siehe Abbildung 7). Es gilt  $\delta[MLH] = [MLH]_e$  bzw.  $\delta[ML] = [ML]_e$ . Die Stoffmengenbilanzen für die Metallionen, die Salicylsäure und für die Protonen sind in den Gleichungen 2 bis 4 aufgeführt. Die Konzentration der freien Protonen kann vernachlässigt werden, da sie im Meßbereich im Vergleich zu den anderen Konzentrationen klein ist.

$$\delta[M] + [MLH]_e + [ML]_e = 0 \quad (2)$$

$$\delta[LH] + [MLH]_e + [ML]_e = 0 \quad (3)$$

$$\delta[LH] + [MLH]_e + \delta[HInd] = 0 \quad (4)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen 2 und 3 ergibt sich Gleichung 5,

$$\delta[M] = \delta[LH] \quad (5)$$

die zusammen mit Gleichung 2 und 4 zeigt, daß die Änderung der Indikator-konzentration  $\delta[HInd]$  der Konzentration des gebildeten deprotonierten Nickel-Salicylat-Komplexes  $[ML]_e$  entspricht. Dies folgt auch direkt aus dem Reaktionsschema in Abbildung 9.

$$[ML]_e = \delta[HInd] \quad (6)$$

Die Indikator-konzentration berechnet sich nach Gleichung 7, sie läßt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz und der Stoffmengenbilanz herleiten.

$$[HInd] = \frac{\frac{A}{d} - \varepsilon_{Ind} \cdot Ind_0}{\varepsilon_{HInd} - \varepsilon_{Ind}} \quad (7)$$

Daraus kann die freie Protonen-Konzentration  $[H^+]_e$  berechnet werden (Gleichung 8).

$$[H^+]_e = \left( \frac{Ind_0 \cdot (\varepsilon_{HInd} - \varepsilon_{Ind})}{\frac{A}{d} - \varepsilon_{Ind} \cdot Ind_0} - 1 \right)^{-1} \cdot \frac{K_{Ind}}{f_{II}} \quad (8)$$

mit

$$K_{Ind} = \frac{[Ind]_e \cdot [H]_e \cdot f_{II}}{[HInd]_e}$$

Einwaagekonzentrationen werden ohne eckige Klammern geschrieben und mit dem Index „0“ bezeichnet, z. B.  $Ind_0$ . Der Aktivitätskoeffizient zweifach geladener Spezies wird mit  $f_{II}$  bezeichnet und nach Davis [28] für  $I = 0,1$  M berechnet zu  $f_{II} = 0,36$ .

Aus den Absorptionsänderungen der Lösungen in den stopped-flow-Experimenten, die den Amplituden entsprechen, lassen sich die Konzentrationen des Nickel-Salicylsäure-Komplexes nach Gleichung 6 bestimmen, bei dem ein Proton freigesetzt wird. In der Amplitudenauswertung wird die Konzentration  $[MLH]_e$  vernachlässigt, die Rechtfertigung dafür wird am Ende der Auswertungen der Relaxationszeiten gegeben. Mit dieser Vernachlässigung läßt sich die Stoffmengenbilanz des Nickel schreiben als

$$[M] = M_0 - [ML] \quad (9)$$

Damit kann nach Gleichung 10 die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Komplexbildung bestimmt werden. Obwohl Salicylsäure nahezu vollständig als Salicylatanion  $LH$  vorliegt, wird diese Gleichgewichtskonstante mit der Konzentration der zweifach deprotonierten Salicylsäure  $[L]_e$  definiert.

$$K_c = \frac{[ML]_e}{[M]_e \cdot [L]_e} \quad (10)$$

Es gilt näherungsweise  $[LH]_e = LH_0$ , da Salicylat im Überschuß vorliegt. Gleichung 10 ergibt mit dieser Näherung und der vereinfachten Nickel-Stoffmengenbilanz

$$K_c = \frac{[ML]_e \cdot [H^+]_e}{(M_0 - [ML]_e) \cdot LH_0} \cdot \frac{LH_0}{[L]_e \cdot [H^+]_e} = \frac{[ML]_e \cdot [H^+]_e}{(M_0 - [ML]_e) \cdot LH_0} \cdot \frac{1}{K_{sal2}} \quad (11)$$

oder umgeformt

$$\frac{M_0}{[ML]_e} = 1 + \frac{1}{LH_0 \cdot K_c \cdot K_{sal2}} \cdot [H^+]_e \quad (12)$$

Diese Gleichung verknüpft die Komplexkonzentration  $[ML]_e$  und die freie Protonenkonzentration  $[H^+]_e$  im Gleichgewicht, die beide aus der Amplitudenauswertung erhalten werden. Nach Gleichung 12 wird daher aus der Auftragung von  $M_0/[ML]_e$  gegen  $[H^+]_e$  bei konstanter Salicylateinwaage  $LH_0$  eine Gerade erwartet, aus deren Steigung die Konstante  $K_c$  erhalten wird. Die Auftragung ist in Abbildung 10 dargestellt.

Wie nach Gleichung 12 erwartet, liegen die aus den Amplituden berechneten Werte  $M_0/[ML]_e$  bei der Auftragung gegen  $[H^+]_e$  im Rahmen der Meßgenauigkeit auf

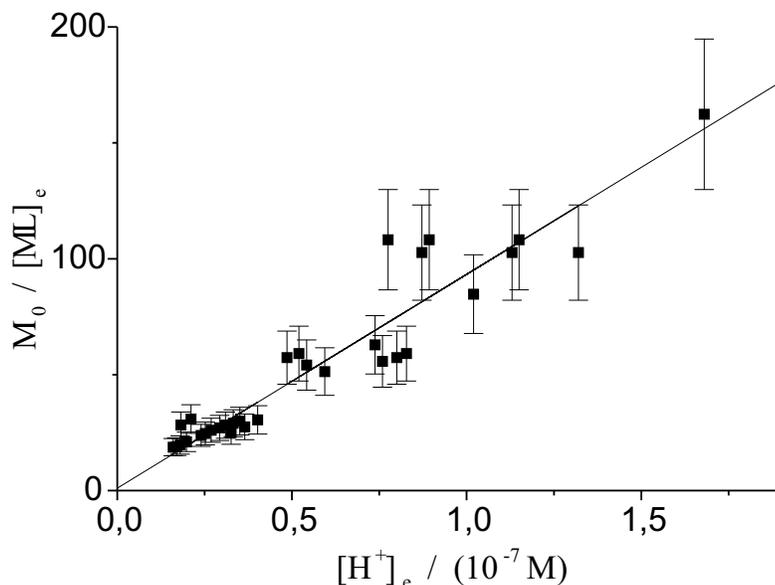


Abbildung 10: Auftragung  $M_0/[ML]_e$  mit einem Fehler von  $\pm 20\%$  gegen die Gleichgewichts-Protonenkonzentration, die Gerade entspricht der Regressionsgeraden.

einer Geraden, siehe Abbildung 10. Die Abweichungen von der Geraden werden bei höheren Protonenkonzentrationen, bei denen die Amplituden kleiner werden, größer. Der Fehler in  $M_0/[ML]_e$  wird auf 20% abgeschätzt.

Die Anpassung der Wertepaare an eine Gerade mit dem vernachlässigbar kleinen Achsenabschnitt Eins ergibt eine Steigung von  $(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$ . Für  $LH_0 = 0,01 \text{ M}$  und  $K_{sal2}(I = 0,1 \text{ M}) = 1,03 \cdot 10^{-13} \text{ M}$  ergibt sich

$$K_c = (1,05 \pm 0,04) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}.$$

Der Wert von  $K_c$  sagt aus, daß der Nickel-Salicylsäure-Chelatkomplex extrem stabil ist. Wenn in eine Lösung Nickel(II)ionen und zweifach deprotonierte Salicylsäure eingebracht werden, befindet sich das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite des Chelatkomplexes.

In dem pH-Bereich der Messungen liegt Salicylsäure einfach deprotoniert vor. Die Chelatbildung erfolgt in diesem Fall bis zu maximal 6% bei  $pH = 7,8$  und nimmt mit sinkendem pH-Wert ab.

### 3.2 Relaxationszeitemauswertung nach einfachem Reaktionsschema

Zur Auswertung der Relaxationszeiten  $\tau$  wird zunächst auf der Grundlage des Reaktionsschemas, das in Abbildung 9 zu sehen ist, der Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit hergeleitet. Dieser Ausdruck wird anschließend an die Meßdaten

angepaßt.

Vorausgesetzt wird, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung des protonierten Nickel(II)-Salicylsäure-Komplexes ist. Damit läßt sich das in Gleichung 13 dargestellte Geschwindigkeitsgesetz aufstellen.

$$-\frac{d([ML] + [MLH])}{dt} = -k_{hin} \cdot [M] \cdot [LH] + k_{rück} \cdot [MLH] \quad (13)$$

Die Deprotonierung des Nickel-Salicylsäure-Komplexes erfolgt schnell, das Gleichgewicht wird durch Gleichung 14 beschrieben.

$$K_{ex} = \frac{[ML]_e \cdot [HInd]_e}{[MLH]_e \cdot [Ind]_e} = \frac{[ML] \cdot [HInd]}{[MLH] \cdot [Ind]} \quad (14)$$

Weiterhin gibt es zum Reaktionsschema in Abbildung 9 Stoffmengenbilanzen für das Nickel, das Salicylat, die Protonen und den Indikator.  $M_0$ ,  $LH_0$ ,  $H_0$  und  $Ind_0$  sind deren Einwaagekonzentrationen. Die frei in der Lösung vorhandenen Protonen und Hydroxidionen werden in den Mengenbilanzen vernachlässigt, da deren Konzentrationen im pH-Meßbereich sehr klein gegenüber anderen Konzentrationen sind.

$$M_0 = [M] + [MLH] + [ML] \quad (15)$$

$$LH_0 = [LH] + [MLH] + [ML] \quad (16)$$

$$H_0 = [LH] + [MLH] + [HInd] \quad (17)$$

$$Ind_0 = [Ind] + [HInd] \quad (18)$$

Die Gleichungen 13 bis 18 bilden ein lösbares Gleichungssystem aus sechs Gleichungen mit sechs Unbekannten.

Für die weitere Berechnung wird zunächst wie in der Amplitudenauswertung die Annahme gemacht, daß die Konzentration des protonierten Komplexes  $[MLH]$  klein ist und in der Summe  $[ML] + [MLH]$  vernachlässigt werden kann. Weiterhin gilt die Näherung  $[LH] = LH_0$ , da Salicylat im Überschuß vorliegt.

Mit den Auslenkungen  $x_Y$  aus den Gleichgewichtskonzentrationen  $[Y]_e$  ( $Y = M, LH, ML, MLH, Ind, HInd$ ) lassen sich die Gleichungen 13 bis 18 wie folgt schreiben.

$$-\frac{dx_{ML}}{dt} = \left( -k_{hin} \cdot LH_0 \cdot \frac{x_M}{x_{ML}} + k_{rück} \cdot \frac{x_{MLH}}{x_{ML}} \right) \cdot x_{ML} \quad (19)$$

$$\frac{x_{MLH}}{[MLH]_e} + \frac{x_{Ind}}{[Ind]_e} = \frac{x_{ML}}{[ML]_e} + \frac{x_{HInd}}{[HInd]_e} \quad (20)$$

$$x_M + x_{MLH} + x_{ML} = 0 \quad (21)$$

$$x_{LH} + x_{MLH} + x_{ML} = 0 \quad (22)$$

$$x_{LH} + x_{MLH} + x_{HInd} = 0 \quad (23)$$

$$x_{Ind} + x_{HInd} = 0 \quad (24)$$

In Gleichung 20 wird die lineare Näherung mit der Annahme  $x_Y \leq [Y]_e$  gemacht. Aus den Gleichungen 22, 23 und 24 ergibt sich folgende Beziehung

$$x_{ML} = x_{HInd} = -x_{Ind} \quad (25)$$

Mit der Beziehung aus Gleichung 25 läßt sich Gleichung 20 schreiben als

$$\frac{x_{MLH}}{[MLH]_e} = \frac{x_{ML}}{[Ind]_e} + \frac{x_{ML}}{[ML]_e} + \frac{x_{ML}}{[HInd]_e} \quad (26)$$

In Gleichung 27 wird eine Übertragungsfunktion der Indikatorprotonierung, in Gleichung 28 die Säuredissoziationskonstante des protonierten Komplexes definiert.

$$\Gamma_{Ind}^{-1} = \frac{1}{[Ind]_e} + \frac{1}{[HInd]_e} \quad (27)$$

$$K_{a,c} = \frac{[ML]_e \cdot [H^+]_e}{[MLH]_e} \quad (28)$$

Gleichung 26 kann damit geschrieben werden als

$$\frac{x_{MLH}}{x_{ML}} = K_{a,c}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1}) \quad (29)$$

Gleichung 29 in Gleichung 19 eingesetzt ergibt den Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$ . Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration des protonierten Komplexes sehr klein ist, gilt  $x_M = -x_{ML}$ .

$$\frac{1}{\tau} = k_{hin} \cdot LH_0 + k_{rück} \cdot K_{a,c}^{-1} \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1}) \cdot [H^+]_e \quad (30)$$

Abbildung 11 zeigt, daß bei einer Auftragung von  $1/\tau$  gegen den Term  $(1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1}) \cdot [H^+]_e$  die aus den Meßdaten berechneten Werte auf einer Geraden liegen, die durch Gleichung 30 beschrieben wird.

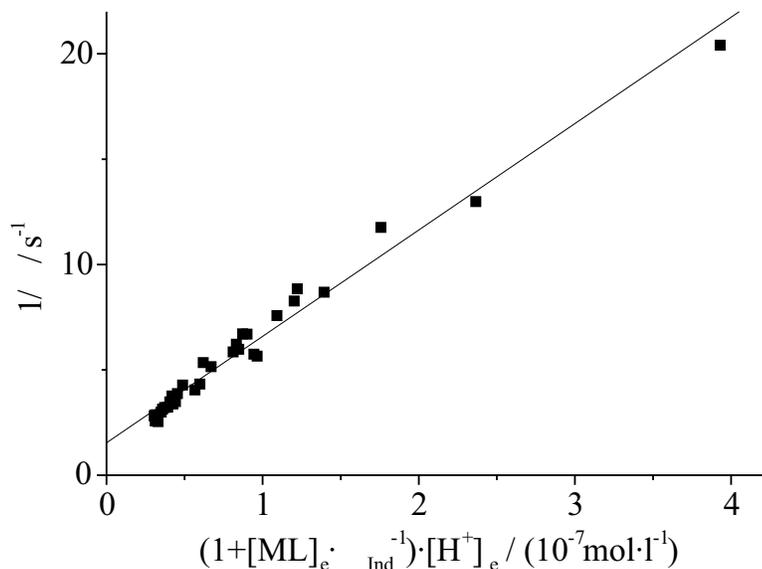


Abbildung 11: Auftragung der reziproken Relaxationszeit gegen  $(1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1}) \cdot [H^+]_e$  nach Gleichung 30, die durchgezogene Linie entspricht der Regressionsgeraden.

Die an die Meßwerte angepaßte Gerade hat einen Abschnitt mit der Ordinate  $\psi$  und der Steigung  $\omega$ :

$$\begin{aligned}\psi &= (1,5 \pm 0,5) s^{-1} \\ \omega &= (5,0 \pm 0,8) \cdot 10^7 M^{-1} s^{-1}\end{aligned}$$

Auf der Grundlage von Gleichung 30 und dem in Abbildung 9 gezeigten Reaktionsschema kann die Konstante  $K_c$ , die bereits aus der Amplitudenauswertung bekannt ist, auch aus der Relaxationszeitenauswertung berechnet werden (Gleichung 31).

$$\begin{aligned}K_c &= \frac{[ML]_e}{[M]_e \cdot [L]_e} \\ &= \frac{\psi}{\omega} \cdot \frac{1}{K_{sal2} \cdot LH_0}\end{aligned}\quad (31)$$

Mit  $LH_0 = 0,01 M$  und  $K_{sal2}(I = 0,1 M) = 1,03 \cdot 10^{-13} M$  erhält man für  $K_c$  aus der Relaxationszeitenauswertung

$$\mathbf{K_c} = (3,0 \pm 1,5) \cdot 10^7 M^{-1}.$$

Der Wert für  $K_c$  muß im Rahmen der Fehler mit dem Wert für  $K_c$  aus der Amplitudenauswertung übereinstimmen. Zwischen dem Wert  $K_c = 1,05 \cdot 10^6 M^{-1}$  aus

der Amplitudenauswertung und dem Wert  $K_c = 3,0 \cdot 10^7 M^{-1}$  aus der Relaxationszeiteauswertung liegt jedoch ein Faktor 30, der mit dem Meßfehler nicht erklärt werden kann.

Eine Ursache für die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse von  $K_c$  kann die Annahme sein, daß die Konzentration des Komplexes  $MLH$  in den Einwaage-Stoffmengenbilanzen vernachlässigt wird.

Aus der Amplitudenauswertung folgt, daß die Konzentration des Komplexes  $ML$  maximal 5% der Nickeleinwaage beträgt. Eine Aussage darüber, wie groß die Konzentration des Komplex  $MLH$  ist, kann jedoch nicht getroffen werden. Liegen die Konzentrationen der Komplexe  $MLH$  und  $ML$  im gleichen Größenbereich, können sie mit zusammen 10% im Vergleich zur Nickeleinwaage bei der Amplitudenauswertung vernachlässigt werden.

Bei der Relaxationszeiteauswertung wird  $[MLH]$  jedoch gegenüber  $[ML]$  vernachlässigt und nicht gegenüber der Nickeleinwaage. In diesem Fall darf  $[MLH]$  in Gleichung 13 nicht vernachlässigt werden.

Berücksichtigt man bei der Herleitung des  $1/\tau$ -Ausdrucks für das Reaktionsschema in Abbildung 9 die Konzentration des Komplexes  $[MLH]$  in Gleichung 13, so entspricht der Ausdruck keiner Geradengleichung mehr sondern der Gleichung einer Kurve.

Gleichung 13 kann auch geschrieben werden als

$$-\frac{1}{x_{ML} + x_{MLH}} \cdot \frac{d(x_{ML} + x_{MLH})}{dt} = -k_{hin} \cdot LH_0 \cdot \frac{x_M}{x_{ML} + x_{MLH}} + k_{rück} \cdot \frac{\frac{x_{MLH}}{x_{ML}}}{1 + \frac{x_{MLH}}{x_{ML}}} \quad (32)$$

Mit den Gleichungen 21 und 29 ergibt sich ein Ausdruck für  $1/\tau$  ohne Vernachlässigung von  $[MLH]$  (Gleichung 33).

$$\frac{1}{\tau} = k_{hin} \cdot LH_0 + k_{rück} \cdot \frac{K_{a,c}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})}{1 + K_{a,c}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})} \quad (33)$$

Das Produkt  $K_{a,c} \cdot k_{hin}/k_{rück} = \frac{[ML]_e \cdot [H^+]_e}{[M]_e \cdot [LH]_e} = 1,1 \cdot 10^{-7}$  ist aus der Amplitudenauswertung bekannt. Dieser Wert wird bei der Anpassung von Gleichung 33 an die Meßpunkte berücksichtigt, so daß insgesamt nur 2 Parameter angepaßt werden. Abbildung 12 zeigt die Auftragung von  $1/\tau$  gegen  $[H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})$  und die Anpassung nach Gleichung 33.

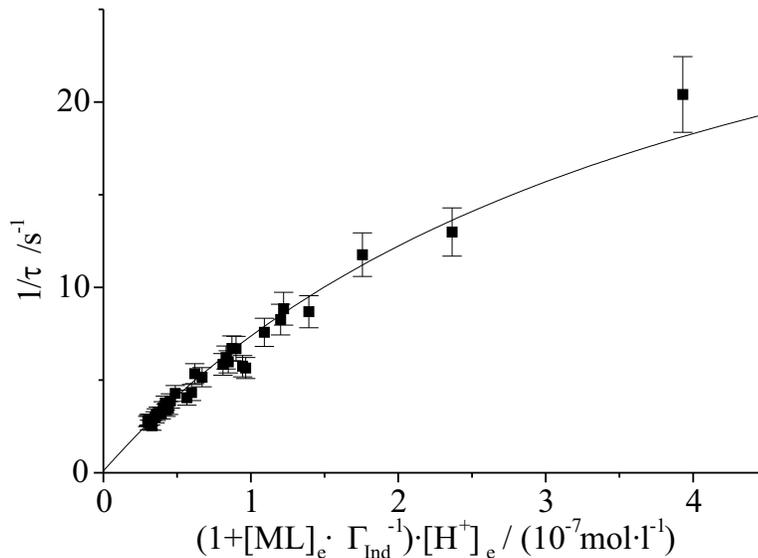


Abbildung 12: Auftragung der reziproken Relaxationszeit  $1/\tau$  mit 10% Fehlerbalken gegen  $(1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1}) \cdot [H^+]_e$ , die Kurve entspricht der Anpassung nach Gleichung 33.

Amplituden und Relaxationszeiten der stopped-flow-Messungen können mit dem Reaktionsschema



beschrieben werden. Aus den Relaxationsamplituden wurde erhalten:

$$K_c = \frac{[ML]_e}{[M]_e \cdot [L]_e} = (1,05 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}.$$

Die Relaxationszeiten ergaben zusätzlich

$$\begin{aligned} k_{hin} &= (10 \pm 1) \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1} \\ k_{rück} &= (36 \pm 4) \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

und damit

$$\frac{k_{hin}}{k_{rück}} = K_{ch} = \frac{[MLH]_e}{[M]_e \cdot [LH]_e} = (0,28 \pm 0,05) \text{ M}^{-1}$$

sowie

$$K_{ac} = \frac{[ML]_e \cdot [H^+]_e}{[MLH]_e} = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ M.}$$

Damit sind alle Konstanten zur Beschreibung des Nickel(II)-Salicylsäure-Systems nach dem vereinfachten Reaktionsschema (Abbildung 9) bestimmt. Die Bildung des protonierten Komplexes  $MLH$  ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{hin}$  und  $k_{rück}$ . Deren Quotient  $k_{hin}/k_{rück}$  entspricht der Gleichgewichtskonstante  $K_{ch}$  zwischen Edukten und protoniertem Komplex. Die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierung des Nickel(II)-Salicylsäure-Komplexes ist  $K_{a,c}$ , sie enthält aber nicht das Protonierungsgleichgewicht des Indikators. Der Wert von  $K_{a,c}$  zeigt, daß für  $\text{pH} > 7,5$   $[MLH]_e$  gegen  $[ML]_e$  vernachlässigt werden darf.

Zur Bestätigung des Reaktionsschemas in Abbildung 9 wird überprüft, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von Nickelionen mit Salicylsäure ist. Bisher wurde angenommen, daß dies der Übergang vom outer-sphere-Komplex zum inner-sphere-Komplex  $MLH$  ist. Es ist aber auch möglich, daß der Übergang des inner-sphere-Komplexes  $MLH$  zum zweizähligen Komplex  $ML$  geschwindigkeitsbestimmend ist, da bei dieser Reaktion ein Proton aus einer sehr stabilen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroxid-Sauerstoff und Carboxylat-Sauerstoff entfernt werden muß. In Abbildung 13 ist dieser alternative Reaktionsmechanismus dargestellt.

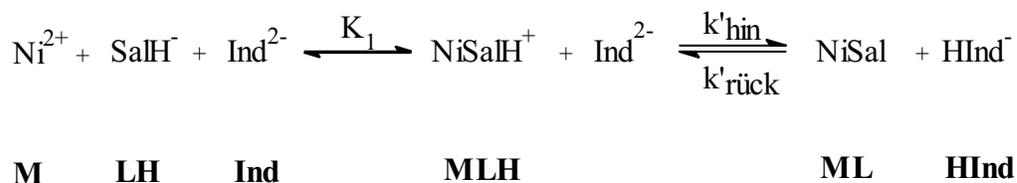


Abbildung 13: Mögliches Reaktionsschema der Komplexierung von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen, die fettgedruckten Buchstaben sind die im Text benutzten Abkürzungen für die verschiedenen Spezies.

Die Herleitung des  $1/\tau$ -Ausdrucks nach dem Reaktionsschema in Abbildung 13 liefert Gleichung 34.

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= k_{rück} \cdot \left( \frac{k_{hin}}{K_1 \cdot k_{rück}} \cdot LH_0 \cdot ([M]_e + [Ind]_e) + [ML]_e + [HInd]_e \right) \\ &= k_{rück} \cdot \left( \frac{[ML]_e \cdot [HInd]_e}{[M]_e \cdot [Ind]_e} \cdot ([M]_e + [Ind]_e) + [ML]_e + [HInd]_e \right) \quad (34) \end{aligned}$$

Abbildung 14 zeigt die Auftragung von  $1/\tau$  gegen den Term  $\frac{[ML]_e \cdot [HInd]_e}{[M]_e \cdot [Ind]_e} \cdot ([M]_e + [Ind]_e) + [ML]_e + [HInd]_e$ . Nach Gleichung 34 wird bei einer solchen Auftragung eine Ursprungsgerade erwartet.

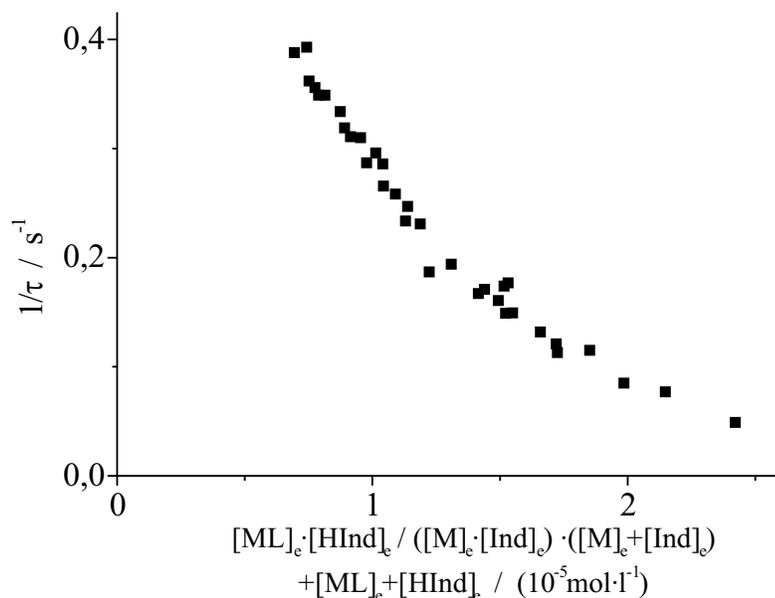


Abbildung 14: Auftragung der reziproken Relaxationszeit  $1/\tau$  gegen den Term  $([ML]_e \cdot [HInd]_e)/([M]_e \cdot [Ind]_e) \cdot ([M]_e + [Ind]_e) + [ML]_e + [HInd]_e$  nach der Auswertung für das Schema in Abbildung 13.

Die Abbildung 14 zeigt, daß die experimentellen Daten nicht dem theoretisch berechneten Verlauf entsprechen. Diese Beobachtung bestätigt, daß bei Komplexierungsreaktionen von Nickelionen der Austausch des ersten Wassermoleküls aus der Koordinationssphäre des Metallzentrums im allgemeinen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [3].

### 3.3 Relaxationszeitembewertung nach erweitertem Reaktionsschema

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen lassen sich mit dem einfachen Reaktionsschema in Abbildung 9 quantitativ erklären. Doch ist davon auszugehen, daß die Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylat nach einem wesentlich komplizierteren Reaktionsschema abläuft, da inner- und outer-sphere-Komplexe gebildet werden können und außerdem die Reaktion über protonierte und nicht-protonierte Spezies ablaufen kann. Dieses komplette Schema ist in Abbildung 15 dargestellt.

Der Vergleich dieses Schemas mit dem einfacheren in Abbildung 9 zeigt, daß die Komplexe jeweils in drei unterschiedliche Spezies *outH*, *inH* und *bisH* bzw. *out*, *in* und *bis* unterteilt werden. *outH* ist der protonierte outer-sphere-Komplex des Nickel(II)ions mit Salicylsäure, *out* entsprechend der deprotonierte outer-sphere-Komplex. *inH* bzw. *in* sind die protonierten bzw. deprotonierten inner-sphere-Komplexe. *bisH* bzw. *bis* entsprechen den protonierten bzw. deprotonierten zweizähligen Chelatkomplexen.

Aufgrund der Überlegungen im vorhergehenden Kapitel werden die Reaktionen der outer- zu den inner-sphere-Komplexen als geschwindigkeitsbestimmende Schritte angenommen.

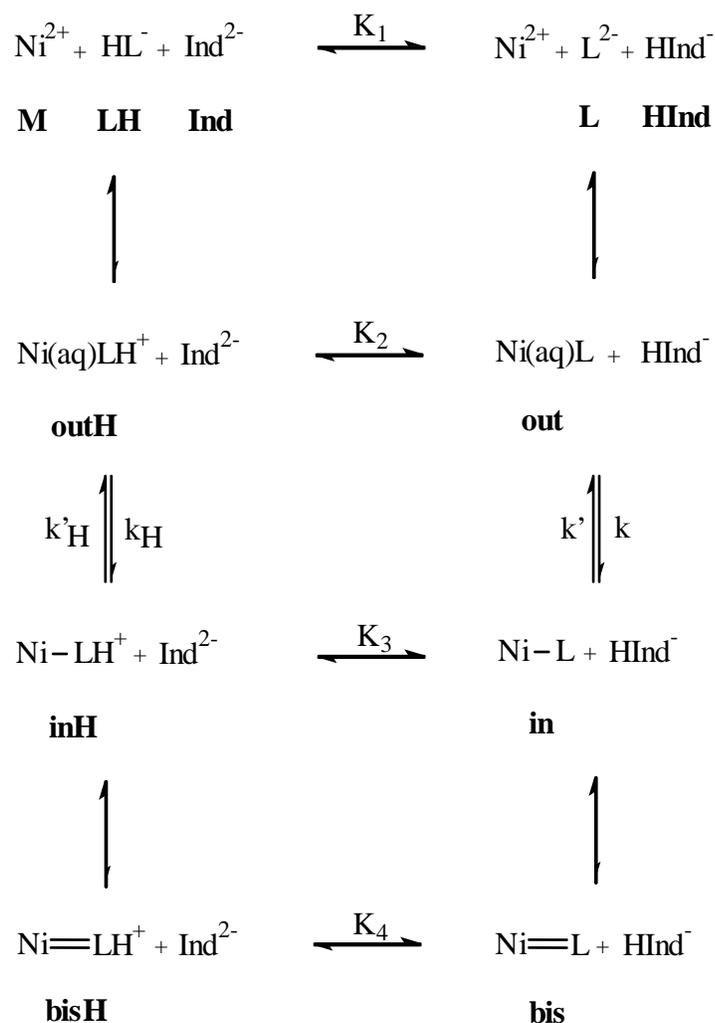


Abbildung 15: Erweitertes Reaktionsschema der Komplexbildung von Salicylsäure mit Nickel(II)-Ionen, die fettgedruckten Buchstaben sind die im Text benutzten Abkürzungen für die verschiedenen Spezies.

Für dieses realistischere aber auch komplexere Reaktionsschema wird im folgenden der Ausdruck für  $1/\tau$  abgeleitet. Die Mengenbilanzen und die schnellen Vergleichsgewichte führen zu den folgenden Beziehungen zwischen den aktuellen, d. h. zeitabhängigen Konzentrationen. Dabei werden die frei in der Lösung vorhandenen Protonen und Hydroxidionen wieder in den Mengenbilanzen vernachlässigt, da deren Konzentrationen im pH-Meßbereich sehr klein gegenüber den Konzentrationen anderer Spezies, die dissoziierbare Protonen enthalten, sind.

$$Ind_0 = [Ind] + [HInd] \quad (35)$$

$$M_0 = [M] + [outH] + [inH] + [bisH] + [out] + [in] + [bis] \quad (36)$$

$$L_0 = [LH] + [L] + [outH] + [inH] + [bisH] + [out] + [in] + [bis] \quad (37)$$

$$H_0 = [LH] + [outH] + [inH] + [bisH] + [HInd] \quad (38)$$

$$K_1 = \frac{[L]_e \cdot [HInd]_e}{[LH]_e \cdot [Ind]_e} = \frac{[L] \cdot [HInd]}{[LH] \cdot [Ind]} \quad (39)$$

$$K_2 = \frac{[out]_e \cdot [HInd]_e}{[outH]_e \cdot [Ind]_e} = \frac{[out] \cdot [HInd]}{[outH] \cdot [Ind]} \quad (40)$$

$$K_3 = \frac{[in]_e \cdot [HInd]_e}{[inH]_e \cdot [Ind]_e} = \frac{[in] \cdot [HInd]}{[inH] \cdot [Ind]} \quad (41)$$

$$K_4 = \frac{[bis]_e \cdot [HInd]_e}{[bisH]_e \cdot [Ind]_e} = \frac{[bis] \cdot [HInd]}{[bisH] \cdot [Ind]} \quad (42)$$

$$K_o = \frac{[out]_e}{[L]_e \cdot [M]_e} = \frac{[out]}{[L] \cdot [M]} \quad (43)$$

$$K_{bis} = \frac{[bis]_e}{[in]_e} = \frac{[bis]}{[in]} \quad (44)$$

Weiterhin gilt das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d([in] + [inH] + [bis] + [bisH])}{dt} = k_H \cdot [outH] - k'_H \cdot [inH] + k \cdot [out] - k' \cdot [in] \quad (45)$$

Mit den Auslenkungen  $x_Y$  aus den Gleichgewichtskonzentrationen  $[Y]_e$  lassen sich die Gleichungen 35 bis 45 schreiben als

$$x_{Ind} + x_{HInd} = 0 \quad (46)$$

$$x_M + x_{outH} + x_{inH} + x_{bisH} + x_{out} + x_{in} + x_{bis} = 0 \quad (47)$$

$$x_{LH} + x_L + x_{outH} + x_{inH} + x_{bisH} + x_{out} + x_{in} + x_{bis} = 0 \quad (48)$$

$$x_{LH} + x_{outH} + x_{inH} + x_{bisH} + x_{HInd} = 0 \quad (49)$$

$$\frac{x_L}{[L]_e} - \frac{x_{LH}}{[LH]_e} + \frac{x_{HInd}}{[HInd]_e} - \frac{x_{Ind}}{[Ind]_e} = 0 \quad (50)$$

$$\frac{x_{out}}{[out]_e} - \frac{x_{outH}}{[outH]_e} + \frac{x_{HInd}}{[HInd]_e} - \frac{x_{Ind}}{[Ind]_e} = 0 \quad (51)$$

$$\frac{x_{in}}{[in]_e} - \frac{x_{inH}}{[inH]_e} + \frac{x_{HInd}}{[HInd]_e} - \frac{x_{Ind}}{[Ind]_e} = 0 \quad (52)$$

$$\frac{x_{bis}}{[bis]_e} - \frac{x_{bisH}}{[bisH]_e} + \frac{x_{HInd}}{[HInd]_e} - \frac{x_{Ind}}{[Ind]_e} = 0 \quad (53)$$

$$\frac{x_{out}}{[out]_e} - \frac{x_M}{[M]_e} - \frac{x_L}{[L]_e} = 0 \quad (54)$$

$$\frac{x_{bis}}{[bis]_e} - \frac{x_{in}}{[in]_e} = 0 \quad (55)$$

$$\frac{d(x_{in} + x_{inH} + x_{bis} + x_{bisH})}{dt} = k_H \cdot x_{outH} - k'_H \cdot x_{inH} + k \cdot x_{out} - k' \cdot x_{in} \quad (56)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird wieder die Übertragungsfunktion  $\Gamma_{Ind}^{-1}$  eingeführt.

$$\Gamma_{Ind}^{-1} = \frac{1}{[Ind]_e} + \frac{1}{[HInd]_e} \quad (57)$$

Aus den Gleichungen 47, 48, 50 und 57 wird Gleichung 58 erhalten.

$$x_M - x_L = \frac{[LH]_e}{[L]_e} \cdot x_L - \frac{[LH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} \quad (58)$$

Gleichungen 47, 51, 52 und 53 werden zusammengefaßt zu Gleichung 59.

$$\begin{aligned} x_M + \frac{[outH]_e}{[out]_e} \cdot x_{out} - \frac{[outH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} + \frac{[inH]_e}{[in]_e} \cdot x_{in} - \frac{[inH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} \\ + \frac{[bisH]_e}{[bis]_e} \cdot K_{bis} \cdot x_{in} - \frac{[bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} + x_{out} + x_{in} + K_{bis} \cdot x_{in} = 0 \end{aligned} \quad (59)$$

Gleichung 56 wird mit den Gleichungen 51, 52 und 53 kombiniert.

