## Britta Engel

# Zur Bildung und Protonierung von Nickelcitratkomplexen



Cuvillier Verlag Göttingen

## Zur Bildung und Protonierung von Nickelcitratkomplexen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Britta Engel

Bielefeld 2003

#### **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2004 Zugl.: Bielefeld, Univ., Diss., 2003 ISBN 3-86537-050-0

Tag der mündlichen Prüfung: 28.01.2004

Vorsitzender:	Prof. Dr. P. Jutzi
1. Gutachter:	Prof. Dr. W. Knoche
2. Gutachter:	Prof. Dr. L. Weber
Wiss. Mitarbeiter:	Dr. H. Wenzel

 CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004 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, 2004 Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-050-0

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1999 bis Dezember 2003 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Knoche durchgeführt.

An erster Stelle danke ich meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Knoche, der mir das Thema überlassen hat und jederzeit mit vielen hilfreichen Hinweisen und seiner Bereitschaft zur Diskussion zur Seite stand.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Knoche danke ich für das besondere Arbeitsklima und für die vielen gemeinsamen Diskussionen. Mein Dank gilt insbesondere Frau B. Heidemann, Frau Dr. V. Köster, Frau Dr. A. Schauer, Herrn Dr. J. Kleimann und Herrn Dr. D. Leisner für die tatkräftige Hilfe und Diskussionen bei der Fertigestellung dieser Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank Frau Elena Ruano Herrero und Herrn Eduardo de la Peña Alonso, die im Rahmen ihres Erasmus-Aufenthalts in Bielefeld an der Untersuchung der Komplexierung von Nickelionen an Citronensäure beteiligt waren. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. A. Pohlmeier für die hilfreichen Diskussionen auf dem Themengebiet der Protonierung der Huminsäuren und dem *Forschungszentrum Jülich*, das mir die Huminsäureprobe zur Verfügung stellte, danken.

Besonderer Dank gilt meinem Freund und meiner Familie, die durch ihre Fürsorge und Unterstützung jeglicher Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

## Inhaltsverzeichnis

Iı	nhalt	tsver	zeichnis	I
1	E	inlei	tung	1
2	E	xper	imenteller Teil	5
	2.1	Cł	nemikalien	5
2.2 Untersuchungsmethoden				6
	2.	.2.1	Potentiometrie	6
	2.	.2.2	UV/VIS Spektralphotometrie	7
	2.	.2.3	Drucksprung-Relaxationsmethode	8
	2.3	Da	itenverarbeitung	8
3	G	leicl	ngewichtsmessungen	11
	3.1	Ро	tentiometrische Messungen	12
	3.	1.1	Protonierungsgleichgewichte der Citronensäure	13
	3.	.1.2	Diskussion der Protonierungsgleichgewichte der Citronensäure	20
	3.	.1.3	Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen mit Citronensäure	22
	3.2	Sp	ektralphotometrische Messungen	25
	3.3	Aι	swertung der spektralphotometrischen Daten in Kombination mit	
		po	tentiometrischen Daten – das erweiterte Reaktionsschema	34
	3.4	Ζu	sammenfassung	40
4	K	inet	ische Messungen	47
	4.1	pc	H-abhängige Messungen	48
	4.2	Dr	rucksprung-Messungen bei pH = 4	56
	4.	.2.1	Messungen in Abhängigkeit von der Citronensäureeinwaage	56
	4.	.2.2	Messungen in Abhängigkeit von der Nickelioneneinwaage	58
	4.3	Dr	rucksprung-Messungen bei pH = 4,5	60
	4.4	Dr	rucksprung-Messungen bei pH = 5	66

	4.4	4.1	Messungen in Abhängigkeit von der Citronensäure	66	
	4.4	4.2	Messungen in Abhängigkeit von der Nickelnitrateinwaage	70	
2	4.5 Drucksprung-Messungen in Abhängigkeit von der Inertsalzkonzentration				
	4.5	5.1	Auswertung der Messungen	75	
4	4.6	Ter	nperaturabhängigkeit der Relaxationszeit	79	
	4.6	5.1	Messungen bei pH = 5	80	
	4.6	5.2	Messungen bei pH = 4	82	
	4.6	5.3	Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit	84	
5	Di	skus	sion	87	
	5.1	Gle	cichgewichtsmessungen	87	
	5.2	Kir	netische Messungen	94	
	5.2	2.1	Diskussion der Ionenstärkeabhängigkeit der Relaxationszeit	99	
	5.2	2.2	Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit	102	
	5.2	2.3	Diskussion des langsamen Effektes	103	
6	Ηı	umir	ısäure	107	
(	5.1	Pro	tonierungsreaktionen der Huminsäure	107	
				111	
(	5.2	Dis	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen	114	
(	5.2 5.3	Dis Ve	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu	re	
(	5.2 5.3	Dis Ve und	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure	114 re 115	
7	5.2 5.3 <b>Z</b> u	Dis Ve und isam	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure	114 re 115 117	
7 8	5.2 5.3 Zu At	Dis Ve und isam	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure umenfassung zungsverzeichnis	114 re 115 117 121	
7 8 9	5.2 5.3 Zu At	Dis Ve: und Isam okür tera	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure umenfassung zungsverzeichnis	re 115 117 121 123	
7 8 9 A1	5.2 5.3 Zu At Lit	Dis Ve und Isam okür tera	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure umenfassung zungsverzeichnis turverzeichnis	114 re 115 117 121 123 127	
7 8 9 A1	5.2 5.3 <b>Zu</b> At Liu nhan A.1	Dis Ve: und isam okür tera ig A Pot	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu I Citronensäure umenfassung zungsverzeichnis Experimentelle Daten entiometrische Titrationen	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127</pre>	
7 8 9 A1	5.2 5.3 <b>Zu</b> At Lin han A.1 A.2	Dis Ve und Isam okür tera ng A Pot Spe	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu I Citronensäure umenfassung zungsverzeichnis turverzeichnis Experimentelle Daten entiometrische Titrationen	114 re 115 117 121 123 127 127 134	
7 8 9 A1	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin hhan A.1 A.2 A.3	Dis Ve und <b>isam</b> <b>bkür</b> tera ng A Pot Spo Kin	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu I Citronensäure <b>menfassung</b> <b>zungsverzeichnis</b> Experimentelle Daten entiometrische Titrationen ektralphotometrische Messdaten	114 re 115 117 121 123 127 127 134 136	
7 8 9 A1	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin han A.1 A.2 A.3 hhan	Dis Ve und <b>isam</b> <b>bkür</b> tera Ng A Spo Kin Spo Kin	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu I Citronensäure <b>menfassung</b> <b>zungsverzeichnis</b> <b>turverzeichnis</b> Experimentelle Daten entiometrische Titrationen ektralphotometrische Messdaten hetische Daten Charakterisierung einiger pH-Indikatoren	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127 134 136 143</pre>	
7 8 9 A1 A1	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin han A.1 A.2 A.3 hhan B.1.	Dis Ve und isam okür tera ng A Pot Spo Kin ng B:	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure amenfassung	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127 134 136 143 143</pre>	
7 8 9 A1 A1	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin han A.1 A.2 A.3 hhan B.1. B.1.	Dis Ve und isam okür tera ng A Pot Spo Kin ng B: Ch	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure <b>imenfassung</b>	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127 134 136 143 143 144</pre>	
7 8 9 A1 2 41	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin han A.1 A.2 A.3 hhan B.1. B.	Dis Ve und isam okür tera og A Pot Spo Kin ng B: Ch 1.1	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäu l Citronensäure <b>umenfassung</b>	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127 134 136 143 143 144 146</pre>	
7 8 9 A1 2 2 3	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin han A.1 A.2 A.3 hhan B.1. B. B.	Dis Ve und isam okür tera og A Pot Spo Kin ng B: Ch 1.1 1.2 1.3	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäur l Citronensäure	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127 134 136 143 143 144 146 148</pre>	
7 8 9 A1 2 41 1	5.2 5.3 <b>Zu</b> Alt Lin hhan A.1 A.2 A.3 hhan B.1. B. B. B.	Dis Ve und <b>isam</b> <b>bkür</b> <b>tera</b> ng A Pot Spo Kin ng B: Ch 1.1 1.2 1.3	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäun l Citronensäure	114 re 115 <b>117</b> <b>121</b> <b>123</b> 127 127 134 136 143 143 144 146 148 r151	
7 8 9 A1 2 4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	5.2 5.3 Zu Alt Lin han A.1 A.2 A.3 hhan B.1. B. B. B. hhan	Dis Ve und isam okür tera ng A Pot Spo Kin ng B: Ch 1.1 1.2 1.3 ng C: ng D	kussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen rgleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäun d Citronensäure	<pre>114 re 115 117 121 123 127 127 134 136 143 143 144 146 148 r151 155</pre>	

### 1 Einleitung

Citronensäure wurde das erste Mal 1764 vom schwedischen Chemiker Karl Wilhelm Scheele aus Zitronen isoliert. Heute wird die Säure durch Fermentation von Zuckerlösungen durch Mikroorganismen in Reaktoren hergestellt. Sie ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der gut in Wasser löslich ist.

Die Citronensäure ist eine der am weitesten verbreitete Pflanzensäure. Sie kommt in geringen Konzentrationen in fast jeder lebenden Zelle vor. Größere Konzentrationen werden in Zitrusfrüchten, in Knochen, in anderen Biomineralien, in der Prostata und in Samenflüssigkeiten gefunden. In menschlichen Zellen wird die Citronensäure durch den zellularen Stoffwechsel (Citronensäure- bzw. Krebszyklus) produziert, in dem durch Umsetzung von Acetyl-Resten (Acetyl-CoA) Energie in Form von Adenosintriphosphat (ATP) oder Guanosintriphosphat (GTP) gewonnen wird (*Lehninger et al.*, 1994). Nucleosidtriphosphate liefern die chemische Energie für eine Vielzahl von biochemischen Reaktionen in Zellen. Als Nebenprodukt entsteht Kohlenstoffdioxid. In Zellen liegt die Citronensäure überwiegend als Trianion (CAH<sup>3-</sup>) vor (*Srere*, 1992), das Magnesiumionen chelatisiert. Ein Überschuss an Metallionen lässt Pflanzen organische Hydroxycarbonsäuren produzieren, die mit ihnen Chelate bilden und sie maskieren. Somit wird eine Hydrolyse der Metallionen verhindert und ihr Transport z. B. im Xylemsaft erleichtert.

