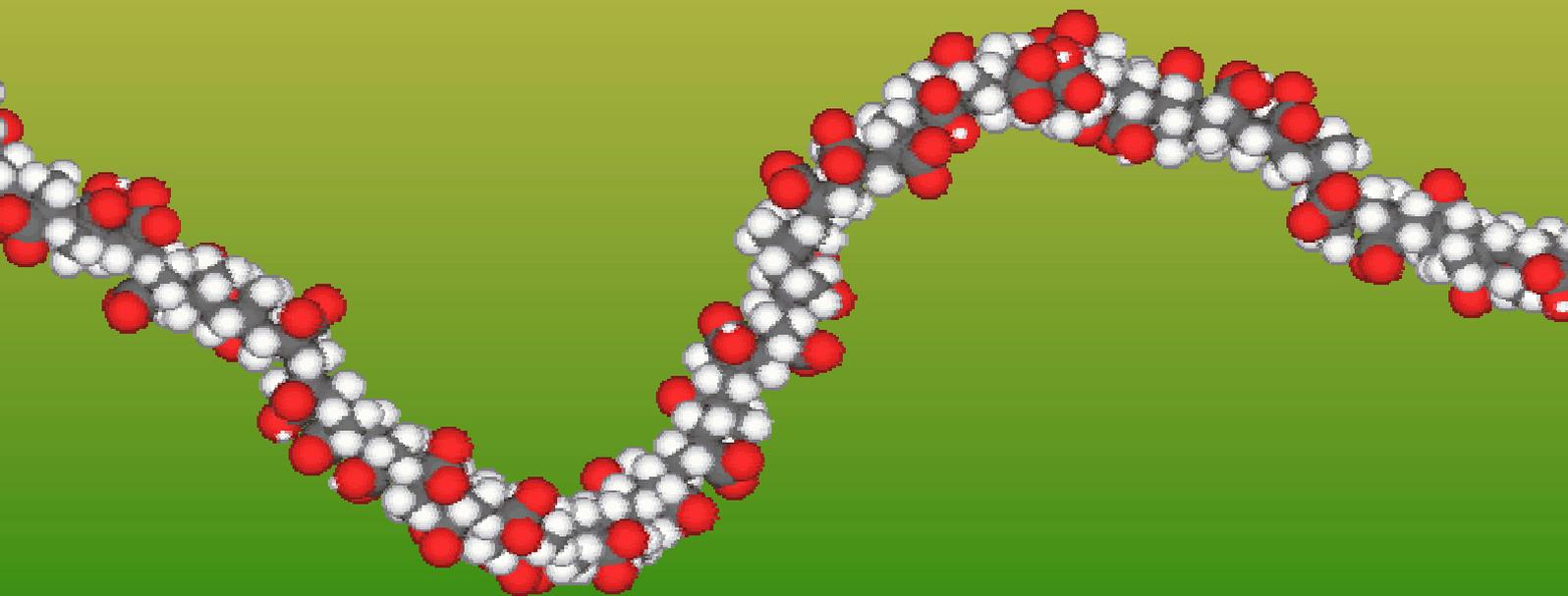


Stefan Meyer

Kinetik chemischer Reaktionen von Polyelektrolyten

Ni(II)-Komplexierung und Protonierung
von Poly(methacrylsäure)



Cuvillier Verlag Göttingen

Kinetik chemischer Reaktionen von Polyelektrolyten
Ni(II)-Komplexierung und Protonierung
von Poly(methacrylsäure)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt der
Fakultät für Chemie
an der
Universität Bielefeld

Stefan Meyer

Bielefeld, Juli 2004

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: Bielefeld, Univ., Diss., 2004
ISBN 3-86537-336-4

Tag der mündlichen Prüfung: 11.10.2004

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Jutzi
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Knoche
2. Berichterstatter: Prof. Dr. L. Weber
zusätzlicher Prüfer: Dr. M. Letzel

⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-336-4

Der Glaube an eine vom wahrnehmenden Subjekt unabhängige Außenwelt liegt aller Naturwissenschaft zugrunde. Da die Sinneswahrnehmungen jedoch nur indirekt Kunde von dieser Außenwelt bzw. vom „Physikalisch-Realen“ geben, so kann dieses nur auf spekulativem Weg von uns erfaßt werden. Daraus geht hervor, daß unsere Auffassungen vom Physikalisch-Realen niemals endgültige sein können. Wir müssen stets bereit sein, diese Auffassungen, d.h. das axiomatische Fundament der Physik, zu verändern, um den Tatsachen der Wahrnehmungen auf eine logisch möglichst vollkommene Weise gerecht zu werden.