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left( x_{in} + \frac{[inH]_e}{[in]_e} \cdot x_{in} - \frac{[inH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} + K_{bis} \cdot x_{in} + \frac{[bisH]_e}{[bis]_e} \cdot K_{bis} \cdot x_{in} - \frac{[bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} \right) \\ = & \quad k_H \cdot \left( \frac{[outH]_e}{[out]_e} \cdot x_{out} - \frac{[outH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} \right) - k'_H \cdot \left( \frac{[inH]_e}{[in]_e} \cdot x_{in} - \frac{[inH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} \right) \\ & \quad + k \cdot x_{out} - k' \cdot x_{in} \end{aligned} \quad (60)$$

Die vier Konstanten der Gleichungen 39 bis 42 werden ohne das Indikatorgleichgewicht neu definiert.

$$K_{1a} = \frac{[L]_e \cdot [H^+]_e}{[LH]_e} \quad (61)$$

$$K_{2a} = \frac{[out]_e \cdot [H^+]_e}{[outH]_e} \quad (62)$$

$$K_{3a} = \frac{[in]_e \cdot [H^+]_e}{[inH]_e} \quad (63)$$

$$K_{4a} = \frac{[bis]_e \cdot [H^+]_e}{[bisH]_e} \quad (64)$$

Gleichung 48 von Gleichung 49 subtrahiert ergibt Gleichung 65.

$$x_L = -x_{out} - x_{in} - K_{bis} \cdot x_{in} - x_{Ind} \quad (65)$$

Gleichung 65 wird mit Gleichung 58 und 61 kombiniert:

$$\begin{aligned} x_M = & -x_{out} - x_{in} - K_{bis} \cdot x_{in} - x_{Ind} - \frac{[H^+]_e}{K_{a1}} \cdot x_{out} - \frac{[H^+]_e}{K_{a1}} \cdot x_{in} \\ & - \frac{[H^+]_e}{K_{a1}} \cdot K_{bis} \cdot x_{in} - \frac{[H^+]_e}{K_{a1}} \cdot x_{Ind} - \frac{[LH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot x_{Ind} \end{aligned} \quad (66)$$

Aus den Gleichungen 54 sowie 66 und 65 erhält man Gleichung 67.

$$x_{out} = -\frac{a}{b} \cdot x_{in} - \frac{c}{b} \cdot x_{Ind} \quad (67)$$

mit

$$\begin{aligned} a &= (1 + K_{bis}) \left( \frac{1}{[L]_e} + \frac{1}{[M]_e} \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]_e}{K_{1a}} \right) \right) \\ b &= \frac{1}{[out]_e} + \frac{1}{[M]_e} + \frac{[H^+]_e}{[M]_e \cdot K_{a1}} + \frac{1}{[L]_e} \\ c &= \frac{1}{[M]_e} \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]_e}{K_{1a}} \right) + \frac{1}{[L]_e} + \frac{[LH]_e}{\Gamma_{Ind} \cdot [M]_e} \end{aligned}$$

Gleichung 66 wird in Gleichung 59 eingesetzt und nach  $x_{out}$  umgeformt.

$$x_{out} = -\frac{\alpha}{\beta} \cdot x_{in} - \frac{\gamma}{\beta} \cdot x_{Ind} \quad (68)$$

mit

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{[H^+]_e}{K_{1a}} + \frac{[H^+]_e}{K_{1a}} \cdot K_{bis} - \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - \frac{[H^+]_e}{K_{4a}} \cdot K_{bis} \\ \beta &= \frac{[H^+]_e}{K_{1a}} - \frac{[H^+]_e}{K_{2a}} \\ \gamma &= 1 + \frac{[H^+]_e}{K_{1a}} + \frac{[LH]_e}{\Gamma_{Ind}} + \frac{[outH]_e}{\Gamma_{Ind}} + \frac{[inH]_e}{\Gamma_{Ind}} + \frac{[bisH]_e}{\Gamma_{Ind}}\end{aligned}$$

Gleichung 67 wird mit Gleichung 68 gleichgesetzt, es entsteht die Abhängigkeit  $x_{Ind} = f(x_{in})$ .

$$x_{Ind} = \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} \cdot x_{in} \quad (69)$$

Gleichung 69 in Gleichung 68 eingesetzt ergibt einen Ausdruck für  $x_{out}$  in Abhängigkeit von  $x_{in}$ .

$$x_{out} = \frac{a \cdot \gamma - c \cdot \alpha}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} \cdot x_{in} \quad (70)$$

Mit den Gleichungen 60, 63, 64 sowie 69 und 70 läßt sich ein Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit,  $1/\tau$  errechnen.

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau} &= k_H \cdot \frac{\frac{[H^+]_e}{K_{2a}} \cdot \frac{a \cdot \gamma - c \cdot \alpha}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} - \frac{[outH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma}}{\frac{[inH]_e + [bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} - 1 - \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - K_{bis} - \frac{[H^+]_e}{K_{4a}} \cdot K_{bis}} \\ &\quad - k'_H \cdot \frac{\frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - \frac{[inH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma}}{\frac{[inH]_e + [bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} - 1 - \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - K_{bis} - \frac{[H^+]_e}{K_{4a}} \cdot K_{bis}} \\ &\quad + k \cdot \frac{\frac{a \cdot \gamma - c \cdot \alpha}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma}}{\frac{[inH]_e + [bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} - 1 - \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - K_{bis} - \frac{[H^+]_e}{K_{4a}} \cdot K_{bis}} \\ &\quad - k' \cdot \frac{1}{\frac{[inH]_e + [bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} - 1 - \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - K_{bis} - \frac{[H^+]_e}{K_{4a}} \cdot K_{bis}}\end{aligned} \quad (71)$$

Gleichung 71 kann vereinfacht werden, da  $k_H \cdot [outH]_e = k'_H \cdot [inH]_e$  gilt. Damit ergibt sich Gleichung 72.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\frac{a \cdot \gamma - c \cdot \alpha}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} \cdot (k_H \cdot \frac{[H^+]_e}{K_{2a}} + k) - k'_H \cdot \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - k'}{\frac{[inH]_e + [bisH]_e}{\Gamma_{Ind}} \cdot \frac{b \cdot \alpha - a \cdot \beta}{c \cdot \beta - b \cdot \gamma} - 1 - \frac{[H^+]_e}{K_{3a}} - K_{bis} - \frac{[H^+]_e}{K_{4a}} \cdot K_{bis}} \quad (72)$$

Diese Gleichung ergibt unabhängig von der Größe der Gleichgewichtskonstanten

immer einen positiven Wert für  $\tau$ , wie sich durch Einsetzen der Ausdrücke für  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\Gamma_{Ind}$  zeigen läßt.

Die Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure kann mit Gleichung 71 beschrieben werden, in der sowohl protonierte und deprotonierte outer- und inner-sphere-Komplexe berücksichtigt werden. In diesem Ausdruck gibt es jedoch zu viele unbekannte Konzentrationen und Konstanten, so daß eine Anpassung an die Meßdaten nicht sinnvoll ist.

Die Auswertung der stopped-flow-Messungen erfolgt daher weiterhin entsprechend dem vereinfachten Reaktionsschema in Abbildung 9, das die Messungen gut beschreibt und für das alle Konstanten bestimmt werden können. Im folgenden wird diskutiert, wie diese Konstanten mit denen der Auswertung des erweiterten Reaktionsschemas zusammenhängen.

## 4 Diskussion zur Komplexierung von Nickel(II)-ionen mit Salicylsäure

Die Messungen der Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure erfolgten mit der stopped-flow-Methode im pH-Bereich  $6,8 \leq \text{pH} \leq 7,8$ . Mit Hilfe des angekoppelten Indikatorgleichgewichtes von Bromthymolblau wurde die Änderung der Protonenkonzentration photometrisch detektiert. Die erhaltenen Amplituden und Relaxationszeiten werden nach dem Reaktionsschema aus Abbildung 9 ausgewertet.

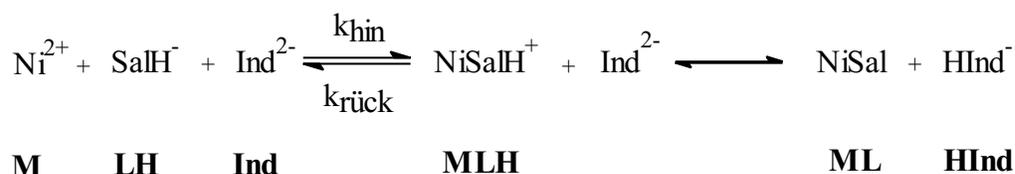


Abbildung 9: Vereinfachtes Reaktionsschema der Komplexierung von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen, die fettgedruckten Buchstaben sind die im Text benutzten Abkürzungen für die verschiedenen Spezies.

Aus der Auswertung der Amplituden erhält man die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Gesamtreaktion. Der protonierte Komplex  $MLH$  wird dabei in den Mengenbilanzen vernachlässigt.

$$K_c = \frac{[ML]_e}{[M]_e \cdot [L]_e} = (1,05 \pm 0,04) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$$

Die Auswertung der Relaxationszeiten gibt Informationen über den Reaktionsmechanismus und die Geschwindigkeitskonstanten.

In der Auswertung der Relaxationszeiten ohne die Annahme der Quasistationarität von  $MLH$  wird der Wert von  $K_c$  aus der Amplitudenauswertung als Nebenbedingung bei der Anpassung verwendet. Bei dieser Anpassung erhält man die folgenden Konstanten

$$\mathbf{k}_{\text{hin}} = (10 \pm 1) \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$\mathbf{k}_{\text{rück}} = (36 \pm 4) \text{ s}^{-1}$$

$$\mathbf{K}_{\text{a,c}} = \frac{[ML]_e \cdot [H^+]_e}{[MLH]_e} = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

sowie

$$\mathbf{K}_{\text{ch}} = \frac{[MLH]_e}{[M]_e \cdot [LH]_e} = (0,28 \pm 0,05) \text{ M}^{-1}$$

Aus der Literatur bekannt ist die Konstante  $K_{sal2}$ , die mit dem nach Davies berechneten Aktivitätskoeffizienten  $f_{II}$  für zweiwertige Ionen für die Ionenstärke  $I = 0,1 \text{ M}$  berechnet wird.

$$K_{sal2, I=0,1M} = \frac{[L]_e \cdot [H^+]_e}{[LH]_e} = 1,03 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

Da davon ausgegangen werden kann, daß die Komplexierung von Nickel(II)ionen und Salicylsäure nach einem komplexeren Mechanismus abläuft, wird im folgenden das erweiterte Reaktionsschema (Abbildung 15) diskutiert und mit den erhaltenen Konstanten interpretiert.

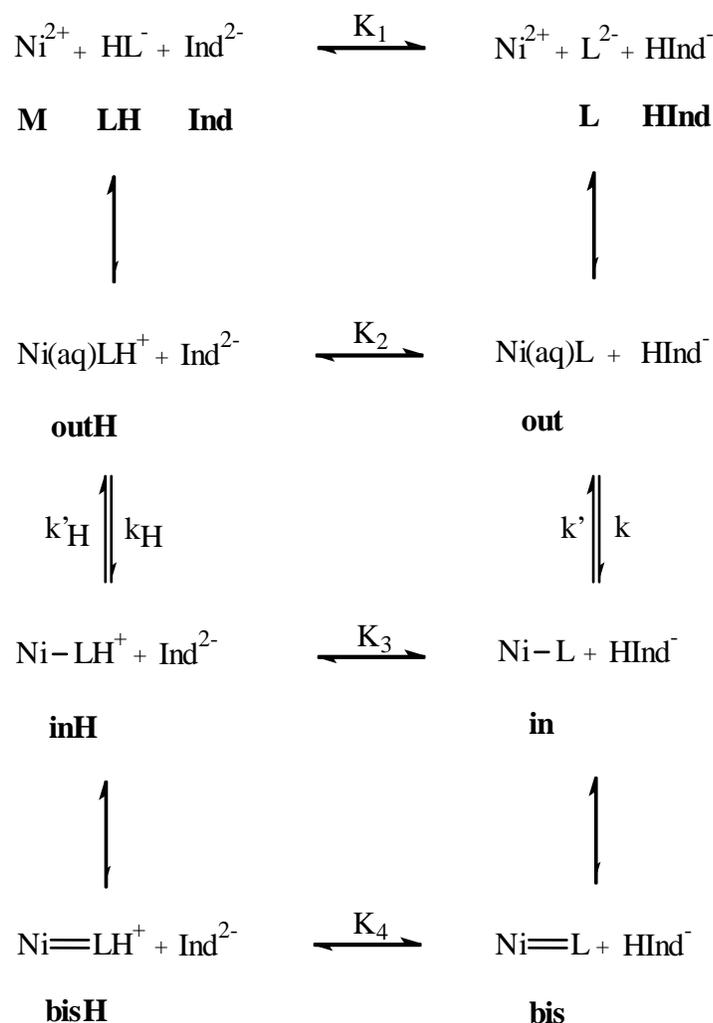


Abbildung 15: Erweitertes Reaktionsschema der Komplexierung von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen, die fettgedruckten Buchstaben sind die im Text benutzten Abkürzungen für die verschiedenen Spezies.

Zunächst werden Reaktionswege, die in dem erweiterten Reaktionsschema nicht berücksichtigt zu werden brauchen, ausgeschlossen.

Dazu wird überprüft, welches der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 3.2 (Abbildung 13 und 14) zeigen, daß nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Komplexbildung der Ligand nicht deprotoniert vorliegt, sondern protoniert wie in Abbildung 9. Daher kann der Reaktionsweg mit  $k'$  und  $k$  im erweiterten Reaktionsschema vernachlässigt werden.

Als nächstes wird das Gleichgewicht der Reaktion der zweifach deprotonierten Salicylsäure **L** mit Nickel(II)ionen **M** zum outer-sphere-Komplex **out** diskutiert. Die Konzentration  $[L^{2-}]_e$  beträgt mit der Säuredissoziationskonstante  $K_{sal2,I=0,1M} = 1,03 \cdot 10^{-13} M$  im Meßbereich bei  $pH=7$  etwa  $10^{-8} M$ . Die Stabilitätskonstante des outer-sphere-Komplexes **out** kann nach *Fuoss* [29] abgeschätzt werden zu  $10^4 M^{-1}$ . Damit ergibt sich für das Verhältnis  $[out]_e/[M]_e = 10^{-4}$  und der Reaktionsschritt zwischen  $\{M + L\}$  und **out** kann ebenfalls vernachlässigt werden.

Schließlich wird noch der protonierte Chelatkomplex **bisH** betrachtet. Strukturell ist es nicht möglich, daß ein Nickel(II)ion und ein Proton gleichzeitig an der Phenolat-Gruppe gebunden sind. Daher wird die Bildung des zweizähligen protonierten Nickel-Salicylsäure-Komplexes **bisH** nicht stattfinden, so daß dessen Konzentration vernachlässigt werden kann.

Nach dieser Diskussion dürfen im erweiterten Reaktionsschema die oben genannten Reaktionsschritte vernachlässigt werden, es ergibt sich das in Abbildung 16 dargestellte Schema.

Mit Hilfe der Konstanten, die aus der Auswertung des vereinfachten Reaktionsschemas gewonnen wurden, kann nun das Schema in Abbildung 16 interpretiert werden.

Die Summe der Komplexe **in** und **bis** entsprechen **ML** im vereinfachten Schema, die aus der Auswertung der Amplituden gewonnene Konstante  $K_c$  ist daher im vollständigen Schema definiert als

$$K_c = \frac{[in]_e + [bis]_e}{[M]_e \cdot [L]_e} = (1,05 \pm 0,05) \cdot 10^6 M^{-1} \quad (73)$$

Auch die aus den Relaxationszeiten gewonnenen Konstanten lassen sich auf das Reaktionsschema in Abbildung 16 übertragen. Der protonierte inner-sphere-Komplex **inH** entspricht dem Komplex **MLH** des vereinfachten Schemas, da der protonierte zweizählige Komplex **bisH** vernachlässigt werden kann (wie oben begründet ist).



Dieses kleine Verhältnis von  $[\mathbf{inH}]_e$  zu  $[\mathbf{M}]_e$  sagt aus, daß der protonierte inner-sphere-Komplex nur zu einem sehr geringen Anteil gebildet wird. Im Vergleich dazu wird das pH-abhängige Verhältnis der Konzentrationen der deprotonierten Komplexe ( $[\mathbf{in}]_e + [\mathbf{bis}]_e$ ) zu der der freien Nickel(II)ionen  $[\mathbf{M}]_e$  aufgestellt.

$$\frac{[\mathbf{in}]_e + [\mathbf{bis}]_e}{[\mathbf{M}]_e} = K_c \cdot K_{sal2} \cdot \frac{LH_0}{[H^+]_e} = \frac{1,08 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{[H^+]_e} \quad (77)$$

Nach Gleichung 77 reagiert bei der Protonenkonzentration  $[H^+]_e = 10^{-7} \text{ M}$  nur 1% der Nickelkonzentration zu den deprotonierten Komplexen. Bei der Protonenkonzentration  $[H^+]_e = 10^{-8} \text{ M}$  liegen dagegen 10% der Nickelionenkonzentration als **in**- und **bis**-Komplexe vor.

Weiterhin wurden aus der Anpassung der Meßdaten an das vereinfachte Reaktionsschema die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{hin}$  und  $k_{rück}$  erhalten. Diese Konstanten lassen sich mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_H$  und  $k'_H$  aus Abbildung 16 in Beziehung setzen, wenn man den  $1/\tau$ -Ausdruck für das Reaktionsschemata in Abbildung 16 herleitet und die beiden Ausdrücke miteinander vergleicht. Für das Schema in Abbildung 16 gelten die folgenden Mengenbilanzen, Gleichgewichte sowie das Geschwindigkeitsgesetz.

$$Ind_0 = [Ind] + [HInd] \quad (78)$$

$$M_0 = [M] + [outH] + [inH] + [in] + [bis] \quad (79)$$

$$L_0 = [LH] + [outH] + [inH] + [in] + [bis] \quad (80)$$

$$H_0 = [LH] + [outH] + [inH] + [HInd] \quad (81)$$

$$K_3 = \frac{[\mathbf{in}]_e \cdot [HInd]_e}{[\mathbf{inH}]_e \cdot [Ind]_e} = \frac{[\mathbf{in}] \cdot [HInd]}{[\mathbf{inH}] \cdot [Ind]} \quad (82)$$

$$K_{outH} = \frac{[outH]_e}{[M]_e \cdot [LH]_e} = \frac{[outH]}{[M] \cdot [LH]} \quad (83)$$

$$K_{bis} = \frac{[\mathbf{bis}]_e}{[\mathbf{in}]_e} = \frac{[\mathbf{bis}]}{[\mathbf{in}]} \quad (84)$$

$$\frac{d([\mathbf{in}] + [\mathbf{inH}] + [\mathbf{bis}])}{dt} = k_H \cdot [outH] - k'_H \cdot [\mathbf{inH}] \quad (85)$$

Analog zum erweiterten Reaktionsschema in Kapitel 3.3 wird aus den Gleichungen 78 bis 85 der Ausdruck für  $1/\tau$  hergeleitet, der in Gleichung 86 aufgeführt ist.

$$\frac{1}{\tau} = k_H \cdot \frac{K_{outH} \cdot LH_0}{1 + K_{outH} \cdot LH_0} + k'_H \cdot \frac{K_{in}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + \Gamma_{Ind}^{-1} \cdot ([in]_e + [bis]_e))}{1 + K_{bis} + K_{in}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + \Gamma_{Ind}^{-1} \cdot ([in]_e + [bis]_e))} \quad (86)$$

Der  $1/\tau$ -Ausdruck für das vereinfachte Reaktionsschema aus Abbildung 9 lautet nach Gleichung 33

$$\frac{1}{\tau} = k_{hin} \cdot LH_0 + k_{rück} \cdot \frac{K_{a,c}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})}{1 + K_{a,c}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})} \quad (87)$$

Der Vergleich der  $1/\tau$ -Ausdrücke nach den Reaktionsschemata aus Abbildung 9 und 16 (Gleichungen 87 und 86) zeigt, daß  $k_H$  zu  $k_{hin}$  und  $k'_H$  zu  $k_{rück}$  folgendermaßen in Beziehung stehen:

$$k_H = k_{hin} \cdot \frac{1 + K_{outH} \cdot LH_0}{K_{outH}} \quad (88)$$

$$k'_H = k_{rück} \cdot \frac{K_{in}^{-1}}{K_{in}^{-1}} \cdot \frac{1 + K_{bis} + K_{in}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})}{1 + K_{a,c}^{-1} \cdot [H^+]_e \cdot (1 + [ML]_e \cdot \Gamma_{Ind}^{-1})}. \quad (89)$$

Da die Salicylatanionen im Überschuß vorhanden sind, kann in Gleichung 88 ( $[M]_e + [LH]_e$ ) durch die Einwaage  $LH_0$  ersetzt werden. In Gleichung 89 wird ( $[in]_e + [bis]_e$ ) wieder gleichgesetzt mit  $[ML]_e$ .

Nach *Fuoss* [29] ist  $K_{outH}$  abzuschätzen mit  $K_{outH} \approx 20 M^{-1}$ . Damit läßt sich  $k_H$  in Gleichung 88 bestimmen:

$$k_H = \frac{k_{hin} \cdot (1 + K_{outH} \cdot LH_0)}{K_{outH}} \approx 1 s^{-1} \quad (90)$$

Dieser Wert der Geschwindigkeitskonstanten ist sehr klein. Im Vergleich dazu betragen die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung des inner-sphere-Komplexes von Nickel-Carboxylaten wie Nickel-Malonat, -Succinat und -PCA [3] etwa  $10^4 s^{-1}$ . Die kleine Geschwindigkeitskonstante  $k_H$  des Nickel-Salicylats läßt sich mit der strukturellen Besonderheit der Salicylsäure erklären. Anders als bei den zitierten Carboxylaten ist die Carboxylatgruppe der Salicylsäure durch eine Wasserstoffbrücke an die benachbarte phenolische Gruppe gebunden. Dadurch wird die negative Ladung der Carboxylatgruppe delokalisiert. Die Wasserstoffbrückenbindung und die Delokalisation scheinen so stark zu sein, daß sie die Geschwindigkeit der Bildung des inner-sphere-Komplexes um den Faktor  $10^4$  herabsetzen.

Die Interpretation des vollständigen Reaktionsschemas (Abbildung 15) führt also zu dem Ergebniss, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure die Bildung des protonierten inner-sphere-Komplexes ist. Dieser Reaktionsschritt läuft bei der Salicylsäure aus den oben

genannten Gründen sehr langsam ab.

In der Literatur ist bereits über die Komplexierung von Nickelionen mit Salicylsäure berichtet worden ([12]-[16]). Im folgenden werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse mit denen der Literatur verglichen.

Der Wert der Stabilitätskonstante  $K_c$  (Gleichung 10) ist in Tabelle 1 den Werten aus den Arbeiten von *Mentasti et al.* [13] und *Perrin* [25] gegenübergestellt. In anderen Arbeiten, wie beispielsweise von *Chopra et al.* [14] oder *Williams et al.* [15], wird auf die in Tabelle 1 aufgeführten Stabilitätskonstanten zurückgegriffen und nicht selbst gemessen.

*Mentasti et al.* [13] bestimmte die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe von Absorptionmessungen. Bei den Wellenlängen  $\lambda = 330$  nm und  $\lambda = 340$  nm zeigen mögliche 1:1 Komplexe der Salicylsäure und des Nickel(II)ions Absorptionen, aus denen die Gleichgewichtskonstante berechnet wurde. In der Diplomarbeit [22] konnte jedoch aus der sehr geringen Absorptionsänderung in diesem Wellenlängenbereich keine Gleichgewichtskonstante bestimmt werden (siehe Begründung zu Beginn des Kapitel 3). In ihrer Veröffentlichung geben *Mentasti et al.* [13]  $K = [NiL] \cdot [H^+] / ([Ni]_f \cdot [L]_f)$  (mit  $[Ni]_f$  und  $[L]_f$  als Summe aller unkomplexierten Nickelionen bzw. Ligandmoleküle) an. Aus diesem Wert wird mit Hilfe von  $K_{sal2}$  der Wert für  $K_c$  in Tabelle 1 berechnet. *Perrin* [25] ermittelte die Stabilitätskonstante des Nickel-Salicylsäure-Komplexes mit Hilfe von potentiometrischen Messungen.

Die in der Literatur gefundenen Werte für  $K_c$  wurden bei einer anderen Temperatur bzw. einer anderen Ionenstärke bestimmt. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert von  $K_c$  beruht auf Messungen bei  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$  und einer Ionenstärke  $I = 0,1$  M. Mit dem Temperatur- und Ionenstärken-Unterschied kann der Faktor 13 bzw. 8,5 nicht erklärt werden, der zwischen den Werten aus der zitierten Literatur und dem hier gemessenen Wert liegt.

$K_c$ [13]	$K_c$ [25]	$K_c$
$1,36 \cdot 10^7 M^{-1}$	$8,91 \cdot 10^6 M^{-1}$	$1,05 \cdot 10^6 M^{-1}$
$I = 0,1 M,$ $\vartheta = 25^\circ\text{C}$	$I = 0,15 M,$ $\vartheta = 20^\circ\text{C}$	$I = 0,1 M,$ $\vartheta = 20^\circ\text{C}$

Tabelle 1: Vergleich der Konstante  $K_c = [ML]_e / ([M]_e[L]_e)$  für die Reaktion von Nickelionen mit Salicylsäure mit Literaturergebnissen.

Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{hin}$  und  $k_{rück}$  lassen sich nicht einfach vergleichen. *Mentasti et al.* [13] nehmen in ihrem Reaktionsschema an, daß außer Nickelionen auch ein Nickelhydroxid-Komplex mit Salicylsäure reagiert. *Chopra* und *Jordan* [14] und diese Arbeit zeigen aber, daß ein Nickelhydroxid-Komplex nicht zur Erklärung der experimentellen Daten benötigt wird.

*Chopra et al.* postulieren das in Abbildung 17 gezeigte Reaktionsschema. In diesem Schema werden zusätzlich zum Schema in Abbildung 9 der deprotonierte einzähnige Komplex  $Ni-L$  und der protonierte zweizähnige Komplex  $Ni = LH^+$

eingeführt. Eine Unterscheidung zwischen outer- und inner-sphere-Komplexen ist in dem Schema in Abbildung 17 nicht möglich.

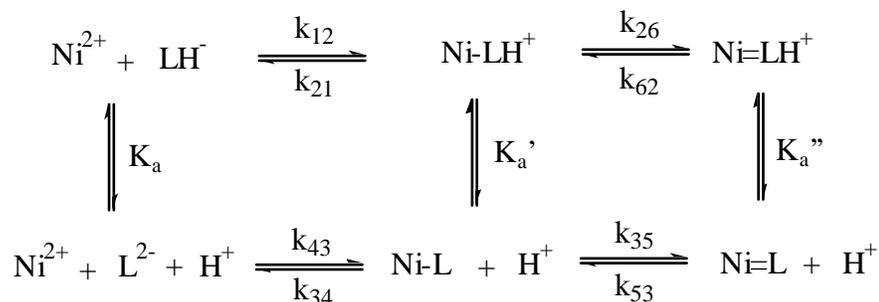


Abbildung 17: Reaktionsschema der Komplexierung von Nickelionen mit Salicylsäure nach *Chopra* und *Jordan* [14], pH-Bereich 5,5-7,0.

Zur Herleitung des  $1/\tau$ -Ausdrucks nehmen *Chopra* und *Jordan* Quasistationarität für die Bildung der einzähnigen Komplexe an. Aus der Anpassung an die experimentellen Daten erhalten sie  $k_{12}k_{26}/(k_{21}+k_{26})$ ,  $K_a''$  und das Produkt  $K_a K_f$ . In dieser Arbeit kann gezeigt werden, daß die Annahme der Quasistationarität für die Bildung des einzähnigen Komplexes nicht gemacht werden darf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Komplexierung der Salicylsäure mit Nickel(II)ionen mit dem vereinfachten Reaktionsschema in Abbildung 9 erstmals komplett mit allen darin enthaltenen Konstanten beschrieben werden kann. Die Interpretation des erweiterten Reaktionsschemas in Abbildung 16 ist möglich und führt zu keinem Widerspruch. Die in der Literatur bekannten Reaktionsschemata und deren Interpretation weisen dagegen die oben diskutierten Einschränkungen bzw. Mängel auf.

Auf der Grundlage dieser Auswertungen der Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure, die eine Modells substanz für Huminsäuren ist, wird in den folgenden Kapiteln die Bildung von Nickel-Huminsäure-Komplexen untersucht.

## 5 Protonierung der Huminsäure

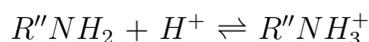
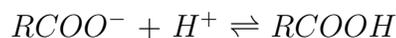
### 5.1 Titration der Huminsäure, potentiometrische Detektion

In der als Trockensubstanz gelieferten Huminsäure-Probe liegen die Carboxyl-Gruppen entweder protoniert oder als Natriumsalz vor, die phenolischen Gruppen protoniert und die Amino-Gruppen ebenfalls protoniert als Chloride. Ein Strukturmodell der Huminsäure ist in Abbildung 1 in Kapitel 1 zu sehen. In wässriger Lösung stellen sich je nach pH-Wert Gleichgewichte zwischen deprotonierten und protonierten Formen der funktionellen Gruppen ein. Obwohl die Huminsäure keine definierte Struktur besitzt und eine breite Verteilung von Molmassen aufweist, ist die Bestimmung der protonierbaren/deprotonierbaren Ligandgruppen pro Gewichtseinheit möglich. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe von Titrationsen.

Die Titration mit potentiometrischer Detektion ist eine Möglichkeit, das Protolysegleichgewicht der Huminsäure experimentell zu bestimmen. Dazu wird eine basische,  $CO_2$ -freie Huminsäure-Lösung vorgelegt und unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Titrierautomaten eine Salzsäure-Lösung bekannter Konzentration zugegeben. Vor der Huminsäuretitration wird die Elektrode durch die Titration eines Puffergemisches [18] mit gut bekannten Protolysegleichgewichten geeicht. Für dieses Puffergemisch wird die theoretische Titrationskurve berechnet und die Differenz aus gemessener und theoretischer Kurve als Korrektur für die Huminsäuretitration benutzt. Die Lösungen enthalten 0,1 g/l Huminsäure, die Wartezeit zwischen jedem Titrationspunkt beträgt 10 Minuten und die Temperatur wird konstant bei  $\vartheta = 25^\circ C$  gehalten. Da während der Titration Ladungsänderungen an der Huminsäure und reagierenden Ionen ablaufen, wird den Lösungen Natriumchlorid zugegeben, um die Ionenstärke annähernd konstant zu halten.

Die Auswertung der Huminsäuretitration erfolgt ähnlich wie in der Diplomarbeit von Engel [30] beschrieben, in der die Protonierung einer Huminsäure untersucht wurde, die von der Firma Aldrich stammt.

Während der Titration verschieben sich die Gleichgewichte zwischen den Ligandgruppen der Huminsäure und das Wassergleichgewicht. Carbonsäure- und Carboxylat-Gruppen werden mit  $RCOOH$  und  $RCOO^-$  abgekürzt, phenolische und deprotonierte phenolische Gruppen mit  $R'OH$  und  $R'O^-$ , Amino- und protonierte Amino-Gruppen mit  $R''NH_2$  und  $R''NH_3^+$ .

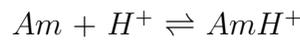
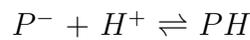
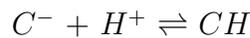


$HCl$ ,  $NaOH$ ,  $RCOONa$  und  $R''NH_3^+Cl^-$  werden als in Lösung vollständig dissoziiert angenommen.

Im folgenden werden die Carbonsäure-Gruppen mit „C“, die phenolischen Gruppen mit „P“ und die Amino-Gruppen mit „Am“ bezeichnet.