Durch die Vielfalt der Anwendmöglichkeiten von Citronensäure (Konservierungsstoff und Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie und als Kalklöser in Reinigungsmitteln) wird sie durch den industriellen Abfall und Haushaltsmüll in den Boden eingetragen. Dort kann sie mit Schwermetallionen, die ebenfalls durch Industrieabfall und durch den Erzabbau in den Boden gelangen, Komplexe bilden, die die Mobilität dieser Metallionen erhöhen können. Einige Bakterien können solche Komplexe abbauen und somit die Schwermetallionen wieder freisetzen. Dabei ist der Abbau dieser Komplexe unabhängig von der Toxizität der Metallionen. Er ist aber abhängig von der chemischen Struktur des Chelats, welches zusammen mit Citronensäure gebildet wird. Bidentale Citratkomplexe, die die Hydroxygruppe der Citronensäure nicht miteinbeziehen (Eisen(III)-, Nickel- und Zinkionen), werden von den Bakterien abgebaut (*Francis et al.*, 1992, *Joshi-Tope et al.*, 1995). Eisen(II)-, Cadmium- und Kupferionen bilden tridentale Komplexe und können nicht abgebaut werden.

Ebenso sind bei der Eisenaufnahme durch Pflanzenwurzeln Citratkomplexe involviert. Es wird angenommen, dass sie auch bei der Anreicherung von Nickelionen in einigen primitiven Angiospermen eine wichtige Rolle spielen (*Jaffré et al.*, 1979).

Unter den organischen Bodeninhaltsstoffen spielen die hochpolymeren Huminsäuren infolge ihrer Menge eine herausragende Rolle. Sie entstehen aus abgestorbenem Pflanzenmaterial im Zuge der Humusbildung (Humifizierung) und besitzen eine nicht-reproduzierbare chemische Struktur mit regional unterschiedlichen Eigenschaften ( $Ko\beta$ , 1997). Aufgrund ihrer spezifischen Oberfläche und ihrer Struktur mit vielen funktionellen Gruppen haben sie eine wichtige Bedeutung beim Transport von Metallionen in der Lithosphäre. Huminsäuren werden chemisch als Polycarbonsäuren mit alkoholischen und phenolischen Gruppen beschrieben. Sie enthalten die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sowie in geringen Mengen auch Schwefel und Phosphor. Neben aromatischen Gruppen besitzt die Huminsäure unterschiedliche aliphatische Carboxylat- und Hydroxygruppen, die an der Komplexierung von Metallionen beteiligt sind. Aufgrund ihrer komplexen Struktur ist die Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern sehr schwierig. Um den Mechanismus der Komplexierungsreaktionen von Metallionen mit Huminsäuren zu verstehen, werden Modellsubstanzen zum Vergleich herangezogen. Citronensäure ist mit ihren drei Carboxylat- und einer Hydroxygruppe eine gute Modellsubstanz für diesen Naturstoff (Town et al., 1993).

Citronensäure und Huminsäure binden Schwermetalle, deren Mobilität in Böden dadurch erhöht werden kann. Durch verschiedene Umwelteinflüsse können die toxischen Metalle freigesetzt und von unterschiedlichen Organismen aufgenommen werden. Daher ist es von großem Interesse, das Protonierungs- und Komplexierungsverhalten beider Säuren zu untersuchen und zu verstehen. Als Metallionen werden häufig Nickelionen verwendet; sie reagieren mit Liganden relativ langsam, so dass die Geschwindigkeit der Komplexierungsreaktionen mit Relaxations- oder Strömungsmethoden beobachtet werden können. Damit kann neben der Thermodynamik auch die für die Mobilität wichtige Kinetik erfasst werden.

### 2 Experimenteller Teil

#### 2.1 Chemikalien

Die in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien Citronensäure (CA) und Nickelnitrat werden von der Firma *J. Baker* bezogen. Sie entsprechen der Qualitätsstufe p. A.. Die Citronensäure wird in ihrer Säureform und als Monohydrat, das Nickelnitrat als Hexahydrat eingesetzt.

Tricarballylsäure (TCA), die zum Vergleich und zur Kalibrierung bei potentiometrischen Messungen der Citronensäure (im basischen pH-Bereich) verwendet wird, wird mit der Qualitätsstufe p. A. von der Firma Aldrich eingesetzt. Die Firma Riedel de Haën lieferte das zur Einstellung der Ionenstärke verwendete Natriumchlorid. Die Titrisollösungen zum Ansetzen verdünnter Säuren und Basen werden von der Firma Merck bezogen. Als pH-Indikatoren werden Bromphenolblau (3,3',5,5'-Tetrabromphenolsulphonphtalein) von der Firma Riedel de Haën, Bromkresolgrün (3,3',5,5'-Tetrabrom-*m*-kresolsulphonphtalein) und Bromthymolblau (3,3'-Dibromthymolsulphonphtalein) von der Firma Merck, alle mit dem Reinheitsgrad p. A., verwendet. Die zur Herstellung des Puffergemisches (Altheide, 1999) als Referenzsystem zur Messung von Protonenkonzentrationen im pH-Bereich pH = 2 bis pH = 12 sowie die zur Kalibrierung der pH-Elektroden nach R. G. Bates (1962) und als Puffer für Indikatorlösungen zur Messung der Absorption verwendeten Chemikalien mit dem Reinheitsgrad p. A., werden bezogen von der Firma Aldrich (L-Lysindihydrochlorid (99%) und Maleinsäure), von der Firma J. Baker (di-Natriumhydrogenphosphat) und von der Firma Merck (Imidazol, Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumhydrogenphtalat, Natriumacetat, Natriumformiat, und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris)).

Für Untersuchungen von Huminsäuren (HA) werden Proben, die aus Parabraunerde und Braunkohle isoliert wurden, verwendet. Die Huminsäure aus Parabraunerde wurde vom *Forschungszentrum Jülich* aufgereinigt und unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt. Die Huminsäureprobe aus Braunkohle wurde von der Firma *Aldrich* bezogen. Zur Herstellung von Huminsäureproben wird die Säure mit Natriumchlorid ([NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M) in tridestilliertem Wasser gelöst und mit einer Zentrifuge (*Hettich*, Universal 30 RF) 10 Minuten bei 4000 U/Minute und T = 298,15 K vom unlöslichen Rückstand getrennt. Anschließend wird aus dem Filtrat das Kohlenstoffdioxid in einem luftdichten Gefäß im Vakuum entfernt.

Alle weiteren Chemikalien werden ohne weitere Trocknung oder Reinigung eingesetzt. Die Lösungen werden täglich frisch mit tridestilliertem, kohlenstoffdioxidfreiem Wasser angesetzt. Bei größeren Lösungsmengen wird das gelöste Kohlenstoffdioxid im Wasser vor dem Ansetzen der Lösungen unter Rühren (mindestens 2 Stunden) im Wasserstrahlvakuum entfernt; bei kleineren Volumina wird die Lösung in einem gasdichten Gefäß im Vakuum geschüttelt, bis keine Gasfreisetzung mehr zu beobachten ist.

#### 2.2 Untersuchungsmethoden

#### 2.2.1 Potentiometrie

Sämtliche pH- und pcH-Werte werden mit einer *Toledo InLab 412* pH-Einstabmesskette (Glaselektrode) bestimmt. (Der pcH-Wert ist durch die Protonenkonzentration definiert: -log ( $[H^+] \cdot M^{-1}$ ) = pcH.) Bei potentiometrischen Titrationen ist die Glaselektrode an einen Titrierautomaten *TitroLine alpha* (in Kombination eines 10 ml-Dosieraufsatzes und Magnetrührer *TM125*) der Firma *Schott* angeschlossen. Die Elektrode wird bei pcH = 2,00 ( $10^{-2}$  M Salzsäure mit 0,10 M Natriumchlorid) und pcH = 8,11 (Puffergemisch:  $10^{-2}$  M Tris(hydroxymethyl)aminomethan, 5,00· $10^{-3}$  M Salzsäure und 0,10 M Natriumchlorid) eingestellt und mit einem Referenzsystem (*Altheide*, 1999) kalibriert. Zur Datenübernahme ist das Titriergerät an einen Standard-PC angeschlossen. Zugabevolumen, Rühr- und Wartezeit zwischen den einzelnen Schritten (15 s bis 25 s) wird vorgegeben. Sämtliche Titrationen erfolgen unter Argon-Schutzatmosphäre.

Für pH-Wert-Bestimmungen ohne Titrierautomat ist eine Glaselektrode an ein pH-Meter der Firma *Mettler (Metrohm 605)* angeschlossen. Die Kalibrierung des pH-Meters erfolgt bei T = 298,15 K mit Standardpuffern im pH-Bereich zwischen pH = 4,0 und pH = 9,0 nach *R. G. Bates* (1962). Die Messgenauigkeit der pH- bzw. pcH- Werte beträgt  $\pm$  0,02 pH-Einheiten; das entspricht einer Genauigkeit der Protonenaktivität bzw. –konzentration von  $\partial$  5%.

#### 2.2.2 UV/VIS Spektralphotometrie

Spektralphotometrische Titrationen zur Untersuchung des Gleichgewichtes von Nickelionen mit Citronensäure erfolgen an einem Zweistrahl-Spektralphotometer der Firma *Shimadzu* (Typ UV-2401 PC; *Shimadzu Scientific Instruments*, 1995). Die Proben werden in verschließbare Suprasil-Küvetten der Firma *Hellma* mit einer optischen Länge von 50 mm untersucht. Die Referenzküvette ist bei allen Messungen mit reinem Lösungsmittel (tridestilliertem Wasser) gefüllt.

Für photometrische Titrationen werden die Absorptionsbanden des Nickelions ausgenutzt, da Citronensäure im Wellenlängenbereich  $\varsigma = 250$  nm bis  $\varsigma = 800$  nm nicht absorbiert. Zum Teil werden vor den Messungen die Lösungen mit Hilfe eines Filters der Firma *Sartorius* mit der Porengröße 0,45 µm von eventuellen Partikeln befreit. Die durch die an kleinen Teilchen (z. B. ausgefallenes Nickelhydroxid) verursachte Streuung wird durch

$$y_{\varsigma} \mid \frac{a}{\varsigma^4} 2 b \tag{2.1}$$

berücksichtig. Das Spektralphotometer gibt den negativen Logarithmus der Transmission *T* an, für die gilt:

$$4\log T \mid A 2 y_{\varsigma} . \tag{2.2}$$

(A ist die Absorption.) Daher können die Parameter a und b in Gleichung (2.1) durch Messungen bei  $\varsigma = 345,0$  nm und  $\varsigma = 500,0$  nm bestimmt werden, bei denen die Lösung nicht absorbiert.

#### 2.2.3 Drucksprung-Relaxationsmethode

Für kinetische Untersuchungen der Komplexbildung von Nickelionen mit Citronensäure wird eine Drucksprung-Apparatur der Firma *Dialog (Knoche et al.*, 1973 und 1976) mit optischer Detektion eingesetzt. Mit Hilfe einer Handpumpe und Wasser als Übertragungsmittel wird ein Druck von ca. 120 bar auf die Messlösung ausgeübt. Durch Bersten einer Messingfolie fällt der Druck innerhalb von ca. 50 µs auf seinen Ausgangswert ab. Als Separationsmittel zwischen dem druckübertragendem Wasser und der Messlösung werden chemisch inerte Folien eingesetzt. Das zeitabhängige Absorptionsverhalten der Messlösung wird von einem Photomultiplier detektiert und mit einem Referenzsignal über einen Differenzverstärker und einen A/D-Wandler auf einen Standard-PC übertragen.