ALBERT EINSTEIN

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2000 bis Juli 2004 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Wilhelm Knoche an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

Mein herzlicher Dank gilt in erster Linie Herrn Prof. Dr. Wilhelm Knoche, der mehr ist als mein akademischer Lehrer. Er hat mir das Thema überlassen und stand immer hilfsbereit und beratend zur Seite.

Für den „Letzten einer Arbeitsgruppe“ bleibt niemand für gute Ratschläge und Tipps zurück! Deshalb danke ich allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, die ich über diese Arbeitsgruppe kennen gelernt habe. Danke für das Miteinander, für Gespräche nicht nur über Chemie und Wissenschaft und für die gemeinsame Zeit. Insbesondere danke ich ebenso Herrn Dr. Werner Mersch für viele bereichernde Diskussionen.

Der Rückhalt und die Unterstützung meiner Freundin Ise und meiner Eltern sind nicht zu unterschätzen. Dafür Dank an Euch!

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Definitionen	4
2.1	Konzentrationen und Aktivitäten.....	4
2.2	Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtskoeffizienten.....	5
3	Experimenteller Teil.....	6
3.1	Substanzen.....	6
3.1.1	Polyelektrolyt	6
3.1.2	Metallsalze.....	6
3.1.3	Indikatoren.....	7
3.1.4	Lösungen und weitere Substanzen	7
3.2	Untersuchungsmethoden	8
3.2.1	Potentiometrische Messungen	8
3.2.2	UV-VIS-Spektralphotometrie.....	8
3.2.3	Temperatur-Sprung-Messungen	8
3.2.4	Datenverarbeitung	10
4	Gleichgewichtsmessungen.....	11
4.1	Protonierung der PMA in wässriger Lösung	11
4.2	Bindungsisotherme	16
4.3	Protonierung der PMA bei Zugabe von Nickel(II)-nitrat.....	18
4.4	Bestimmung der Konzentration freier Nickel-(II)-Ionen	22
4.4.1	Murexid als Ni(II)-Indikator.....	22
4.4.2	Erstellen einer Eichgerade	24
4.4.3	Bestimmung der Ni(II)-Konzentration in PMA/Ni(II)-Lösungen..	30
4.5	Berechnung der Konzentrationen aller Spezies in den Lösungen	35
5	Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen	41
6	Kinetische Messungen	42
6.1	Temperatur-Sprung-Apparatur	42
6.2	Berechnung des Temperatursprungs	44
6.3	Experimentelle Bestimmung des Temperatursprungs.....	47
7	Aufklärung der Reaktionskinetik	56
7.1	Experimente mit ungepufferten Indikatorlösungen.....	56
7.1.1	Relaxationszeit	58
7.1.2	Amplituden	59
7.2	Experimente mit gepufferten Indikatorlösungen.....	62
7.2.1	Relaxationszeit	65
7.2.1.1	Entwicklung um das Gleichgewicht	67
7.2.2	Amplituden	69
7.3	Diskussion der Ergebnisse.....	72