- $RCOO^-$  als  $C^-$  bzw.  $RCOOH$  als  $CH$
- $R'O^-$  als  $P^-$  bzw.  $R'OH$  als  $PH$
- $R''NH_2$  als  $Am$  bzw.  $R''NH_3^+$  als  $AmH^+$

Die Gleichgewichts-Reaktionsschemata für diese Ligandgruppen sind dann



Gleichungen 91 bis 93 sind die Mengenbilanzen der protonierbaren Gruppen. Dabei sind  $CH_0$ ,  $CNa_0$ ,  $PH_0$  und  $AmHCl_0$  die Einwaagekonzentrationen der Spezies  $CH$ ,  $CNa$ ,  $PH$  und  $AmHCl$ . Im Feststoff liegen die phenolischen Gruppen und die Aminogruppen vollständig protoniert vor. Daher treten in den Mengenbilanzen, Gleichungen 91 bis 93, die Einwaagekonzentrationen der deprotonierten phenolischen Gruppen,  $PNa_0$  und der Aminogruppen  $Am_0$  nicht auf.

$$[C^-] + [CH] = (CH_0 + CNa_0) \cdot \gamma \quad (91)$$

$$[P^-] + [PH] = PH_0 \cdot \gamma \quad (92)$$

$$[Am] + [AmH^+] = AmHCl_0 \cdot \gamma \quad (93)$$

$\gamma$  ist der Verdünnungsfaktor der Titration und ist definiert als

$$\gamma = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{bzw.} \quad 1 - \gamma = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (94)$$

$V_1$  ist das Anfangsvolumen der Huminsäurelösung,  $V_2$  das Volumen der zugegebenen Titerlösung.

Weiterhin gelten die Mengenbilanzen für Natrium- und Chlorid-Ionen.

$$[Na^+] = (CNa_0 + B) \cdot \gamma + I \cdot \gamma \quad (95)$$

$$[Cl^-] = A \cdot (1 - \gamma) + (AmHCl_0 + I) \cdot \gamma \quad (96)$$

$A$  entspricht der Konzentration der Salzsäure im Volumen  $V_2$ ,  $B$  entspricht der Konzentration der Natronlauge im Volumen  $V_1$  und  $I$  ist die Konzentration des Inertsalzes  $NaCl$ .

An Stelle der Mengenbilanz der Protonen wird die Elektroneutralitätsbeziehung (Gleichung 97) verwendet.

$$[H^+] + [Na^+] + [AmH^+] = [OH^-] + [C^-] + [P^-] + [Cl^-] \quad (97)$$

Gleichungen 91 bis 93, 95 und 96 in Gleichung 97 eingesetzt ergeben

$$\begin{aligned} & [H^+] - [OH^-] + B \cdot \gamma - A \cdot (1 - \gamma) \\ = & (CH_0 + PH_0 + AmHCl_0) \cdot \gamma - ([CH] + [PH] + [AmH^+]) \\ = & LH_0 \cdot \gamma - [LH] \end{aligned} \quad (98)$$

Die protonierten Ligandgruppen der eingewogenen Huminsäure,

- $CH_0$ ,  $PH_0$  und  $AmHCl_0$  werden zusammengefaßt zu  $LH_0$ ,

die zum jeweiligen pH-Wert vorhandenen protonierten Ligandgruppen,

- $[CH]$ ,  $[PH]$  und  $[AmH^+]$  werden zusammengefaßt zu  $[LH]$ .

Da die Beziehung  $[LH] + [L^-] = (LH_0 + L_0^-) \cdot \gamma$  gilt, läßt sich  $LH_0 \cdot \gamma - [LH]$  durch  $[L^-] - L_0^- \cdot \gamma$  ersetzen und Gleichung 98 wird zu

$$[L^-] - L_0^- \cdot \gamma = [H^+] - [OH^-] + B \cdot \gamma - A \cdot (1 - \gamma) \quad (99)$$

Für große  $[H^+]$  geht  $[L^-]$  gegen Null, für kleine  $[H^+]$  gilt näherungsweise  $[L^-]/\gamma = [L^-]_0 + [LH]_0$ . Mit diesen Abschätzungen lassen sich  $[L^-]_0$  und  $[LH]_0$  ermitteln:

$$-L_0^- = \frac{[H^+]}{\gamma} - A \cdot \frac{1 - \gamma}{\gamma} + B \quad (100)$$

für den stark sauren Bereich und

$$LH_0 = -\frac{[OH^-]}{\gamma} - A \cdot \frac{1 - \gamma}{\gamma} + B \quad (101)$$

für den stark basischen Bereich.

Huminsäurelösungen wurden bei Inertsalzkonzentrationen von  $I = 0,01 \text{ M}$ ,  $I = 0,05 \text{ M}$  und  $I = 0,10 \text{ M}$  titriert. Die gemessenen pH-Werte werden mit Hilfe der Referenztitration korrigiert und sind in Abbildung 18 gegen die Zugabevolumina aufgetragen. Die vor der Titration zugegebene Menge an Natronlauge ist bei den drei Titrationen gleich, sie beträgt  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

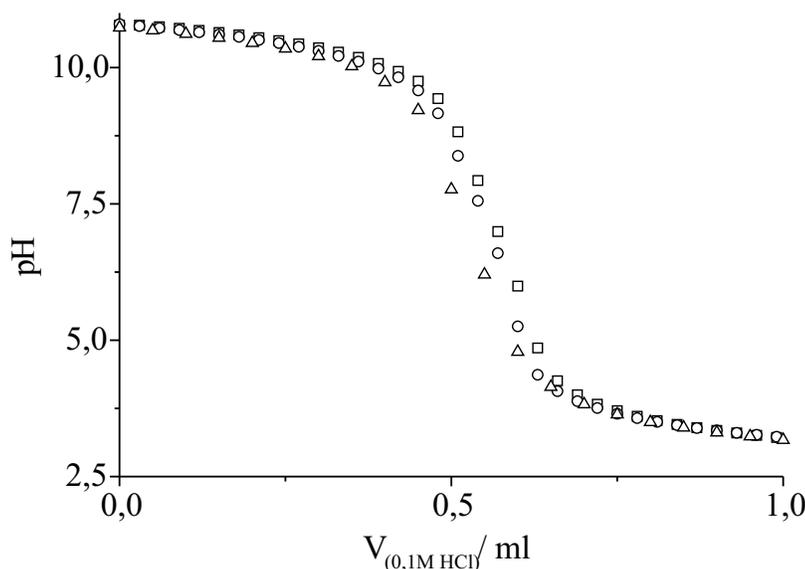


Abbildung 18: Auftragung der korrigierten pH-Werte von Huminsäuretitrationen gegen Zugabevolumina der 0,1 molaren HCl, Ionenstärken  $I = 0,01 \text{ M}$  ( $\square$ ),  $I = 0,05 \text{ M}$  ( $\circ$ ) und  $I = 0,10 \text{ M}$  ( $\triangle$ ), Huminsäure-Einwaagen  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , Ausgangsvolumen  $V_1 = 50 \text{ ml}$ .

Nach Gleichung 99 kann  $([L^-] - L_0^- \cdot \gamma)$  berechnet werden. Wird der Wert für diesen Ausdruck mit dem Gesamtvolumen der Titration multipliziert, erhält man die Stoffmengen  $(n_{L^-} - n_{L_0^-})$  (Gleichung 102).

$$n_{L^-} - n_{L_0^-} = n_{H^+} - n_{OH^-} + n_B - n_A \quad (102)$$

Während der Titrationen der Huminsäure-Lösungen mit den Inertsalzkonzentrationen  $I = 0,01 \text{ M}$ ,  $I = 0,05 \text{ M}$  und  $I = 0,10 \text{ M}$  ändert sich die Ionenstärke in der Lösung mit der höchsten Inertsalzkonzentration am geringsten. Daher wird die Titration mit der Inertsalzkonzentration  $I = 0,1 \text{ M}$  ausgewertet. In Abbildung 19 sind die berechneten Stoffmengen  $(n_{L^-} - n_{L_0^-})$  gegen den pH-Wert aufgetragen.

Sind im basischen Bereich nur noch  $L^-$ -Gruppen vorhanden, sollte in Abbildung 19 ein Plateau erreicht werden. Ebenso sollte im sauren Bereich, wenn nur noch  $LH$ -Gruppen vorhanden sind, ein Plateau existieren. In Abbildung 19 sind jedoch weder im basischen noch im sauren Bereich klare Plateaus zu erkennen. Die Stoffmengen  $n_{LH_0}$  und  $n_{L_0^-}$  in den Proben müssen also durch Extrapolation bestimmt werden.

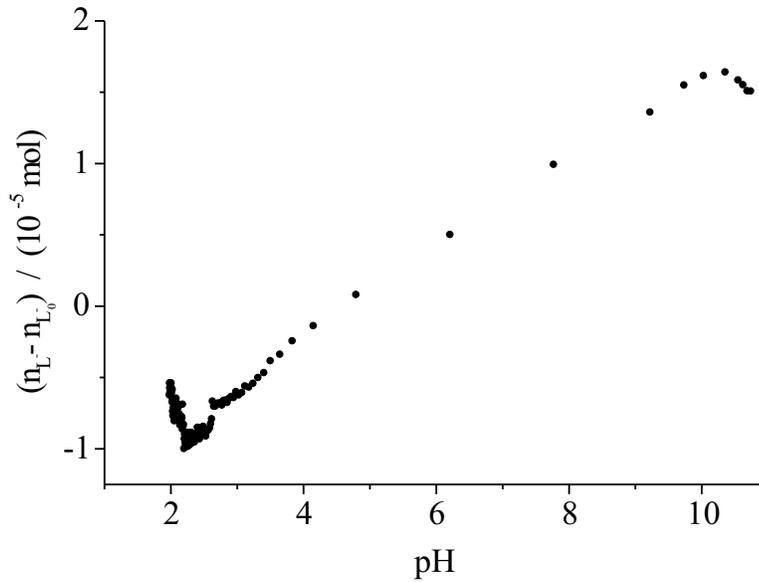


Abbildung 19: Auftragung der nach Gleichung 102 berechneten  $(n_{L^-} - n_{L_0^-})$  gegen den pH-Wert für eine Huminsäure-Lösung der Einwaage 0,1 g/l,  $I = 0,1$  M,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Die Abweichungen von einem plateauförmigen Verlauf im basischen und sauren Bereich können mit dem Fehler in der pH-Messung begründet werden. Der Fehler in  $(n_{L^-} - n_{L_0^-})$  setzt sich aus dem Fehler in der Bestimmung der Stoffmenge der Protonen  $\delta n_{H^+}$  und dem Fehler in der Bestimmung der Stoffmenge der Hydroxidionen  $\delta n_{OH^-}$  zusammen, was in Gleichung 103 ausgedrückt wird. Die Fehler in den Einwaagen von Natronlauge und Salzsäure dagegen sind so klein, daß sie vernachlässigt werden können.

$$\delta(n_{L^-} - n_{L_0^-}) = \delta n_{H^+} + \delta n_{OH^-} \quad (103)$$

$n_{H^+}$  und  $n_{OH^-}$  berechnen sich nach den Gleichungen 104 und 105. Die Dissoziationskonstante des Wassers bei der Ionenstärke  $I = 0,1$  M beträgt  $pK_W = 13,78$  [26].

$$n_{H^+} = 10^{-pH} \cdot (V_1 + V_2) \cdot \frac{\text{mol}}{l} \quad (104)$$

$$n_{OH^-} = 10^{pH} \cdot 10^{-13,78} \cdot (V_1 + V_2) \cdot \frac{\text{mol}}{l} \quad (105)$$

Aus den Gleichungen 103 bis 105 ergibt sich Gleichung 106, nach der der Fehler in  $(n_{L^-} - n_{L_0^-})$  berechnet wird.

$$\delta(n_{L^-} - n_{L_0^-}) = (10^{-pH} + 10^{pH} \cdot 10^{-13,78}) \cdot \ln 10 \cdot (V_1 + V_2) \cdot \delta pH \cdot \frac{\text{mol}}{l} \quad (106)$$

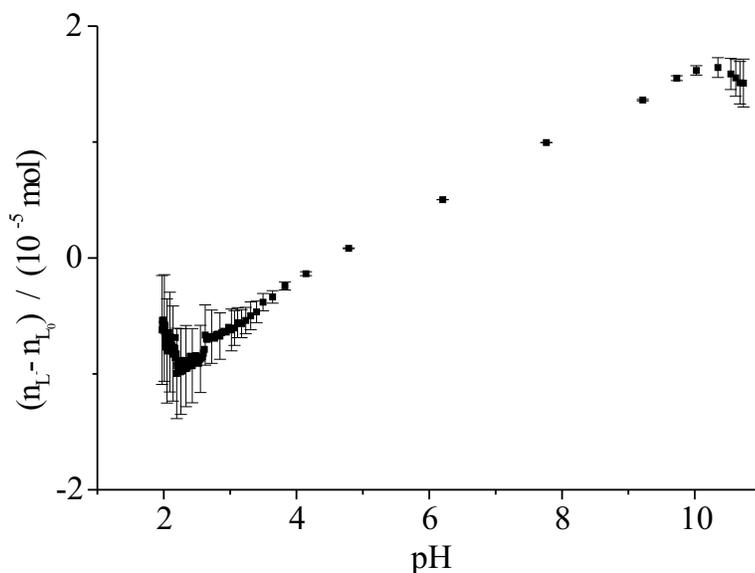


Abbildung 20: Auswertung der Titration aus Abbildung 19 mit Fehlerbalken, zur Übersichtlichkeit ist nur jeder fünfte Fehlerbalken im Bereich  $pH \leq 3$  eingezeichnet.

Die berechneten Fehler in  $(n_{L^-} - n_{L_0^-})$  sind als Fehlerbalken in Abbildung 20 eingetragen. Im stark sauren und stark basischen Bereich werden die Fehler groß, die Werte in diesen Bereichen ergeben innerhalb des Fehlerbereichs plateauförmige Verläufe.

Für eine Einwaage von 0,1 g/l Huminsäure und 50 ml Titrationsvolumen erhält man die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} n_{L_0^-} &= (0,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ n_{LH_0} &= (1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ n_{L_{\text{tot}}} &= (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \\ [L]_{\text{tot}} &= (4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.} \end{aligned}$$

Die Differenz zwischen den Plateaus entspricht der Gesamtstoffmenge an Ligandgruppen  $n_{L_{\text{tot}}}$ . 5 mg der Huminsäure enthalten also insgesamt  $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  funktionelle Ligandgruppen, die als Bindungsplätze für Kationen im Bereich  $2 < pH < 11$  zur Verfügung stehen.

$n_{L_0^-}$  und  $n_{LH_0}$  sind die Stoffmengen an deprotonierten bzw. protonierten Ligandgruppen der Huminsäure, die im eingewogenen Feststoff vorliegen. 5 mg der Huminsäure enthalten  $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  Natriumcarboxylat und  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  protonierte Ligandgruppen.

Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der funktionellen Gruppen der Huminsäure kann die Protonierung nicht durch eine Gleichgewichtskonstante beschrieben werden. Die Protonierung der Huminsäure kann nur durch Verteilungs-

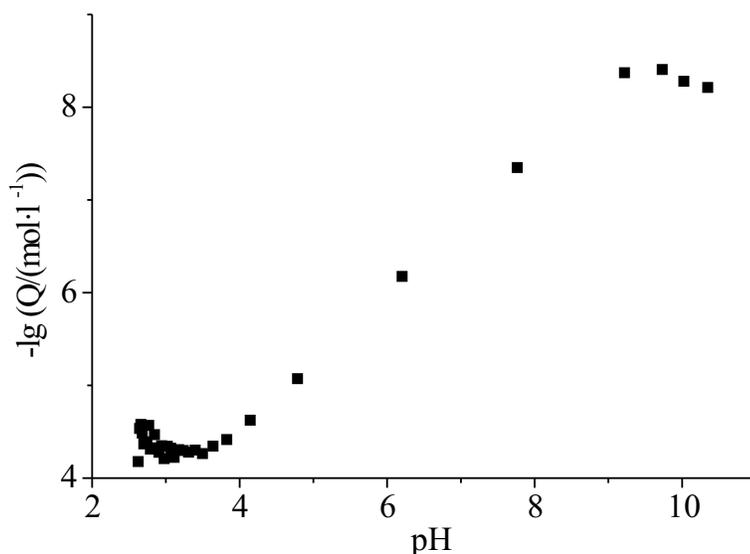


Abbildung 21: Auftragung des Dissoziationsquotienten der Huminsäure als  $-\lg(Q/(mol \cdot l^{-1}))$ -Wert in Abhängigkeit vom pH-Wert.

funktionen von Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden. Darauf wird in der Diskussion (Kapitel 8) eingegangen. Da aus der Titration mit potentiometrischer Detektion zu jedem Meßpunkt die Konzentrationen protonierter und deprotonierter Ligandgruppen  $[LH]$  und  $[L^-]$  bekannt sind, läßt sich der pH-abhängige Dissoziationsquotient  $Q$  nach Gleichung 107 experimentell bestimmen.

$$Q = \frac{[L^-] \cdot [H^+]}{[LH]} \quad (107)$$

In Abbildung 21 ist der negative dekadische Logarithmus dieses Dissoziationsquotienten,  $-\lg(Q/(mol \cdot l^{-1}))$ , in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Wegen der großen Fehler der Konzentrationen der Ligandgruppen bei  $pH \approx 2$  und  $pH > 10,5$  sind die Werte in diesen Bereichen weggelassen worden.

## 5.2 Titration der Huminsäure, photometrische Detektion

Eine weitere Möglichkeit, die Protonierung der Huminsäure zu erfassen, ist die Titration mit Hilfe von Indikatoren. Im vorliegenden Bereich von  $pH = 6 - 8$  wird der Indikator Bromthymolblau (BTB) verwendet. In diesem pH-Bereich braucht nur das Protolysegleichgewicht zwischen einfach- und zweifach deprotonierten Indikatoranionen berücksichtigt zu werden. Das Absorptionsmaximum der basischen Form des Indikators liegt bei der Wellenlänge  $\lambda = 616 \text{ nm}$ , die Absorption nimmt mit sinkendem pH-Wert ab. Die Strukturformel sowie die aus Messungen bestimmte Gleichgewichtskonstante  $K_{Ind}$  und die Extinktionskoeffizienten der Indikatorspezies sind im Anhang 10.1 aufgeführt.

Da die photometrischen Messungen sehr präzise sind, wird zunächst die Stabilität der Huminsäure durch zeitabhängiges Messen der Spektren der optischen Dichte einer Huminsäurelösung mit BTB überprüft. Wie in Kapitel 6.1 beschrieben wird, verursacht Huminsäure in wässrigen Lösungen keine Absorption sondern eine Trübung. Abbildung 22 zeigt VIS-Spektren, die in einer geschlossenen Küvette aufgenommen wurden.

Innerhalb von 5 Stunden sinkt die optische Dichte bei der Wellenlänge  $\lambda = 616$  nm um 3,6%. Diese geringe Abnahme kann darauf zurückgeführt werden, daß trotz geschlossener Küvette geringe Mengen  $CO_2$  in die Lösung gelangen. Bei der Hydratation des  $CO_2$  werden Protonen frei und der pH-Wert und damit auch die Absorption bei 616 nm sinken.

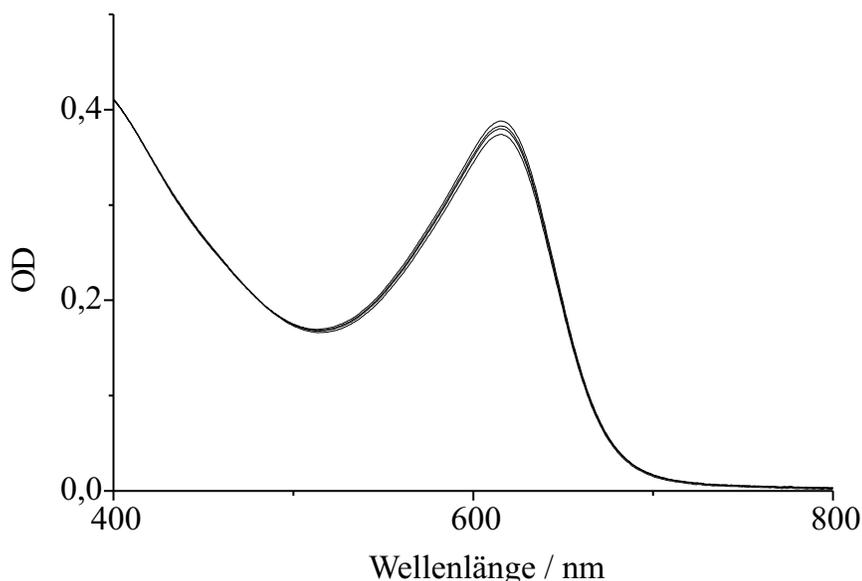


Abbildung 22: Spektren der optischen Dichte einer wässrigen Lösung von Huminsäure und BTB nach 0 min, 90 min, 160 min, 310 min (von oben nach unten).

Eine Möglichkeit der Titration der Huminsäure ist der Ansatz einzelner Huminsäure-BTB-Lösungen, die unterschiedliche Mengen Natronlauge enthalten. Alle Titrationslösungen sind mit Natriumchlorid auf die Ionenstärke  $I = 0,1$  M eingestellt. Abbildung 23 zeigt Werte der optischen Dichte zweier Titrationsreihen von einzeln angesetzten Huminsäure-BTB-Lösungen bei der Wellenlänge  $\lambda = 616$  nm.

Die optischen Dichten der Titrationsreihen in Abbildung 23 zeigen zwar die gleiche Tendenz, aber weichen besonders im basischen Bereich (hohe optische Dichten) voneinander ab. Da die Extinktionskoeffizienten der zweifach- und einfach deprotonierten Form des BTB sowie die Gleichgewichtskonstante bekannt sind, kann aus den optischen Dichten der pH-Wert der Lösung berechnet werden. Nimmt man die Mittelwerte der optischen Dichten der beiden Titrationsreihen, so ändert sich der pH-Wert von  $pH = 5,43$  auf  $pH = 7,79$  nach Zugabe von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l Natronlauge. Durch die Verschiebung des Indikatorgleichgewichts wird Natron-

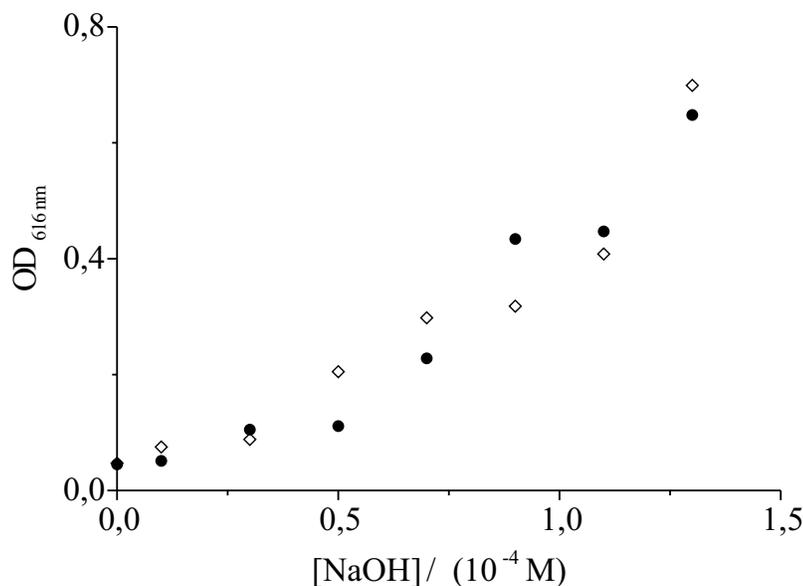


Abbildung 23: Optische Dichten bei  $\lambda = 616 \text{ nm}$  der Titrationsen von Huminsäure-BTB-Lösungen mit Natronlauge, entgaste Einzellösungen,  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ , Huminsäure-Einwaage  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $BTB_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , ● und ◇ unterschiedliche Meßreihen.

lauge verbraucht. Daher wird von der Konzentration der zugefügten Natronlauge die Änderung der Konzentration der protonierten Indikatorform abgezogen. Das Ergebnis entspricht der Änderung der Konzentration deprotonierter funktioneller Gruppen der Huminsäure. In Abbildung 23 beträgt nach dieser Berechnung bei Zugabe von  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  NaOH die Konzentrationsänderung der deprotonierten Ligand-Gruppen durchschnittlich  $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

Zum Vergleich wird im gleichen pH-Bereich die Konzentrationsänderung der deprotonierten Ligand-Gruppen aus der Titration mit potentiometrischer Detektion (Kapitel 5.1) ermittelt. Nach Abbildung 19 kann zur Berechnung der deprotonierten Gruppen angenommen werden, daß die Abhängigkeit der Differenz ( $n_{L^-} - n_{L_0^-}$ ) vom pH-Wert im Bereich  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  nahezu linear ist. Daher kann für jeden pH-Wert in diesem Bereich die Menge unprotonierter Ligandgruppen gut bestimmt werden. Die Änderung der Konzentration deprotonierter Ligandgruppen zwischen  $\text{pH} = 5,43$  und  $\text{pH} = 7,79$  beträgt bei der Titration mit potentiometrischer Detektion  $1,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

Bei der Titration einzeln angesetzter Huminsäure-BTB-Lösungen mit Natronlauge ergibt sich damit im gleichen pH-Bereich eine um 26% geringere Menge an deprotonierten funktionellen Gruppen als bei der Titration in Kapitel 5.1. Der Grund für diese Abweichung und für die schlechte Reproduzierbarkeit der Meßreihen ist Kohlendioxid, das trotz Entgasung beim Befüllen der Küvette in die Lösungen hineindiffundieren kann. Die bei der Hydratation des Kohlendioxid frei werdenden Protonen verfälschen die Messung der Pufferkapazität der Huminsäure.

Um den Kohlendioxid-Eintrag in die Meßlösung zu verhindern und damit den Meßfehler zu reduzieren, wird die gleiche Titration von Huminsäure-BTB-Lösung mit Natronlauge in einer Umlaufapparatur wiederholt. Die Apparatur ist schematisch in Abbildung 3 im Kapitel 2 dargestellt. Bei diesem Experiment wird eine Huminsäure-BTB-Lösung vorgelegt und schrittweise Natronlauge zugegeben. Die Durchmischung in der Küvette erfolgt durch zehninütiges Umpumpen der Lösung, danach wird jeweils die optische Dichte der Lösung gemessen.

Die Umlaufapparatur hat den Vorteil, daß ein Eindringen von Kohlendioxid aus der Luft weitgehend verhindert werden kann, wenn Stickstoff während der Titration über den Vorratskolben geleitet wird. Außerdem ist bei diesen Messungen die Einwaage-Stoffmenge an Indikator für alle Messpunkte gleich, da lediglich Natronlauge zugefügt wird.

Abbildung 24 zeigt die Werte der optischen Dichten zweier Titrationsreihen bei der Wellenlänge  $\lambda = 616 \text{ nm}$  von Huminsäure-BTB-Lösungen, die mit der Umlaufapparatur durchgeführt wurden.

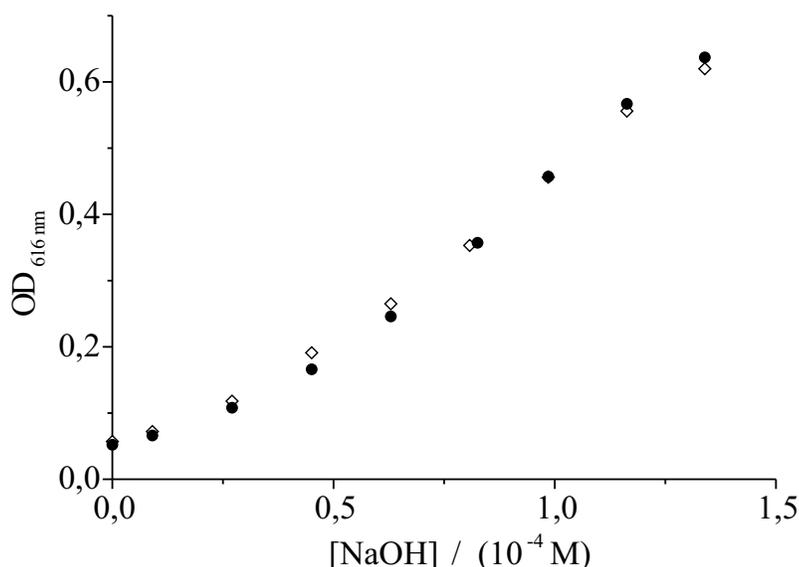


Abbildung 24: Optische Dichten bei  $\lambda = 616 \text{ nm}$  (nach Korrektur der Verdünnung) der Titrations von Huminsäure-BTB-Lösungen mit sukzessiver Zugabe von Natronlauge in der Umlaufapparatur, ● und ◇ sind unterschiedliche Meßreihen, Startvolumen  $V_0 = 55,26 \text{ ml}$ , Huminsäure-Einwaage  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $BTB_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[NaOH]_{Stammlos} = 0,01 \text{ M}$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ .

Die optischen Dichten der beiden Titrationsreihen von Huminsäure mit Natronlauge in Abbildung 24, die mit der Umlaufapparatur aufgenommen wurden, zeigen im Gegensatz zu den Titrationsreihen der einzeln angesetzten Lösungen Reproduzierbarkeit. Der pH-Wert ändert sich bei der Titration mit Umlaufapparatur von  $pH = 5,62$  auf  $pH = 7,53$  bei Zugabe von  $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  Natronlauge. Subtrahiert man von der Zugabe an Natronlauge die Menge, die durch den Indikator verbraucht wird, bleiben  $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  Natronlauge zur Reaktion mit

Huminsäure. Dies entspricht der Menge funktioneller Ligandgruppen, die im oben erwähnten pH-Bereich deprotoniert werden.

Im Vergleich dazu ergibt die Titration mit potentiometrischer Detektion aus Kapitel 5.1 für diesen pH-Bereich eine Änderung der deprotonierten Ligandgruppen von  $1,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ . Die beiden Titrationsmethoden führen in diesem Fall zum gleichen Ergebnis.

Damit läßt sich zusammenfassend sagen, daß zur Bestimmung der Menge funktioneller Ligandgruppen der Huminsäure zwei Titrationsmethoden geeignet sind:

- die Titration mit potentiometrischer Detektion und
- die Titration mit photometrischer Detektion bei Zugabe eines Protonenindikators.

Die Titration mit potentiometrischer Detektion läßt sich über den breiten pH-Bereich von  $pH = 2,5$  bis  $pH = 11$  durchführen. Dieser Bereich reicht aus, um in den Titrationskurven der Huminsäure im sauren und basischen Milieu Plateaus extrapolieren zu können. Eine Bestimmung der Gesamtanzahl funktioneller Gruppen, die potentiell als Bindungsstellen für Kationen zur Verfügung stehen, ist daher möglich. Weiterhin kann die Stoffmenge der Natriumcarboxylat-Gruppen und der protonierten Ligandgruppen, die im Feststoff vorhanden sind, mit dieser Titration ermittelt werden.

Die Titration mit dem Indikator BTB und photometrischer Detektion erlaubt die Bestimmung der Änderung der Stoffmenge protonierter Ligandgruppen im Umschlagbereich des Indikators. Wird ein Eindringen von Kohlendioxid in die Meßlösung z. B. durch Benutzung der Umlaufapparatur verhindert, sind die Werte der optischen Dichten reproduzierbar. Die Änderung der Stoffmenge protonierter Ligandgruppen stimmt dann mit der aus der Titration mit potentiometrischer Detektion bestimmten Anzahl im gleichen pH-Bereich überein. Diese Übereinstimmung bestätigt die Zuverlässigkeit der beiden Titrationsmethoden.

## 6 Statische Messungen zur Huminsäure-Nickelkomplexierung

### 6.1 Komplexometrische Titration mit Murexid als Metallionenindikator

Die Komplexierungsgleichgewichte von Huminsäure mit Schwermetallionen wie z. B. Cu(II)- oder Pb(II)-Ionen sind mit Hilfe von ionenselektiven Elektroden untersucht und in der Literatur beschrieben worden [31]. Die Komplexierung von Huminsäure mit Nickel läßt sich dagegen nicht mit einer ionenselektiven Elektrode detektieren, da das Metallion als schwerlösliches Salz in der Elektrodenphase vorliegen muß. Die Nickel(II)salze sind relativ gut löslich oder gehen unerwünschte Reaktionen ein. Das Sulfid NiS beispielsweise ist säurelöslich und wird in basischer Lösung zu Ni(OH)S oxidiert [32]. Eine andere Elektrodenart enthält Membranen, auf die ein Ionophor, das reversibel Chelate oder Komplexe mit Ionen bildet, aufgetragen wird. Ein Nickel(II)-spezifisches Ionophor läßt sich ebenfalls nicht verwenden, da Nickel(II)ionen langsamer durch die Membran transportiert werden als Nickel(II)ionen an die Membran diffundieren. Die relativ langsam verlaufende Bindung von Nickel(II) an Liganden ist zwar in diesem Fall von Nachteil, für kinetische Untersuchungen aber von Vorteil, da keine zeitlich hochauflösenden Apparaturen benötigt werden.

Eine andere Möglichkeit, die Bindung von Nickel(II) an einen Ligand zu messen, ist die Bestimmung der Absorption der gebildeten Komplexe. Voraussetzung dafür ist, daß der Komplex im meßbaren Bereich absorbiert. Verdünnte Huminsäurelösungen zeigen bei Zugabe von Ni(II)-Ionen kein Maximum der optischen Dichte im UV-VIS-Bereich.

Ein geeigneter Indikator, um die Komplexierung von Huminsäure mit Nickel(II)-ionen zu untersuchen, ist Murexid (Abbildung 59 im Anhang). Murexid, das Ammoniumsalz der Purpursäure, wird als Nickelindikator eingesetzt. Das Absorptionsspektrum des Murexid besitzt im sichtbaren Bereich ein Maximum bei der Wellenlänge  $\lambda = 521$  nm. Es handelt sich um das Absorptionsmaximum des ungebundenen Murexidaniums. Bei dieser Wellenlänge nimmt die Absorption mit zunehmender Nickelionenkonzentration ab, da Nickel(II)ionen mit Murexidaniumen reagieren und dadurch weniger freie Murexidaniumen vorhanden sind. Die Nickel-Murexid-Komplexe besitzen ein Absorptionsmaximum bei einer anderen Wellenlänge ( $\lambda = 458$  nm), wie in Abbildung 61 im Anhang 10.2 zu sehen ist. Die Huminsäure-Nickeltitrationen mit Murexid als Indikator erfolgen durch Messung der optischen Dichten bei der Wellenlänge  $\lambda = 521$  nm.

Huminsäure-Lösungen zeigen bei Wellenlängen größer als  $\lambda = 400$  nm keine Absorption sondern eine Trübung, da es sich um kolloidale Lösungen handelt. Die Trübung verhält sich analog zur Absorption nach Gleichung 108.