Nach Befüllen der Drucksprungzelle werden die Reaktionslösungen im Autoklav mindestens 30 Minuten bei der entsprechenden Temperatur (außer bei temperaturabhängigen Messungen ist die Temperatur immer T = 298,15 K) temperiert. Die angegebenen experimentellen Daten sind Mittelwerte von jeweils zehn bis fünfzehn Einzelmessungen, wobei die mittlere Abweichung der Einzelwerte für die Relaxationszeit ca. 5% und für die Relaxationsamplitude ca. 10% beträgt.

#### 2.3 Datenverarbeitung

Die graphischen Darstellungen, Verwaltung und Datenanalyse erfolgen mit kommerziellen Standardprogrammen der Firma *Microcal<sup>TM</sup>* (Origin 5.0, *Microcal Software Inc.*, 1997), *Microsoft<sup>®</sup>* und *Borland<sup>®</sup>*. Experimentelle Titrations- und Absorptionsdaten, sowie die digitalen Daten der kinetischen Messungen werden mit Hilfe von in der Arbeitsgruppe entwickelten Programmen erfasst und analysiert (siehe Anhang D:). Diese Programme verwenden das *Newton-Raphson*'sche Näherungsverfahren und führen eine "least-square"-Anpasung, basierend auf einem *Marquardt*-Algorithmus, durch.

Die Berechnung der theoretischen Titrationskurve des Referenzsystems (Puffergemisch für die Eichung der pcH-Werte bei Titrationen mit dem Titrierautomaten) erfolgt mit einem Programm *Titra (Altheide*, 1999), das nach Eingabe aller pK-Werte, Konzentrationen und Volumina den Titrationsverlauf generiert. Anschließend werden die Eichdaten auf die Messdaten interpoliert, indem über die beiden jeweils dem aktuellen Messpunkt benachbarten Eichpunkte gemittelt wird.

## 3 Gleichgewichtsmessungen

Die Gleichgewichte der Reaktionen von Citronensäure (CAH<sub>4</sub>) mit Protonen und Nickel(II)ionen werden potentiometrisch und spektralphotometrisch untersucht. Aus potentiometrischen Messdaten werden zunächst die Protonierungskonstanten der Citronensäure berechnet. Mit Hilfe dieser Konstanten können aus weiteren potentiometrischen Messungen zusammen mit spektralphotometrischen Daten die Stabilitätskonstanten der Komplexe [NiCA<sup>2-</sup>], [NiCAH<sup>-</sup>], [NiCAH<sub>2</sub>] und [NiCAH<sub>3</sub><sup>+</sup>] (gleiche Konzentration von Nickelnitrat und Citronensäure), [Ni<sub>2</sub>CA], [Ni<sub>2</sub>CA(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>] und [Ni<sub>3</sub>CA(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>] (Nickelnitrat-Überschuss) und [NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>], [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>], [NiCAHCA<sup>5-</sup>], [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>3</sub><sup>5-</sup>] sowie [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>] (Citronensäureüberschuss) bestimmt werden. Die Existenz von Biskomplexen bezüglich des Liganden kann eindeutig durch spektralphotometrische Messungen nachgewiesen werden.

Die aus Gleichgewichtsmessungen erhaltenen Parameter, wie z. B. Gleichgewichtskonstanten der Citronensäure sowie Absorptionskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten K<sub>In</sub> der verwendeten Indikatoren, werden später für die Auswertung kinetischer Daten benötigt. Die Konstanten und Parameter werden daher unter den gleichen Bedingungen (T = 298,15 K;  $I_{NaCl} = 0,10$  M) bestimmt, unter denen die kinetischen Messungen durchgeführt werden. Im Anhang B: sind die verwendeten Indikatoren und deren spektroskopisch bestimmte Parameter beschrieben.

In dieser Arbeit wird bei nahezu allen Untersuchungen die Ionenstärke durch Zugabe von Natriumchlorid auf I = 0,10 M eingestellt, und es wird angenommen, dass die Aktivitätskoeffizienten bei konstanter Ionenstärke gleich sind. Damit können Gleichgewichtskonstanten durch Konzentrationen anstelle von Aktivitäten beschrieben werden. Das heißt, für eine Reaktion

$$\frac{\prod_{i|1}^{n} \tau_{i}}{\prod_{i|1} A_{i} \mid 0}$$
(3.1)

wird als Gleichgewichtskonstante definiert

$$K \mid \prod_{i|1}^{n} \Psi_{i} \beta^{i} .$$
(3.2)

Da diese Konstante sich auf die Bedingung I = 0,10 M bezieht, wird sie als "konditionale" Konstante bezeichnet. Für die Protonierungsreaktion

$$H^+$$
 +  $B^{\tau 4}$   $\longrightarrow$   $HB^{84\tau}$ 

Schema 3-1: Allgemeine Protonierungsreaktion

gilt entsprechend

$$K_{\tau} \mid \frac{\left(H^{2} \not\downarrow \left(B^{\tau 4} \not\downarrow\right)}{\left(HB^{14\tau} \not\downarrow\right)}.$$
(3.3)

Analog zu pH und pK werden die Gleichungen (3.4) und (3.5) für pcH und  $pcK_{\tau}$  eingeführt ("c" steht für engl. "conditional", M dient als Abkürzung für mol·l<sup>-1</sup>).

pcH | 
$$4 \log \frac{\mathbb{R} \left( H^2 \right)}{\mathbb{M}}$$
 (3.4)

$$pcK_{\tau} \mid 4 \log \frac{RK_{\tau}}{MM}$$
(3.5)

#### 3.1 Potentiometrische Messungen

Um aus potentiometrischen Messungen Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen, ist eine genaue Kalibrierung der pH-Elektrode wichtig. Eine Möglichkeit der Kalibrierung von Glaselektroden ist die Titration von starken Säuren und Basen. Diese Methode verwendet z. B. das Programm GLEE (glas electrode evalution; *Gans*, 2000). In der vorliegenden Arbeit wird ein ähnliches Verfahren angewendet, indem vor und nach jeder Proben-Titration unter gleichen Bedingungen ein in dieser Arbeitsgruppe entwickeltes Puffersystem (*Altheide*, 1999) mit Natronlauge titriert wird. Aus der Differenz der experimentellen und den aus den  $pK_a$ -Werten berechneten Daten der Pufferlösung lassen sich die pcH-Werte der Proben-Titration über einen weiten pcH-Bereich korrigieren.

Das Puffersystem besteht aus sechs Substanzen, deren pcK-Werte bei I = 0,10 M aus der Literatur gut bekannt sind: Natriumformiat (pcK = 3,57  $\partial$  0,03), Natriumacetat (pcK = 4,56  $\partial$  0,03), Maleinsäure (pcK<sub>1</sub> = 1,70  $\partial$  0,10 und pcK<sub>2</sub> = 5,84  $\partial$  0,05), Imidazol (pcK = 7,01  $\partial$  0,03), Tris(hydroxymethyl)aminomethan (pcK = 8,11  $\partial$ 0,02), L-Lysin (pcK<sub>1</sub> = 2,19  $\partial$  0,04, pcK<sub>2</sub> = 9,15  $\partial$  0,05 und pcK<sub>3</sub> = 10,68  $\partial$  0,02), (*CSC*, 1989; Volume 1 – 3, 5 und 6). Weiterhin wird die Elektrode auf pcH = 3,00 (Salzsäure) und pcH = 8,11 (Tris(hydroxymethyl)aminomethan) und die Ionenstärke aller Pufferlösungen mit Hilfe von Natriumchlorid auf I = 0,10 M eingestellt.

#### 3.1.1 Protonierungsgleichgewichte der Citronensäure

Die Protonierungsgleichgewichte der Citronensäure sind in Schema 3-2 dargestellt, und die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten in den Gleichung (3.6) bis (3.9) definiert.

$$CAH_{4}$$

$$\left| \begin{array}{c} CAH_{4} \\ K_{aLH4} \\ CAH_{3}^{-} + H^{+} \\ \\ K_{aLH3} \\ CAH_{2}^{2-} + 2H^{+} \\ \\ K_{aLH2} \\ CAH^{3-} + 3H^{+} \\ \\ K_{aLH} \\ \\ CA^{4-} + 4H^{+} \end{array} \right|$$

Schema 3-2: Protonierungsgleichgewichte der Citronensäure.

$$K_{aLH4} \mid \frac{\left(CAH_{3}^{4}\right)\left(H^{2}\right)}{\left(CAH_{4}\right)}$$
(3.6)

$$K_{aLH3} \mid \frac{\left(CAH_{2}^{24} \not\downarrow \left(H^{2} \not\downarrow\right)}{\left(CAH_{3}^{4} \not\downarrow\right)}$$
(3.7)

$$K_{aLH2} \mid \frac{\left(CAH^{34} \not\downarrow \left(H^{2} \not\downarrow\right)\right)}{\left(CAH_{2}^{24} \not\downarrow\right)}$$
(3.8)

$$K_{aLH} \mid \frac{\left(CA^{44} \not\downarrow \left(H^{2} \not\downarrow\right)\right)}{\left(CAH^{34} \not\downarrow\right)}$$
(3.9)

Bei den potentiometrischen Titrationen werden Lösungen mit verschiedenen Citronensäurekonzentrationen ( $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M bis  $5,00 \cdot 10^{-3}$  M) bei der konstanten Ionenstärke ( $[NaCl]_0 = 0,10$  M) und der Salzsäurekonzentration ( $[HCl]_0 = 0,01$  M) in 50 ml Probevolumen vorgelegt und mit 0,10 M Natronlauge bei T = 298,15 K titriert. In Abbildung 3.1.1 ist eine Titrationskurve der Citronensäure mit Natronlauge dargestellt. Die eingezeichnete Linie entspricht der besten Anpassung an die Messwerte, bei der nur die ersten drei Deprotonierungsstufen der Citronensäure (Gleichung (3.10)), die Mengenbilanzen über die Protonenkonzentration (Gleichung (3.11)) und die Gleichgewichtskonstanten (Gleichungen (3.6) bis (3.9)) berücksichtigt werden.

$$\Psi A \beta \mid \left( CAH_4 \downarrow 2 \left( CAH_3^4 \downarrow 2 \left( CAH_2^{24} \downarrow 2 \left( CAH_3^{24} \downarrow 2 \left( CAH_3^{44} \downarrow 2 \left( CAH_3^{24} \downarrow 2 \left( CAH_3^{$$

$$\begin{aligned} \Psi C I \beta 4 \Psi a O H \beta 2 3 \Psi C A \beta &| 4 (CAH_4 \downarrow 2 3 (CAH_3^4 \downarrow 2 (CAH_3^4 \downarrow 2 (CAH_2^{24} \downarrow 2 (CAH_3^{24} \downarrow 2 (CAH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (OH_3^{24} \downarrow 2 (H_2^{24} \downarrow 4 (H_3^{24} \downarrow 4 (H_3^{24$$

Die tiefgestellte Null bezeichnet im Allgemeinen die Einwaagekonzentration, [CA]<sub>0</sub> steht für Citronensäurekonzentration und vereinigt hier alle bis zur dritten Deprotonierungsstufe vorkommenden Spezies der Citronensäure, da zunächst nur die Spezies bis zum einfach protonierten Citronensäuremolekül berücksichtigt werden. Analog bedeuten [HCl]<sub>0</sub> und [NaCl]<sub>0</sub> die entsprechenden Einwaagekonzentrationen von Salzsäure bzw. Natronlauge und (später) [Ni]<sub>0</sub> die Einwaagekonzentration an Nickelnitrat.