7.4	Lösungen mit PMA	76
7.4.1	Kinetik der Protonierung von PMA.....	76
7.4.2	Kinetik bei Anwesenheit von Metall-Ionen in PMA-Lösungen....	82
7.5	Lösungen mit PMA und Ni(II)	84
7.5.1	Reaktion von Nickel-Ionen mit PIPES.....	84
7.5.2	Reaktion von Nickel-Ionen mit BTB.....	86
7.6	Experimentelle Ergebnisse	87
8	Auswertung der kinetischen Experimente	91
8.1	Gleichgewichte	91
8.2	Kinetik	93
8.3	Die Änderungen der Gleichgewichtsquotienten.....	95
8.3.1	Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsquotienten von der Protonenkonzentration.....	96
8.3.1.1	Experimentelle Bestimmung	96
8.3.1.2	Abschätzung der Änderung der Protonenkonzentration.....	98
8.3.2	Abhängigkeit der Gleichgewichtsquotienten von der Konzentration an Nickel(II)-Ionen.....	99
8.3.2.1	Experimentelle Bestimmung	99
8.3.2.2	Vergleich der Einflüsse.....	104
8.3.2.3	Abschätzung der Änderung der Nickel-Ionen-Konzentration	105
8.4	Relaxationszeiten.....	106
8.4.1	Lösung als schnelles Vorgleichgewicht	106
8.4.1.1	Relaxationszeit der Komplexbildung	108
8.4.2	Lösung als gekoppelte Reaktion.....	114
8.4.2.1	Einfluss der Indikatorkonzentration	117
8.4.2.2	Annahme eines schnellen Vorgleichgewichts	121
8.5	Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_{-1}	125
8.6	Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 und k_{-2}	128
8.7	Amplituden	131
8.7.1	Reaktionsenthalpie der Protonierung	131
8.7.2	Reaktionsenthalpie der Komplexbildung	132
8.7.2.1	Änderung der Konzentrationen bzw. der Gleichgewichtsquotienten beim T-Sprung-Experiment	133
8.7.2.1.1	Protonierungsreaktion.....	133
8.7.2.1.2	Komplexbildungsreaktion.....	134
8.8	Berechnung der Konzentrationsänderungen beim T-Sprung	135
8.9	Berechnung der Reaktionsenthalpien	140
9	Diskussion.....	141
9.1	Experimentelle Rahmenbedingungen.....	141
9.1.1	Ionenstärke	141
9.1.2	pH-Wert	141
9.2	Gleichgewichtsquotienten	144
9.3	Reaktionsgleichungen und Relaxationszeiten	147
9.4	Amplituden und Enthalpien.....	153
10	Zusammenfassung und Ausblick	160

11	Anhang.....	161
11.1	Entwicklung um das Gleichgewicht.....	161
11.2	Allgemeine Lösung der Eigenwertgleichungen	162
11.3	Aktivitätskoeffizienten in Geschwindigkeitsgleichungen.....	167
12	Literaturverzeichnis	171

1 EINLEITUNG

Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen sind zwei zentrale Arbeitsgebiete der Physikalischen Chemie.

Die Thermodynamik basiert auf den vier Hauptsätzen, die aus der Beobachtung gewonnen werden und *a priori* als richtig angenommen werden. Alle weiteren Aussagen der Thermodynamik werden daraus abgeleitet bzw. an diesen Hauptsätzen überprüft. Befindet sich eine chemische Reaktion im Gleichgewicht, so kann dies über die entsprechende Gleichgewichtskonstante definiert werden, die ein Produkt aus den Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Reaktanden ist. Eine experimentelle Erfahrung ist die Beobachtung, dass diese Aktivitäten von den Konzentrationen der Stoffe abhängen [1,2]. Systeme werden als ideal bezeichnet, wenn die Aktivitäten proportional zu den Molenbrüchen der beteiligten Stoffe sind. Für verdünnte Lösungen bedeutet dies, dass die Aktivitäten proportional zu den Konzentrationen der Stoffe sind. In der Praxis wird das Abweichen der Aktivitäten vom idealen Verhalten durch die Multiplikation der Konzentrationen mit Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt.

In der Kinetik gibt es keine allgemeinen Hauptsätze, die in Analogie treten zu jenen im Bereich der Thermodynamik. Allgemeine Beobachtungen zeigen jedoch hier, dass in verdünnten Lösungen kleiner Moleküle oder Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion näherungsweise proportional zu der Konzentration der reagierenden Stoffe ist. Die Proportionalitätskonstante wird als Geschwindigkeitskonstante definiert. Außerdem zeigen alle kinetischen Experimente, dass Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten (je nach betrachteter Reaktion) im Zusammenhang stehen.