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\tau_t \cdot d \cdot [X] \quad (108)$$

mit  $I$  Lichtintensität hinter der Probe  
 $I_0$  Lichtintensität vor der Probe  
 $\tau_t$  Trübungskoeffizient  
 $d$  Schichtdicke der Probe  
 $[X]$  Konzentration des Stoffes X

Die optische Dichte einer Huminsäure-Murexid-Lösung {HA + Mu} setzt sich additiv aus der Trübung einer reinen Huminsäurelösung {HA} und der Absorption einer reinen Murexid-Lösung {Mu} zusammen, wie Abbildung 25 zu entnehmen ist. Es findet folglich keine Wechselwirkung zwischen Huminsäure und Murexid statt, die zu einer Absorptions- oder Trübungs-Änderung führt.

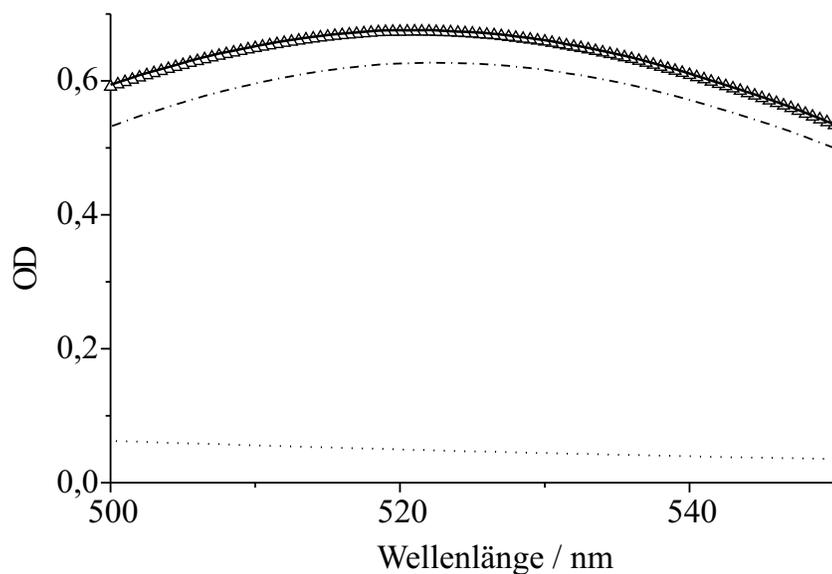


Abbildung 25: Ausschnitt aus den Spektren der optischen Dichte von wässrigen Huminsäure- ( $\cdots$ ), Murexid- ( $\cdot - \cdot -$ ), Huminsäure-Murexid-Lösungen ( $\triangle\triangle$ ) sowie die addierten Spektren von Lösungen der Huminsäure und des Murexid ( $—$ ),  $pH = 6$ , Puffer (PIPES)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Murexid-Einwaage  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l.

Messungen mit Huminsäure und Nickel(II)ionen dagegen ergeben, daß die Addition eines reinen Huminsäure-Spektrums {HA} und eines reinen Nickel(II)-ionen-Spektrums {Ni} bei der Wellenlänge  $\lambda = 521$  nm nicht die optische Dichte der entsprechend konzentrierten Huminsäure-Nickel-Lösung {HA + Ni} ergibt. Die gemessene optische Dichte der Huminsäure-Nickel-Lösung liegt bei  $\lambda = 521$  nm oberhalb der berechneten optischen Dichte aus den addierten Einzelspektren.

Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß Huminsäure bei Nickelkomplexierung Konformationsänderungen eingeht und damit ein größerer Anteil des durch die Probe geleiteten Lichtstrahls streut. In Abbildung 26 sind die Spektren dargestellt.

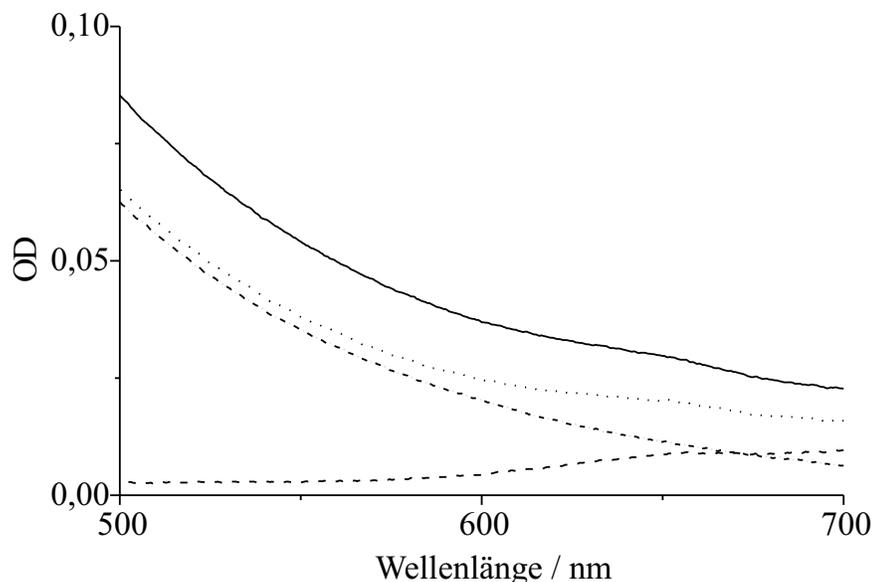


Abbildung 26: Ausschnitt aus den Spektren der optischen Dichte von wässrigen  $Ni^{2+}$ - (— — —), Huminsäure- (· — · —), Huminsäure- $Ni^{2+}$ -Lösungen (—) sowie die addierten Spektren von Lösungen der Huminsäure und des  $Ni^{2+}$  (· · ·),  $pH = 6$ , Puffer (PIPES)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Nickel(II)-Einwaage  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l.

Wird einer Huminsäure-Murexid-Lösung schrittweise eine Lösung mit Nickel(II)-Ionen zugegeben, nimmt die Absorption des freien Murexidansions bei  $\lambda = 521$  nm ab. Die Absorptionsabnahme ist jedoch geringer als bei gleicher Nickelzugabe zu einer Murexidlösung, wie Abbildung 27 zeigt. Bei Huminsäurezusatz liegen also weniger freie Nickelionen in Lösung vor, ein Teil der Nickelionen ist an Huminsäure gebunden.

Die gemessene optische Dichte  $A^*$  einer Lösung, die Huminsäure, Nickel-(II)ionen und Murexid enthält, setzt sich nach Gleichung 109 zusammen aus den Absorptionen des freien Murexids  $Mu^-$ , der Nickel(II)ionen  $Ni^{2+}$ , der Nickel-Murexid-Komplexe  $NiMu$  und der Trübung  $T$ .

$$\frac{A^*}{d} = \varepsilon_{Mu} \cdot [Mu^-] + \varepsilon_{Ni} \cdot [Ni^{2+}] + \varepsilon_{NiMu} \cdot [NiMu] + \frac{T}{d} \quad (109)$$

Die Trübung vergrößert sich bei Zugabe von Nickelionen (siehe Abbildung 26). Da der Beitrag der Trübung zur optischen Dichte gering ist, kann angenommen werden, daß die Zunahme der Trübung proportional ist zur Konzentration an Nickel nach Gleichung 110.

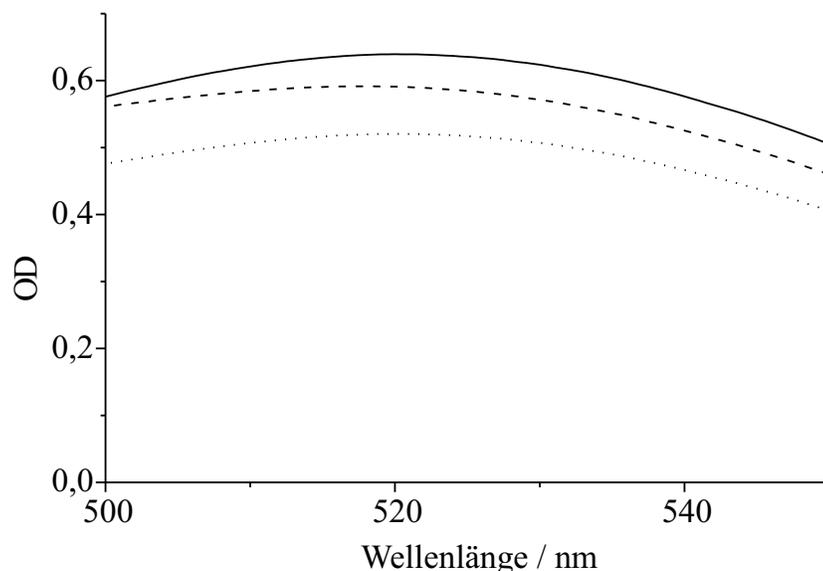


Abbildung 27: Ausschnitt aus den Spektren der optischen Dichte von Murexid- $Ni^{2+}$ - ( $\cdot \cdot \cdot$ ), Murexid-Huminsäure- $Ni^{2+}$ -Lösung ( $—$ ), sowie die addierten Spektren von Huminsäure- $Ni^{2+}$ - und Murexid- $Ni^{2+}$ -Lösungen ( $---$ ),  $pH = 6$ , Puffer (PIPES)  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, Einwaage des Nickel(II)  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l, des Murexid  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, der Huminsäure 0,1 g/l.

$$T = T_0 + \alpha \cdot Ni_0 \quad (110)$$

wobei  $\alpha$  aus den Messungen in Abbildung 26 berechnet wird.

In den Gleichungen 111 und 112 sind die Mengenbilanzen des Nickel(II) und des Murexids aufgeführt.

$$Ni_0 = [Ni^{2+}] + [NiHA] + [NiMu] \quad (111)$$

$$Mu_0 = [Mu^-] + [NiMu] \quad (112)$$

Mit der Nickelbilanz (Gleichung 111) läßt sich aus Gleichung 109 die Gleichung 113 herleiten. Gleichung 113 gibt die Abhängigkeit der Konzentration der Nickel-Murexid-Komplexe  $[NiMu]$  von der gemessenen optischen Dichte  $A^*$  bei der Wellenlänge  $\lambda = 521$  nm wieder.

$$[NiMu] = \frac{\frac{A^*}{d} - \varepsilon_{Mu} \cdot Mu_0 - \varepsilon_{Ni} \cdot [Ni^{2+}] - \frac{T}{d}}{\varepsilon_{NiMu} - \varepsilon_{Mu}} \quad (113)$$

Die zur Auswertung nach Gleichung 113 benötigten molaren Absorptionskoeffizienten des Murexid und der Nickel-Murexid-Komplexe werden aus Meßdaten

bestimmt. Die Berechnungen und Ergebnisse sind im Anhang 10.2 aufgeführt. Der molare Absorptionskoeffizient des Nickel(II) und die Trübung  $T_0$  lassen sich aus den Spektren in Abbildung 26 berechnen. In Tabelle 2 sind die Werte der in Gleichung 113 vorkommenden molaren Absorptions- und Trübungskoeffizienten bei der Wellenlänge  $\lambda = 521$  nm zusammengefaßt.

pH	$\varepsilon_{Mu}$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]	$\varepsilon_{NiMu}$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]	$T_0$ [OD]	$\varepsilon_{Ni}$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]	$\alpha$ [ $M^{-1}cm^{-1}$ ]
6	13000	590	0,050	1	4
7	12700	950	0,060	1	4

Tabelle 2: Molare Absorptions- und Trübungskoeffizienten bei  $\lambda = 521$  nm für das System Huminsäure-Nickelionen-Murexid.

Mit Hilfe der Stoffmengenbilanzen, Gleichungen 111 und 112, und der im Anhang in Tabelle 10 aufgeführten Summengleichgewichtskonstanten  $K$  lassen sich die Konzentrationen der freien und der an Huminsäure gebundenen Nickel(II)ionen ermitteln.  $f_{II}$  ist der nach Davies [28] berechnete Aktivitätskoeffizient für zweiwertige Ionen.

$$[Ni^{2+}] = \frac{[NiMu] \cdot [H^+]}{[Mu^-] \cdot K \cdot f_{II}} \quad (114)$$

$$[NiHA] = Ni_0 - [Ni^{2+}] - [NiMu] \quad (115)$$

Die Abbildungen 28 und 29 zeigen die nach den Gleichungen 113 bis 115 bestimmten Konzentrationen an Huminsäure-Nickel-Komplex in Abhängigkeit der berechneten freien Nickel(II)ionen-Konzentrationen. Die den Ergebnissen in Abbildung 28 zugrunde liegenden Messungen werden bei 0,1 M Inertsalzkonzentration durchgeführt, die Ergebnisse in Abbildung 29 stammen von Lösungen mit 0,01 M Inertsalzkonzentration.

Die Auswertungen sind begrenzt auf Einwaagen  $Ni_0 \leq 10^{-3}$  M für die Ionenstärke  $I = 0,1$  M und  $Ni_0 \leq 10^{-4}$  M bei  $I = 0,01$  M. Bei höheren Einwaagekonzentrationen  $Ni_0$  nimmt die berechnete freie Nickelkonzentration  $[Ni^{2+}]$  ab, was auf eine Konformationsänderung aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen  $[Ni^{2+}]$  und der Huminsäure zurückgeführt werden muß. Dementsprechend liegt bei höherer Ionenstärke ein größerer Auswertebereich vor.

Beide Meßreihen mit 0,1 M und 0,01 M Inertsalzkonzentration werden bei zwei pH-Werten,  $pH = 6$  und  $pH = 7$ , durchgeführt, die Lösungen sind durch Zugabe von  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l PIPES gepuffert. Die berechnete Konzentration an gebundenem Nickel(II),  $[NiHA]$ , ist bei  $pH = 7$  höher als bei  $pH = 6$ .

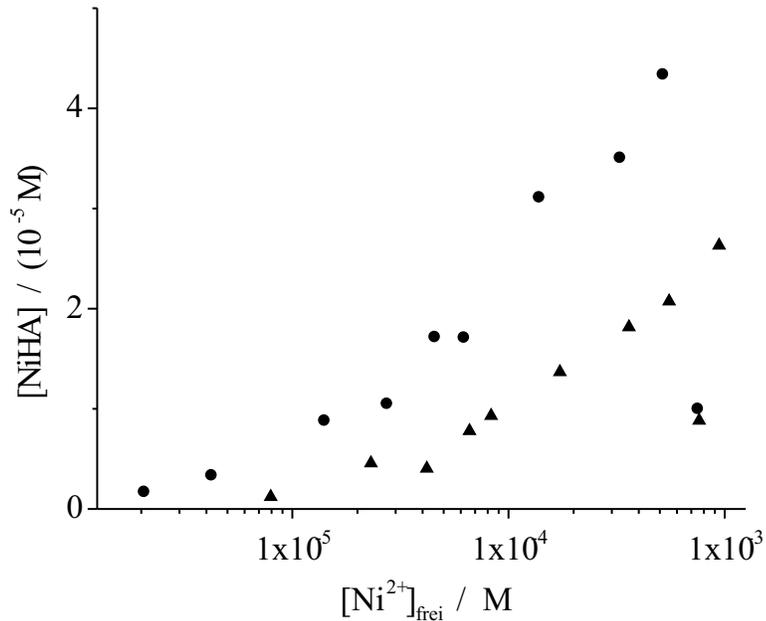


Abbildung 28: Auftragung der Konzentration der an Huminsäure gebundenen Nickelionen [NiHA] gegen die mit Murexid bestimmte Konzentration freier Nickelionen für  $pH = 6$  ( $\Delta$ ) und  $pH = 7$  ( $\bullet$ ),  $I = 0,1 \text{ M}$ , Puffer PIPES  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

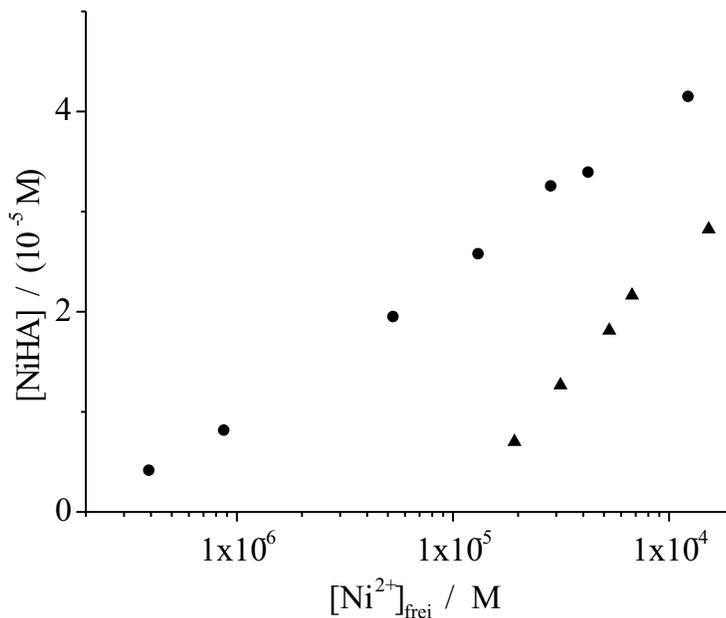


Abbildung 29: Auftragung der Konzentration der an Huminsäure gebundenen Nickelionen [NiHA] gegen die mit Murexid bestimmte Konzentration freier Nickelionen für  $pH = 6$  ( $\Delta$ ) und  $pH = 7$  ( $\bullet$ ),  $I = 0,01 \text{ M}$ , Puffer PIPES  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

## 6.2 Photometrische Titration mit Bromthymolblau (BTB) als Protonenindikator

Eine andere Möglichkeit, das Gleichgewicht der Huminsäure-Nickel-Komplexierung zu erfassen, ist die Detektion freigesetzter Protonen mit einem Säure-Base-Indikator. Werden bei der Titration von Huminsäure mit Nickel Protonen freigesetzt, so verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen der einfach- und zweifach deprotonierten Spezies des Indikators Bromthymolblau (BTB). Die Verschiebung des Indikatorgleichgewichtes führt zu Änderungen der optischen Dichte im Spektrum des Indikators. Die zur Auswertung benötigte Gleichgewichtskonstante sowie die Extinktionskoeffizienten der einfach- und zweifach deprotonierten Form des BTB sind im Anhang 10.1 aufgeführt.

Die Titration wird mit der Umlaufapparatur (Abbildung 3) durchgeführt. Diese Meßmethode hat den Vorteil, daß das Eindringen von Kohlendioxid aus der Luft weitgehend verhindert werden kann (siehe Kapitel 5.2). Eine Absenkung des pH-Wertes durch die Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser kann daher ausgeschlossen werden. Die Messungen werden bei der Ionenstärke  $I = 0,1 \text{ M}$  und der Temperatur  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  durchgeführt. Abbildung 30 zeigt den Verlauf der optischen Dichte bei der Wellenlänge  $\lambda = 616 \text{ nm}$ , dem Absorptionsmaximum der zweifach deprotonierten Indikatorform, in Abhängigkeit von der Nickelkonzentration.

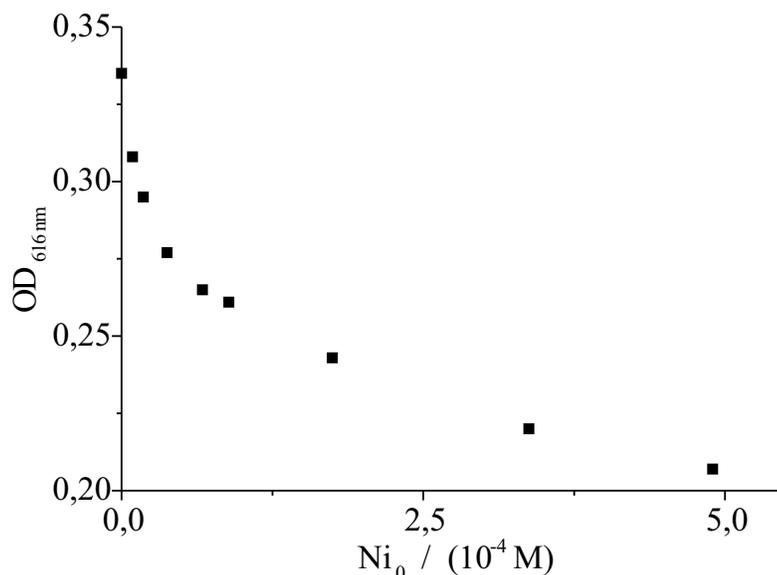


Abbildung 30: Optische Dichte bei  $\lambda = 616 \text{ nm}$  (nach Korrektur der Verdünnung) gegen die Nickeleinwaage der Titration von Huminsäure-BTB-Lösung mit sukzessiver Zugabe von Nickel(II)ionen, Startvolumen  $V_0 = 55,26 \text{ ml}$ , Huminsäure-Einwaage  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $NaOH_0 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $BTB_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[Ni^{2+}]_{Stammllsg} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Mit steigender Nickelkonzentration nimmt die optische Dichte in Abbildung 30 ab, was bedeutet, daß die Protonenkonzentration zunimmt. Diese Beobachtung führt zu der Schlußfolgerung, daß bei der Bildung von Nickel-Huminsäure-Kom-

plexen Protonen freigesetzt werden.

Für die Stöchiometrie der Nickel-Huminsäure-Komplexe gibt es folgende Möglichkeiten:

- ein Nickelion bindet an eine Bindungsstelle der Huminsäure
- ein Nickelion bindet zweizählig an zwei Bindungsstellen der Huminsäure.

Bei der Auswertung der Huminsäure-Nickel-Titration mit Murexid in Kapitel 6.1 spielt die Stöchiometrie der Komplexe keine Rolle, da die frei in der Lösung vorhandenen Nickelionen bestimmt werden.

Bei der in diesem Kapitel angewendeten Titration mit dem Indikator BTB werden dagegen die Protonen gemessen, die bei einer Bindung eines Nickelions an eine Ligandstelle frei werden. In diesem Fall spielt es eine Rolle, ob ein Nickelion an ein oder zwei Ligandbindungsstellen gebunden ist.

Analog zur Titrationsauswertung der reinen Huminsäure wird davon ausgegangen, daß es die drei funktionellen Ligand-Typen  $RCOOH$ ,  $R'OH$  und  $R''NH_3^+$  gibt, die im Gleichgewicht mit deprotonierten Formen und Nickel(II)-Komplexen stehen.

Die Carbonsäure- und phenolischen Ligandgruppen der Huminsäure werden zusammengefaßt und mit „ $CH$ “, die protonierten Aminogruppen mit „ $AmH$ “ abgekürzt.

- $RCOOH$  und  $R'OH$  als  $CH$
- $RCOO^-$  und  $R'O^-$  als  $C^-$
- $R''NH_3^+$  als  $AmH$

Im eingewogenen Feststoff liegen die phenolischen OH-Gruppen als protonierte Gruppen  $R'OH$  vor. Daher entspricht  $RCOONa_0$  der Einwaage  $CNa_0$ .

Es gelten die folgenden Stoffmengenbilanzen mit der Inertsalz-Einwaage  $I_0$ , der Natronlaugen-Einwaage  $B_0$ , der Nickelnitrat-Einwaage  $Ni_0$  und der Indikator-Einwaage  $In_0$ .

$$[Na^+] = B_0 + CNa_0 + I_0 \quad (116)$$

$$[Cl^-] = I_0 + AmHCl_0 \quad (117)$$

$$[NO_3^-] = 2 \cdot Ni_0 \quad (118)$$

$$In_0 = [InH^-] + [In^{2-}] \quad (119)$$

Außerdem gibt es für den Fall der einzähligen Komplexe die Bilanzgleichungen 120 bis 122 mit den Komplexen  $NiC^+$  und  $NiAm^{2+}$ . Im Meßbereich  $6 < \text{pH} < 7$  liegen die Aminogruppen nahezu vollständig protoniert vor, die deprotonierte Form  $Am$  braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

$$CNa_0 + CH_0 = [CH] + [C^-] + [NiC^+] \quad (120)$$

$$Ni_0 = [Ni^{2+}] + [NiC^+] + [NiAm^{2+}] \quad (121)$$

$$AmHCl_0 = [AmH^+] + [NiAm^{2+}] \quad (122)$$

Für den Fall der zweizähligen Komplexe gelten die Bilanzgleichungen 123 bis 125 mit den Komplexen  $NiC_2$ ,  $NiCAm^+$  und  $NiAm_2^{2+}$ .

$$CNa_0 + CH_0 = [CH] + [C^-] + [NiCAm^+] + [NiC_2] \quad (123)$$

$$Ni_0 = [Ni^{2+}] + [NiC_2] + [NiCAm^+] + [NiAm_2^{2+}] \quad (124)$$

$$AmHCl_0 = [AmH^+] + [NiCAm^+] + [NiAm_2^{2+}] \quad (125)$$

Für das Huminsäure-Nickel-System mit Indikator gilt im Fall der einzähligen Komplexe die Elektroneutralitätsbilanz in Gleichung 126, für den Fall der zweizähligen Komplexe die Elektroneutralitätsbilanz in Gleichung 127.

$$\begin{aligned} 2 \cdot [Ni^{2+}] + [NiC^+] + 2 \cdot [NiAm^{2+}] + [Na^+] + [H^+] + [AmH^+] & \quad (126) \\ = [NO_3^-] + [Cl^-] + 2 \cdot [In^{2-}] + [InH^-] + [C^-] + [OH^-] & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \cdot [Ni^{2+}] + [NiCAm^+] + 2 \cdot [NiAm_2^{2+}] + [Na^+] + [H^+] + [AmH^+] & \quad (127) \\ = [NO_3^-] + [Cl^-] + 2 \cdot [In^{2-}] + [InH^-] + [C^-] + [OH^-] & \end{aligned}$$

Die Elektroneutralitätsbilanzen lassen sich mit den Stoffmengenbilanzen der Gleichungen 116 bis 119 und den Bilanzgleichungen 120 bis 122 für einzählige Komplexe bzw. den Gleichungen 123 bis 125 für zweizählige Komplexe umformen.

$$[NiC^+] + [NiAm^{2+}] = [H^+] - [OH^-] - In_0 - [In^{2-}] - [C^-] + B_0 + CNa_0 \quad (128)$$

$$[NiC_2] + [NiCAm^+] + [NiAm_2^{2+}] = \frac{[H^+] - [OH^-] - In_0 - [In^{2-}] - [C^-] + B_0 + CNa_0}{2} \quad (129)$$

Die Komplexe ( $NiC^+ + NiAm^{2+}$ ) werden im folgenden mit  $NiL$  bezeichnet, die Komplexe ( $NiC_2 + NiCAm^+ + NiAm_2^{2+}$ ) als  $NiL_2$ . Da während der Titration die Meßlösung durch Nickelzugabe verdünnt wird, ist es einfacher, mit Stoffmengen  $n_x$  zu rechnen als mit Konzentrationen. Die Gleichungen 128 und 129 lauten dann mit Stoffmengen

$$n_{NiL} = n_{H^+} - n_{OH^-} - n_{In_0} - n_{In^{2-}} - n_{C^-} + n_{B_0} + n_{CNa_0} \quad (130)$$

$$n_{NiL_2} = \frac{n_{H^+} - n_{OH^-} - n_{In_0} - n_{In^{2-}} - n_{C^-} + n_{B_0} + n_{CNa_0}}{2} \quad (131)$$

Mit den Änderungen der Stoffmengen  $\delta n_x$  des jeweiligen Wertes zum Ausgangswert der Titration bei  $Ni_0 = 0$  fallen in den Gleichungen 130 und 131 die Einwaagestoffmengen weg, da sie konstant sind. Weiterhin gilt  $\delta n_{NiL} = n_{NiL}$  bzw.  $\delta n_{NiL_2} = n_{NiL_2}$ , da am Anfang der Titration noch kein Komplex vorhanden ist.

$$n_{NiL} = \delta n_{H^+} - \delta n_{OH^-} - \delta n_{In^{2-}} - \delta n_{C^-} \quad (132)$$

$$n_{NiL_2} = \frac{\delta n_{H^+} - \delta n_{OH^-} - \delta n_{In^{2-}} - \delta n_{C^-}}{2} \quad (133)$$

$\delta n_{OH^-}$ ,  $\delta n_{H^+}$  und  $\delta n_{In^{2-}}$  in den Gleichungen 132 und 133 werden aus Meßgrößen berechnet, die Änderung der Stoffmenge an deprotonierten Ligandgruppen  $\delta n_{C^-}$  wird aus der Auswertung der potentiometrischen Titration in Kapitel 5.1 bestimmt. Da nur wenige Bindungsstellen der Huminsäure mit Nickel(II) belegt sind, wird vernachlässigt, daß die Nickelionen das Protonierungsgleichgewicht der Huminsäure beeinflussen. Ausserdem kann nach Abbildung 19 zur Berechnung der deprotonierten Gruppen angenommen werden, daß die Abhängigkeit der Differenz ( $n_{L^-} - n_{L_0^-}$ ) vom pH-Wert im Bereich  $4 \leq pH \leq 8$  nahezu linear ist.

In Abbildung 31 ist die Konzentration der an Huminsäure gebundenen Nickelionen gegen die Einwaage an Nickelionen aufgetragen, wenn die Bildung einzähniger Huminsäure-Nickel-Komplexe angenommen wird. Abbildung 32 zeigt die entsprechende Auftragung mit der Annahme, daß zweizähnige Huminsäure-Nickel-Komplexe gebildet werden.

Aus den Abbildungen 31 und 32 geht hervor, daß bei gleichem pH-Wert und gleicher Nickeleinwaage doppelt so viel Huminsäure-Nickel(II)-Komplex gebildet wird, wenn die Bildung eines einzähnigen Komplexes zugrunde gelegt wird als wenn ein zweizähniger Komplex postuliert wird.

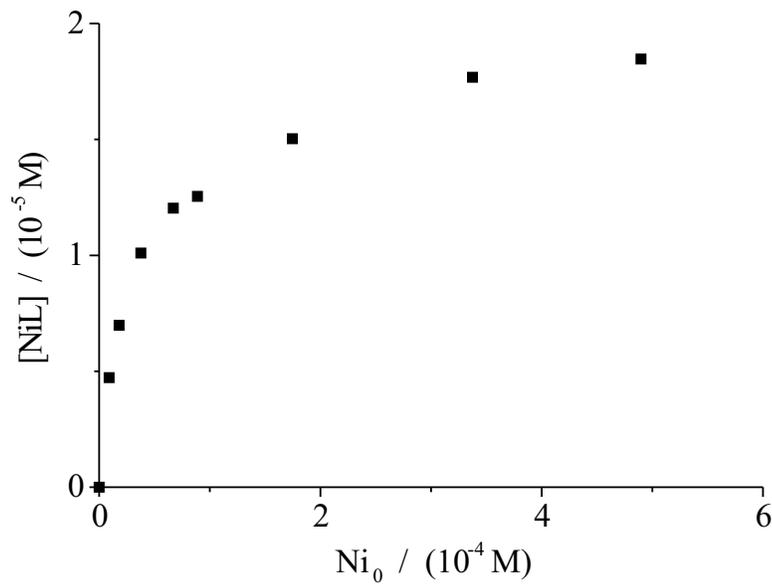


Abbildung 31: Auftragung der Konzentration einzähniger Nickel-Huminsäure-Komplexe gegen die Nickeleinwaage-Konzentration,  $\text{pH} = 6,85 - 6,57$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ .

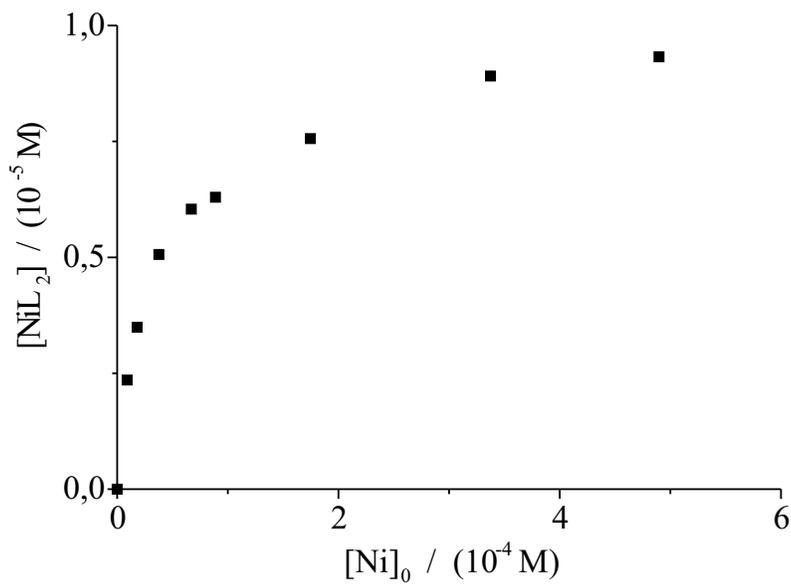


Abbildung 32: Auftragung der Konzentration zweizähniger Nickel-Huminsäure-Komplexe gegen die Nickeleinwaage-Konzentration,  $\text{pH} = 6,85 - 6,57$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ .

Um zu entscheiden, ob ein- oder zweizählige Komplexe gebildet werden, wird ein Vergleich mit den Nickel-Huminsäure-Titrations mit Murexid aus Kapitel 6.1 vorgenommen. Abbildung 33 zeigt die berechneten Konzentrationen einzähliger Komplexe aus der Titration mit Bromthymolblau (Punkte) und die Konzentrationen gebundener Nickelionen aus den Titrations mit Murexid bei  $\text{pH} = 6$  (offene Quadrate) und  $\text{pH} = 7$  (offene Dreiecke) aus Abbildung 28. Der  $\text{pH}$ -Wert der Titration mit Bromthymolblau liegt im Bereich von  $6,85 \leq \text{pH} \leq 6,57$  und damit zwischen den  $\text{pH}$ -Werten der Messungen mit dem Nickelindikator Murexid. Da auch die Konzentration einzähliger Nickel-Huminsäure-Komplexe zwischen den berechneten Konzentrationen gebundener Nickelionen aus den beiden Titrations mit Murexid liegt, kann davon ausgegangen werden, daß die Bindung von Nickel(II) an Huminsäure überwiegend in einzähligen Komplexen erfolgt. Der Vergleich der beiden unterschiedlichen Meßmethoden in Kapitel 6.1 und 6.2 erlaubt somit die Bestimmung der Stöchiometrie der Nickel-Huminsäure-Komplexe.