In Abbildung 3.1.2 sind die Abweichungen der "theoretischen" Werte von den experimentellen Werten gezeigt. Als "theoretische" Werte werden die aus den (aus der Anpassung erhaltenen) pcK-Werten und den Einwaagekonzentrationen berechneten pcH-Werte bezeichnet. Über einen weiten Messbereich sind die Abweichungen kleiner als  $5 \cdot 10^{-3}$  und liegen damit im Bereich der Reproduzierbarkeit der pH-Elektrode. Im pH-Bereich 7 ÖpcH Ö10 ist ein Äquivalenzpunkt zu erkennen. In diesem Bereich ist der Fehler der Abweichungen groß, da durch Zugabe geringer Mengen an Natronlauge der pcH-Wert sprunghaft ansteigt. Aus der Menge des zugegebenen Titers folgt, dass oberhalb des Äquivalenzpunktes (pcH – 8) die Citronensäure dreifach deprotoniert ist.

In Tabelle 3.1 sind die aus verschiedenen Messreihen unter gleichen Bedingungen erhaltenen pcK-Werte zusammengefasst. Es ergeben sich für die ersten drei Deprotonierungsstufen der Citronensäure folgende Werte für die Gleichgewichtskonstanten:

 $pcK_{aLH2} = 5,64 \ \partial \ 0,02; \ pcK_{aLH3} = 4,43 \ \partial \ 0,02; \ pcK_{aLH4} = 3,02 \ \partial \ 0,03.$ 

Tabelle 3.1: Zusammenfassung von pcK-Werten, die aus unterschiedlichen potentiometrischen Messreihen bei I = 0,10 M und T = 298,15 K berechnet wurden

[CA] <sub>0</sub> / M [HCl] <sub>0</sub> / M		pcK <sub>aLH2</sub>	pcK <sub>aLH3</sub>	pcK <sub>aLH4</sub>
$2,00.10^{-3}$	0,01	5,68	4,40	3,00
$2,50\cdot 10^{-3}$	0,01	5,63	4,41	3,05
5,00.10-3	0,01	5,67	4,41	3,00
5,00.10-3	0,01	5,62	4,44	2,98
5,00.10-3	0,01	5,65	4,56	3,03
	Mittelwerte:	5,64 ∂ 0,02	4,43 ∂ 0,02	3,02 ∂ 0,03
Literaturwerte (CSC, 1989):		5,67 2 0,03	4,33 ∂ 0,05	2,90 ∂ 0,06



Abbildung 3.1.1: Titration von 50 ml einer Lösung, die  $[CA]_0 = 5,00\cdot10^{-3}$  M,  $[HCI]_0 = 0,01$  M und  $[NaCI]_0 = 0,10$  M enthält, mit  $[NaOH]_0 = 0,10$  M bei T = 298,15 K; () Messwerte, beste Anpassung an die Messwerte; die Anpassung ergibt folgende pcK-Werte:  $pcK_{aLH2} = 5,65 \partial 0,02$ ;  $pcK_{aLH3} = 4,43 \partial 0,02$ ;  $pcK_{aLH4} = 3,02 \partial 0,02$ 



Abbildung 3.1.2: Auftragung der Differenz zwischen experimentellen und "theoretischen" pcH-Werten von der Titration aus Abbildung 3.1.1 gegen das zugegebene Titervolumen

Die vierte Protonierungskonstante  $K_{aLH}$  beschreibt die Abspaltung des Protons, das sich an der Hydroxygruppe am mittleren Kohlenstoffatom des Citronensäuremoleküls befindet. Diese Konstante soll durch Vergleich mit Titrationen von Tricarballylsäure (TCA) bestimmt werden. Tricarballylsäure unterscheidet sich von der Citronensäure nur durch das Fehlen der Hydroxygruppe. In Abbildung 3.1.3 sind die Strukturformeln beider Moleküle und in Abbildung 3.1.4 die Titrationskurven für Citronensäure und Tricarballylsäure, die unter gleichen Bedingungen nacheinander titriert wurden, dargestellt.



Citronensäure

Tricarballylsäure

Abbildung 3.1.3: Strukturformel von Citronensäure und Tricarballylsäure; beide Moleküle unterscheiden sich nur durch die Hydroxygruppe am mittleren Kohlenstoffatom

Für die Protonierungskonstanten der Tricarballylsäure werden folgende Werte bestimmt:  $pK_{aLH1} = 5,86 \partial 0,10$ ;  $pK_{aLH2} = 4,50 \partial 0,05$ ;  $pK_{aLH3} = 3,43 \partial 0,05$ . Sie sind in Übereinstimmung mit Literaturwerten von *Köster*, 2003.

Die Abweichungen im sauren Bereich können durch die unterschiedlichen Protonierungskonstanten der beiden Moleküle erklärt werden. Beide Kurven zeigen bei gleicher Zugabe an Natronlauge einen Äquivalenzpunkt. Die Menge an zugegebenem Titer bestätigt, dass bis zu diesem Punkt drei Protonen von den Molekülen durch die Natronlauge neutralisiert worden sind. Bei der Tricarballylsäure kann kein weiteres Proton abgespalten werden, die Citronensäure jedoch besitzt noch das schwach saure Proton an der Hydroxygruppe.



Abbildung 3.1.4: Vergleich der CA- mit TCA-Titrationakurve: Titration von je 40 ml Lösung, die  $[CA]_0 = 0,01$  M bzw.  $[TCA]_0 = 0,01$  M und  $[NaCl]_0 = 0,07$  M enthält, mit  $[NaOH]_0 = 0,50$  M bei T = 298,15 K; ( ) CA-Titrationskurve, (+) TCA-Titrationskurve



Abbildung 3.1.5: Auftragung von  $n_{OH}$ - gegen die zugegebene Stoffmenge an Natronlauge  $(n_{NaOH})$  für die beiden Titrationen aus Abbildung 3.1.4; ( ) CA-Titrationskurve, (+) TCA-Titrationskurve

Um im basischen Bereich den Unterschied zwischen Citronensäure und Tricarballylsäure zu untersuchen, werden für beide Moleküle die freie Stoffmenge an Hydroxidionen ( $n_{OH}$ -) gegen die Stoffmenge der zugegebenen Natronlauge aufgetragen (Abbildung 3.1.5). Für Tricarballylsäure ergibt sich ab dem Äquivalenzpunkt eine Gerade mit der Steigung = 1; jedes zugegebene Hydroxidion der Natronlauge kann bei der Tricarballylsäure-Titration nicht mehr zur Neutralisation eines Protons verbraucht werden und erhöht somit nur den pcH-Wert. Im Gegensatz hierzu werden bei der Citronensäure Hydroxidionen zum Neutralisieren der Protonen von der Hydroxygruppe benötigt; in Abbildung 3.1.5 steigt die Hydroxidionenmenge im Vergleich zur Tricarballylsäure weniger stark an. Die Kurve weicht nach der Zugabe von  $n_{NaOH} - 1,5 \cdot 10^{-3}$  mol (dieses entspricht einem pcH-Wert von ca. 11,6) deutlich von der TCA-Kurve ab.

Die Differenz zwischen der Einwaage der verbrauchten Natronlauge  $n_{NaOH}^{0}$  und der Menge der neutralisierten Protonen der Säuren ergibt die Menge an frei vorliegenden Hydroxidionen. Für die Tricarballylsäure werden bei pcH > 10 drei Protonen pro Molekül durch Natronlauge abgespalten; dieses entspricht der dreifachen Einwaage an Tricarballylsäure. Für pcH > 10 gilt also Gleichung (3.12).

$$\mathbf{n}_{\mathrm{OH}^{4},\mathrm{TCA}} \mid \mathbf{n}_{\mathrm{NaOH},\mathrm{TCA}}^{0} \mid 4 \mid 3 \mid \mathbf{n}_{\mathrm{TCA}}^{0}$$

$$(3.12)$$

Bei der Citronensäure kann noch ein viertes Proton entfernt werden. Hier gilt für pcH > 10 Gleichung (3.13).

$$n_{OH^4,CA} \mid n_{NaOH,CA}^0 \mid 4.3 \mid n_{CA}^0 \mid 4.3 \mid n_{CA^{44}} \mid (3.13)$$

Aus der Differenz beider Gleichungen ((3.12) und (3.13)) kann nun die Stoffmenge an vierfach-deprotonierter Citronensäure berechnet werden (Gleichung (3.14)).

$$n_{CA^{44}} \mid n_{OH^4,TCA} 4 n_{OH^4,CA}$$
 (3.14)

Die Einwaage der Citronensäure nach dem Äquivalenzpunkt ist durch Gleichung (3.15) gegeben, und die Stoffmenge an Protonen kann mit Gleichung (3.16) berechnet werden.

$$n_{CA}^{0} \mid n_{CAH^{34}} 2 n_{CA^{44}}$$
 (3.15)

$$n_{H^2,CA} \mid 10^{4\,\text{pcH}_{CA}} \, \text{fv}_{\text{ges}}$$
 (3.16)

$$K_{aLH} \mid \frac{n_{CA^{44}} \ \hat{h}_{H^2}}{n_{CAH^{34}} \ \hat{N}_{ges}}$$
(3.17)

Mit den Gleichungen (3.14), (3.15) und (3.16) lässt sich aus jedem Messpunkt über Gleichung (3.17) die vierte Gleichgewichtskonstante  $K_{aLH}$  berechnen. Die Ergebnisse einiger Messungen sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

	pK <sub>aLH</sub>			
Messung	Mittelwert aus allen Messpunkten			
1	12,8 ∂ 0,1			
2	12,9 ∂ 0,1			
3	13,0 ∂ 0,3			
4	13,0 ∂ 0,1			
5	13,0 ∂ 0,2			
Mittelwert:	13,0 ∂ 0,2			

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der ermittelten  $pK_{aLH}$ -Werte nach Gleichung (3.17).

Damit ergibt sich für die vierte Dissoziationskonstante der Wert  $pcK_{aLH} = 13,0 \partial 0,2$ .