Problematisch ist jedoch, dass die allgemein gültige Gleichgewichtskonstante (da aus den Hauptsätzen der Thermodynamik hergeleitet) in realen Lösungen Aktivitätskoeffizienten enthält, die nicht ohne weiteres den Geschwindigkeitskonstanten der Kinetik zugeordnet werden können. Zum Beispiel wird das Gleichgewicht der Elementarreaktion (1.1)



(mit den Geschwindigkeitskonstanten k_h für die Hin- und k_r für die Rückreaktion) durch die Gleichgewichtskonstante (1.2) beschrieben,

$$K = \frac{\Psi_C^{\nu_C}}{\Psi_A^{\nu_A} \Psi_B^{\nu_B}} \quad (1.2)$$

bei der Ψ_J die Gleichgewichtskonzentrationen der Stoffe J und ν_J deren Aktivitätskoeffizienten sind.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte v_{Bildung} dieser Reaktion hängt von $\Psi_{\text{A}\beta}$ und $\Psi_{\text{B}\beta}$ ab, und die Zerfallsgeschwindigkeit v_{Zerfall} ist abhängig von $\Psi_{\text{C}\beta}$. Somit gilt allgemein für die Reaktionsgeschwindigkeit von C Gleichung (1.3).

$$\frac{d\Psi_{\text{C}\beta}}{dt} = v_{\text{Bildung}} / \Psi_{\text{A}\beta} \Psi_{\text{B}\beta} - v_{\text{Zerfall}} / \Psi_{\text{C}\beta} \quad (1.3)$$

Eine Zuordnung der thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten auf v_{Bildung} und v_{Zerfall} ist *a priori* nicht möglich.

Um diese Zuordnung dennoch durchführen zu können, wird ein „aktivierter Komplex“ (\ddagger) bei der Reaktion von Ausgangsstoffen zu Produkten eingeführt [3,4], der sich im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen und Produkten befindet, mit einer Geschwindigkeit zerfällt, die proportional zu seiner Konzentration ist, und dessen Konzentration vernachlässigbar klein ist. Mit der Aktivität dieses aktivierten Komplexes

$$a_{\ddagger} = \Psi_{\text{C}\beta} v_{\ddagger} \quad (1.4)$$

folgt

$$\frac{d\Psi_{\text{C}\beta}}{dt} = k_h \Psi_{\text{A}\beta} \Psi_{\text{B}\beta} \frac{v_{\text{A}} v_{\text{B}}}{v_{\ddagger}} - k_r \Psi_{\text{C}\beta} \frac{v_{\text{C}}}{v_{\ddagger}} \quad (1.5)$$

(Die Herleitung dieser Gleichung wird im Anhang beschrieben.) Dies ist eine Grundannahme der Kinetik chemischer Reaktionen kleinerer Reaktionspartner in verdünnter Lösung. Sie wurde durch zahlreiche Untersuchungen, speziell der Reaktionsgeschwindigkeit von Ionenreaktionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke, bestätigt.

Diese Grundannahme besitzt aber nicht den Stellenwert, den die Hauptsätze in der Thermodynamik einnehmen. Die bisherigen kinetischen Überprüfungen haben sich zudem auf relativ kleine Ionen und Moleküle beschränkt. Die Untersuchungen der Reaktionen von großen Molekülen, insbesondere von Polyelektrolyten, mit kleinen Ionen haben sich hauptsächlich auf thermodynamische Messungen beschränkt. Die vorliegende Arbeit zeigt Experimente zur Kinetik von Polyelektrolyten mit kleinen Ionen sowie alle erforderlichen thermodynamischen Untersuchungen. Durch Kombination dieser Messergebnisse wird ein Konzept zur Auswertung und Interpretation entwickelt.

Bei Reaktionen „klassischer“, kleiner Ionen in verdünnten Lösungen sind die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten von intensiven Größen (Druck, Temperatur, elektrisches Feld) abhängig, nicht jedoch von den Konzentrationen der an ihnen

beteiligten Stoffe selbst. Eine einfache Säure z.B. kann so über ihren pK -Wert definiert werden.