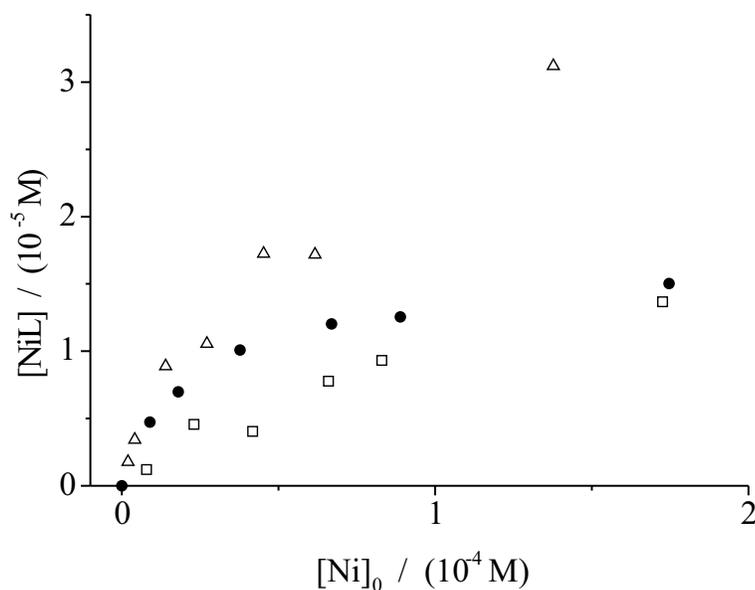


Abbildung 33: Auftragung der Konzentrationen 1.(●) einzähliger Nickel-Huminsäure-Komplexe aus Abb. 31, 2.(□) gebundener Nickelionen bei  $\text{pH} = 6$  aus Abb. 28, 3. (△) gebundener Nickelionen bei  $\text{pH} = 7$  aus Abb. 28 gegen die Nickeleinwaage-Konzentration,  $I = 0,1 \text{ M}$ .

### 6.3 Potentiometrische Titration

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Nickel(II)-Bindung an Huminsäure ist die potentiometrische Titration. Dabei kann eine Huminsäure-Nickel-Lösung mit Salzsäure bekannter Konzentration (Kapitel 6.3.1) oder eine Huminsäure-Lösung mit Nickelionen (Kapitel 6.3.2) titriert werden. Die 3. Möglichkeit ist, daß eine Huminsäurelösung nach sukzessiver Nickel(II)-Ionen-Zugabe immer wieder mit Natronlauge auf den Anfangs-pH-Wert eingestellt wird (Kapitel 6.3.3 Rücktitration).

#### 6.3.1 Potentiometrische Titration von Huminsäure-Nickel-Lösung mit Salzsäure

Die Titration der Huminsäure-Nickel-Lösung mit Salzsäure erfolgt analog zur Titration der reinen Huminsäure, d. h. mit dem Titrierautomaten und unter Ausschluß von Kohlendioxid. Die Elektrode wird mit dem Breitband-Puffergemisch [18] geeicht. Die Huminsäurelösung hat eine Einwaage von 0,1 g/l Huminsäure und eine Nickeleinwaage-Konzentration von 1.)  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M, 2.)  $1 \cdot 10^{-4}$  M und 3.)  $4 \cdot 10^{-5}$  M.

Die Abbildung 34 zeigt exemplarisch die Huminsäure-Nickel-Titration mit einer Nickeleinwaage von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M im Vergleich zu einer Huminsäure-Titration ohne Nickel-Zugabe.

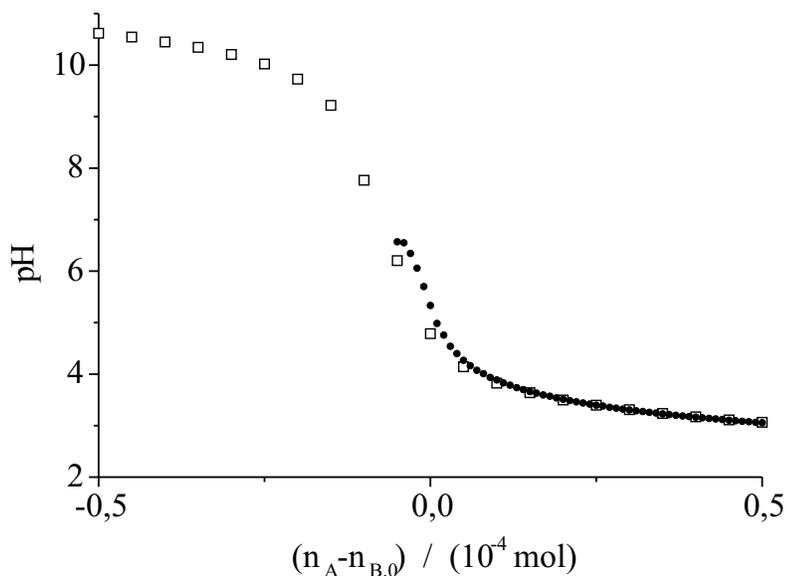


Abbildung 34: Auftragung des pH-Wertes gegen  $(n_A - n_{B,0})$  aus Gleichung 134 der Titration der Huminsäure ( $\square$ ) und Huminsäure-Nickel(II)-Lösung ( $\bullet$ ) mit 0,1 M Salzsäure,  $N_{i_0} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  M,  $I = 0,1$  M.

Die Titration der reinen Huminsäurelösung wird mit der Titration der Huminsäure-Nickel-Lösung in Abbildung 34 verglichen, beide werden mit 0,1 M Salzsäure titriert. Da die Einwaage-Stoffmengen an Natronlauge  $n_{B,0}$  unterschiedlich sind,

werden sie von der zugegebenen Stoffmenge Salzsäure  $n_A$  subtrahiert. Die gemessenen pH-Werte zweier Titrationsen 1 und 2 können verglichen werden, wenn Gleichung 134 gilt.

$$n_A(1) - n_{B,0}(1) = n_A(2) - n_{B,0}(2) \quad (134)$$

Die pH-Werte der Titrationsen mit und ohne Nickel(II)-Zugabe in Abbildung 34 unterscheiden sich bei gleichen Stoffmengen ( $n_A - n_{B,0}$ ) nur geringfügig. Daher wird eine Fehlerabschätzung mit Fehlerfortpflanzung nach der Methode von Gauß vorgenommen. Der Fehler in der Genauigkeit der Elektrode wird mit  $\delta pH = 0,02$  abgeschätzt, er ist jedoch so klein, daß er in Abbildung 35 innerhalb der Größe der Symbole liegt.

Der Fehler in  $(n_A - n_{B,0})$  setzt sich additiv zusammen aus dem Fehler  $\delta n_A$  und dem Fehler  $\delta n_{B,0}$ . Für  $\delta n_A$  wird bei der Huminsäuretitration  $\delta n_A = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  angenommen, was der Hälfte einer Zugabemenge entspricht. Bei der Huminsäure-Nickel-Titration wird  $\delta n_A = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  angenommen, was der einfachen Zugabemenge entspricht, da bei dieser Titration die Zugabevolumina kleiner gewählt wurden.  $\delta n_{B,0}$  wird mit  $\delta n_{B,0} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  abgeschätzt.

Die Fehlerbalken für die Titration aus Abbildung 34 sind in Abbildung 35 eingetragen.

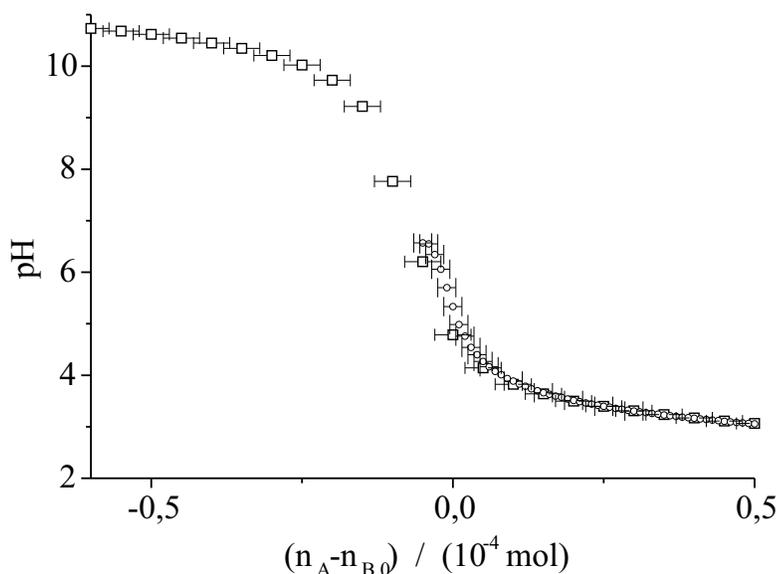


Abbildung 35: Titration der Huminsäure (□) und Huminsäure-Nickel(II)-Lösung (○) aus Abbildung 34, die Fehlerbalken wurden wie im Text beschrieben berechnet.

Aus Abbildung 35 wird ersichtlich, daß die pH-Werte der Huminsäure- und der Huminsäure-Nickel-Titration bei entsprechender Zugabe an Salzsäure im Rahmen des Fehlers gleich sind. Die Komplexierung von Nickelionen mit Huminsäure

kann unter den gegebenen Bedingungen nicht durch eine Titration mit Salzsäure beobachtet werden.

### 6.3.2 Potentiometrische Titration von Huminsäure mit Nickelnitrat

Die Titration der Huminsäure-Lösung mit Nickelnitrat erfolgt ebenfalls mit dem Titrierautomaten unter Ausschluß von Kohlendioxid. Die Einwaage der Huminsäure beträgt 0,1 g/l.

Werden der Huminsäure-Lösung Nickel(II)ionen zugefügt, beobachtet man eine Abnahme des pH-Wertes, es werden Protonen freigesetzt. Die Auswertung der potentiometrischen Titration erfolgt analog zur Auswertung der Huminsäure-Nickeltitration mit dem Indikator BTB aus Kapitel 6.2. Da der Vergleich der Mengen gebundener Nickel(II)ionen aus der Titration mit Murexid (Kapitel 6.1) und der Titration mit dem Protonenindikator BTB (Kapitel 6.2) zeigt, daß Nickelionen einzähnig an Huminsäure binden, werden die folgenden Berechnungen nur für einzähnige Komplexe durchgeführt.

An Stelle der Natronlauge-Einwaage  $B_0$  gibt es bei dieser potentiometrischen Titration eine HCl-Einwaage  $A_0$ . Die Gleichungen 116 und 117 werden zu den Gleichungen 135 und 136.  $CNa_0$  und  $AmHCl_0$  sind wieder die Einwaage-Konzentrationen an Carboxylat- und protonierten Aminogruppen der Huminsäure.

Da ohne Indikator gearbeitet wird, bleibt dessen Mengenbilanz (Gleichung 119) unberücksichtigt.

$$[Na^+] = CNa_0 + I_0 \quad (135)$$

$$[Cl^-] = I_0 + AmHCl_0 + A_0 \quad (136)$$

Gleichung 137 gibt die Elektroneutralitätsbedingung wieder.

$$\begin{aligned} 2[Ni^{2+}] + [Na^+] + [H^+] + [AmH^+] + [NiC^+] + 2[NiAm^{2+}] \\ = [NO_3^-] + [Cl^-] + [C^-] + [OH^-] \end{aligned} \quad (137)$$

Gleichung 137 und die Mengenbilanzen (Gleichungen 118, 120 bis 122, 135 und 136) ergeben einen Ausdruck für die Stoffmenge des Komplexes  $n_{NiL}$ .

$$n_{NiL} = n_{H^+} - n_{OH^-} - n_{C^-} + n_{CNa_0} - n_{A_0} \quad (138)$$

Mit den Änderungen der Stoffmengen  $\delta n_x$  des jeweiligen Wertes zum Ausgangswert der Titration bei  $Ni_0 = 0$  fallen in Gleichung 138 die Einwaagestoffmengen weg, da sie konstant sind, und  $\delta n_{NiL} = n_{NiL}$ , da am Anfang der Titration noch kein Komplex vorhanden ist.

$$n_{NiL} = \delta n_{H^+} - \delta n_{OH^-} - \delta n_{C^-} \quad (139)$$

$\delta n_{OH^-}$  und  $\delta n_{H^+}$  in Gleichung 139 wird aus dem gemessenen pH-Wert berechnet. Wie in Kapitel 6.2 wird angenommen, daß das Protonierungsgleichgewicht der Huminsäure nicht durch die Nickelionen beeinflusst wird, da nur wenig Nickel(II) an Huminsäure gebunden ist. Unter dieser Voraussetzung kann  $n_{C^-}$  aus der Titration der Huminsäure in Kapitel 5.1 berechnet werden. Die Abhängigkeit der Differenz ( $n_{L^-} - n_{L_0^-}$ ) vom pH im Bereich  $pH = 4$  bis  $pH = 8$  wird wieder als lineare Abhängigkeit angesehen.

In Abbildung 36 sind die berechneten Konzentrationen an einzähnigem Huminsäure-Nickel-Komplex gegen die Einwaagekonzentration an Nickel bei zwei verschiedenen Start-pH-Werten dargestellt.

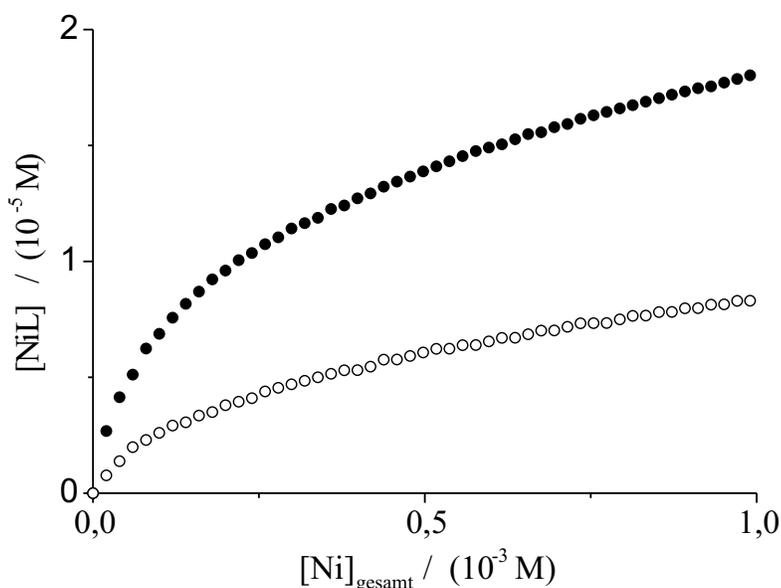


Abbildung 36: Auftragung der Konzentrationen einzähnig gebundener Nickelionen gegen Nickel(II)zugabe, Titration mit potentiometrischer Detektion, (○)  $pH_{Start} = 4,39$ , (●)  $pH_{Start} = 5,32$ ,  $I = 0,1$  M, Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l.

In Abbildung 36 wird bestätigt, daß mit zunehmendem pH-Wert die Menge gebundener Nickel(II)ionen steigt. Die Kurven in Abbildung 36 erreichen keine Sättigungskonzentration des Komplexes  $NiL$  analog zur Abbildung 28.

### 6.3.3 Rücktitration

Um die Anzahl Protonen zu ermitteln, die bei der Komplexbildung von Nickelionen mit Huminsäure freigesetzt werden, wird ein weiteres Experiment durchgeführt. Bei konstantem pH-Wert wird ein definiertes Äquivalent Nickel(II)ionen zu einer Huminsäure-Lösung mit der Einwaage 0,1 g/l gegeben und anschließend durch Zugabe von Natronlauge der ursprüngliche pH-Wert wieder eingestellt. Die Zugabe von 0,1 mol/l Natriumchlorid gewährleistet, daß die Ionenstärke der Lösung

näherungsweise konstant bleibt. Die verbrauchte Menge Natronlauge entspricht der Menge an Protonen, die bei der Komplexbildung freigesetzt werden.

In den Abbildungen 37 und 38 sind die Konzentrationen der gebundenen Nickelionen gegen die Gesamtkonzentrationen an Nickelionen bei  $pH = 5,75$  bzw.  $pH = 7,80$  aufgetragen.

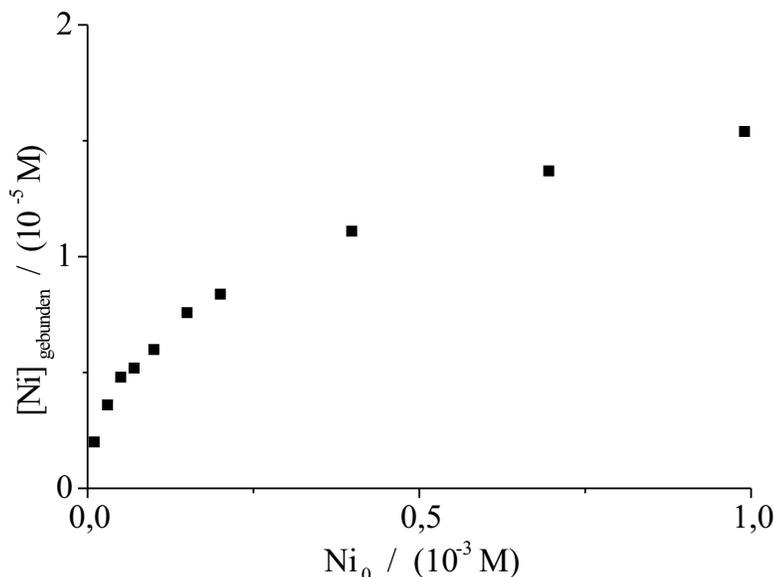


Abbildung 37: Rücktitrations-Experiment bei  $pH = 5,75$ ; Auftragung der Konzentrationen gebundener Nickelionen gegen Nickelionenzugabe, Huminsäureeinwaage  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ .

Die Komplexkonzentration beträgt bei der Nickeleinwaage  $Ni_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  und  $pH = 5,75$  etwa  $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (Abbildung 37), bei  $pH = 7,80$  beträgt sie bei gleicher Nickeleinwaage  $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (Abbildung 38). Dies bestätigt die Beobachtung aus den vorherigen Kapiteln, daß mit zunehmendem pH-Wert die Menge gebundener Nickel(II)ionen steigt.

Eine exakte Bestimmung der Sättigungskonzentration ist nicht möglich, da bei hohen Nickel(II)zugaben keine konstante Komplexkonzentration erreicht wird. Die fehlende Sättigungskonzentration der Rücktitrationen wird wieder auf Konformationsänderungen der Huminsäure bei Nickelbindung zurückgeführt.

Zum Abschluß dieses Kapitels kann zusammengefaßt werden:

- Nickel(II)ionen binden überwiegend einzähnig an Huminsäure.
- Der Quotient  $\frac{[Ni]_{\text{gebunden}}}{[Ni^{2+}]}$  kann sowohl potentiometrisch wie auch spektralphotometrisch mit Hilfe von Protonen- oder Metallionen-Indikatoren bestimmt werden; er nimmt mit steigendem pH-Wert zu.
- In den Meßbereichen wird keine Sättigung der Bindung von Huminsäure mit Nickel(II)ionen erreicht.

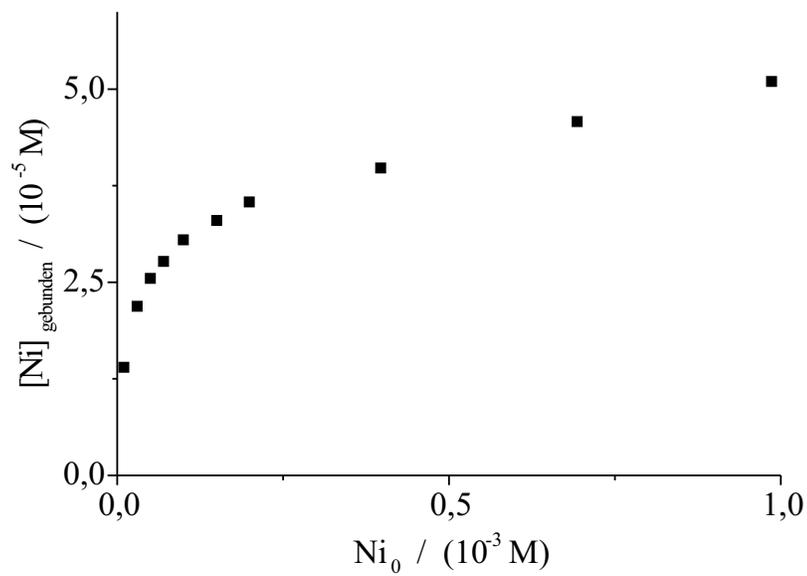


Abbildung 38: Rücktitrations-Experiment bei  $pH = 7,80$ ; Auftragung der Konzentrationen gebundener Nickelionen gegen Nickelionenzugabe, Huminsäureeinwaage  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ .

## 7 Kinetische Messungen zur Huminsäure-Nickelkomplexierung

Da Salicylsäure als Modellsubstanz für Huminsäure angesehen wird, erfolgt die kinetische Untersuchung der Komplexbildung von Nickel(II)ionen an Huminsäure analog zur Salicylsäure (Kapitel 3) mit der stopped-flow-Technik. Die Huminsäure liegt im untersuchten pH-Bereich teilweise protoniert vor, und es werden bei der Komplexbildung mit Nickel(II)ionen Protonen freigesetzt. Der Reaktionsablauf wird anhand der Protonen-Konzentration mit Hilfe des Indikators Bromthymolblau detektiert.

Die Absorption des BTB nimmt mit steigender Protonenkonzentration bei der Wellenlänge  $\lambda = 616 \text{ nm}$  ab und bei  $\lambda = 432 \text{ nm}$  zu. Die Änderung der optischen Dichte wird bei der Wellenlänge  $\lambda = 616 \text{ nm}$  verfolgt, da die Trübung der Huminsäure-Lösung bei dieser Wellenlänge gering ist. Die Trübung ist abhängig von der Einwaage an Huminsäure und von der Ionenstärke; bei  $0,1 \text{ M}$  Ionenstärke und  $0,1 \text{ g/l}$  Huminsäureeinwaage beträgt sie  $20 \text{ mOD}$ . In Abbildung 39 ist ein Trübungs-Spektrum der Huminsäure dargestellt.

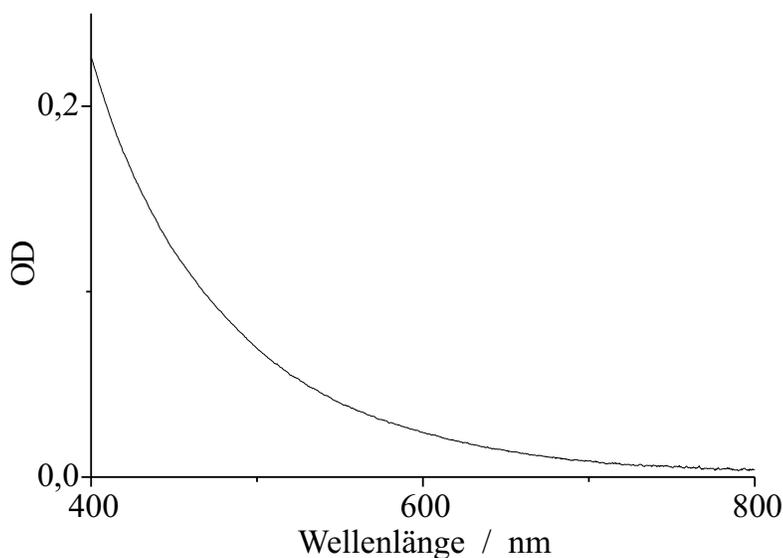


Abbildung 39: Spektrum der optischen Dichte einer Huminsäurelösung mit der Einwaage  $0,1 \text{ g/l}$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ .

Der untersuchte pH-Bereich reicht von  $pH = 6,2$ , wo die untere Meßgrenze des Indikators liegt, bis  $pH = 7,5$ , wo die Nickelhydroxid-Bildung beginnt. In diesem pH-Bereich ist die Huminsäure ein schwacher Puffer. Alle stopped-flow-Messungen werden bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ , der Indikatorkonzentration  $Ind_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  und der Ionenstärke  $I = 0,1 \text{ M}$  durchgeführt. Zur Entfernung von Kohlendioxid wird in vakuumdichten Spritzen, die mit den Meßlösungen befüllt sind, Unterdruck erzeugt. Trotzdem verbleiben geringe Mengen Kohlendioxid in den Lösungen.

Zunächst muß überprüft werden, ob Huminsäure mit dem Indikator Bromthymolblau reagiert. Dazu werden eine Huminsäure- Lösung mit einer Bromthymolblau- Lösung, die beide auf den gleichen pH-Wert eingestellt sind, in der stopped-flow-Apparatur gemischt. Abbildung 40 zeigt den Verlauf der optischen Dichte dieses Experiments im Vergleich zu einer Mischung, die zusätzlich zum Indikator noch Nickel(II)ionen enthält.

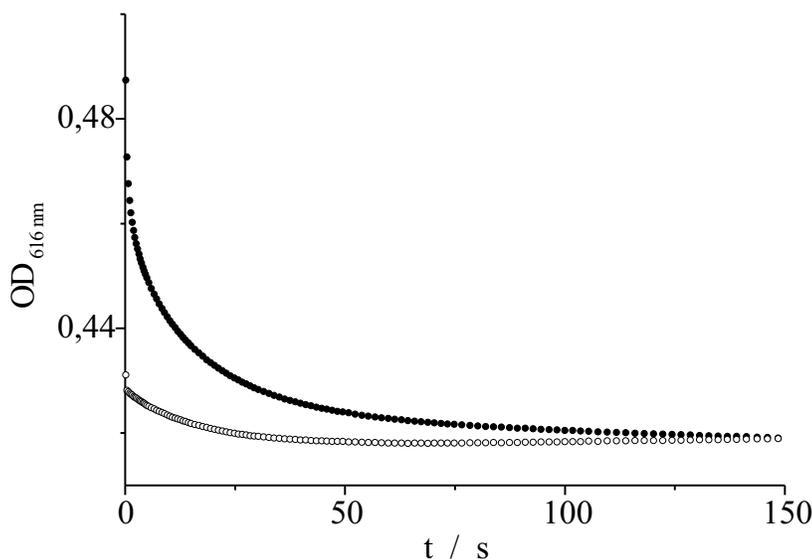


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der optischen Dichte bei  $\lambda = 616 \text{ nm}$  von Huminsäurelösungen mit Indikator (○) bzw. mit Indikator und Nickel(II)ionen (●).

Den Kurven in Abbildung 40 ist ein langsamer Relaxationseffekt gemeinsam, der durch den relativ langsamen Abfall der optischen Dichte bei der Kurve ohne Nickel(II)-Zugabe gut sichtbar ist. Die Kurve mit Nickel als Reaktand weist zusätzlich zum langsamen Effekt noch schnelle Effekte auf, die den steilen Abfall der optischen Dichte zu Beginn der Zeitmessung verursachen.

## 7.1 Die Hydratation von Kohlendioxid

Der langsame Relaxationseffekt in Abbildung 40 kann der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser zugeordnet werden, die in Abbildung 41 dargestellt ist. Kohlendioxid reagiert zunächst langsam mit Wasser zu Kohlensäure, die anschließend in einem schnellen Nachgleichgewicht unter Protonenabgabe zum Hydrogencarbonat reagiert.

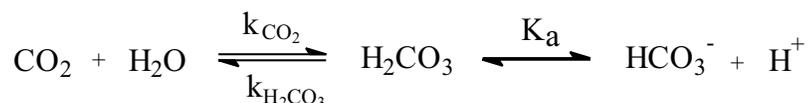


Abbildung 41: Reaktionsschema für Kohlendioxid in Wasser.

Für die Reaktion in Abbildung 41 gilt die Geschwindigkeitsgleichung 140. Die Konzentration des Wassers  $[H_2O]$  ist in  $k_{CO_2}$  mit einbezogen.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2} \cdot [CO_2] + k_{H_2CO_3} \cdot [H_2CO_3] \quad (140)$$

Bekannt sind folgende Konstanten der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser [23]

$$k_{CO_2} = 0,04 \text{ s}^{-1} \quad (141)$$

$$k_{H_2CO_3} = 28 \text{ s}^{-1} \quad (142)$$

$$K_a = \frac{[H^+]_e \cdot [HCO_3^-]_e}{[H_2CO_3]_e} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (143)$$

$$K_h = \frac{[H_2CO_3]_e}{[CO_2]_e} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} = 1,4 \cdot 10^{-3} \quad (144)$$

$$K_1 = \frac{[H^+]_e \cdot [HCO_3^-]_e}{[CO_2]_e + [H_2CO_3]_e} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}. \quad (145)$$

Der Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$  nach Abbildung 41 lautet

$$\frac{1}{\tau} = k_{CO_2} \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot [H^+]_e}{K_1 + 2 \cdot [H^+]_e \cdot K_h} \right). \quad (146)$$

In Tabelle 3 sind einige nach Gleichung 146 berechnete Relaxationszeiten für das System Kohlendioxid-Wasser angegeben.

pH	$\frac{1}{\tau} [s^{-1}]$	$\tau [s]$
5	1,556	0,643
6	0,199	5,02
7	0,056	17,9
8	0,042	24,0

Tabelle 3: Relaxationszeiten für das System Kohlendioxid-Wasser bei verschiedenen pH-Werten,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0 \text{ M}$ .

Da in den Meßlösungen kein reines Wasser vorliegt, sondern zusätzlich Indikator und Huminsäure, die ebenfalls mit Protonen reagieren können, wird ein modifiziertes Reaktionsschema aufgestellt, das in Abbildung 42 dargestellt ist.



umgeformt zu Gleichung 153.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{[B_C^-]_e} \cdot (k_{CO_2} \cdot ([B_C^-]_e + [CO_2]_e) + k_{H_2CO_3} \cdot K_h \cdot K_{ex} \cdot ([HCO_3^-]_e + [HB_C]_e)) \quad (153)$$

Da die Lösungen entgast werden, ist die Annahme gültig, daß  $[B_C^-]_e \gg [CO_2]_e$  und  $[HB_C]_e \gg [HCO_3^-]_e$ . Damit vereinfacht sich Gleichung 153 zu Gleichung 154.

$$\frac{1}{\tau} = k_{CO_2} \cdot \left( 1 + \frac{[H^+]_e}{K_1} \right) \quad (154)$$

In Tabelle 4 sind die mit Gleichung 154 berechneten Relaxationszeiten für den Kohlendioxid-Effekt in einer Huminsäurelösung aufgeführt. Der Vergleich mit Tabelle 3 zeigt, daß die Relaxationszeiten des Kohlendioxid-Effektes oberhalb von pH = 7 sehr ähnliche Werte haben.

pH	$\frac{1}{\tau} [s^{-1}]$	$\tau [s]$
5	0,838	1,19
6	0,120	8,35
7	0,048	20,8
8	0,041	24,5

Tabelle 4: Relaxationszeiten für das System Kohlendioxid-Wasser-Huminsäure bei verschiedenen pH-Werten,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0 \text{ M}$ .

Die langsamen Relaxationseffekte in Abbildung 40 weisen Relaxationszeiten von  $\tau = 18 \text{ s}$  auf, die im Zeitbereich liegen, der in Tabelle 4 für  $pH = 7$  berechnet wird. Daher werden diese langsamen Relaxationseffekte der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser zugeordnet.

## 7.2 Reaktion von Nickel(II)ionen mit Huminsäure

Zunächst wird die Reaktion von Nickel(II)ionen und Huminsäure mit der von anderen Metallionen verglichen. Dazu werden in der stopped-flow-Apparatur Huminsäurelösungen mit Lösungen gemischt, die Magnesium(II)-, Kupfer(II)- oder Nickel(II)-Ionen enthalten. Alle Lösungen, auch die Vergleichslösung ohne zweiwertige Metallionen, enthalten  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Bromthymolblau und  $0,1 \text{ M}$  Natriumchlorid, um die Ionenstärke konstant zu halten. Die zeitlichen Änderungen der optischen Dichten sind in Abbildung 43 wiedergegeben.

Stopped-flow-Messungen bis  $500 \text{ s}$  zeigen, daß bei den Experimenten in Abbildung 43 die optische Dichte ab  $t = 100 \text{ s}$  konstant ist.

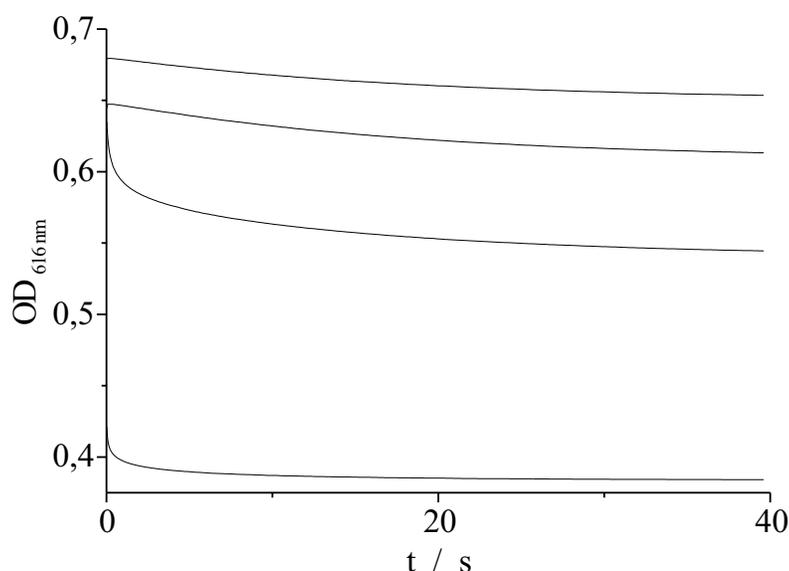


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf der optischen Dichte nach dem Mischen von Huminsäurelösungen mit Lösungen (von oben nach unten) mit Magnesiumchlorid, ohne zweiwertige Metallionen, mit Nickel(II)nitrat und mit Kupfer(II)sulfat bei  $\lambda = 616 \text{ nm}$ ,  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $[\text{Metallsalz}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Allen Lösungen ist ein Relaxationseffekt mit einer Zeitkonstante von etwa  $\tau = 20 \text{ s}$  gemeinsam. Dieser Effekt wird der Hydratation des Kohlendioxid zugeordnet. Die Lösung ohne mehrwertige Kationen zeigt nur den Kohlendioxid-Effekt. Bei Zugabe eines Magnesiumsalzes wird ebenfalls nur dieser Effekt beobachtet.

Wird eine Lösung von Huminsäure und Bromthymolblau mit einer Nickelnitrat-Lösung gemischt, so beobachtet man bei der Wellenlänge  $\lambda = 616 \text{ nm}$  den in Abbildung 44 gezeigten Verlauf der optischen Dichte (durchgängige Kurve).