#### 3.1.2 Diskussion der Protonierungsgleichgewichte der Citronensäure

In vielen Literaturstellen findet man Angaben zu pK<sub>a</sub>-Werten der ersten drei Deprotonierungsstufen der Citronensäure (*Warner et al.*, 1953; *Li et al.*, 1959; *Campi et al.* 1964; *Field et al.*, 1975; *Daniele et al.*, 1984; *CSC*, 1982 und 1989), die mit denen in dieser Arbeit berechneten Werten gut übereinstimmen. H<sup>1</sup>-NMR-Studien an Citronensäure und dessen Methylester haben gezeigt, dass zuerst die terminalen Carboxylgruppen deprotoniert werden (*Loewenstein et al.*, 1960). Erst in der dritten Deprotonierungsstufe wird das Proton an der zentralen Gruppe am tertiären Kohlenstoffatom neutralisiert. Für den Wert der vierten Deprotonierungsstufe, pK<sub>aLH</sub>,

werden nur wenig Angaben in der Literatur gemacht. *Warner et al.* (1953) schätzen diesen Wert auf  $pK_{aLH} = 16$  ab. *Okac et al.* (1959) geben  $pK_{aLH} = 10,82$  bei  $I_{KCl} =$ 0,10 M und 281,15 K  $\Omega$  T  $\Omega$ 293,15 K an. Dabei verwenden sie eine Titrationskurve, bei der vier bis fünf Äquivalente Natronlauge hinzugegeben wurden, und behandeln diesen Teil als Neutralisationskurve einer sehr schwachen, einwertigen Säure, die mit einer starken Lauge (Natronlauge) titriert wird. Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls nach dieser Methode ausgewertet; es ergibt sich daraus ein Mittelwert von  $pK_{aLH} = 11,83 \partial 0,09$  für  $I_{NaCl} = 0,10$  M.

In Tabelle 3.3 sind gemessene und "theoretische" pcH-Werte nach dem Äquivalenzpunkt einer Titrationskurve eingetragen, wobei die "theoretischen" Werte ohne Berücksichtigung der Deprotonierung der Hydroxy-Gruppe berechnet wurden. Daraus ergibt sich, dass bis pcH = 11,5 der letzte pcK-Wert bedeutungslos ist, wie die Ergebnisse in der Tabelle 3.3 wiedergeben. Dieses zeigt, dass der pcK<sub>aLH</sub>-Wert > 12 sein muss und nach der Methode von *Okac et al.* nicht bestimmt werden kann.

Tabelle 3.3: Vergleich von gemessenen und "theoretischen" pcH-Werten ohne Berücksichtigung von  $pcK_{aLH}$ 

pcH <sub>mess</sub>	$pcH_{theo}$
10,53	10,55
10,78	10,80
11,50	11,50

In Tabelle 3.4 sind die  $pK_a$ -Werte einiger aliphatischen Alkohole zusammengestellt. Der Vergleich der angegebenen Molekülen zeigt, dass das Proton an der Hydroxygruppe erst bei pH-Werten > 13 abgespalten wird. Daher ist anzunehmen, dass der  $pcK_{aLH}$ -Wert der Citronensäure ebenfalls einen Wert Ø13 hat und dass der pcK-Wert, der nach der Methode von *Okac et al.* bestimmt wurde, zu niedrig ist.

Die in Abbildung 3.1.5 dargestellten Messwerte für die Tricarballylsäure ergeben eine Gerade mit der Steigung Eins. Dieses zeigt die gute Zuverlässigkeit der Messungen. Daher können die Abweichungen von der Steigung Eins bei der Citronensäure ausgewertet und der Deprotonierung der Hydroxygruppe zugeschrieben werden. Die Auswertung dieser Messwerte ergibt den Wert  $pcK_{aLH} = 13,0$ . Da aber die Messungen auf  $pcH \Omega 12,0$  begrenzt sind, ist der Fehler in diesem Wert groß und wird daher zu  $\partial 0,5$  abgeschätzt. Es ergibt sich für die vierte Dissoziationskonstante:  $pcK_{aLH} = 13,3 \partial 0,5.$ 

Alkohol	pK-Wert in H <sub>2</sub> O		
СН <sub>2</sub> —ОН   НОН <sub>2</sub> С—С—СН <sub>2</sub> ОН   СН <sub>2</sub> —ОН	13,55		
НО—СН <sub>2</sub> -СН <sub>2</sub> -ОН	14,77		
ОН   НО—СН <sub>2</sub> –СН—СН <sub>2</sub> –ОН	14,40		
СН3—О—СН2-ОН	14,82		
CH <sub>3</sub> -OH	15,54		
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	16,00		
H <sub>2</sub> O	15,75		

Tabelle 3.4: Vergleich der pK<sub>a</sub>-Werte einiger Alkohole; die Werte sind der Literatur *King*, 1959 entnommen

#### 3.1.3 Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen mit Citronensäure

Die Komplexierungsgleichgewichte von Nickel(II)ionen mit Citronensäure werden potentiometrisch und spektralphotometrisch untersucht. Potentiometrisch werden Titrationskurven mit unterschiedlichen Ligand- und Metallsalzkonzentrationen aufgenommen. Die spektralphotometrischen Untersuchungen am Nickel-Citronensäuresystem werden im folgenden Kapitel 3.2 diskutiert.

In Abbildung 3.1.6 sind Titrationskurven von Citronensäure mit verschiedenen Einwaagekonzentrationen an Nickelnitrat dargestellt: ohne Nickelsalz, mit Überschuss an Ligand, mit Ligand und Metallionen in gleicher Konzentration und mit Überschuss an Metallionen. Mit zunehmender Nickelkonzentration verschieben sich die Kurven zu niedrigeren pcH-Werten, wobei der Äquivalenzpunkt für alle Messungen bei gleicher Volumenzugabe an Titer liegt. Die Einwaage ergibt, dass bis dahin drei Protonen von der Citronensäure neutralisiert werden. Mit zunehmender Metallkonzentration wird im basischen Bereich ein weiterer Pufferbereich erkennbar.



Abbildung 3.1.6: Titrationskurven von jeweils 50 ml einer Lösung, die  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M,  $[NaCl]_0 = 0,10$  M,  $[HCl]_0 = 0,01$  M, unterschiedliche Nickelkonzentrationen enthalten und mit  $[NaOH]_0 =$ 0,10 M bei T = 298,15 K titriert werden: ( )  $[Ni]_0 = 0$ ; (x)  $[Ni]_0 =$ 1,00·10<sup>-3</sup> M; ( )  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M; ( )  $[Ni]_0 = 6,00\cdot10^{-3}$  M; die durchgezogenen Kurven entsprechen der besten Anpassungen an die Messdaten, die nach dem erweiterten Modell (siehe Kapitel 3.3) berechnet wurden



Schema 3-3: Protonierungs- und Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen mit Citronensäure

Für die Auswertung der Titrationskurven wird zunächst Schema 3-3 zu Grunde gelegt, und die Gleichgewichtskonstanten der Nickelcitratkomplexe sind in den Gleichungen (3.18) bis (3.21) definiert.

$$K_{dMLH} \mid \frac{\left(CAH^{34} \not\downarrow \left(Ni^{22} \not\downarrow\right)}{\left(NiCAH^{4} \not\downarrow\right)}$$
(3.18)

$$K_{aMLH3} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}_{2} \not\downarrow \left(\text{H}^{2} \not\downarrow\right)\right)}{\left(\text{NiCAH}_{3}^{2} \not\downarrow\right)}$$
(3.19)

$$K_{aMLH2} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}^{4} \not\downarrow \left(\text{H}^{2} \not\downarrow\right)\right)}{\left(\text{NiCAH}_{2} \not\downarrow\right)}$$
(3.20)

$$K_{aMLH} \mid \frac{\left(\text{NiCA}^{24} \not\downarrow \left(H^{2} \not\downarrow\right)\right)}{\left(\text{NiCAH}^{4} \not\downarrow\right)}$$
(3.21)

Vorerst werden die Titrationskurven nur im sauren Bereich bis zum Äquivalenzpunkt ausgewertet. Bis dahin werden drei Protonen pro Citronensäuremolekül verbraucht, so dass die Spezies  $[CA^{4-}]$  und  $[NiCA^{2-}]$  nicht vorliegen, d. h. die unterste Zeile im Schema 3-3 entfällt. Das heißt also, dass die letzte Säuredissoziationskonstante K<sub>aMLH</sub> sowie Komplexe, die mehr als ein Metallion oder mehr als ein Ligandmolekül enthalten, nicht berücksichtigt werden. Die Messungen können mit diesem Schema für den Bereich pcH < 7 quantitativ beschrieben werden.

Die Ergebnisse der berechneten Konstanten  $pcK_{dMLH}$ ,  $pcK_{aMLH2}$  und  $pcK_{aMLH3}$  (das "c" steht wieder für "konditional") für unterschiedliche Citronensäure- und Nickelioneneinwaagen werden in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Das hierzu gehörende Gleichungssystem und die zu lösende Matrix sind stellvertretend für alle anderen zu bestimmenden Gleichgewichtssysteme und -konstanten im Anhang D: dargestellt.

Die Daten, die oberhalb des Äquivalenzpunktes liegen, werden später zusammen mit den Ergebnissen aus spektralphotometrischen Messungen diskutiert.

[CA] <sub>0</sub> / M	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> / M	[HCl] <sub>0</sub> / M	рсК <sub>dMLH</sub>	pcK <sub>aMLH2</sub>	pcK <sub>aMLH3</sub>
2,50.10-3	5,00.10-3	0,01	5,47	3,46	3,04
5,00·10 <sup>-3</sup>	5,00.10-3	0,01	5,41	3,59	2,73
5,00·10 <sup>-3</sup>	8,00.10-3	0,01	5,33	3,60	2,44
5,00·10 <sup>-3</sup>	5,00.10-3	0,01	5,33	3,55	2,55
* 5,00·10 <sup>-3</sup>	2,00.10-3	0,01	5,33	3,44	2,50
* 5,00·10 <sup>-3</sup>	2,00.10-3	0,01	5,28	3,52	2,88
* 5,00.10-3	2,00.10-3	0,01	5,31	3,53	3,22
		Mittelwerte:	5,35 ∂ 0,10	3,53 ∂ 0,07	2,77 ∂ 0,30
	Literaturwerte	e (CSC, 1982):	5.35 2 0.05	3,57 2 0,02	2,88 ∂ 0,10

Tabelle 3.5: Berechnete pcK-Werte aus potentiometrischen Titrationsmessungen für verschiedene Citronensäure- und Nickelioneneinwaagen bei I = 0,10 M und T = 298,15 K

\* Diese Ergebnisse wurden aus unterschiedlichen Messungen erhalten.

#### 3.2 Spektralphotometrische Messungen

Für spektralphotometrische Messungen werden (i) Lösungen mit konstanter Nickelund Inertsalzkonzentration ([Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M) und steigender Citronensäurekonzentration (0 Ø[CA]<sub>0</sub> Ø0,10 M) bei konstantem pH-Wert und (ii) Lösungen mit konstanten Nickelionen- und Ligandkonzentrationen aber unterschiedlichen pH-Werten hergestellt. Die pH-Werte werden mit Hilfe von Natronlauge auf den entsprechenden Wert (3,00 Ω pH Ω 12,00) eingestellt. Von diesen Proben werden in Küvetten mit der Schichtdicke d = 5,00 cm Absorptionsspektren im Bereich von 250 nm Øς Ø800 nm aufgenommen.