Bei Polysäuren hingegen wird jede Säuregruppe durch ihre je unterschiedliche chemische Umgebung beeinflusst. Die Zustände, in denen die Nachbargruppen vorliegen, wirken auf die Gruppe und deren chemisches Verhalten. So ergeben sich unterschiedliche Makrospezies, die sich durch die Anzahl der an sie gebundenen Protonen und Metallionen unterscheiden. Diese Makrospezies wiederum teilen sich auf in unterschiedliche Mikrospezies, bei denen jeweils die Position der gebundenen Kationen identisch ist. Das Gleichgewicht kann durch einen Satz von Gleichgewichtskonstanten exakt beschrieben werden [5]. In der Praxis ist die Ermittlung aller Gleichgewichtskonstanten nicht möglich. Daher wird das Verhalten dieser Polymere durch unterschiedliche Konzepte und Simulationen [6,7,8,9] beschrieben.

In dieser Arbeit wird das Protonierungs- und Komplexierungsverhalten einer Polycarbonsäure untersucht. Als Modellsubstanz wird Poly(methacrylsäure) (im Folgenden als PMA bezeichnet) verwendet. Das Protonierungsverhalten dieses Polyelektrolyts wurde bereits untersucht [5,10,11,12,13,14]. Dieses Polymer besitzt einen regelmäßigen linearen Aufbau und ist deswegen als Modellsubstanz für große – aber nicht komplexe – Moleküle gut geeignet. Neben der Protonierung in wässriger Lösung werden Nickel-Ionen als Reaktionspartner für die Komplexierungsreaktion gewählt. Diese Metall-Ionen besitzen bei diesen Reaktionen im allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit den hier gezeigten experimentellen Methoden gut bestimmbar sind [15,16] (zum Vergleich werden Messungen mit anderen Metall-Ionen vorgestellt). Allgemein wird die Stöchiometrie der dabei auftretenden Komplexe (je nach Art des Polymers und Metall-Ions) in der Literatur kontrovers diskutiert [17,18,19, 20,21,22,23,24,25] und ist u.a. vom pH-Wert [26] und der Ionenstärke [27] der Lösung abhängig. Sowohl ein-, zwei- als auch mehrzählige Komplexe und deren gleichzeitiges Auftreten wurden beobachtet.

Bei diesen Polymeren ist der konditionale Gleichgewichtsquotient Q (der durch die Konzentrationen der entsprechenden Reaktanden definiert wird) abhängig von den Konzentrationen der Reaktionspartner. Eine Abweichung der Konzentrationen auf Grund der ablaufenden Reaktion selber führt zu einer Änderung Q dieses Wertes. Bei kleinen Ionen in verdünnten Lösungen tritt dieses Verhalten nicht auf, die Gleichgewichtskonstante ist unabhängig von diesen Konzentrationen $K = 0$. In den in dieser Arbeit gezeigten Geschwindigkeitsgleichungen tritt diese Abhängigkeit auf und kann mit ausgewertet werden und beinhaltet somit formal alle Aktivitätskorrekturen, die in anderen Konzepten beachtet werden müssten. Die Bestimmung und Messung dieser Einflüsse geschieht in Gleichgewichtsmessungen. Es wird also gezeigt werden, welche Messungen im Gegensatz zu nicht-polymeren Verbindungen zusätzlich erforderlich sind, um ein geschlossenes Konzept zu entwickeln, das das Verhalten dieser Stoffgruppe und dieser Reaktionen empirisch beschreibt.

2 ALLGEMEINE DEFINITIONEN

2.1 Konzentrationen und Aktivitäten

In der vorliegenden Arbeit werden die Messgrößen auf tatsächliche Konzentrationen bezogen. Bei photometrischen Messungen ist dies besonders vorteilhaft, da bei diesen Versuchen die Konzentrationen direkt bestimmt werden (prinzipiell entspricht eine solche Messung einem Vergleich mit der Absorption einer Lösung, in der auf Grund der eingewogenen Stoffmenge die Konzentration bekannt ist).