Die gemessenen optische Dichte-Zeit-Kurven lassen sich nicht an eine einzelne Exponentialfunktion anpassen. Der Absorptionsverlauf kann durch die Überlagerung von drei linearen Relaxationseffekten in Gleichung 155 beschrieben werden. Die optische Dichte wird in Gleichung 155 mit  $A$  bezeichnet,  $\Delta A$  sind die Amplituden, die Indizes 1 bis 3 kennzeichnen die 3 Relaxationseffekte. Die Exponentialfunktionen sind als gestrichelte Kurven einzeln in Abbildung 44 dargestellt.

$$A = \Delta A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \Delta A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \Delta A_3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (155)$$

Die Ursache der beiden zeitlich schnellen Relaxationseffekte können zwei Teilschritte der Reaktion von Nickelionen mit Huminsäure sein, es kann jedoch auch ein nichtlinearer Relaxationseffekt verantwortlich sein. Zur Überprüfung, ob ein nichtlinearer Effekt vorliegt, wird die Differentialgleichung einer nichtlinearen Reaktion in einer Taylor-Reihe entwickelt. In der Taylor-Reihe wird das Verhältnis zwischen den Zeitkonstanten der Exponentialfunktionen erkennbar.

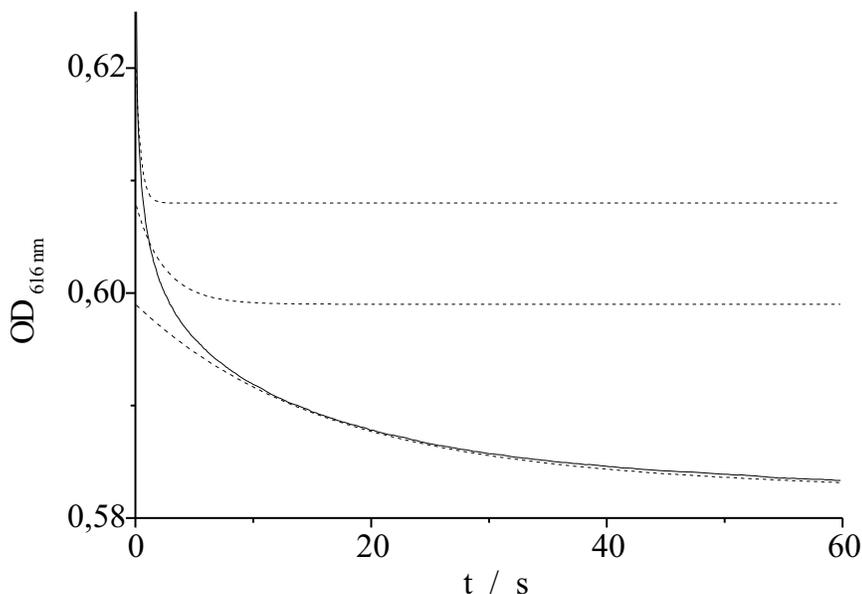


Abbildung 44: Zeitlicher Verlauf der optischen Dichten bei  $\lambda=616$  nm einer Lösung mit Huminsäure, Nickel(II)-ionen und BTB (—), der sich aus drei Exponentialfunktionen (- - -) zusammensetzt.

Eine Differentialgleichung für nichtlineare Reaktionen lautet

$$\frac{dy}{dt} = -a \cdot y + b \cdot y^2 \quad (156)$$

Die allgemeine Lösung für diese Differentialgleichung ist

$$y = \frac{A \cdot e^{-t/\tau}}{1 + B \cdot e^{-t/\tau}} \quad (157)$$

Gleichung 157 wird um den Punkt  $t=0$  in einer Taylor-Reihe entwickelt, man erhält als allgemeine Lösung

$$y = y_1 + a_1 \cdot e^{-t/\tau} + a_2 \cdot e^{-2t/\tau} + a_3 \cdot e^{-3t/\tau} + \dots \quad (158)$$

Bei der Anpassung der nichtlinearen Funktion 157 an eine Summe von Exponentialfunktionen (Gleichung 158) treten also neben dem linearen Effekt Summanden mit den Zeitkonstanten  $\tau_n$  mit  $n = 2, 3, \dots$  auf. Die Amplituden der Summanden werden mit steigendem  $n$  kleiner.

Die beiden schnellen Relaxationszeiten müßten um den Faktor 2 auseinander liegen, wenn es sich um einen einzigen, nichtlinearen Relaxationseffekt handelt. Abbildung 45 zeigt aber, daß das Verhältnis der beiden kurzen Relaxationszeiten etwa den Wert 10 hat. Damit kann ausgeschlossen werden, daß die schnelle Änderung der optischen Dichte auf einem nichtlinearen Effekt beruht, d. h. im

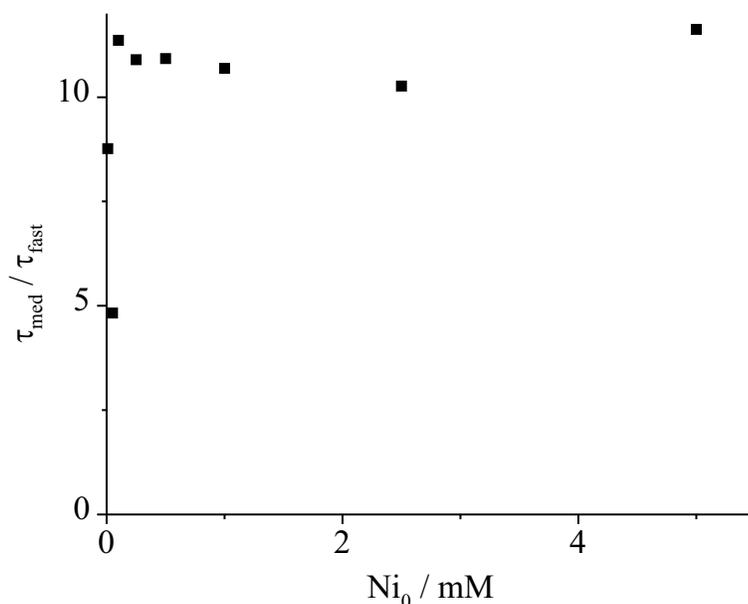


Abbildung 45: Verhältnis der mittleren und schnellen Relaxationszeiten  $\tau_{med}/\tau_{fast}$  in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage  $Ni_0$ , Ergebnisse der stopped-flow-Messungen der Huminsäure mit Nickel(II), Start-pH = 7,5.

kurzen Zeitbereich ( $t < 10$  s) liegen zwei unterschiedliche Relaxationseffekte vor.

Auch der zeitlich langsamste Relaxationseffekt ist kein nichtlinearer Effekt. Abbildung 46 zeigt, daß die Relaxationszeiten des mittleren und langsamen Effektes um den Faktor 7 auseinander liegen. Bei einer Nichtlinearität müßte dieser Faktor ebenfalls 2 sein. Der langsame Relaxationseffekt bleibt also wie oben im Text beschrieben der Hydratation des Kohlendioxid zugeordnet.

Die Relaxationszeiten  $\tau_{fast}$ ,  $\tau_{med}$  und  $\tau_{slow}$  unterscheiden sich jeweils etwa um den Faktor zehn. Daher kann bei der Diskussion einer der Relaxationseffekte angenommen werden, daß für die jeweils schnelleren Effekte Vergleichsgewichte eingestellt sind. (Deshalb konnte auch der langsamste Effekt isoliert der  $CO_2$ -Reaktion zugeordnet werden.) In Abbildung 47 ist die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Nickeleinwaage-Konzentration gezeigt. Zur maßstabgerechteren Darstellung sind die reziproken Relaxationszeiten des langsamen und mittleren Effektes einzeln in den Abbildungen 48 und 51 gegen die Nickeleinwaage aufgetragen.

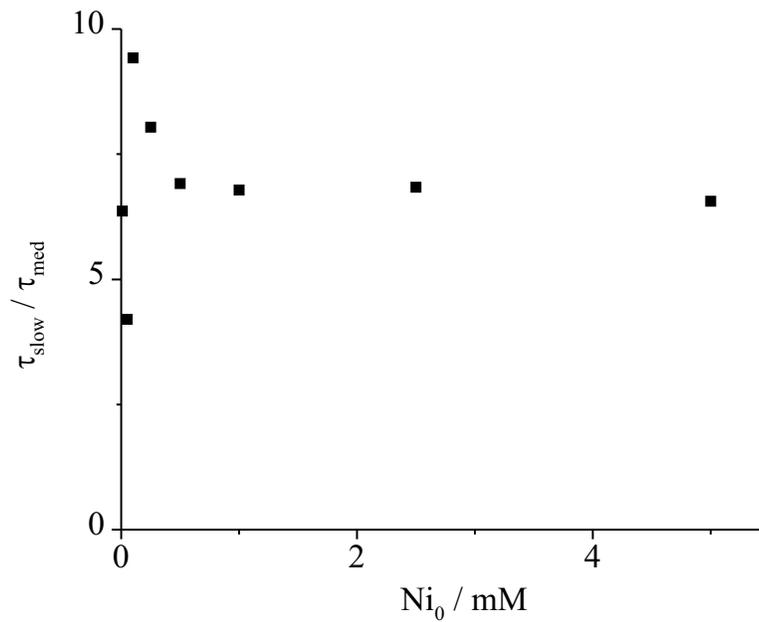


Abbildung 46: Verhältnis der langsamen und mittleren Relaxationszeiten  $\tau_{slow}/\tau_{med}$  in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage  $Ni_0$ , Ergebnisse der stopped-flow-Messungen der Huminsäure mit Nickel(II), Start-pH = 7,5.

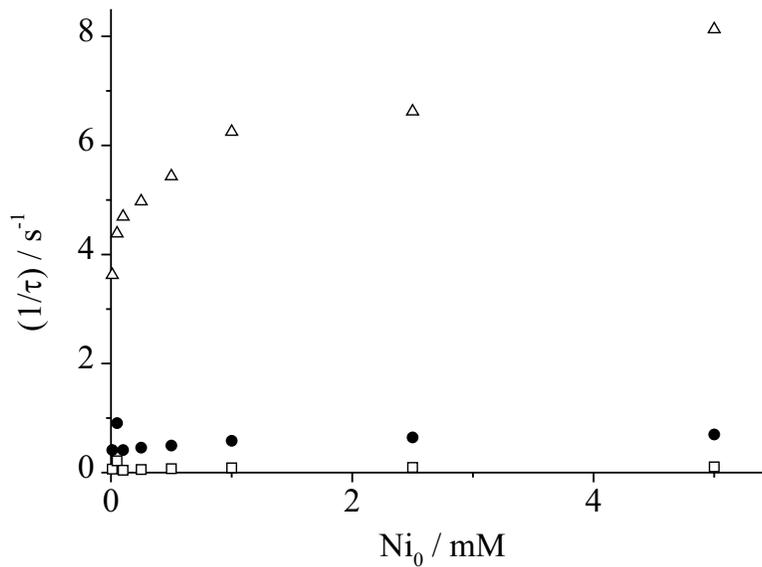


Abbildung 47: Reziproke Relaxationszeiten  $1/\tau_{slow}$  ( $\square$ ),  $1/\tau_{med}$  ( $\bullet$ ) und  $1/\tau_{fast}$  ( $\triangle$ ) des Systems Huminsäure-Nickel(II)ionen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage  $Ni_0$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l, Start-pH = 7,5.

Drei Relaxationseffekte werden nur in den Lösungen beobachtet, die Huminsäure und Nickel(II)ionen bzw. Kupfer(II)ionen enthalten. Zur Zuordnung der Effekte werden die Verläufe der optischen Dichte der Lösungen von Huminsäure mit den zweiwertigen Metallkationen in Abbildung 43 verglichen und im folgenden diskutiert.

Die Huminsäurelösung ohne zweiwertige Metallionen zeigt nur den langsamen Effekt der Kohlendioxid-Reaktion (Abbildung 48). Eine weitere Auswertung ist nicht möglich, da die Konzentration des Kohlendioxid nicht bekannt ist und nicht als konstant angenommen werden kann. Beim Mischen mit Magnesiumchlorid wird der gleiche Effekt beobachtet, d. h. Magnesium(II)ionen bilden keine inner-sphere-Komplexe mit Huminsäure.

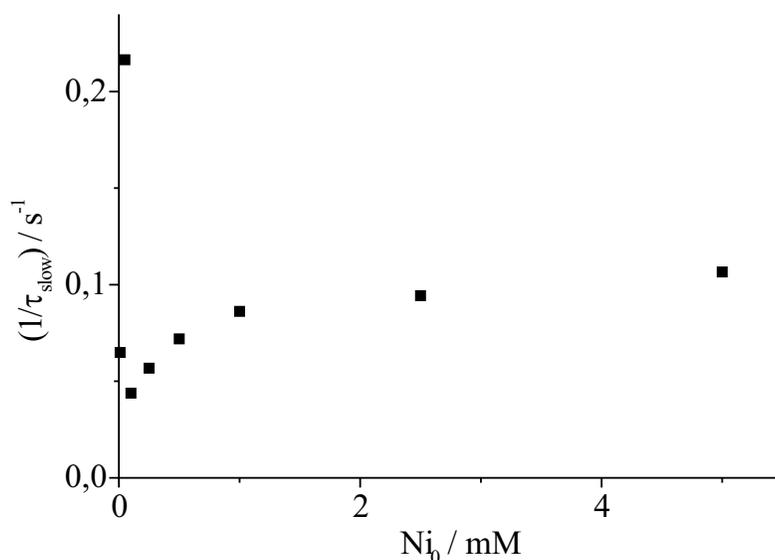


Abbildung 48: Langsame reziproke Relaxationszeit  $1/\tau_{\text{slow}}$  des Systems Huminsäure-Nickel(II)ionen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage  $Ni_0$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l, Start-pH = 7,5.

Beim Mischen mit Nickelnitrat wird in einem zweistufigen Prozess eine Freisetzung von Protonen beobachtet, an die sich die Kohlendioxid-Reaktion anschließt. Der schnellste Effekt liegt im Zeitbereich der Nickel(II)-Salicylat-Relaxation und wird daher der Bindung von Nickel(II)ionen an Huminsäure zugeordnet. Die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit  $1/\tau$  von der Nickeleinwaage ist nicht linear, wie es für die Bildung von inner-sphere-Komplexen zu erwarten ist. Als Beispiel dieser nichtlinearen Abhängigkeit sind in Abbildung 49 reziproke Relaxationszeiten der Bildung des inner-sphere-Komplexes des Nickelacetats gezeigt. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 50 die entsprechenden Daten des schnellen Relaxationseffektes des Huminsäure-Nickel-Systems dargestellt.

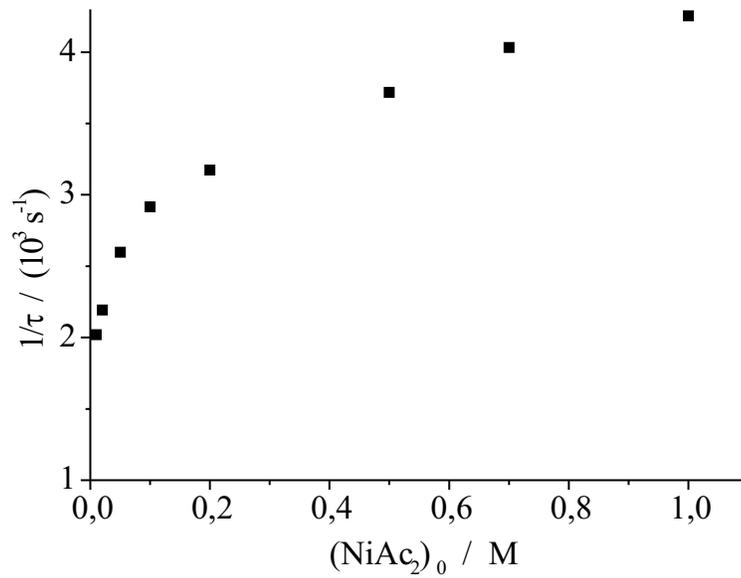


Abbildung 49: Reziproke Relaxationszeit  $1/\tau$  in Abhängigkeit von der Nickelacetat-Einwaage  $(\text{NiAc}_2)_0$  nach *Bonsen et al.* [24],  $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ .

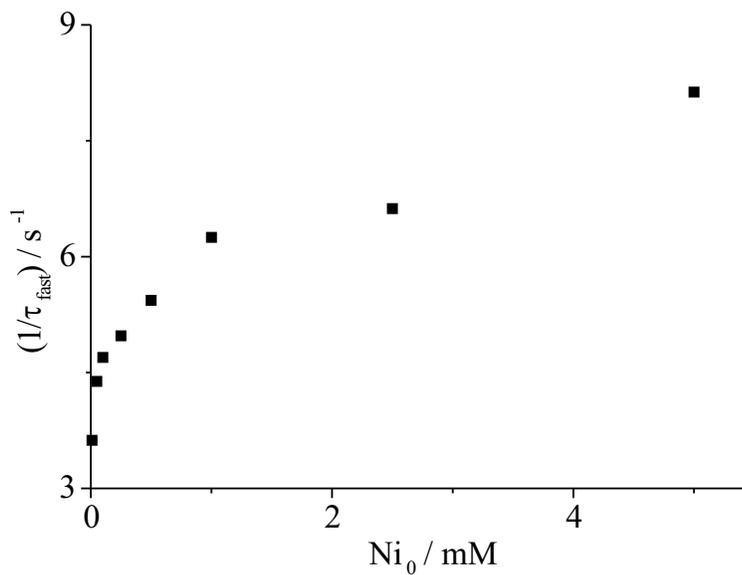


Abbildung 50: Reziproke Relaxationszeit  $1/\tau_{\text{fast}}$  des Systems Huminsäure-Nickel(II)ionen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage  $\text{Ni}_0$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l, Start-pH = 7,5.

Beim Mischen mit Kupfer(II)sulfat nimmt die optische Dichte während des Mischvorgangs schon stark ab. Diese Abnahme kann der Kupfer(II)-Huminsäure-Reaktion zugeordnet werden, da für Kupfer(II)ionen die Geschwindigkeitskonstanten der inner-sphere-Komplexbildung [33] um etwa  $10^4$  größer ist als für Nickel(II)ionen. Die Abnahme der optischen Dichte ist für Kupfer(II) größer als für Nickel(II), da Kupfer(II) im allgemeinen stärkere Komplexe mit Carbonsäuren bildet [26].

Die reziproke Relaxationszeit des mittleren Effektes ist in Abbildung 51 in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage dargestellt. Dieser Effekt wird einer Konformationsänderung der Huminsäure zugeordnet, die durch die Nickel-Bindung induziert wird. Bei der Reaktion von Kupfer(II)ionen mit Huminsäure ist der mittlere Relaxationseffekt ebenfalls schneller. Da bereits die Bildung des inner-sphere-Komplexes beim Kupfer schneller verläuft, wird offensichtlich auch die Konformationsänderung der Huminsäure beschleunigt.

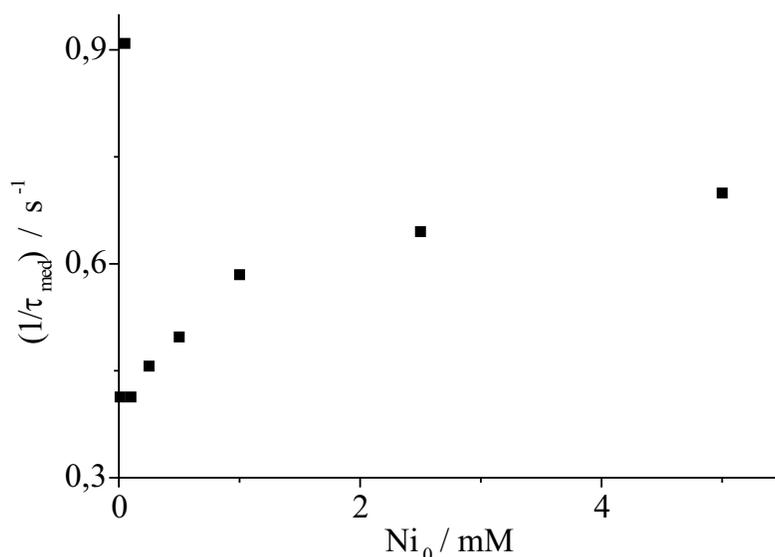


Abbildung 51: Mittlere reziproke Relaxationszeit  $1/\tau_{med}$  des Systems Huminsäure-Nickel(II)ionen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage  $Ni_0$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l, Start-pH = 7,5.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die drei im stopped-flow Experiment beobachteten Relaxationseffekte der Reaktion von Huminsäure mit Nickel(II)ionen qualitativ zugeordnet werden können. Die langsamste Relaxationszeit beruht auf der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser. Die mittlere Relaxationszeit wird einer Konformationsänderung zugeordnet, die der Bildung des inner-sphere-Komplexes folgt. Der schnellste Relaxationseffekt wird durch diese inner-sphere-Bildung verursacht.

### 7.3 Amplitudenauswertung

Im stopped-flow-Experiment werden eine Huminsäure-Lösung mit Nickel(II)-Lösungen unterschiedlicher Nickelkonzentrationen gemischt. Beide Lösungen enthalten außer Inertsalz eine definierte Menge Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes, und die Nickellösungen enthalten den Indikator Bromthymolblau. Die Abbildungen 52 und 53 zeigen die zeitlichen Verläufe der optischen Dichten dieser stopped-flow-Messungen bei unterschiedlicher Zugabe von Nickelnitrat.

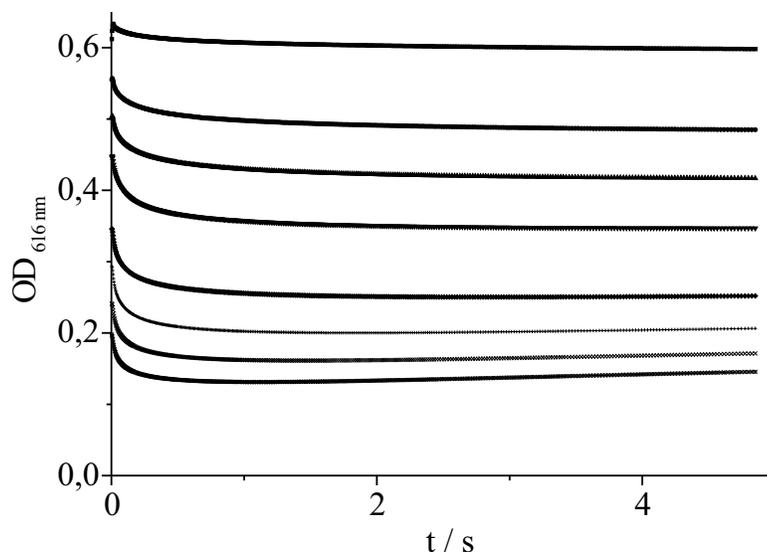


Abbildung 52: Zeitlicher Verlauf der optischen Dichte nach dem Mischen von Huminsäure- mit Nickel(II)-Lösungen,  $[Ni^{2+}]$  (von oben nach unten) =  $1 \cdot 10^{-5} M$ ;  $5 \cdot 10^{-5} M$ ;  $1 \cdot 10^{-4} M$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $1 \cdot 10^{-3} M$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3} M$ ;  $5 \cdot 10^{-3} M$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l,  $NaOH_0 = 1,15 \cdot 10^{-4} M$ ,  $pH_{Start} = 7,59$ .

Obwohl die Mischlösungen einer Nickelkonzentrationsreihe gleiche Natronlaugekonzentrationen enthalten, nehmen die Startwerte der optischen Dichte mit zunehmender Nickel(II)-Konzentration in den Abbildungen 52 und 53 ab.

Eine Erklärung für diese Abnahme ist, daß es einen schnellen Effekt gibt, der im stopped-flow-Experiment zeitlich nicht auflösbar ist. Da bei diesem Effekt Protonen freigesetzt werden, kann er ebenfalls der Reaktion von Nickel(II)ionen mit Huminsäure zugeordnet werden. Als Vergleich dazu kann die Relaxationszeit von Nickel(II)ionen mit PCA (polycarboxylic acid) herangezogen werden. Die Relaxationszeiten dieses Systems liegen je nach Nickelkonzentration und pH-Wert zwischen 0,2 bis 1 ms [3]. An den mit der stopped-flow-Methode zeitlich nicht auflösbaren Effekt schließen sich die 3 bereits diskutierten Relaxationseffekte an. In Kapitel 6.2 wird das Gleichgewicht der Komplexbildung von Nickel(II)ionen mit Huminsäure bestimmt. Dort wird durch Vergleich der Ergebnisse bei unterschiedlichen Meßmethoden festgestellt, daß ein Nickel(II)ion an eine Ligandstelle der Huminsäure bindet. Dieses Bindungsverhalten wird auch hier für die Auswertung der Amplituden der stopped-flow-Experimente angenommen, die wie in

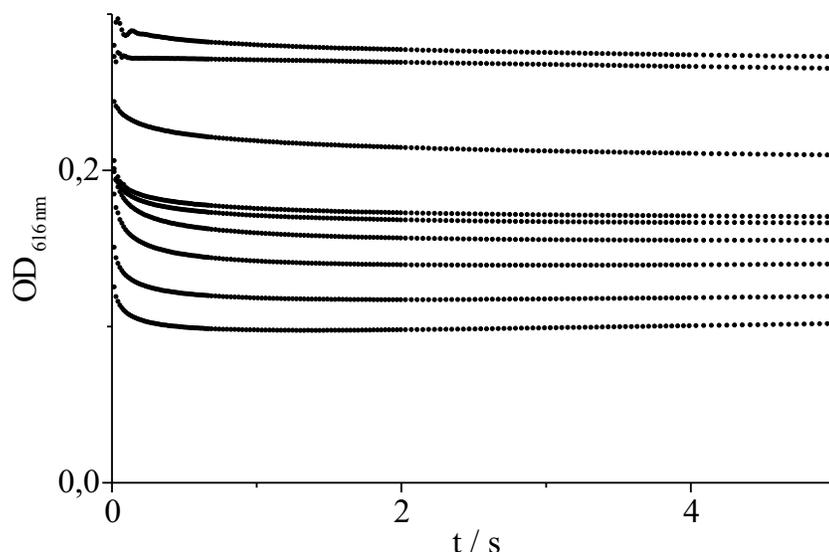


Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf der optischen Dichte nach dem Mischen von Huminsäure- mit Nickel(II)-Lösungen, (von oben nach unten) Huminsäure-Lösung pur,  $[Ni^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l,  $NaOH_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $pH_{Start} = 6,70$ .

Kapitel 6.2 erfolgt. Die optische Dichte der Lösung ohne Nickelzusatz entspricht dem Startwert der Lösung, die die geringste Menge Nickel(II)ionen enthält.

Die optischen Dichten der Lösungen zum Zeitpunkt  $t=5 \text{ s}$  nach dem Mischvorgang werden als Endwerte der Komplexbildungsreaktion von Huminsäure mit Nickel(II)ionen verwendet. Nach dieser Zeit hat die Amplitude des ersten auswertbaren Effektes, der der Nickel-Huminsäure-Reaktion zugeordnet wird, den Gleichgewichtswert erreicht; die Amplitude des zweiten Effektes, der der Konformationsänderung zugeordnet wird, ändert sich nach 5 Sekunden kaum noch. Die Reaktion des Kohlendioxid muß nicht berücksichtigt werden, da sie erst später erfolgt. Die Stoffmenge des gebildeten Komplexes läßt sich damit nach der folgenden Gleichung (132) berechnen.

$$n_{NiL} = \delta n_{H^+} - \delta n_{OH^-} - \delta n_{In^{2-}} - \delta n_{C^-}$$

Die so berechneten Komplexkonzentrationen sind in den Abbildungen 54 und 55 in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage dargestellt. Abbildung 54 bzw. 55 entspricht der Auswertung der Daten aus Abbildung 52 bzw. 53.

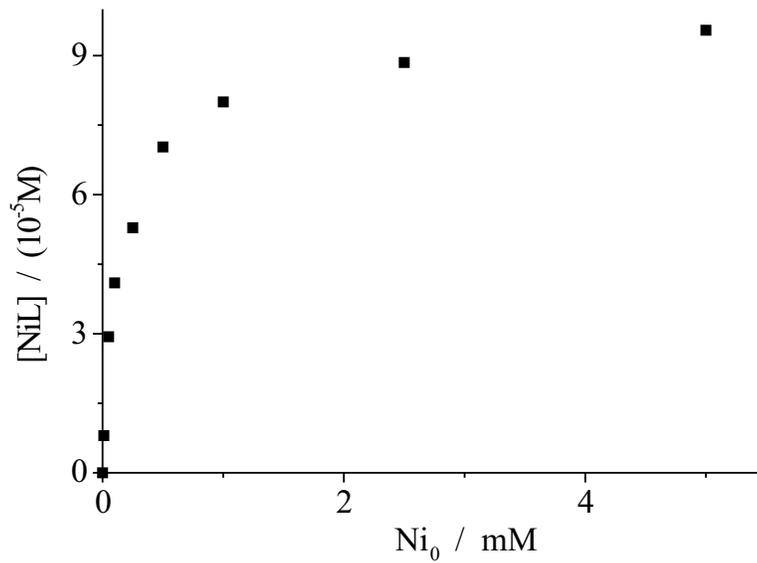


Abbildung 54: Auswertung der stopped-flow-Experimente aus Abbildung 52, Auftragung der Konzentration der Nickel(II)-Huminsäure-Komplexe  $[NiL]$  gegen die Nickeleinwaage-Konzentration  $Ni_0$ ,  $pH_{Start} = 7,59$ .

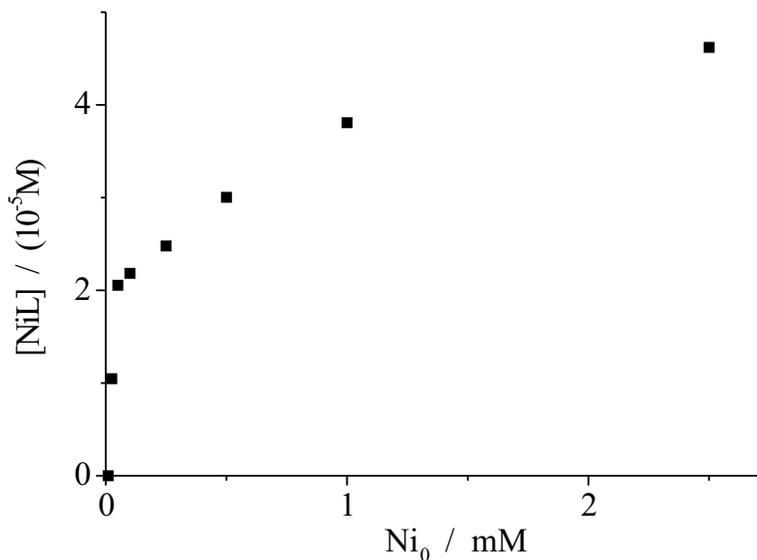


Abbildung 55: Auswertung der stopped-flow-Experimente aus Abbildung 53, Auftragung der Konzentration der Nickel(II)-Huminsäure-Komplexe  $[NiL]$  gegen die Nickeleinwaage-Konzentration  $Ni_0$ ,  $pH_{Start} = 6,70$ .

Der Vorteil der kinetischen gegenüber den statischen Methoden aus Kapitel 6 ist, daß die Relaxationseffekte und deren Amplituden getrennt betrachtet werden können. Somit werden im vorliegenden Fall selektiv die Amplituden der Reaktion von Huminsäure mit Nickel(II)ionen ausgewertet. Der Relaxationseffekt des Kohlendioxid mit Wasser kann von den übrigen Effekten separiert werden. Es zeigt sich, daß der Beitrag der Relaxationsamplitude der Kohlendioxid-Wasser-Reaktion klein ist im Vergleich zur Gesamtamplitude. Folglich sind die Werte für die Konzentration gebildeter Huminsäure-Nickel-Komplexe bei der entsprechenden Nischeinwaage aus der Statik und aus der Kinetik vergleichbar. Sie liegen im gleichen Größenbereich und bestätigen die Zuverlässigkeit der verschiedenen Meßmethoden.

## 8 Diskussion zur Protonierung und Komplexbildung von Huminsäure mit Nickel(II)ionen

### 8.1 Protonierung der Huminsäure

Aus der potentiometrischen Titration einer basischen Huminsäure-Probe mit Salzsäure erhält man

- die Menge der in der Probe vorhandenen protonierten Carboxylat-, phenolischen und Amino-Gruppen sowie
- die Menge der als Natriumcarboxylat vorliegenden Carboxylatgruppen.

Die phenolischen- und Amino-Gruppen liegen bei der Einwaage der Huminsäure vollständig protoniert vor. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Titration aus Abbildung 19 angeführt.

$n_{L_0^-}/mol$	$n_{LH_0}/mol$	$n_{L_{tot}}/mol$	$L_{tot}/(mol/l)$
$(7,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5: Ergebnisse der Bestimmung der protonierten und deprotonierten Gruppen einer 50 ml Huminsäure-Lösung der Einwaage 0,1 g/l.

Am Verlauf der Titrationskurve der Huminsäure in Abbildung 19 erkennt man, daß es im Gegensatz zu ein-, zwei- und dreizähligen kleinen Ligandmolekülen keine diskreten Protonierungsstufen gibt. Neben Carbonsäure-Gruppen besitzt Huminsäure auch phenolische und Aminogruppen, die als Bindungsstellen für Protonen zur Verfügung stehen. Die Heterogenität der Bindungsstellen und der Einfluß benachbarter Gruppen auf eine Bindungsstelle sind der Grund dafür, daß das Protonierungsgleichgewicht nicht mit diskreten Konstanten beschrieben werden kann. Zur Beschreibung des Protonierungsgleichgewichtes müssen Adsorptionsmodelle mit Verteilungsfunktionen herangezogen werden [34].

Eine solche Verteilungsfunktion ist die Langmuir-Freundlich-Isotherme. Sie beruht auf der Annahme, daß alle Adsorptionsplätze äquivalent sind, die Adsorptionswahrscheinlichkeit aber abhängig von Einflüssen der Nachbargruppen ist. Diese Beeinflussung wird durch den Heterogenitätsfaktor  $b$  berücksichtigt. Die Titrationskurven lassen sich aber nur als Überlagerung zweier Langmuir-Freundlich-Isothermen (Gleichung 159) zufriedenstellend anpassen.

$$\frac{[LH]}{L_{tot}} = \frac{C_{tot}}{L_{tot}} \cdot \frac{1}{1 + 10^{b_C \cdot (pH - pK_C)}} + \frac{L_{tot} - C_{tot}}{L_{tot}} \cdot \frac{1}{1 + 10^{b_N \cdot (pH - pK_N)}} \quad (159)$$

Die allgemeine Bezeichnung für alle Ligandgruppen ist wie in Kapitel 5.1  $LH$  bzw.  $L$ . Durch die Anpassung an die doppelte Langmuir-Freundlich-Isotherme

erhält man außer den Heterogenitätsparametern  $b_C$  und  $b_N$  die mittleren Protonierungskonstanten  $pK_C$  und  $pK_N$  sowie die Einwaagekonzentration  $C_{tot}$ . Aus  $L_{tot} - C_{tot}$  kann dann  $N_{tot}$  berechnet werden.