Bei diesen Messungen werden pH-Werte gemessen und in pcH-Werte umgerechnet. Außerdem ist bei einigen Messungen die Ionenstärke höher als I = 0,10 M. Dazu werden die Aktivitätskoeffizienten mit der von *Davies* erweiterten *Debye-Hückel*-Gleichung (*Davies*, 1938 und 1962, *Robinson et al.*, 1959), Gleichung (3.22), und der in Gleichung (3.23) berechneten Ionenstärke, berücksichtigt.

$$4 \log f_{i} \mid 0,5 \not E_{i}^{2} \bigotimes_{i}^{\mathbb{B}} \frac{\sqrt{I \not M^{41}}}{\sqrt{I \not M^{41}} 21} 4 0,2 \not \| M^{41} \not \|$$
(3.22)

$$I \mid \frac{1}{2} \prod_{i=1}^{n} \mathbf{z}_{i}^{2} \, \mathbf{\hat{k}}_{i}$$
(3.23)

In Abbildung 3.2.1 sind Absorptionsspektren abhängig vom pcH-Wert bei drei verschiedenen Citronensäurekonzentrationen (*A*:  $[CA]_0 = 1,00\cdot10^{-3}$  M; *B*:  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M; *C*:  $[CA]_0 = 6,00\cdot10^{-3}$  M) und konstanter Nickelnitrateinwaage  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M dargestellt. Alle Spektren zeigen die für Nickel(II)ionen in reinem Wasser typische Form; die Absorptionsmaxima liegen bei  $\varsigma_{max1} = 302,0$  nm;  $\varsigma_{max2} = 394,5$  nm und bei  $\varsigma = 700$  nm als Überlagerung von zwei Absorptionsbanden. Die Änderungen in diesem Bereich wird für  $\varsigma_{max3} = 659,0$  nm diskutiert. Citronensäure selbst absorbiert in diesem Wellenlängenbereich nicht. In Abbildung 3.2.2 sind die aus der Abbildung 3.2.1 entnommenen Absorptionen bei  $\varsigma_{max2} = 394,5$  nm gegen den pcH-Wert aufgetragen. (Das Spektrum des Nickelions ist im Anhang C: in Abbildung C. 1 gezeigt.)

Sind Ligand- und Metallionenkonzentrationen gleich (Beispiel *B* in Abbildung 3.2.1, () in Abbildung 3.2.2), so nimmt die Absorption bei  $\varsigma_{max2} = 394,5$  nm und  $\varsigma_{max3} = 659,0$  nm mit steigendem pH-Wert bis pcH = 5 zu, bleibt dann konstant, steigt ab pcH = 8 wieder an, bis sie schließlich ab pcH = 10 wieder abfällt. Das gleiche Verhalten ist auch bei der Verschiebung der Absorptionsmaxima erkennbar: bis pcH = 5 verschieben sie sich zu kleineren Wellenlängen (von  $\varsigma_{max2} = 394,5$  nm zu  $\varsigma = 391,5$  nm bzw. von  $\varsigma_{max3} = 659,0$  nm zu  $\varsigma = 657,0$  nm), bleiben anschließend bis pcH = 8 konstant, verschieben sich dann wieder zu größeren Werten ( $\varsigma = 399,0$  nm bzw.  $\varsigma = 681,5$  nm), bis sie ab pcH > 10 wieder zu kleineren Wellenlängen wandern ( $\varsigma = 393,0$  nm bzw.  $\varsigma = 657,0$  nm). *Hedwig* et al. (1980) beschreiben die gleichen Änderungen in den Spektren, die sie bei ihren Untersuchungen von Nickel-Citronensäure-Lösungen mit Kaliumchlorid als Inertsalz bis pH = 10,7 erhalten haben.

Ist die Ligandkonzentration nur halb so groß wie die Metallionenkonzentration (Beispiel A in Abbildung 3.2.1, () in Abbildung 3.2.2), so ist das schon oben genannte Verhalten der Wellenlängen erkennbar. Das Ausmaß der Verschiebungen der Maxima und die Absorptionen sind jedoch geringer. Im Beispiel C (und () in



Abbildung 3.2.1: Absorptionsspektren von wässrigen Lösungen, die Nickelnitrat und Citronensäure enthalten, bei unterschiedlichen pcH-Werten;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M,  $[NaCl]_0 = 0,10$  M, T = 298,15 K, d = 5,00 cm; A:  $[CA]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3}$  M; B:  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M; C:  $[CA]_0 = 6,00 \cdot 10^{-3}$  M



Abbildung 3.2.2: Auftragung der Absorption dividiert durch die Schichtdicke bei  $\zeta_{max2} = 394,5$  nm gegen den pcH-Wert bei T = 298,15 K;  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M;  $[NaCl]_0 = 0,10$  M; ( )  $[CA]_0 =$ 1,00·10<sup>-3</sup> M; ( )  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M; (x)  $[CA]_0 = 6,00\cdot10^{-3}$  M; die durchgezogenen Kurven entsprechen der besten Anpassung an die Messdaten nach dem erweiterten Modell (Schema 3-5)



Abbildung 3.2.3: Auftragung der Absorption dividiert durch die Schichtdicke bei  $\zeta_{max2} = 394,5$  nm gegen die Citronensäurekonzentration bei T = 298,15 K, [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M und unterschiedlichen pH-Werten; *D*: () pcH = 2,89; () pcH = 3,39; () pcH = 3,89; (x) pcH = 4,39; *E*: () pcH = 4,89; () pcH = 5,39; () pcH = 5,89; (+) pcH = 6,69; die eingezeichneten Kurven entsprechen der besten Anpassung an die Messungen nach Schema 3-4

Abbildung 3.2.2) ist die Citronensäurekonzentration dreimal größer als die der Nickelnitratkonzentration. Die freie Metallionenkonzentration bleibt im Vergleich zu den beiden anderen Fällen gleich. Das Verhalten der Absorption und der Verschiebung ist ähnlich. Zwischen den Werten 5  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 9 verringert sich jedoch die Absorption an beiden Maxima bzw. verschieben sich die Maxima zu kleineren Wellenlängen, während in den Fällen *A* und *B* beides im entsprechendem pcH-Bereich konstant bleibt. Anschließend steigt die Absorption bzw. verschieben sich die Maxima wieder zu größeren Wellenlängen, bis die Absorption bei pcH = 11 stark abfällt und die Maxima anschließend ihren Ausgangswert erreichen.

In Abbildung 3.2.3 ist die Absorption bei  $\varsigma_{max2} = 394,5$  nm mit steigender Citronensäurekonzentration und konstantem pcH-Wert dargestellt. Im Bereich **D** der Abbildung sind die Messdaten für die pcH-Werte pH = 2,89; pcH = 3,39; pcH = 3,89 und pcH = 4,39 und im Bereich **E** für die pcH-Werte pcH = 4,89; pcH = 5,39 und pcH = 6,69 eingezeichnet.

Bei den Messungen bis pcH = 4,50 (Abbildungsbereich D) nehmen die Absorptionswerte mit steigender Ligandkonzentration zu, bis sie einen konstanten, maximalen Wert annehmen (A/d – 18·10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>; bei pcH = 2,89 und 3,39 wird dieser Wert erst bei Citronensäurekonzentrationen [CA]<sub>0</sub> > 0,10 M erreicht). Je höher der pcH-Wert ist, desto geringer ist die Ligandkonzentration, bei der das Plateau erreicht wird, und desto größer wird die Anfangssteigung der Kurven.

Für pcH  $\emptyset$  4,89 (Abbildungsbereich *E*) ist die Anfangssteigung konstant. Dieser steile Anstieg kann durch die quantitative Bindung der Citronensäure an Nickelionen erklärt werden. Anschließend durchläuft die Absorption bei  $[CA]_0 = [Ni]_0$  ein Maximum und nimmt mit unterschiedlicher Steigung wieder ab. (Bei pcH = 4,89 wird dieser Abfall erst bei doppelter Ligandeinwaage beobachtet.)

Diese Beobachtungen stimmen mit der in Abbildung 3.2.2 beschriebene Abnahme der Absorption im Bereich 5  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 9 überein und können nur durch die Bildung eines neuen Komplexes erklärt werden, wenn die Ligandkonzentration größer als die Nickelionenkonzentration und der pcH Ø4,89 ist. Daher wird angenommen, dass es sich um 1:2-Komplexe bezüglich des Liganden handelt, die im Vergleich zu 1:1-Komplexe einen geringeren Absorptionskoeffizienten besitzen (*Hedwig et al.*, 1980 und *Still et al.*, 1980). In den zu Abbildung 3.2.3 gehörenden Absorptionsspektren (siehe Anhang A:) verschiebt sich das Maximum bei  $\varsigma_{max2} = 394,5$  nm mit steigender Citronensäurekonzentration zu kleineren Wellenlängen, während bei  $\varsigma_{max3} =$
659,0 nm der Wert bis pcH = 4,39 konstant bleibt. Erst ab pcH = 4,89, wenn sich die Absorption verringert, wird das Maximum auch zu kleineren Wellenlängen verschoben. Der neugebildete 1:2-Komplex hat also im Vergleich zu den Monokomplexen eine geringere Absorption mit einem Absorptionsmaxima  $\zeta_{max3}$  bei kleineren Wellenlängen.

Die eingezeichneten Kurven in Abbildung 3.2.3 können mit Hilfe des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes (Gleichung (3.24); d = Schichtdicke,  $\kappa_i$  = Absorptionskoeffizient der Spezies i,  $c_i$  = Konzentration der Spezies i) beschrieben werden.

$$\frac{A}{d} | - \kappa_i \hat{k}_i$$
(3.24)

Als absorbierende Spezies liegen in den Lösungen Nickelionen, 1:1-Komplexe und 1:2-Komplexe vor. Da bei konstantem pcH-Wert die Verhältnisse der Konzentrationen der 1:1-Komplexe und der 1:2-Komplexe konstant sind, werden nur die Summe aller 1:1- ( $[C_1]$ ) bzw. 1:2-Komplexe ( $[C_2]$ ) im *Lambert-Beer*'schen Gesetz berücksichtigt (3.25).

$$\frac{A}{d} \mid \kappa_{Ni} \left( Ni^{22} \not\downarrow 2 \kappa_{C1} \left( C_1 \not\downarrow 2 \kappa_{C2} \left( C_2 \not\downarrow \right) \right) \right)$$
(3.25)

Dabei wird für die Auswertung der Spektren das Reaktionsschema zusammengefasst zu Schema 3-4, in dem  $L_{CA}$  die Summe der nicht-komplexierten Citrationen ist.