Anders verhalten sich potentiometrische pH-Messungen. Bei diesen Experimenten werden prinzipiell Spannungswerte gemessen, aus denen auf Grund des thermodynamischen Zusammenhangs die mittlere Aktivität von Ionen in der Lösung bestimmt wird. Für eine gegebene Ionensorte hängt der Aktivitätskoeffizient in verdünnten wässrigen Lösungen in erster Näherung nur von der Ionenstärke ab. Um aus potentiometrischen Messungen Konzentrationen bestimmen zu können, werden alle Messungen bei gleicher Ionenstärke (Zugabe von 0,1 M NaCl) durchgeführt. Dadurch bleiben bei allen Messungen die Aktivitätskoeffizienten näherungsweise konstant [28,29,30].

Konzentrationen errechnen sich allgemein aus den eingewogenen Stoffmengen und dem Volumen der Lösung. Zur Angabe der Konzentration an Protonen in den Lösungen wird anstelle des pH-Wertes der pcH-Wertes definiert.

$$\text{pcH} = -\lg \left(H^+ / \text{M} \right) \quad (2.1)$$

Als Einheit der Messgröße wird $\text{M} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gewählt.

Bei der Titration der PMA mit Säure bzw. Base wird vor der eigentlichen Messung ein Referenzsystem titriert, das aus einer Lösung eines Puffergemisches besteht [31]. Von den einzelnen Komponenten HB dieses Gemisches sind die konditionalen Gleichgewichtskonstanten (bei denen die Konzentrationen anstelle der Aktivitäten eingesetzt werden; konditional bezieht sich auf die Zugabe von 0,100 M NaCl) bekannt.

$$K = \frac{(B^-) (H^+)}{(HB)} \quad (2.2)$$

Mit dieser Referenzmessung kann bei dem eigentlichen Experiment der jeweilige pcH-Wert ermittelt werden [32].

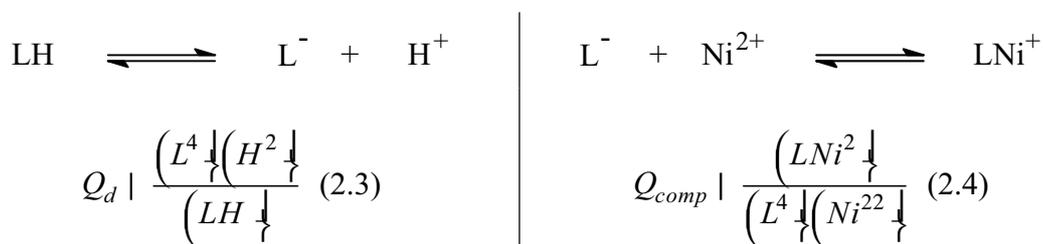
Die übrigen Gleichgewichtsmessungen sowie die kinetischen Messungen erfolgen alle bei dem gleichen pcH-Wert. Bei den Temperatur-Sprung-Experimenten muss mit einer Inertsalzkonzentration von $[NaCl] = 0,1 \text{ M}$ gearbeitet werden. Darum enthalten alle Lösungen – auch die in den Experimenten der Gleichgewichtsmessungen – diese

Konzentration an Hintergrundelektrolyt. Da die Konzentrationen aller anderen Stoffe in den Lösungen sehr viel niedriger ist, wird die Ionenstärke I dieser Lösungen fast ausschließlich durch die Konzentration an NaCl bestimmt. Alle weiteren Experimente werden bei $\text{pcH} = 6,60$ (entsprechend einem pH-Wert von 6,70) durchgeführt.

Die pcH-Werte der Lösungen können vor den eigentlichen Messungen sehr gut in der Nähe dieses Wertes voreingestellt werden, weil hier der Umschlagbereich des Indikators liegt.

2.2 Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtskoeffizienten

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit konditionalen (in jeder Lösung liegt 0,100 M NaCl vor) Gleichgewichtskonstanten gearbeitet. Da immer bei gleicher Ionenstärke gearbeitet wird, kann aus den Konstanten der nicht polymeren Stoffe auf ihre Konzentrationen geschlossen werden. In Analogie zu diesem Konzept werden auch die Gleichgewichtsquotienten der Reaktionen der Poly(methacrylsäure) definiert. Es wird gezeigt, dass die Konzentrationen der titrierbaren Gruppen zugänglich sind sowie über Stoffmengenbilanzen die Konzentrationen aller unterschiedlich belegten Carboxylatgruppen. Eine Unterscheidung in Mikro- bzw. Makrospezies im Sinne der Einführung ist nicht möglich. Aus dem Dissoziationsgleichgewichten bzw. den Komplexbildungsgleichgewichten der PMA, die aus den statischen Messungen gewonnen werden, werden die Gleichgewichtskoeffizienten definiert.