Abbildung 56 zeigt die Anpassung der Titrationsergebnisse an die doppelte Langmuir-Freundlich-Isotherme, Abbildung 57 die Abweichung der gemessenen von den angepassten Daten.

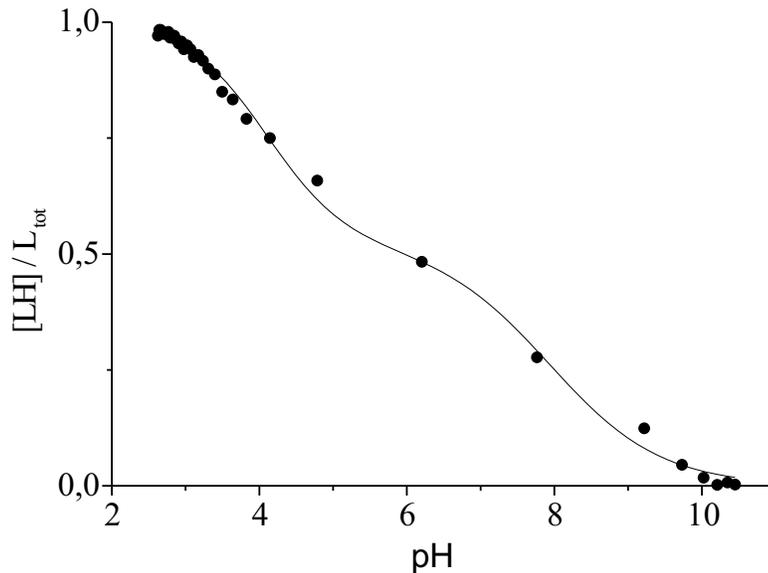


Abbildung 56: Anpassung zweier Langmuir-Freundlich-Isothermen (—) an die Titrationsdaten (●) aus Abbildung 19.

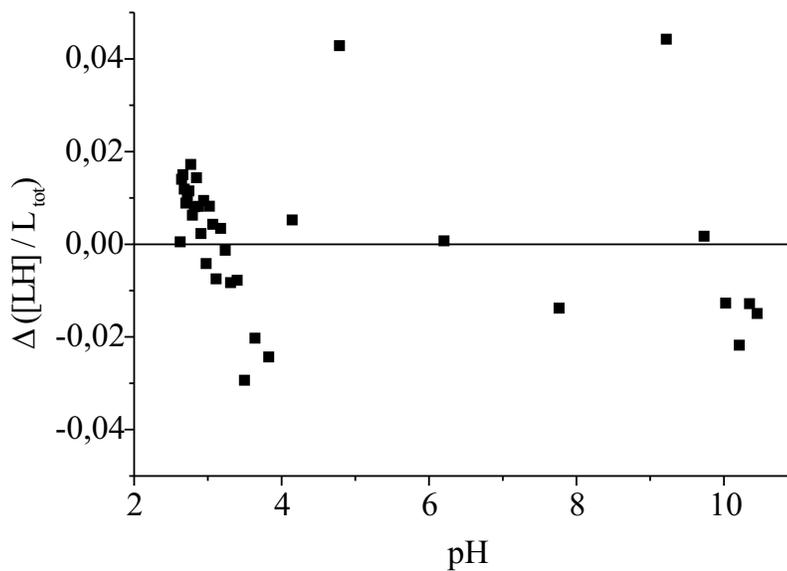


Abbildung 57: Residuen der Anpassung aus Abbildung 56.

Die Anpassungsergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

$C_{tot}/M$	$N_{tot}/M$	$b_C$	$b_N$	$pK_C$	$pK_N$
$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$0,81 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,06$	$4,1 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,2$

Tabelle 6: Ergebnisse der Anpassung der Huminsäuretitrations-Daten an die doppelte Langmuir-Freundlich-Isotherme in Gleichung 159.

Die erste mittlere Protonierungskonstante  $pK_C$  wird Carboxylgruppen zugewiesen ( $pK_{Essigsäure} = 4,56$  bei 0,1 M Ionenstärke), der zweite Verteilungs-pK-Wert  $pK_N$  wird den Hydroxy- und Amino-Gruppen zugewiesen ( $pK_{Phenol} = 9,77$  bei 0,1 M Ionenstärke). Der Buchstabe  $C$  steht also für die Carbonsäuregruppen, der Buchstabe  $N$  für die Hydroxy- und Aminogruppen, die zusammengefaßt werden. Die Werte für die Heterogenitätsparameter müssen zwischen Null und Eins liegen, wobei  $b = 1$  die Langmuir-Isotherme ohne Einfluß von Nachbargruppen beschreibt. Im Fall der Protonierung der Huminsäure ist der Heterogenitätsparameter  $b_C$  größer als  $b_N$ . Der Einfluß benachbarter protonierter Gruppen ist also bei den Carboxylatgruppen geringer als bei den phenolischen und Amino-Gruppen.

Außer der Titrationsmethode mit potentiometrischer Detektion wird die Huminsäure mit dem Protonenindikator BTB und photometrischer Detektion titriert. Dabei muß das Eindringen von Kohlendioxid in die Meßlösung verhindert werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Dies gelingt nicht im Fall von einzeln angesetzten Lösungen, sondern bei Benutzung der Umlaufapparatur, die in Abbildung 3 abgebildet ist. Die Titration mit dem Indikator erlaubt nur die Bestimmung der Änderung des Verhältnisses protonierter/deprotonierter Ligandgruppen im pH-Umschlagbereich des Indikators. In Tabelle 7 werden die Stoffmengen-Änderungen der deprotonierten Ligandgruppen der beiden Titrationsmethoden im jeweiligen pH-Bereich verglichen.

pH = 5,43 - 7,79	
$\delta n_{L-}$ aus BTB-Titration, Einzellösungen	$\delta n_{L-}$ aus potentiometrischer Titration
$1,13 \cdot 10^{-4} M$	$1,52 \cdot 10^{-4} M$

pH = 5,62 - 7,53	
$\delta n_{L-}$ aus BTB-Titration, Umlaufapparatur	$\delta n_{L-}$ aus potentiometrischer Titration
$1,20 \cdot 10^{-4} M$	$1,22 \cdot 10^{-4} M$

Tabelle 7: Ergebnisse der Bestimmung der Stoffmengen-Änderung deprotonierter Gruppen  $\delta n_{L-}$  der Huminsäure durch potentiometrische Titration und durch Titration mit Indikator, Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l.

Aus Tabelle 7 wird ersichtlich, daß die Titration der Huminsäure mit Indikator in der Umlaufapparatur und die Titration mit potentiometrischer Detektion im

Ergebnis übereinstimmen. Daher wird der Protonenindikator BTB auch in statischen und kinetischen Untersuchungen der Huminsäure-Nickel(II)-Komplexierung eingesetzt, die in den Kapiteln 6.2 und 7 beschrieben sind.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Ligandgruppen-Stoffmenge  $L_{tot}$  mit Literaturwerten ist in Tabelle 8 aufgeführt.

	Lit[35]	Lit[36]	Lit[37]	Lit[38]	diese Arbeit
$L_{tot}/(10^{-3} M)$	5,5	4,2	8,1-11,7	6,3	4,8
I / M	0,1	0,01	-	0,1	0,1
$pK_a$ -Werte	3,5	2,6	2,9	4,21	4,1
	5,7	5,2	8,0	4,69	7,9
		7,6		7,45	
Mengenverhältnisse der Gruppen mit den $pK_a$ -Werten	0,47:	0,62:	0,65:	0,53:	0,48:
	0,53	0,29	0,35	0,47	0,52
		0,09			
Modell zur $pK_a$ - Bestimmung	graphisches Modell	drei- fache LF	NICA- Donnan	elektro- statisches Modell	doppelte LF

Tabelle 8: Vergleich der Ergebnisse der Anpassung der Huminsäuretitrations-Daten mit Literaturdaten, LF: Langmuir-Freundlich-Isotherme, Meßmethoden: potentiometrische Titration, in Lit[37] zusätzlich Feststoff- $^{13}C$  – NMR-Spektren.

Beim Vergleich in Tabelle 8 muß berücksichtigt werden, daß Huminsäurefraktionen je nach Herkunftsort und Aufarbeitung Schwankungen in der Zusammensetzung und im durchschnittlichen Molekulargewicht aufweisen. In der Literatur [37] beispielsweise sind Huminsäuren mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen verwendet worden. Die Gesamtkonzentrationen protonierbarer Ligandgruppen liegen mit  $4 \cdot 10^{-3} M$  bis  $12 \cdot 10^{-3} M$  in einem Größenbereich. Berücksichtigt man diese Schwankungen, korreliert das in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnis gut mit den Literaturergebnissen.

Die Angaben zur Anzahl der angepaßten durchschnittlichen Dissoziationskonstanten  $pK_a$  und die Mengenverhältnisse der Carboxylgruppen zu den phenolischen/Amino-Gruppen schwanken in der Literatur. Die Anpassungsmodelle sind offensichtlich nicht gut genug, um der Komplexität der Huminsäure gerecht zu werden.

Die experimentellen Daten (aber nicht die angepaßten pK-Werte-Verteilungen) der Protonierung der Huminsäure fließen in die Auswertungen der Messungen zur Komplexierung der Huminsäure mit Nickel(II)ionen ein.

## 8.2 Statische und kinetische Messungen zur Huminsäure-Nickel-Komplexierung

Die Messungen der Komplexierung von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen dienen denjenigen mit Huminsäure als Vergleichsmöglichkeit, da Salicylsäure ein einfa-

ches Modellmolekül für die Huminsäure ist. Nur die stopped-flow-Methode ergibt zuverlässige Meßwerte für die Bindung von Nickel(II)ionen an Salicylsäure. Die Bildungskonstante des zweizähligen Nickel-Salicylsäure-Komplexes ist sehr klein, das heißt, es wird nur sehr wenig Komplex gebildet. Diese geringe Menge Komplex kann mit stopped-flow-Experimenten jedoch gut bestimmt werden.

Um die Bindung von Nickel(II)ionen mit Huminsäure zu untersuchen, wurden zunächst statische Meßmethoden angewendet (Kapitel 6). Dies ist im Gegensatz zur Salicylsäure möglich, da die Assoziationskonstante von Polyelektrolyten mit Metallionen größer ist als von kleinen Molekülen, die Untereinheiten des Polymers bilden. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß das Polymer, hier die Huminsäure, unabhängig von der Struktur ein größeres elektrisches Grenzflächenpotential als die Untereinheiten besitzt.

In Kapitel 6 und 7 werden mit den vier verschiedenen, im folgenden aufgeführten Meßmethoden die Mengen gebildeter Nickel-Huminsäure-Komplexe bestimmt:

- Titration mit dem Nickelindikator Murexid
- Titration mit Protonenindikator Bromthymolblau
- potentiometrische Titration mit Nickel(II)ionen
- Amplitudenauswertung der stopped-flow-Messungen.

Das Metallion kann auf Grund seiner zweifach positiven Ladung theoretisch an eine oder an zwei Ligandgruppen binden. Ein Vergleich der Messungen mit Nickelionen- und Protonen-Detektion zeigt, daß Nickelionen mit Huminsäure überwiegend einzählige Komplexe bilden. Der Quotient  $\frac{[Ni]_{gebunden}}{Ni_0}$  zeigt bei kleinen Nickeleinwaagen  $Ni_0$  zunächst einen steilen Anstieg und geht dann in nahezu lineares Verhalten über. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, daß bei kleinen Nickelkonzentrationen geringe Mengen zweizähliger Komplexe gebildet werden, bei höheren Nickelkonzentrationen dann jedoch die Bildung einzähliger Komplexe überwiegt.

Die Sättigungskonzentration des Komplexes wird bei der Nickeleinwaage  $10^{-3} M$  in allen statischen Messungen nicht erreicht. Da die Menge gebildeter Komplexe relativ gering ist - wenn auch mehr als bei der Salicylsäure -, entspricht die sehr langsame Näherung an die Sättigungskonzentration dem Verhalten schwacher Komplexbildner. Oberhalb der Nickeleinwaage  $10^{-3} M$  sind die Meßwerte nicht mehr reproduzierbar. Eine Erklärung dafür ist, daß die Huminsäure ab dieser Nickelkonzentration aggregiert. Dieses Phänomen wird in der Literatur ebenfalls beschrieben [39].

Es zeigt sich, daß die unterschiedlichen statischen Messungen qualitativ einheitliche Abhängigkeiten zeigen. Die Menge gebildeter Komplexe nimmt mit steigendem pH-Wert bei gleicher Nickeleinwaage zu.

Die stopped-flow-Experimente von Nickel(II)ionen mit Huminsäure geben zusätzlich Informationen zu den statischen Ergebnissen. Sie werden mit den entsprechenden stopped-flow-Messungen der Salicylsäure verglichen, die ebenfalls mit Nickel(II)ionen und dem Protonenindikator Bromthymolblau durchgeführt wurden. Da Huminsäure ein sehr komplexes Makromolekül ist, können die Relaxationszeiten jedoch nicht wie bei der Modellspezies Salicylsäure quantitativ ausgewertet werden. Sie werden im folgenden qualitativ diskutiert.

Es können 3 Relaxationseffekte beobachtet werden und ein Effekt, der zeitlich so schnell abläuft, daß er im stopped-flow-Experiment noch nicht beobachtet werden kann. Der Effekt mit der langsamsten Relaxationszeit kann der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser zugeordnet werden. Dieser Effekt zeigt eine kleine Amplitude, was auch zu erwarten ist, da die Lösungen vor den Messungen entgast wurden. Die zweitlangsamste Relaxationszeit wird einem Effekt zugeordnet, der auf einer Konformationsänderung des Huminsäure-Nickel-Komplexes beruht. Die Konformationsänderung findet im Anschluß an den schnellsten meßbaren Effekt der stopped-flow-Experimente statt. Dieser schnellste meßbare Effekt liegt in dem Zeitbereich, in dem auch die Komplexbildung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure beobachtet wird. Daher wird dieser Effekt der Reaktion von Nickel(II)ionen mit Huminsäure zugeordnet. Der zeitlich nicht auflösbare Effekt wird ebenfalls einer Reaktion von Nickel(II) mit Huminsäure zugeordnet. Da Huminsäure ein komplexes Gebilde mit verschiedenen Ligandgruppen ist, können einzelne Gruppen der Huminsäure zeitlich versetzt reagieren. Die Relaxationszeiten der Carbonsäuregruppen einer PCA (Polycarboxylic Acid) mit Nickel(II)ionen liegen beispielsweise im Zeitbereich von  $10^{-3}$  s bis  $2 \cdot 10^{-4}$  s [3]. Bei der Reaktion von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure wird ein Relaxationseffekt gefunden, der dem Reaktionsschritt vom protonierten outer- zum nicht protonierten inner-sphere-Komplex zugeordnet werden kann, wobei sich das Proton im outer-sphere-Komplex in einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung befindet (siehe Kapitel 4). Dieser Effekt liegt wie oben erwähnt in dem späteren Zeitbereich von 0,08-0,37 Sekunden.

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen über statische Messungen der Komplexbildung von Nickelionen mit Huminsäure, da zur Detektion von Komplexbildungsreaktionen häufig ionenselektive Elektroden eingesetzt werden. Für Metallionen wie Kupfer(II)-, Cadmium(II)- oder Blei(II)-ionen gibt es solche ionenselektiven Elektroden, nicht jedoch für Nickel(II)ionen. Zwei Veröffentlichungen ([39] und [40]), in denen der Nickel-Huminsäure-Komplex mit anderen Methoden detektiert wird, werden im folgenden kurz vorgestellt und diskutiert.

Warwick et al. [39] haben die Komplexbildung mit radioaktiv markierten Nickelionen und einer chromatographischen Methode untersucht. Sie führten Messungen bei  $\text{pH} = 6,3$  mit einer Huminsäure-Einwaage von  $0,075 \text{ g/l}$  und einem mit dieser Arbeit vergleichbaren Nickel-Konzentrationsbereich durch. Die Auswertung erfolgte nach einem graphischen Modell unter Annahme zweier diskreter Ligandgruppen (stark- und schwach-bindende Gruppen) und einem zweiten Modell ähnlich der Scatchard-Methode. Beide Modelle ergeben eine gemittelte maximale

Bindungskapazität von etwa  $[ML]_{max} = 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Dieser Wert ist jedoch als Richtwert anzusehen, da ebenso wie in dieser Arbeit eine Sättigung mit steigender Nickelkonzentration nicht erreicht werden konnte. Ab einer Nickeleinwaage von  $10^{-3} \text{ mol/l}$  wurde eine Ausfällung der Huminsäure beobachtet. Der Wert von  $[ML]_{max} = 10^{-5} \text{ mol/l}$  liegt im Bereich der vorliegenden Arbeit, wenn auf die gleiche Huminsäure-Einwaage extrapoliert wird.

In einer späteren Veröffentlichung beschreiben Warwick et al. [40] weitere Untersuchungen der Komplexierung mit chromatographischen Methoden. Die freie Nickelionenkonzentration wurde wiederum mit Hilfe von radioaktiv markierten Nickelionen gemessen. Da in dieser Arbeit von Warwick et al. [40] nur geringe Nickeleinwaagen von maximal  $10^{-5} \text{ mol/l}$  eingesetzt wurden, liegen die Werte in einem anderen Konzentrationsbereich als in dieser Arbeit und können daher nicht verglichen werden.

In der Literatur sind sehr wenige Arbeiten zur Kinetik der Nickel-Huminsäure-Komplexierung bekannt.

Lavigne et al. [41] untersuchten die Kinetik der Komplexierung von Huminsäure mit Nickel(II)ionen mit Hilfe des Nickelionenindikators PAR (4-(2-pyridylazo)resorcinol). Nach dem Mischen einer equilibrierten Huminsäure-Nickel-Lösung mit einer PAR-Lösung wurde die optische Dichte bei der Wellenlänge  $\lambda = 521 \text{ nm}$  zeitabhängig detektiert. Die Auswertungen der Messungen erfolgten, ohne daß die Stöchiometrie der Nickel-PAR-Komplexe, deren Stabilitätskonstanten und Relaxationszeiten genau bekannt waren. Das System Nickel(II)/PAR wurde erstmalig 1999 thermodynamisch und kinetisch vollständig untersucht [42]. Bei Verwendung von PAR als Indikator muß sichergestellt sein, daß die zu untersuchende Reaktion langsamer verläuft als der langsamste Komplexierungsschritt des Nickel(II)ion mit PAR. Bei  $\text{pH} = 3,6$  beträgt die Relaxationszeit des langsamsten Schrittes  $\tau = 0,08 \text{ s}^{-1}$ , mit steigendem pH-Wert wird dieser Zeitwert größer. Damit liegen mindestens 2 der 4 von Lavigne et al. [41] gemessenen Relaxationszeiten im Bereich der Nickel-PAR-Reaktion.

Eine andere Arbeit zur Kinetik von Fulvinsäure mit Nickelionen stammt von Celo et al. [43]. Zur Untersuchung diente die Adsorptions-Inverse-Voltammetrie kombiniert mit dem Ligandenaustausch mit DMG (Dimethylglyoxime). Die kinetischen Daten wurden an eine einzige Relaxation angepaßt. Bei einem komplexen Molekül wie der Fulvinsäure ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, daß es nur eine Relaxation bei der Reaktion mit Nickel(II)ionen gibt. Die ermittelte Stabilitätskonstante für den Nickel-Fulvinsäure-Komplex  $K'_{Ni-FA} = 10^{5,1} \text{ M}^{-1}$  ist mit diesem Hintergrund wenig aussagekräftig.

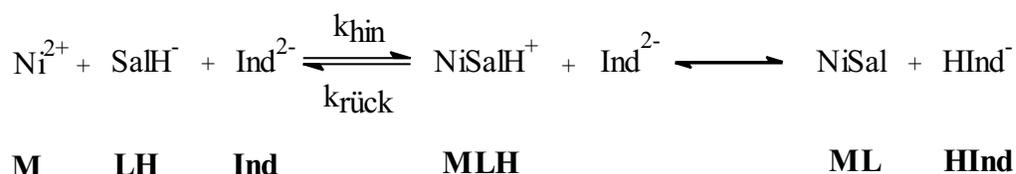
Der Literaturvergleich zeigt, daß die in dieser Arbeit durchgeführten statischen Messungen zur Komplexierung von Nickel(II)ionen und Huminsäure die mit einer anderen Meßmethode erhaltenen Ergebnisse von Warwick et al. [39] bestätigen. In der vorliegenden Arbeit werden vier verschiedene Meßmethoden vorgestellt. Die in der Literatur bekannten Arbeiten zur Kinetik der Komplexierung von

Nickel(II)ionen mit Huminsäure weisen die oben diskutierten Auswertungsmängel auf. Daher führt die qualitative Auswertung der kinetischen Messungen in dieser Arbeit zu neuen Erkenntnissen über Teilschritte der Komplexbildungsreaktion und deren Relaxationszeiten.

## 9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Statik und Kinetik der Komplexbildung von Nickel(II)ionen an Huminsäure untersucht. Huminsäure ist ein strukturell sehr komplexes Polymer. Daher dient Salicylsäure, die ein Baustein der Huminsäure ist, als Modellschubstanz.

Stopped-flow-Experimente von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen und dem Protonenindikator Bromthymolblau liefern reproduzierbare Ergebnisse. Im pH-Meßbereich von  $6,8 \leq \text{pH} \leq 7,8$  wird ein einziger Relaxationseffekt beobachtet. Die Meßergebnisse werden in dieser Arbeit erstmals geschlossen nach folgendem Reaktionschema interpretiert:



Die Auswertung der Amplituden und Relaxationszeiten ergibt alle für das Reaktionschema relevanten Konstanten:

$$\mathbf{K}_c = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} = (1,05 \pm 0,04) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$$

$$\mathbf{k}_{\text{hin}} = (10 \pm 1) \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

$$\mathbf{k}_{\text{rück}} = (36 \pm 4) \text{ s}^{-1}$$

$$\mathbf{K}_{\text{a,c}} = \frac{[\text{ML}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{MLH}]} = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\mathbf{K}_{\text{ch}} = \frac{[\text{MLH}]}{[\text{M}] \cdot [\text{LH}]} = (0,28 \pm 0,05) \text{ M}^{-1}$$

Die Interpretation des komplexeren Reaktionsschemas in Abbildung 15 mit diesen Konstanten ergibt weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus. Die Meßergebnisse bestätigen den Reaktionsverlauf über einen outer-sphere- und inner-sphere-Komplex. Anschließend bildet sich der deprotonierte einzähnlige Komplex und danach der zweizähnlige Komplex, wie das Schema in Abbildung 16 zeigt. Für dieses Reaktionsschema sind jedoch nicht alle Konstanten aus den Meßergebnissen bestimmbar.

Der Vergleich der Salicylsäure mit der Huminsäure zeigt einige Ähnlichkeiten, aber auch Unterschiede im Komplexbildungsverhalten mit Nickel(II)-Ionen.

Als Grundlage für die Auswertungen der Komplexbildung mit Nickel(II)-Ionen wird die Protonierung der Huminsäure untersucht. Dabei wird die Anzahl protonierbarer/deprotonierbarer Gruppen in Abhängigkeit vom pH-Wert ermittelt. Die Gesamtkonzentration deprotonierbarer Gruppen der in dieser Arbeit verwendeten Huminsäure mit der Einwaage 0,1 g/l beträgt :

$$L_{\text{tot}} = (4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Statische Meßmethoden liefern für die Komplexbildungsreaktion von Nickel(II)-Ionen mit Huminsäure reproduzierbare Ergebnisse. Es wurden folgende Methoden erfolgreich angewendet: die photometrische Titration mit dem Nickelindikator Murexid, die Titration mit dem Protonenindikator Bromthymolblau und die potentiometrische Titration mit Nickel(II)-Ionen. Die Auswertungen der statischen Messungen ergeben:

- Nickel(II)-Ionen binden überwiegend einzähnig an Huminsäure.
- Verschiedene Meßmethoden zeigen einheitliches Komplexbildungsverhalten: mit zunehmendem pH-Wert wird mehr Komplex gebildet; bei kleinen Nickeleinwaagen (um  $10^{-5} \text{ M}$ ) steigt die Konzentration des Komplexes mit der Nickeleinwaage steil an, bei höheren Nickeleinwaagen geht die Zunahme der Komplexkonzentration in lineares Verhalten über.
- Nickel(II)-Ionen binden schwach an Huminsäure.
- Es wird keine Sättigungskonzentration erreicht, ab einer Nickeleinwaage von  $10^{-3} \text{ M}$  wird eine Aggregation der Huminsäure angenommen.

Im Vergleich zur Salicylsäure bildet Huminsäure bei vergleichbarer Nickeleinwaage mehr Komplex. Für die Huminsäure wird keine Verteilungsfunktion von Konstanten bestimmt, da dafür ein geeignetes Modell verwendet werden muß, das der komplexen Struktur der Huminsäure gerecht wird.

Die kinetischen Messungen der Nickelkomplexbildung von Huminsäure erfolgen in Anlehnung an die stopped-flow-Messungen mit der Salicylsäure. Der verwendete Protonenindikator Bromthymolblau und damit der pH-Meßbereich sind in beiden Fällen gleich. Die Ergebnisse der Huminsäure-Messungen lassen sich wegen der Inhomogenität der Huminsäure nicht quantitativ auswerten. Eine qualitative Zuordnung der beobachteten drei Relaxationseffekte ist möglich. Zusätzlich ergibt die Amplitudenauswertung, daß noch ein vierter, schneller Effekt vorhanden ist, der im stopped-flow-Experiment zeitlich nicht aufgelöst werden kann. Die Relaxationseffekte werden einzelnen Reaktionen der Nickel(II)-Ionen mit Huminsäure zugeordnet:

- Der schnellste, im stopped-flow-Experiment zeitlich nicht auflösbare Effekt, wird durch Vergleich mit PCA (Polycarboxylic Acid) der Reaktion mit Carbonsäuregruppen zugeordnet.
- Der schnellste beobachtbare Effekt wird durch Vergleich mit Salicylsäure der Reaktion von Nickel(II)ionen mit phenolischen Gruppen in Nachbarstellung zu Carboxylatgruppen zugeordnet.
- Der mittlere gemessene Effekt wird der Konformationsänderung der Huminsäure nach der Bindung von Nickel(II)ionen zugeordnet.
- Der langsamste Effekt liegt im Zeitbereich der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser.

Die Amplituden der stopped-flow-Messungen von Nickel(II)ionen mit Huminsäure bestätigen die statischen Messungen. Sie zeigen auch, daß der im stopped-flow-Experiment zeitlich nicht auflösbare Effekt bei der Komplexierung nicht zu vernachlässigen ist.

In dieser Arbeit konnte die Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Salicylsäure quantitativ vollständig ausgewertet werden. Sie dient als Modellreaktion für die Komplexierung von Nickel(II)ionen mit Huminsäure, die wegen der Komplexizität der Huminsäure nur qualitativ ausgewertet werden kann.

## Literatur

- [1] Buffle, J. *Complexation in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Wiley, Chichester, UK, 1st ed., **1989**.
- [2] Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, Ch., Stscherbina, D. *Polyelectrolytes: Formation, Characterisation and Application*, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, New York, 1st ed., **1994**.
- [3] Hermeier, I., Herzig, M., Knoche, W., Pohlmeier, A., Narres, H.D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 788-795.
- [4] Koß, V. *Umweltchemie*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1997**.
- [5] *Römpp Chemie Lexikon*, Thieme Verlag Stuttgart, 9. Aufl., Bd. 3, **1995**.
- [6] Bliefert, C. *Umweltchemie*, Verlag Chemie Wiley, 2. Aufl., **1997**.
- [7] De Wit, J.C.M. *Proton and metal ion binding to humic substances*, Thesis, Wageningen, **1992**.
- [8] Stevenson, F.J. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons New York, 2nd ed, **1982**.
- [9] Masini, J.C., Abate, G., Lima, E.C., Hahn, L.C., Nakurama, M.S., Lichtig, J., Nagatomy, H.R. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, *364*, 223-233.
- [10] Eigen, M. *Pure Appl. Chem.*, **1963**, *6*, 97.
- [11] Eigen, M., Wilkins, R.G. *Mechanism of Inorganic Reactions, Adv. Chem. Ser.*, **1965**, *49*, 55.
- [12] Mentasti, E., Pelizetti, E., Secco, F., Venturini, M. *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2007-2009.
- [13] Mentasti, E., Secco, F., Venturini, M. *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3528-3531.
- [14] Chopra, S., Jordan, R.B. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1708-1712.
- [15] Williams, J.C., Petrucci, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 7619-7625.
- [16] Hague, D.N., Kinley, K.J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 249-253.
- [17] Manning, G.S., in *Polyelectrolytes*, Ed.E. Selengny, Reidel, Dordrecht, **1974**.
- [18] Altheide, A., Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1999**.
- [19] Bates, R.G. *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **1962**, *66a*, 179.
- [20] Leisner, D. *Informationen zur Programmsammlung FIT 96*, Universität Bielefeld, **1996**.

- [21] Beil., 10, IV, 125.
- [22] Barwinski, A., Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1997**.
- [23] Knoche, W. *Chemical Reactions of CO<sub>2</sub> in Water, aus: Biophysics and Physiology of Carbon Dioxide*, Springer-Verlag Berlin, **1980**.
- [24] Bonsen, A., Eggers, F., Knoche, W. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1212-1215.
- [25] Perrin, D.D. *Nature (London)*, **1958**, 182, 741-742.
- [26] Martell, A.E., Smith, R.M. *Critical Stability Constants*, Plenum Press New York, London, **1977**.
- [27] Sigg, L., Stumm, W. *Aquatische Chemie, Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen in natürlichen Gewässern*, Teubner Verlag Stuttgart, **1994**.
- [28] Davies, C.W. *Ion Association*, Butterworth London, **1962**.
- [29] Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 5059.
- [30] Engel, B., Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **1998**.
- [31] Christl, I., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Kretschmar, R. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 2512-2517.
- [32] Hollemann, A.F., Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Berlin, 33. Edition, **1985**.
- [33] Strehlow, H., Knoche, W. *Fundamentals of Chemical Relaxation*, Verlag Chemie Weinheim, **1977**.
- [34] Pohlmeier, A., Ruetzel, H. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1996**, 181, 297.
- [35] Kurk, D.N., Choppin, G.R. *Radiochim. Acta*, **2000**, 88, 583-586.
- [36] Boily, J.-F., Fein, J.B. *Chemical Geology*, **2000**, 168, 239-253.
- [37] Christl, I., Kretschmar, R. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 2505-2511.
- [38] Bolton, K.A., Sjöberg, S., Evans, L.J. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1996**, 60, 1064-1072.
- [39] Warwick, P., Hall, A., Patterson, M. *Radiochimica Acta*, **1992**, 58, 137-144.
- [40] Warwick, P., Hall, A., Zhu, J., Dimmock, P.W., Carlsen, L., Lassen, P. *Chemosphere*, **1997**, 35, 2471-2477.
- [41] Lavigne, J.A., Langford, C.H., Mak, M.K.S. *Anal. Chim.*, **1987**, 59, 2616-2620.

- [42] Oberhokamp, F., Dissertation, Universität Bielefeld, **1999**.
- [43] Celo, V., Murimboh, J., Salam, M.S.A., Chakrabarti, C.L. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 1084-1089.
- [44] Kardel, D., Dissertation, Universität Bielefeld, **1993**.

## 10 Anhang

### 10.1 Statik des Indikator Bromthymolblau (BTB)

In Abbildung 58 ist Bromthymolblau, abgekürzt BTB, dargestellt.

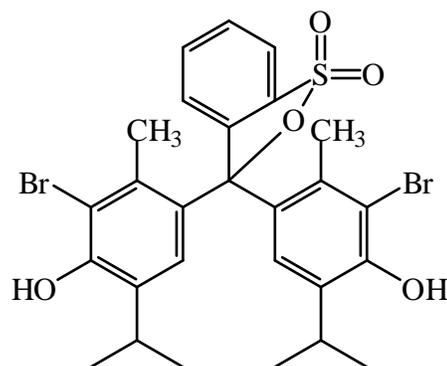


Abbildung 58: Strukturformel des Indikators Bromthymolblau.

Der Indikator weist zwei Protolysegleichgewichte auf, wobei im untersuchten pH-Bereich (pH größer 6) nur das Gleichgewicht zwischen den deprotonierten Formen  $InH^-$  und  $In^{2-}$  berücksichtigt werden muß. Die vollständig protonierte Form  $InH_2$  ist in diesem pH-Bereich praktisch nicht vorhanden. Die relevante Gleichgewichtskonstante ist in Gleichung 160 definiert, die Konzentrationen der Indikatorspezies werden ohne Ladungen angegeben.

$$K_{Ind} = \frac{[In] \cdot [H^+] \cdot f_{II}}{[InH]} \quad (160)$$

Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz, der Massenbilanz des Indikators und Gleichung 160 leitet sich Gleichung 161 ab.  $In_0$  ist die Einwaagekonzentration des Indikators.

$$\frac{A}{d} = \frac{In_0 \cdot (\varepsilon_{In} - \varepsilon_{InH})}{[H^+] \cdot \frac{f_{II}}{K_{Ind}} + 1} + \varepsilon_{InH} \cdot In_0 \quad (161)$$

Gemessen werden Absorptionen und zugehörige Protonenkonzentrationen, die Ionenstärke der Lösungen beträgt  $I = 0,1$  M, und die Temperatur  $\vartheta = 25^\circ$  C. Nach Gleichung 161 werden die Parameter  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  und  $K$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme an die Wertepaare angepaßt. Die aus der Anpassung erhaltenen Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge  $\lambda = 616$  nm sowie die Gleichgewichtskonstante der zweiten Protonierungsreaktion des BTB sind in Tabelle 9 aufgeführt, sie stimmen in guter Näherung mit Literaturdaten überein.