 $Ni^{2+} + 2 L_{CA} \longrightarrow C_1 + L_{CA} \longrightarrow C_2$ 

#### Schema 3-4: Reaktionsschema für die Komplexierung von Nickelionen an Citronensäure bei konstantem pcH-Wert

Die spätere Auswertung wird zeigen, dass das Schema 3-3 um den Komplex [NiCAOH<sup>3-</sup>] erweitert werden muss. Das bedeutet nach dem in Kapitel 3.3 erweiterten Schema 3-5 für die Mengenbilanzen:

$$\left( L_{CA} \downarrow \right) \left( CAH_4 \downarrow 2 \left( CAH_3^4 \downarrow 2 \left( CAH_2^{24} \downarrow 2 \left( CAH^{34} \downarrow 2 \left( CAH^{34} \downarrow 2 \left( CA^{44} \downarrow 2 \left( CAH^{34} \downarrow 2 \left( CA^{44} \downarrow 2 \left( CAH^{34} \downarrow 2$$

$$\left(C_{1} \downarrow\right) \left(\text{NiCAH}_{3}^{2} \downarrow 2 \left(\text{NiCAH}_{2}^{2} \downarrow 2 \left(\text{NiCAH}^{4} \downarrow 2 \left(\text{NiCA}^{24} \downarrow 2 \left(\text{NiCAOH}^{34} \downarrow\right) (3.27)\right)\right)\right) \right)$$

Als 1:2-Komplexe werden folgende Spezies berücksichtigt:

$$\left( C_2 \downarrow | \left( \text{NiCAH}_2 \text{CAH}^{34} \downarrow 2 \left( \text{Ni}/\text{CAH} \bigcirc_2^{44} \downarrow 2 \left( \text{NiCAHCA}^{54} \downarrow \right) \right) \right)$$

$$(3.28)$$

Die Stabilitäts-,,konstanten"

$$\mathbf{K}_{1}^{*} \mid \frac{\left(\mathbf{L}_{CA} \not\downarrow \left(\mathbf{Ni}^{22} \not\downarrow \right)\right)}{\left(\mathbf{C}_{1} \not\downarrow\right)} \tag{3.29}$$

und

$$\mathbf{K}_{2}^{*} \mid \frac{\Psi_{CA} \beta H c_{1} \beta}{\Psi_{2} \beta} \tag{3.30}$$

sind somit pcH-abhängig. Ebenso können  $\kappa_{C1}$  und  $\kappa_{C2}$  pcH-abhängig sein.

Bei pcH = 3,89 und pcH = 4,39 liegen keine 1:2-Komplexe vor. Somit kann unter Berücksichtigung der Mengenbilanzen (3.31) und (3.32) die Gleichgewichtskonstante K<sub>1</sub><sup>\*</sup> für 1:1-Komplexe bei konstantem pcH-Wert (Gleichung (3.29)) und die Absorptionskoeffizienten  $\kappa_{Ni}$  und#  $\kappa_{C1}$  aus der Anpassung des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes an die Absorptionswerte bis pcH = 4,39 erhalten werden. [L<sub>CA</sub>] ist die Konzentration freier Citronensäure summiert über die unterschiedlich protonierten Spezies (Gleichung (3.26)) bei gegebenem pcH-Wert. [CA]<sub>0</sub> und [Ni]<sub>0</sub> sind die Einwaagekonzentrationen von Citronensäure bzw. Nickelnitrat.

$$\Psi i\beta \mid \left(Ni^{22} \not\downarrow 2\left(C_{1} \not\downarrow\right)$$
(3.31)

$$\Psi A \beta \mid \Psi_{CA} \beta 2 \Psi_{1} \beta \tag{3.32}$$

Für die Absorptionskoeffizienten ergeben sich unabhängig vom pcH-Wert folgende Werte:  $\kappa_{Ni} = 4,80 \text{ (cm} \cdot \text{M})^{-1}$  und  $\kappa_{C1} = 9,10 \text{ (cm} \cdot \text{M})^{-1}$ . Der Wert für  $\kappa_{Ni}$  stimmt mit Untersuchungen des Absorptionskoeffizienten von Nickelnitrat in Wasser bei einer Ionenstärke  $I_{NaCl} = 0,10 \text{ M}$  und unterschiedlichen pcH-Werten (2,89  $\Omega$  pcH  $\Omega$ 5,89) überein (Mittelwert:  $\kappa_{Ni} = 4,85 \text{ (cm} \cdot \text{M})^{-1}$ , siehe Anhang C:).

Ab pcH = 4,89 liegen bei Überschuss von Ligandkonzentration neben 1:1-Spezies auch 1:2-Komplexe vor. Daher müssen die Mengenbilanzen um die 1:2-Spezies erweitert werden (Gleichungen (3.33) und (3.34)). Außerdem wird eine weitere Gleichgewichtskonstante  $K_2^*$  für die 1:2-Komplexierung bei konstantem pH-Wert eingeführt (Gleichung (3.30)).

$$\Psi i\beta \mid \left(Ni^{22} \downarrow 2\left(C_{1} \downarrow 2\left(C_{2} \downarrow\right)\right) \right)$$
(3.33)

$$\Psi A \beta \mid \left( L_{CA} \downarrow 2 \left( C_1 \downarrow 2 2 \left( C_2 \downarrow \right) \right) \right)$$
(3.34)

Werden die Gleichungen (3.33) und (3.34) nach  $[C_1]$  aufgelöst und gleichgesetzt, kann mit Hilfe der Stabilitäts-"konstanten"<sup>1</sup> K<sub>2</sub><sup>\*</sup> für die 1:2-Komplexe bei konstantem pcH-Wert, Gleichung (3.30), die Nickelkonzentration nach Gleichung (3.35) berechnet werden.

$$\left(\operatorname{Ni}^{22} \downarrow | \operatorname{Wi}\beta 4 \operatorname{\Psi}\beta 2 \operatorname{$$

[L<sub>CA</sub>] wird durch Kombination der Gleichungen (3.34) und (3.30) bestimmt:

$$\Psi_{CA}\beta \mid \frac{K_2^* / \Psi CA\beta 4 \Psi_1 \beta}{K_2^* 2 2 / \Psi_1 \beta}.$$
(3.36)

Die Gleichungen (3.35) und (3.36) werden in Gleichung (3.29) für  $K_1^*$  eingesetzt; es ergibt sich eine kubische Gleichung (3.37), die mit Hilfe des Bisektionsverfahren gelöst werden kann. Somit kann [C<sub>1</sub>] in Abhängigkeit von den Einwaagekonzentrationen von Citronensäure und Nickelnitrat, [CA]<sub>0</sub> bzw. [Ni]<sub>0</sub>, und von den beiden Komplexierungskonstanten  $K_1^*$  und  $K_2^*$  berechnet werden.

 $<sup>^1</sup>$  Die Anführungszeichen sollen daran erinnern, dass  ${\rm K_2}^*$  vom pcH-Wert abhängt.

 $\begin{array}{c} 0 \mid \left(C_{1} \downarrow^{3} / K_{2}^{*} 44 / K_{1}^{*} \right) 2 \left(C_{1} \downarrow^{2} / K_{2}^{*2} 44 / K_{1}^{*} / K_{2}^{*} 42 / K_{2}^{*} / Wi \beta_{0} \right) \\ 2 \left(C_{1} \downarrow / 2 / K_{2}^{*} / Wi \beta_{0} / KA \beta_{0} 4 / K_{2}^{*2} / Wi \beta_{0} 4 / K_{2}^{*} / KA \beta_{0} 4 / K_{2}^{*2} / KA \beta_{0} / KA \beta_{0}$ 

Mit [L<sub>CA</sub>] und [C<sub>2</sub>] aus den Gleichungen (3.36) und (3.34) kann das *Lambert-Beer*'sche Gesetz (3.25) gelöst werden. Aus den Anpassungen ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten der Biskomplexe  $\kappa_{C2} = 5,3 \text{ (cm}\cdot\text{M})^{-1}$ .

In diesem Kapitel werden Messungen bei jeweils konstantem pcH-Wert ausgewertet, und dementsprechend werden bei unterschiedlichen pcH-Werten unterschiedliche Werte für  $K_1^*$  und  $K_2^*$  erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

pcH(pH)-Wert	$\mathbf{pK_1}^*$	$\mathbf{pK_2}^*$
2,89 (3,00)	1,80	-
3,39 (3,50)	2,50	-
3,89 (4,00)	3,44	-
4,39 (4,50)	4,26	-
4,89 (5,00)	4,49	1,23
5,39 (5,50)	5,85	1,59
5,89 (6,00)	4,92	2,02
6,69 (6,80)	5,48	2,12

Tabelle 3.6: pH-abhängige Stabilitäts-"konstanten" für 1:1-  $(K_1^*)$ und 1:2-Komplexe  $(K_2^*)$  bei unterschiedlichen pcH-Werten;  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K

Um das pcH-abhängige Verhalten der Absorption in Abbildung 3.2.1 und die potentiometrischen Titrationskurven in Abbildung 3.1.6 erklären zu können, muss das Schema 3-3 um Bis-, mehrkernige- und Hydroxokomplexe erweitert werden. Zusammen mit den potentiometrischen Messungen im basischen Bereich können die experimentellen Daten der Spektroskopie ausgewertet werden, wie im folgenden Kapitel beschrieben wird.

# 3.3 Auswertung der spektralphotometrischen Daten in Kombination mit potentiometrischen Daten – das erweiterte Reaktionsschema

Um spektralphotometrische und potentiometrische Messdaten im gesamten pcH-Bereich auswerten zu können, muss das Reaktionsschema der 1:1-Komplexierung (Schema 3-2) um den Hydroxokomplex [NiCAOH<sup>3-</sup>] erweitert werden (Schema 3-5 a). Ebenso werden die Spezies CA<sup>4-</sup> und NiCA<sup>2-</sup> mit in die Berechnungen einbezogen.