Beide Gleichgewichtskoeffizienten sind, im Gegensatz zu Gleichgewichtskonstanten, nicht nur abhängig von der Temperatur T , dem Druck p und der Ionenstärke I , sondern auch von der Konzentration an Polyelektrolyt, Nickel-Ionen und Protonen.

$$Q_d, Q_{comp} \in f \left([PMA], I, [Ni^{2+}], [H^+], T, p \right) \quad (2.5)$$

Dieses Verhalten ist auf die sich stark mit der Konzentration dieser Ionen ändernden inter- und intramolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen.

Die experimentelle Konstanz der Werte für $[PMA]$, I und p vereinfacht die Auswertung der Messungen.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Substanzen

3.1.1 Polyelektrolyt

Der in dieser Arbeit untersuchte Polyelektrolyt wird von der Firma Polymer Standards Service GmbH, Mainz bezogen. Es handelt sich dabei um Poly(methacrylsäure) (PMA)¹, die nach Herstellerangaben durch Polymerisation des *tert*-Butylesters von Methacrylsäure mit anschließender Verseifung synthetisiert wird.

Diese Polysäure ist aus ataktisch verknüpften Carboxygruppen aufgebaut. Sie wurde nicht vollständig neutralisiert, so dass die Carboxylatgruppen teilweise protoniert und teilweise als Natrium-Salz vorliegen (s. Abbildung 3.1).

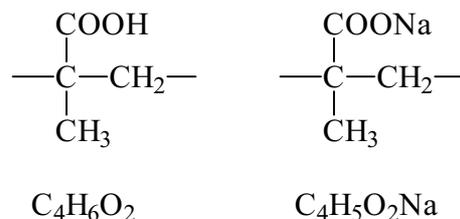


Abbildung 3.1 Dargestellt sind die beiden Monomereinheiten, die durch ataktische Verknüpfung die untersuchte PMA aufbauen. Die Carboxylatgruppen sind entweder protoniert oder tragen Natrium-Ionen.

Der farblose, glasige Feststoff wird ohne weitere Reinigung in den Experimenten eingesetzt. Alle PMA-haltigen Lösungen werden frisch angesetzt und innerhalb weniger Tage verbraucht.

3.1.2 Metallsalze

Die verwendeten Metallsalze Nickel(II)-nitrat Hexahydrat, Kobalt(II)-nitrat Hexahydrat, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat und Cadmiumnitrat Tetrahydrat stammen von der Firma Merck. Magnesiumchlorid Hexahydrat wird von der Firma Fluka und Natriumchlorid

¹ S-PMA-63300, Charge tb6107-v, $M_p = 65200$ g/mol (häufigste molare Masse, Peak bei Gelexclusionschromatographie), $M_w = 64800$ g/mol (Massenmittel), $M_n = 63300$ g/mol (Zahlenmittel der molaren Massen), $D = 1,02$ (Polydispersität, M_w / M_n).

als Hintergrundelektrolyt von der Firma Riedel-de Haën bezogen. Alle Salze besitzen den Reinheitsgrad *pro analysi*.

3.1.3 Indikatoren

In dieser Arbeit kommen als Säure-Base-Indikator Bromthymolblau (BTB) und als Ni(II)-Indikator Murexid (Ammoniumpurpurat) der Firma Merck zum Einsatz.

Diese Substanzen werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.1.4 Lösungen und weitere Substanzen

Als Puffer wird Piperazin-1,4-bis(2-ethansulfonsäure) Dinatriumsalz (PIPES- Na_2), p.a der Firma Fluka verwendet.

Für die Herstellung der Salzsäure- und Natronlauge-Lösungen werden Titrisol-Ampullen der Firma Merck eingesetzt.

Für sämtliche Lösungen wird als Lösungsmittel Wasser in einer Quarzglasdestillationsapparatur dreifach destilliert. Die gelösten Gase werden im Vakuum entfernt.