$\lambda = 616 \text{ nm}$	eigene Anpassung	Literatur[44]
$\varepsilon_{In}$	39200	37800
$\varepsilon_{InH}$	200	177
$pK_{Ind}$	7,45	7,42

Tabelle 9: Anpassungsparameter für BTB,  $\vartheta = 25^\circ \text{ C}$ .

## 10.2 Statik des Nickelindikator Murexid

In Abbildung 59 ist der Nickel-Murexid-Komplex dargestellt.

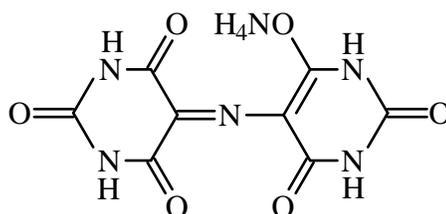


Abbildung 59: Strukturformel des Murexid (saures Ammoniumpurpurat).

Im Bereich von  $\text{pH} = 5$  bis  $\text{pH} = 7$  bildet sich zunächst der einfach positiv geladene Nickel-Murexid-Komplex. Dieser kann dann in einem weiteren Reaktionsschritt deprotoniert werden, die Reaktionsgleichung ist in Schema 60 dargestellt.

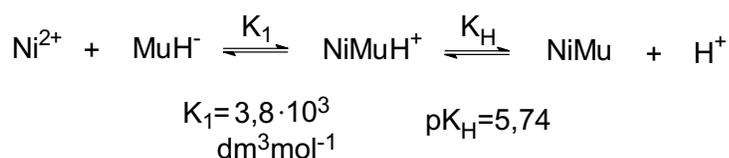


Abbildung 60: Reaktionsschema des Murexid anion mit Nickel(II)ionen.

Das Absorptionsspektrum des reinen Murexids zeigt ein Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge  $\lambda = 521 \text{ nm}$ . Werden Nickel(II)ionen zugegeben, nimmt die Absorption bei  $\lambda = 521 \text{ nm}$  ab. Bei der Wellenlänge  $\lambda = 460 \text{ nm}$  erfolgt dagegen mit steigender Nickelkonzentration eine Zunahme der Absorption. Abbildung 61 gibt diesen Absorptionsverlauf für  $\text{pH} = 6$  wieder.

Um die Huminsäure-Nickel-Titration auswerten zu können, muß das Nickel-Murexid-Gleichgewicht bekannt sein. Dazu wird Murexid bei  $\text{pH} = 6$  und  $\text{pH} = 7$  mit Nickel titriert, die Ionenstärke beträgt  $I = 0,1 \text{ M}$  bzw.  $I = 0,01 \text{ M}$ , die Temperatur wird konstant auf  $\vartheta = 25^\circ \text{ C}$  gehalten. Die  $\text{pH}$ -Werte werden durch Zugabe des entsprechend eingestellten Puffers PIPES (Piperazin-1,4-bis-(2-ethansulfonsäure)) konstant gehalten. Durch Pipettierfehler verursachte geringe Unterschiede in der Murexideinwaage werden dadurch kompensiert, daß die Spektren auf den Mittelwert am isosbestischen Punkt bei der Wellenlänge  $\lambda = 489 \text{ nm}$  normiert werden.

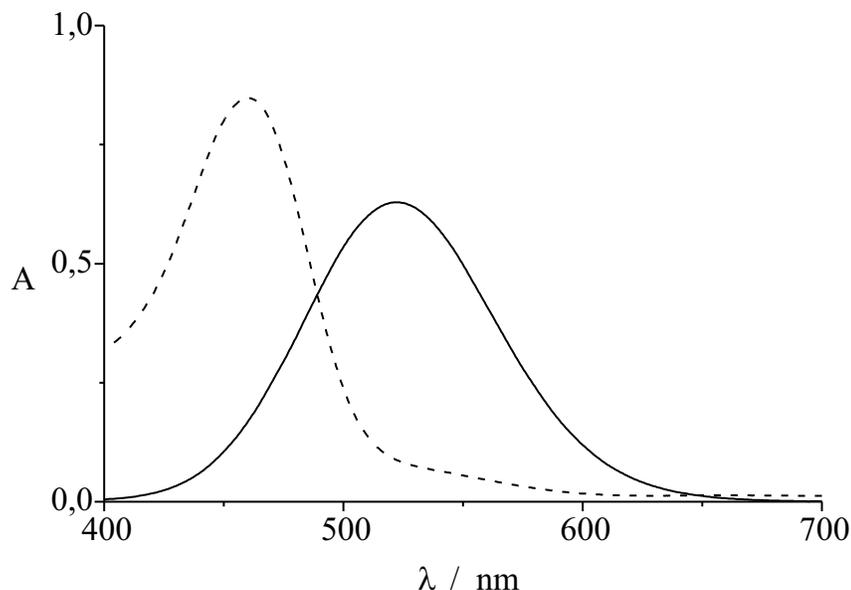


Abbildung 61: Absorptionsspektren von Lösungen ohne  $Ni^{2+}$  (—) bzw. mit  $Ni_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  M (- - -) und Murexid-Einwaage  $Mu_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $PIPES_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 6, I = 0,1 M,  $\vartheta = 25^\circ$  C.

Eine Auswahl der Spektren bei pH = 6 ist in Abbildung 62 dargestellt.

Die Absorption der Nickel-Murexid-Lösungen setzt sich nach Lambert Beer zusammen:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon_{Mu^-} \cdot [Mu^-] + \varepsilon_{NiMu^+} \cdot [NiMu^+] + \varepsilon_{NiMu_{dep}} \cdot [NiMu_{dep}] \quad (162)$$

Weiterhin sind die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  definiert:

$$K_1 = \frac{[NiMu^+]}{[Ni^{2+}][Mu^-]f_{II}} \quad (163)$$

$$K_2 = \frac{[NiMu_{dep}][H^+]}{[NiMu^+]} \quad (164)$$

Das Nickel-Murexid-Gleichgewicht ist nach Reaktionsgleichung 60 abhängig von der Protonenkonzentration. Bei konstanter Protonenkonzentration läßt sich eine Summengleichgewichtskonstante definieren:

$$K = \frac{([NiMu^+] + [NiMu_{dep}])[H^+]}{[Ni^{2+}][Mu^-]f_{II}} = K_1 ([H^+] + K_2) \quad (165)$$

Mit den Massenbilanzen über die Murexidspezies und die Nickelspezies läßt sich eine Formel für die Absorption in Abhängigkeit von der Nickeleinwaage-Konzentration

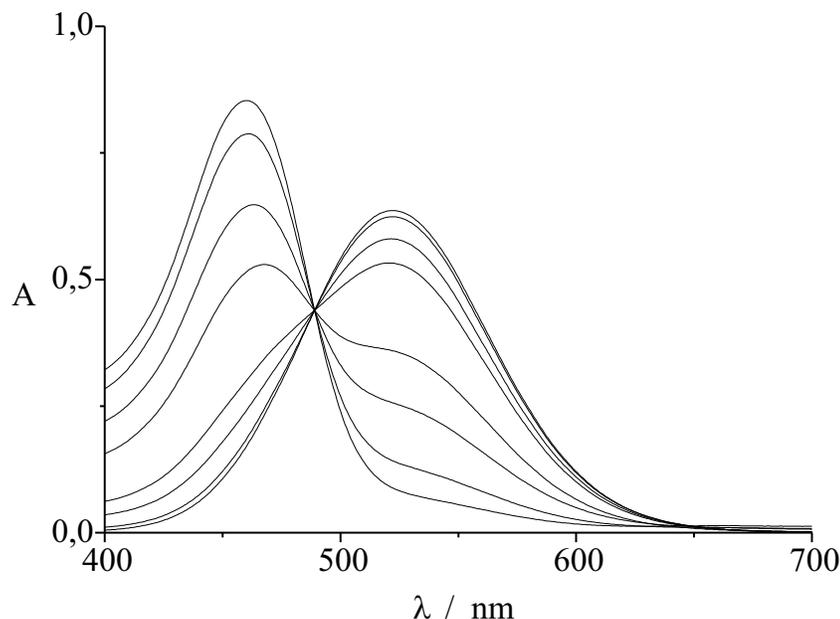


Abbildung 62: Absorptionsspektren von Lösungen mit der Murexid-Einwaage  $Mu_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $Ni_0$  von oben nach unten  $0 \text{ M}$ ,  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $15 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , sowie  $PIPES_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $\vartheta = 25^\circ \text{ C}$ .

herleiten.  $Mu_0$  und  $Ni_0$  sind die Einwaagekonzentrationen des Murexid bzw. des Nickel. Die Aktivitätskoeffizienten werden nach der Davies-Gleichung [28] berechnet.

$$\frac{A}{d} = \varepsilon_{Mu^-} \cdot Mu_0 + (\varepsilon_y - \varepsilon_{Mu^-}) \cdot \left( \frac{[H^+] + K \cdot f_{II} \cdot (Ni_0 + Mu_0)}{2 \cdot K \cdot f_{II}} - \sqrt{\left( \frac{[H^+] + K \cdot f_{II} \cdot (Ni_0 + Mu_0)}{2 \cdot K \cdot f_{II}} \right)^2 - Ni_0 \cdot Mu_0} \right) \quad (166)$$

mit

$$\varepsilon_y = \varepsilon_{NiMu^+} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} + \varepsilon_{NiMu_{dep}} \cdot \frac{K_2}{[H^+] + K_2}$$

Abbildung 63 zeigt den Verlauf der Absorption bei der Wellenlänge  $\lambda = 521 \text{ nm}$  mit verschiedenen Nickelkonzentrationen bei  $\text{pH} = 6$  und  $\text{pH} = 7$  und einer  $0,1$  molaren Inertsalzkonzentration. Nach Gleichung 166 können die Summengleichgewichtskonstante  $K$  und die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{Mu^-}$  und  $\varepsilon_y$  angepaßt werden, die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt.

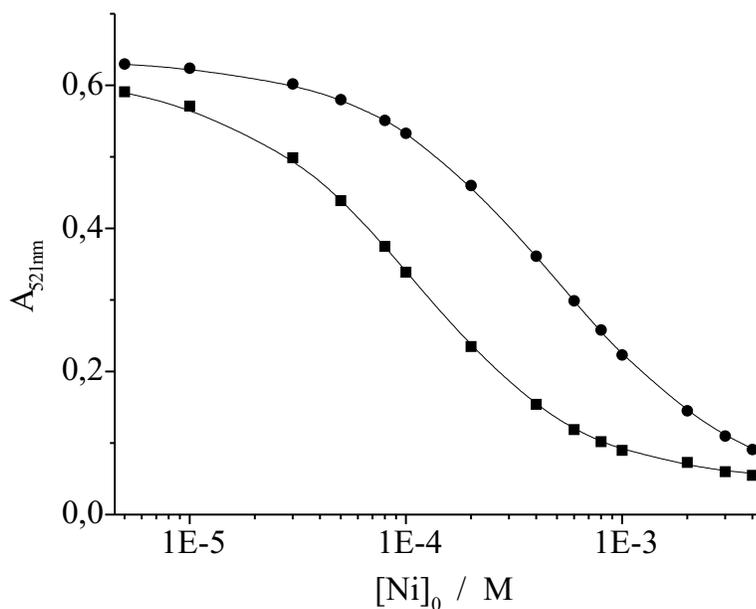


Abbildung 63: Auftragung der Absorption von Murexid-Nickel-Lösungen gegen die Nickeleinwaage  $Ni_0$ ,  $I = 0,1$  M,  $PIPES_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  M,  $Mu_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $\vartheta = 25^\circ$  C, ( $\bullet$ ) pH = 6, ( $\square$ ) pH = 7, Linien entsprechen den Kurven nach Gleichung 166 mit angepaßten Parametern.

pH	$\varepsilon_{Mu^-}/(M^{-1}cm^{-1})$	$\varepsilon_y/(M^{-1}cm^{-1})$	K
6	12990	590	0.00734
7	12720	950	0.00402
6 [3]	$12800 \pm 200$	770	0.0056
7 [3]	$12800 \pm 200$	640	0.0022

Tabelle 10: Murexid-Extinktionskoeffizienten und Summengleichgewichtskonstante K nach Gleichung 166 angepaßt.

### 10.3 Daten der stopped-flow-Messungen von Salicylsäure mit Nickel(II)ionen

Nr.	$[H^+]_e$	$pH_e$	$\Delta A [OD]$	$\tau$	$[ML]$	$[MLH]$	$[M]$	$\Delta A_{ber}$	$T_{ber}$
1	1,60E-08	7,80	0,104	0,362	2,67E-06	1,06E-07	4,72E-05	1,052	0,378
2	1,70E-08	7,77	0,103	0,356	2,64E-06	1,12E-07	4,72E-05	1,059	0,373
3	1,80E-08	7,74	0,099	0,349	2,54E-06	1,15E-07	4,73E-05	1,065	0,368
4	1,98E-08	7,70	0,093	0,349	2,38E-06	1,18E-07	4,75E-05	1,075	0,357
5	2,40E-08	7,62	0,082	0,334	2,10E-06	1,26E-07	4,78E-05	1,092	0,330
6	2,52E-08	7,60	0,079	0,319	2,03E-06	1,28E-07	4,78E-05	1,096	0,323
7	3,26E-08	7,49	0,078	0,266	2,00E-06	1,63E-07	4,78E-05	1,113	0,281
8	2,69E-08	7,57	0,075	0,311	1,92E-06	1,29E-07	4,79E-05	1,100	0,313
9	2,93E-08	7,53	0,072	0,310	1,85E-06	1,35E-07	4,80E-05	1,106	0,299
10	3,65E-08	7,44	0,071	0,258	1,82E-06	1,66E-07	4,80E-05	1,120	0,262
11	1,82E-08	7,74	0,069	0,388	1,77E-06	8,03E-08	4,82E-05	1,066	0,366
12	3,10E-08	7,51	0,069	0,287	1,77E-06	1,37E-07	4,81E-05	1,110	0,290
13	3,32E-08	7,48	0,067	0,296	1,72E-06	1,43E-07	4,81E-05	1,114	0,278
14	3,51E-08	7,45	0,065	0,286	1,67E-06	1,46E-07	4,82E-05	1,118	0,269
15	4,02E-08	7,40	0,064	0,234	1,64E-06	1,65E-07	4,82E-05	1,125	0,247
16	2,11E-08	7,68	0,063	0,393	1,62E-06	8,51E-08	4,83E-05	1,081	0,348
17	5,94E-08	7,23	0,038	0,194	9,74E-07	1,45E-07	4,89E-05	1,141	0,188
18	5,42E-08	7,27	0,036	0,187	9,23E-07	1,25E-07	4,90E-05	1,138	0,201
19	7,59E-08	7,12	0,035	0,161	8,97E-07	1,70E-07	4,89E-05	1,149	0,157
20	8,00E-08	7,10	0,034	0,149	8,72E-07	1,74E-07	4,90E-05	1,150	0,151
21	4,86E-08	7,31	0,034	0,247	8,72E-07	1,06E-07	4,90E-05	1,133	0,217
22	8,28E-08	7,08	0,033	0,149	8,46E-07	1,75E-07	4,90E-05	1,151	0,147
23	5,20E-08	7,28	0,033	0,231	8,46E-07	1,10E-07	4,90E-05	1,136	0,207
24	7,38E-08	7,13	0,031	0,171	7,95E-07	1,47E-07	4,91E-05	1,148	0,160
25	1,02E-07	6,99	0,023	0,132	5,90E-07	1,50E-07	4,93E-05	1,156	0,127
26	1,32E-07	6,88	0,019	0,115	4,87E-07	1,60E-07	4,94E-05	1,160	0,105
27	8,72E-08	7,06	0,019	0,174	4,87E-07	1,06E-07	4,94E-05	1,152	0,142
28	1,13E-07	6,95	0,019	0,121	4,87E-07	1,38E-07	4,94E-05	1,157	0,118
29	7,75E-08	7,11	0,018	0,167	4,62E-07	8,95E-08	4,94E-05	1,149	0,155
30	1,15E-07	6,94	0,018	0,113	4,62E-07	1,32E-07	4,94E-05	1,158	0,116
31	8,93E-08	7,05	0,018	0,177	4,62E-07	1,03E-07	4,94E-05	1,153	0,139
32	1,68E-07	6,78	0,012	0,085	3,08E-07	1,29E-07	4,96E-05	1,164	0,089

Tabelle 11: Meß- und Anpassungsergebnisse der Stopped-Flow Messungen von Salicylsäure und Nickel(II)ionen, Index e: Werte im Gleichgewicht, Index ber: mit Anpassungsergebnissen berechnete Werte.

## 10.4 Daten der potentiometrischen Titration der Huminsäure

V / ml	pH	$n_{L^-} - n_{L_0^-}$ / ( $10^{-5}mol$ )	pQ	$\Delta(n_{L^-} - n_{L_0^-})$ / ( $10^{-5}mol$ )
0,00	10,73	1,51	9,56	0,21
0,05	10,68	1,51	9,50	0,18
0,10	10,62	1,55	9,29	0,16
0,15	10,54	1,59	9,04	0,13
0,20	10,45	1,65	7,88	0,11
0,25	10,35	1,64	8,21	0,09
0,30	10,21	1,65	7,56	0,06
0,35	10,02	1,62	8,28	0,04
0,40	9,73	1,55	8,41	0,02
0,45	9,22	1,36	8,37	0,01
0,50	7,76	1,00	7,35	0,00
0,55	6,20	0,50	6,18	0,00
0,60	4,79	0,08	5,07	0,00
0,65	4,14	-0,14	4,62	0,02
0,70	3,83	-0,24	4,42	0,03
0,75	3,64	-0,34	4,34	0,05
0,80	3,50	-0,38	4,26	0,07
0,85	3,40	-0,47	4,30	0,09
0,90	3,31	-0,50	4,28	0,12
0,95	3,24	-0,54	4,30	0,14
1,00	3,17	-0,57	4,31	0,16
1,05	3,11	-0,56	4,22	0,18
1,10	3,07	-0,60	4,32	0,20
1,15	3,02	-0,62	4,34	0,22

Tabelle 12: Meß- und Anpassungsergebnisse der potentiometrischen Titration von 50 ml Huminsäure-Lösung der Einwaagekonzentration 0,1 g/l mit 0,1 M Salzsäure, die Lösung enthält  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M Natronlauge und 0,1 M Natriumchlorid.

V / ml	pH (0,05 M NaCl)	pH (0,01 M NaCl)
0,00	10,80	10,78
0,03	10,76	10,78
0,06	10,73	10,75
0,09	10,69	10,72
0,12	10,65	10,68
0,15	10,61	10,64
0,18	10,56	10,60
0,21	10,51	10,55
0,24	10,45	10,49
0,27	10,38	10,43
0,30	10,31	10,36
0,33	10,21	10,28
0,36	10,11	10,19
0,39	9,98	10,07
0,42	9,82	9,93
0,45	9,58	9,75
0,48	9,16	9,43
0,51	8,38	8,82
0,54	7,56	7,93
0,57	6,60	6,99
0,60	5,26	5,99
0,63	4,37	4,86
0,66	4,07	4,26
0,69	3,88	4,00
0,72	3,76	3,83
0,75	3,65	3,71
0,78	3,57	3,61
0,81	3,50	3,53
0,84	3,44	3,46
0,87	3,39	3,40
0,90	3,35	3,35
0,93	3,30	3,30
0,96	3,27	3,26
0,99	3,23	3,22

Tabelle 13: Meßergebnisse der potentiometrischen Titration von 50 ml Huminsäure-Lösung der Einwaagekonzentration 0,1 g/l mit 0,1 M Salzsäure, die Lösung enthält  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M Natronlauge und 0,05 M bzw. 0,01 M Natriumchlorid.

## 10.5 Daten der Titration der Huminsäure mit photometrischer Detektion

[NaOH] / ( $10^{-5} M$ )	$A_{616nm}$ Meßreihe 1	$A_{616nm}$ Meßreihe 2	$\emptyset A_{616nm}$	$\emptyset pH$
0	0,047	0,045	0,046	5,43
1	0,075	0,051	0,063	5,84
3	0,088	0,105	0,097	5,95
5	0,205	0,111	0,158	6,50
7	0,298	0,228	0,263	6,76
9	0,318	0,434	0,376	6,81
11	0,408	0,447	0,428	7,01
13	0,699	0,648	0,674	7,82

Tabelle 14: Meßergebnisse der Titration von Huminsäure-BTB-Lösung der Einwaagekonzentration 0,1 g/l mit Natronlauge,  $I = 0,1 M$ , einzeln angesetzte Lösungen.

[NaOH] / ( $10^{-5} M$ )	$A_{616nm}$ Meßreihe 1	$A_{616nm}$ Meßreihe 2	pH Meßreihe 1
0,0	0,052	0,057	5,53
0,9	0,066	0,072	5,74
2,7	0,108	0,118	6,09
4,5	0,166	0,191	6,37
6,3	0,246	0,265	6,62
8,1	0,357	0,353	6,90
9,9	0,457	0,456	7,12
11,6	0,567	0,556	7,38
13,4	0,637	0,62	7,58

Tabelle 15: Meßergebnisse der Titration von Huminsäure-BTB-Lösung der Einwaagekonzentration 0,1 g/l mit Natronlauge,  $I = 0,1 M$ , Messungen mit Umlaufapparat.

## 10.6 Daten der komplexometrischen Titration der Huminsäure mit Murexid als Metallionenindikator und Nickel(II)ionen

pH = 6		pH = 7	
$[Ni^{2+}]_{frei}$ / ( $10^{-5} M$ )	$[NiHA]$ / ( $10^{-5} M$ )	$[Ni^{2+}]_{frei}$ / ( $10^{-5} M$ )	$[NiHA]$ / ( $10^{-5} M$ )
0,8	0,12	0,2	0,18
2,3	0,46	0,4	0,34
4,2	0,40	1,4	0,89
6,6	0,78	2,7	1,05
8,3	0,93	4,5	1,72
17,3	1,37	6,2	1,72
36,0	1,82	13,8	3,12
55,2	2,07	32,5	3,51
76,0	0,88	51,4	4,34
94,0	2,63	74,5	1,01

Tabelle 16: Meßergebnisse der Titration von Huminsäure-Murexid-Lösung mit  $Ni^{2+}$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,1 M$ .

pH = 6		pH = 7	
$[Ni^{2+}]_{frei}$ / ( $10^{-5} M$ )	$[NiHA]$ / ( $10^{-5} M$ )	$[Ni^{2+}]_{frei}$ / ( $10^{-5} M$ )	$[NiHA]$ / ( $10^{-5} M$ )
1,92	0,70	0,04	0,42
3,15	1,27	0,09	0,82
5,28	1,81	0,53	1,95
6,73	2,16	1,31	2,58
15,23	2,82	2,83	3,26
		4,21	3,40
		12,21	4,15

Tabelle 17: Meßergebnisse der Titration von Huminsäure-Murexid-Lösung mit  $Ni^{2+}$ , Huminsäure-Einwaage 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,01 M$ .

### 10.7 Daten der Titration der Huminsäure mit Bromthymolblau (BTB) als Protonenindikator und Nickel(II)ionen

$Ni_0 / (10^{-5} M)$	$A_{616nm}$	pH	$[NiL] / (10^{-5} M)$	$[NiL_2] / (10^{-5} M)$
0,0	0,335	6,85	0,00	0,00
0,9	0,308	6,78	0,47	0,24
1,8	0,295	6,75	0,70	0,35
3,8	0,277	6,71	1,01	0,51
6,7	0,265	6,68	1,21	0,60
8,9	0,261	6,67	1,26	0,63
17,5	0,243	6,64	1,51	0,76
33,7	0,220	6,59	1,78	0,89
49,0	0,207	6,57	1,87	0,93

Tabelle 18: Meß- und Anpassungsergebnisse der Titration von Huminsäure-BTB-Lösung der Einwaagekonzentration 0,1 g/l mit Nickel(II)ionen,  $I = 0,1 M$ .

### 10.8 Daten der potentiometrischen Titration der Huminsäure mit Nickel(II)ionen

$Ni_0 / (10^{-4}M)$	pH von a)	$[NiL] / (10^{-5}M)$ von a)	pH von b)	$[NiL] / (10^{-5}M)$ von b)
0,00	4,421	0,00	5,305	0,00
0,20	4,417	0,08	5,270	0,27
0,40	4,413	0,14	5,250	0,41
0,60	4,409	0,20	5,238	0,51
0,80	4,407	0,23	5,223	0,62
1,00	4,405	0,26	5,215	0,69
1,20	4,403	0,29	5,206	0,76
1,40	4,402	0,31	5,198	0,82
1,60	4,400	0,33	5,192	0,87
1,80	4,399	0,35	5,185	0,92
2,00	4,397	0,38	5,180	0,96
2,19	4,396	0,39	5,174	1,00
2,39	4,396	0,41	5,170	1,04
2,59	4,394	0,44	5,166	1,07

$Ni_0$ / ( $10^{-4}M$ )	pH von a)	[NiL] von a) / ( $10^{-5}M$ )	pH von b)	[NiL] von b) / ( $10^{-5}M$ )
2,79	4,393	0,45	5,162	1,10
2,99	4,392	0,47	5,157	1,14
3,19	4,391	0,48	5,154	1,17
3,39	4,390	0,50	5,151	1,19
3,59	4,389	0,51	5,146	1,23
3,79	4,388	0,53	5,145	1,24
3,98	4,388	0,53	5,141	1,27
4,18	4,387	0,55	5,138	1,29
4,38	4,385	0,58	5,134	1,32
4,58	4,385	0,58	5,132	1,34
4,78	4,384	0,59	5,129	1,37
4,97	4,384	0,61	5,126	1,39
5,17	4,383	0,62	5,123	1,41
5,37	4,383	0,62	5,121	1,43
5,57	4,382	0,64	5,118	1,45
5,77	4,382	0,64	5,115	1,48
5,96	4,381	0,65	5,113	1,49
6,16	4,380	0,67	5,112	1,50
6,36	4,380	0,67	5,109	1,53
6,56	4,379	0,69	5,106	1,55
6,75	4,378	0,70	5,105	1,56
6,95	4,378	0,70	5,102	1,58
7,15	4,377	0,72	5,101	1,59
7,35	4,376	0,73	5,098	1,62
7,54	4,376	0,73	5,096	1,63
7,74	4,376	0,73	5,094	1,65
7,94	4,375	0,75	5,092	1,66
8,13	4,374	0,77	5,091	1,67
8,33	4,374	0,77	5,089	1,69
8,53	4,373	0,78	5,087	1,70
8,72	4,373	0,78	5,085	1,72
8,92	4,372	0,80	5,083	1,73
9,12	4,372	0,80	5,082	1,75
9,31	4,372	0,81	5,081	1,75
9,51	4,372	0,81	5,079	1,77
9,71	4,371	0,83	5,077	1,79
9,90	4,371	0,83	5,075	1,80

Tabelle 19: Ergebnisse zweier Meßreihen a) und b) mit unterschiedlichen Start-pH-Werten, potentiometrische Titrations von 50 ml Huminsäure-Lösung mit Nickel(II)ionen, Einwaagekonzentration Huminsäure 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,1 M$ .

$\frac{n_A - n_B}{/ (10^{-5}M)}$	pH von a)	pH von b)	$\frac{n_A - n_B}{/ (10^{-5}M)}$	pH von a)	pH von b)
-5,0	10,62		2,1		3,49
-4,5	10,54		2,2		3,46
-4,0	10,45		2,3		3,44
-3,5	10,35		2,4		3,42
-3,0	10,21		2,5	3,40	3,40
-2,5	10,02		2,6		3,38
-2,0	9,73		2,7		3,36
-1,5	9,22		2,8		3,34
-1,0	7,76		2,9		3,32
-0,5	6,20	6,57	3,0	3,31	3,30
-0,4	-	6,55	3,1		3,29
-0,3	-	6,34	3,2		3,27
-0,2	-	6,06	3,3		3,26
-0,1	-	5,70	3,4		3,25
0,0	4,79	5,33	3,5	3,24	3,23
0,1	-	4,98	3,6		3,21
0,2	-	4,76	3,7		3,20
0,3	-	4,54	3,8		3,19
0,4	-	4,40	3,9		3,18
0,5	4,14	4,27	4,0	3,17	3,16
0,6	-	4,16	4,1		3,15
0,7	-	4,07	4,2		3,14
0,8	-	4,01	4,3		3,13
0,9	-	3,94	4,4		3,12
1,0	3,83	3,89	4,5	3,11	3,11
1,1	-	3,83	4,6		3,10
1,2	-	3,79	4,7		3,08
1,3	-	3,74	4,8		3,08
1,4	-	3,70	4,9		3,07
1,5	3,64	3,66	5,0	3,07	3,06
1,6	-	3,63			
1,7	-	3,60			
1,8	-	3,57			
1,9	-	3,54			
2,0	3,50	3,51			

Tabelle 20: Meßergebnisse der potentiometrischen Titration von 50 ml a) Huminsäure-Lösung und b) Huminsäure-Nickel(II)-Lösung mit 0,1 M Salzsäure, Einwaagekonzentration Huminsäure 0,1 g/l,  $[Ni^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} M$ ,  $[NaCl] = 0,1 M$ , a)  $[NaOH] = 6 \cdot 10^{-5} M$ , b)  $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-6} M$ ,  $n_A$  ist die Stoffmenge Salzsäure,  $n_B$  ist die Stoffmenge Natronlauge.

## 10.9 Daten der potentiometrischen Titration der Huminsäure mit Nickel(II)ionen bei konstantem pH-Wert

$Ni_0 / (10^{-4}M)$ $/ (10^{-4}M)$	$NaOH_0 = Ni_{gebunden}$ $/ (10^{-5}M)$
0,10	0,20
0,30	0,36
0,50	0,48
0,70	0,52
1,00	0,60
1,50	0,76
2,00	0,84
3,98	1,11
6,95	1,37
9,90	1,54

Tabelle 21: Meßergebnisse der Titration von 50 ml Huminsäure-Lösung mit Nickel(II) und Wiedereinstellung des pH-Wertes mit NaOH, Einwaagekonzentration Huminsäure 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,1 M$ ,  $pH = 5,75$ .

$Ni_0$ $/ (10^{-4}M)$	$NaOH_0 = Ni_{gebunden}$ $/ (10^{-5}M)$
0,10	1,40
0,30	2,19
0,50	2,55
0,70	2,77
1,00	3,05
1,50	3,30
1,99	3,54
3,97	3,98
6,93	4,58
9,86	5,10

Tabelle 22: Meßergebnisse der Titration von 50 ml Huminsäure-Lösung mit Nickel(II) und Wiedereinstellung des pH-Wertes mit NaOH, Einwaagekonzentration Huminsäure 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,1 M$ ,  $pH = 7,80$ .

### 10.10 Daten der stopped-flow-Messungen von Huminsäure mit Nickel(II)ionen

$Ni_0$ / ( $10^{-4}M$ )	$1/\tau_{slow}$ / $s^{-1}$	$1/\tau_{med}$ / $s^{-1}$	$1/\tau_{fast}$ / $s^{-1}$	$\tau_{med}/\tau_{fast}$	$\tau_{slow}/\tau_{med}$
0,1	0,065	0,413	3,623	8,77	6,36
0,5	0,216	0,909	4,386	4,82	4,20
1,0	0,044	0,413	4,695	11,36	9,42
2,5	0,057	0,457	4,975	10,90	8,04
5,0	0,072	0,498	5,435	10,92	6,92
10	0,086	0,585	6,250	10,69	6,78
25	0,094	0,645	6,623	10,26	6,84
50	0,107	0,699	8,130	11,63	6,56

Tabelle 23: Relaxationszeiten und deren Verhältnisse der stopped-flow-Experimente von Huminsäure und Nickel(II)ionen, Einwaagekonzentration Huminsäure 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,1 M$ ,  $pH = 7,5$ ,  $\vartheta = 25^\circ C$ .

$Ni_0$ / ( $10^{-4}M$ )	pH = 7,6			pH = 6,7		
	$A_e$	$pH_e$	$[NiL]$ / ( $10^{-5}M$ )	$A_e$	$pH_e$	$[NiL]$ / ( $10^{-5}M$ )
0	0,634	7,58	0	0,297	6,76	0,0
0,1	0,598	7,47	0,8	0,271	6,70	0,0
0,25				0,219	6,56	1,0
0,5	0,485	7,19	2,9	0,176	6,42	2,1
1,0	0,417	7,04	4,1	0,171	6,40	2,2
2,5	0,347	6,88	5,3	0,160	6,36	2,5
5,0	0,252	6,65	7,0	0,142	6,28	3,0
10	0,206	6,51	8,0	0,118	6,17	3,8
25	0,171	6,40	8,9	0,098	6,05	4,6
50	0,146	6,30	9,6			

Tabelle 24: Amplituden und deren Auswertungsergebnisse der stopped-flow-Experimente von Huminsäure und Nickel(II)ionen, Einwaagekonzentration Huminsäure 0,1 g/l,  $[NaCl] = 0,1 M$ ,  $\vartheta = 25^\circ C$ .

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Almut Barwinski  
geboren am 6. März 1972 in Beckum  
ledig

## Schulbildung

1978 - 1991 St. Martin-Grundschule und Gymnasium St. Michael in Ahlen

Mai 1991 Abitur mit der Note 2,0

## Hochschulbildung

Okt. 1991 - Juli 1997 Chemie-Studium an der Universität Bielefeld

Jan. - Sept. 1995 Forschungsaufenthalt an der University of Michigan, Ann Arbor, U.S.A., gefördert durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst

Juli 1993 Diplom-Vorprüfungen mit der Gesamtnote "Gut"

Juli 1997 Diplom in Chemie mit der Gesamtnote "Gut",  
Thema der Diplomarbeit: "Komplexierung von  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen mit Salicylsäure"

## Promotion

Aug. 1997 - Nov. 2002 Anfertigen der Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Knoche, Physikalische Chemie, Universität Bielefeld

Thema: "Gleichgewicht und Kinetik der Komplexbildung von Nickel(II)ionen mit Huminsäure und Salicylsäure als Modellsubstanz"

Okt. - Dez. 1998 Forschungsaufenthalt im Labor von Prof. Dr. J. M. Leal Villalba, Universidad de Burgos, Burgos, Spanien

Okt. 1999 - Sept. 2000 Teilnahme am Programm "Studierende und Wirtschaft" der Universität Bielefeld mit Grundvorlesungen in Betriebswirtschaftslehre, Wirtschaftsprivatrecht und Organisationssoziologie

## Tätigkeiten

seit Juni 2002 Wissenschaftliche Projektmanagerin bei der GABA GmbH in Lörrach