In den *T*-Sprung-Experimenten wird die zu untersuchende Lösung kurz vor dem jeweiligen Experiment durch geringe Zugaben von Säure bzw. Base etwa auf den gewünschten pH-Wert gebracht. Aus dieser Lösung werden mittels einer speziellen Entgasungsspritze im Vakuum die gelösten Gase, insbesondere Kohlendioxid, entfernt. Die genaue pH-Einstellung mit geringsten Mengen an Säure bzw. Base kann nur in der Messzelle selber erfolgen. Auf diese Weise werden Konzentrationsfehler durch die Zugabe von Säure oder Base vernachlässigbar gering gehalten.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Potentiometrische Messungen

Die pH-Werte der Lösungen in den Experimenten werden mit einer Glaselektrode Toledo InLab 412 (pH-Einstabmesskette) der Firma Mettler-Toledo GmbH, Giessen bestimmt, die an ein pH-Meter (Metrohm 605 der Firma Metrohm AG, Herisau, Schweiz) angeschlossen ist. Die Kalibrierung erfolgt bei 25°C und den pH-Werten 4,00 und 6,90 nach R.G. BATES [33]. Dadurch kann der pH-Wert mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ Einheiten angegeben werden.

3.2.2 UV-VIS-Spektralphotometrie

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgt in einem Zweistrahl-Spektralphotometer UV-2401PC der Firma Shimadzu, Kioto, Japan. Nach Herstellerangaben besitzt dieses Gerät eine photometrische Reproduzierbarkeit von 0,001 im Absorptionsbereich $0 < A < 1$. Im untersuchten Wellenlängenbereich beträgt die Wellenlängenreproduzierbarkeit 0,1 nm.

Die Proben befinden sich in Quarzglas-Präzisionsküvetten (Suprasil™) der Firma Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, mit einer optischen Länge von 1,000 cm bzw. in einer *T*-Sprung-Messzelle. Als Referenz dient, wenn bei der Versuchsbeschreibung nicht anders angegeben, reines Wasser. Vor der Messung werden die Küvetten bzw. Messzellen mit den Probelösungen in thermostatisierbaren Kupferblöcken mindestens 20 Minuten temperiert.

3.2.3 Temperatur-Sprung-Messungen

Der Aufbau der Temperatur-Sprung-Apparatur wird in Kapitel 6.1 näher beschrieben. Die Messzelle mit der Probelösung wird vor jeder Messung mindestens 30 Minuten temperiert. Durch eine Eichmessung mit einer mit Wasser befüllten Messzelle ist die Bestimmung der Absorption der Probelösung möglich. Bei diesen Experimenten kann es zu Elektrolysevorgängen an den Elektrodenoberflächen kommen. Die Produkte dieser Reaktionen verfälschen die Ergebnisse dieser Messungen im zeitlichen Rahmen eines Experimentes nicht. Durch die sehr viel langsameren Diffusionsprozesse könnten sie allerdings während einer erneuten Temperierungsphase in den durchstrahlten Proberaum gelangen und bei einem anschließenden Experiment mit nicht

ausgetauschter Lösung die Zusammensetzung der Probe beeinflussen. Deswegen wird mit jeder Probelösung nur ein Temperatur-Sprung-Experiment durchgeführt und die erhaltenen Absorptionsverläufe werden über verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung gemittelt.

3.2.4 Datenverarbeitung

Die Messdaten werden digitalisiert und auf herkömmliche Computer übernommen. Die Übernahme der *T*-Sprung-Daten erfolgt mit dem Programm *Dagmar* der Firma Geitmann, die Übernahme der Daten der UV-VIS-Spektren mit dem Programm *UVPC* der Firma Shimadzu. Die Auswertung der Daten der *T*-Sprung-Experimente wird durch die in der Arbeitsgruppe entwickelten Programme *Jump* [5] und *Fit96* [34], sowie *Origin* (Version 5.0) der Firma Microcal Software Inc. durchgeführt. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse sowie der gemessenen Spektren erfolgt ebenso mit dem Programm *Origin*, die Textverarbeitung mit *Microsoft® Word 2000*.