Schema 3-5 a: Erweitertes Reaktionsschema für Protonierungs- und Komplexierungsgleichgewichte von Nickel(II)ionen mit Citronensäure für gleiche Konzentration an Ligand und Metallionen

Die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe [NiCA<sup>2-</sup>] und [NiCAOH<sup>3-</sup>] sind in den Gleichungen (3.21) und (3.38) definiert.

$$K_{aMLH} \mid \frac{\left(\text{NiCA}^{24} \not\downarrow \left(H^{2} \not\downarrow\right)}{\left(\text{NiCAH}^{4} \not\downarrow\right)}$$
(3.21)

$$K_{aML} \mid \frac{\left(\text{NiCAOH}^{34} \not\downarrow \left(\text{H}^{2} \not\downarrow\right)\right)}{\left(\text{NiCA}^{24} \not\downarrow\right)}$$
(3.38)

Liegen Metallionen im Überschuss vor, so müssen weitere drei Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden (Schema 3-5 b).

$$NiCA^{2-} + Ni^{2+} - Ni_2CA$$

$$NiCA^{2-} + Ni(OH)_2 = Ni_2CA(OH)_2^{2-}$$

$$Ni_2CA(OH)_2^2 + NiOH^+ = Ni_3CA(OH)_3^-$$

#### Schema 3-5 b: Gleichgewichtsreaktionen bei Nickelüberschuss

Die Gleichgewichtskonstanten sind in den Gleichungen (3.39) bis (3.41) definiert.

$$K_{dM2L} \mid \frac{\left(\text{NiCA}^{24} \not\downarrow \left(\text{Ni}^{22} \not\downarrow \right)\right)}{\left(\text{Ni}_{2}\text{CA} \not\downarrow\right)}$$
(3.39)

$$K_{dM2LOH2} \mid \frac{\left( \text{NiCA}^{24} \not\downarrow \left( \text{Ni}/\text{OH0}_2 \not\downarrow \right) \right)}{\left( \text{Ni}_2 \text{CA}/\text{OH0}_2^{24} \not\downarrow \right)}$$
(3.40)

$$K_{dM3LOH3} \mid \frac{\left(Ni_{2}CA/OH \emptyset_{2}^{24} \not\mid (NiOH^{2} \not\mid )\right)}{\left(Ni_{3}CA/OH \emptyset_{3}^{4} \not\mid \right)}$$
(3.41)

Bei Ligandüberschuss und ab pcH = 4,89 erweitert sich das Schema um weitere fünf Komplexe [NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>], [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>], [NiCAHCA<sup>5-</sup>], [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>], [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>3</sub><sup>5-</sup>] (Schema 3-5 c). Für die Gleichgewichte werden die Dissoziationskonstanten in den Gleichungen (3.42) bis (3.46) definiert.

$$K_{dML2H2} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}^{4} \not\downarrow \left(\text{CAH}^{34} \not\downarrow \right)\right)}{\left(\text{Ni/CAH}^{44} \not\downarrow \left(\text{H}^{2} \not\downarrow \right)\right)}$$
(3.42)

$$K_{aML2H3} \mid \frac{(M/CHHQ_2)(M/2)}{(NiCAH_2CAH^{34})}$$
(3.43)

$$K_{aML2H2} \mid \frac{\left(\text{NiCAHCA}^{54}\right) \left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{Ni/CAH0}^{44}\right)}$$
(3.44)

$$K_{dM2L3H3} \mid \frac{\left(Ni/CAH \emptyset_{2}^{44} \not\downarrow \left(NiCAH^{4} \not\downarrow \right) \right)}{\left(Ni_{2}/CAH \emptyset_{3}^{54} \not\downarrow \right)}$$
(3.45)

$$K_{dM2L3H4} \mid \frac{\left( Ni/CAH 0_{2}^{44} \not\downarrow \left( NiCAH_{2} \not\downarrow \right) \right)}{\left( Ni_{2}/CAH 0_{2} CAH_{2}^{44} \not\downarrow \right)}$$
(3.46)

$$NiCAH^{-} + CAH^{3-} + H^{+}$$

$$K_{AML2H2}$$

$$NiCAH_{2}CAH^{3-} \underbrace{K_{aML2H3}}_{Ni(CAH)_{2}} Ni(CAH)_{2}^{4-} + H^{+} \underbrace{K_{aML2H2}}_{NiCAHCA} NiCAHCA^{5-} + 2 H^{+}$$

$$Ni(CAH)_{2}^{4-} + NiCAH^{-} \underbrace{K_{aM2L3H3}}_{KaM2L3H3} Ni_{2}(CAH)_{3}^{5-}$$

$$Ni(CAH)_{2}^{4-} + NiCAH_{2} \underbrace{K_{aM2L3H4}}_{KaM2L3H4} Ni_{2}(CAH)_{2}CAH_{2}^{4-}$$

Schema 3-5 c: Gleichgewichtsreaktionen bei Citronensäureüberschuss

Schließlich ergeben sich mit den Gleichungen (3.26), (3.27) und (3.28) für  $[L_{CA}]$ ,  $[C_1]$  und  $[C_2]$  aus Kapitel 3.2 folgende Gleichungen für die Mengenbilanzen über Ligand- (3.47), Metallionen- (3.48) und Protonenkonzentrationen (3.49):

$$\begin{aligned} \Psi C A \beta &= \left( L_{CA} \downarrow 2 \left( C_{1} \downarrow 2 2 \left( C_{2} \downarrow 2 \right) \right) \\ &= 2 \left( Ni_{2}CA \downarrow 2 \left( Ni_{2}CA / OH \right)_{2}^{24} \downarrow 2 \left( Ni_{3}CA / OH \right)_{3}^{4} \downarrow 2 \left( Ni_{2} / CAH \right)_{2}^{24} \downarrow 2 \left( Ni_{3}CA / OH \right)_{3}^{44} \downarrow 4 \end{aligned}$$

$$(3.47)$$

$$\begin{aligned} & \Psi i\beta + C_{1} 2 C_{2} 2 3 \left( Ni_{3}CA/OH0_{3}^{4} \right) \\ & 22 \int \left( Ni_{2}CA \right) 2 \left( Ni_{2}CA/OH0_{2}^{24} \right) 2 \left( Ni_{2}/CAH0_{3}^{54} \right) 2 \left( Ni_{2}/CAH0_{2}CAH_{2}^{44} \right) \right) \\ & \Psi CI\beta 4 \Psi aOH\beta 2 4 \int \mathcal{L}\beta + 4 \int \left( CAH_{4} \right) 2 \left( Ni_{2}/CAH0_{2}CAH_{2}^{44} \right) \right) \\ & 23 \int \left( CAH_{3}^{4} \right) 2 \left( NiCAH_{3}^{2} \right) 4 \left( Ni_{3}CA/OH0_{3}^{4} \right) 2 \left( NiCAH_{2}CAH^{34} \right) \right) \\ & 23 \int \left( Ni_{2}/CAH0_{3}^{54} \right) 4 \left( Ni_{3}CA/OH0_{3}^{4} \right) 2 \left( NiCAH_{2}CAH^{34} \right) \right) \\ & 22 \int \left( CAH_{2}^{24} \right) 2 \left( NiCAH_{2} \right) 4 \left( Ni_{2}CA/OH0_{2}^{24} \right) 2 \left( Ni/CAH0_{2}^{44} \right) \right) \\ & 2 \left( CAH^{34} \right) 2 \left( NiCAH_{2} \right) 4 \left( NiCAOH^{34} \right) 2 \left( NiCAHCA^{54} \right) 2 \left( H^{2} \right) 4 \left( OH^{4} \right) \end{aligned}$$
(3.49)

Die in den Gleichungen (3.29) und (3.30) definierten Gleichgewichts-"konstanten"  $K_1^*$  und  $K_2^*$  können mit den Gleichungen (3.26) bis (3.28) umgeformt werden zu den Gleichungen (3.50) bzw. (3.51). Sie beschreiben mit den Gleichungen (3.18) und (3.42) sowie (3.52) bis (3.54) den Zusammenhang zwischen den bisher definierten Gleichgewichtskonstanten und den aus den Messungen erhaltenen Werten von  $K_1^*$  und  $K_2^*$  (Tabelle 3.6).

$$\mathbf{K}_{1}^{*} \mid \mathbf{K}_{\mathrm{dMLH}} \mid \frac{\mathbf{X}_{1}}{\mathbf{X}_{2}} \tag{3.50}$$

$$K_{2}^{*} \mid K_{dML2H2} \mid \frac{X_{1} \mid X_{2}}{X_{3}}$$
 (3.51)

mit

$$K_{dMLH} \mid \frac{\left(CAH^{34} \not\downarrow \left(Ni^{22} \not\downarrow\right)}{\left(NiCAH^{4} \not\downarrow\right)}$$
(3.18)

$$K_{dML2H2} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}^{4} \not\downarrow \left(\text{CAH}^{34} \not\downarrow \right)\right)}{\left(\text{Ni/CAH}\right)^{44} \not\downarrow}$$
(3.42)

und

$$X_{1} \mid \frac{\left(H^{2}\right)^{3}}{K_{aLH4}} \frac{2}{K_{aLH3}} \frac{\left(H^{2}\right)^{2}}{K_{aLH3}} \frac{2}{K_{aLH2}} \frac{\left(H^{2}\right)^{2}}{K_{aLH2}} \frac{2}{K_{aLH2}} \frac{\left(H^{2}\right)^{2}}{K_{aLH2}} \frac{2}{K_{aLH2}} \frac{K_{aLH}}{\left(H^{2}\right)^{2}} \frac{2}{1}$$
(3.52)

$$X_{2} \mid \frac{\left(H^{2} \not|^{2} - \frac{1}{K_{aMLH3}}\right)^{2}}{K_{aMLH2}} 2 \frac{\left(H^{2} \not| - \frac{1}{K_{aMLH}}\right)^{2}}{\left(H^{2} \not| - \frac{1}{K_{aMLH}}\right)^{2}} 2 \frac{K_{aMLH}}{\left(H^{2} \not| - \frac{1}{K_{aML}}\right)^{2}} 2 \frac{K_{aML}}{\left(H^{2} \not| - \frac{1}{K_{aML}}\right)^$$

$$X_{3} \mid \frac{\left(H^{2}\right)}{K_{aML2H3}} 2 \frac{K_{aML2H2}}{\left(H^{2}\right)} 2 1$$
(3.54)

Mit Hilfe des erweiterten Modells in Schema 3-5 a und den eingeführten mehrkernigen, Hydroxo- und Biskomplexen bei Citronensäure- und Nickelionenüberschuss lassen sich die Titrationskurven und die Absorptionsdaten über einen weiten pcH-Bereich quantitativ beschreiben. In der Abbildung 3.1.6 und Abbildung 3.2.2 eingezeichneten Linien sind mit dem vollständigen Reaktionsschema (Schema 3-5 a bis c) berechnet worden und entsprechen der besten Anpassung an die Messdaten.

Für die Dissoziationskonstanten und die Absorptionskoeffizienten der beiden Spezies [NiCA<sup>2-</sup>] und [NiCAOH<sup>3-</sup>], die im basischen Bereich zu berücksichtigen sind, ergeben sich folgende Werte:  $pcK_{aMLH} = 9,1 \ \partial \ 0,2 \ und \ pcK_{aML} = 12,0 \ \partial \ 0,5; \ \kappa_{ML} = 17,8 \ \partial \ 1,0 \ (M \cdot cm)^{-1} \ und \ \kappa_{MLOH} = 2,9 \ \partial \ 0,4 \ (M \cdot cm)^{-1}$ . Die Absorptionskoeffizienten für die Komplexe [NiCAH<sub>3</sub><sup>+</sup>], [NiCAH<sub>2</sub>] und [NiCAH<sup>-</sup>] haben im Rahmen der Messgenauigkeit den gleichen Wert,  $\kappa_{MLH3} = \kappa_{MLH2} = \kappa_{MLH} = 9,1 \ \partial \ 0,1 \ (M \cdot cm)^{-1}$ , der mit dem Wert für  $\kappa_{C1}$  in Kapitel 3.2 übereinstimmt. Für die Gleichgewichtskonstante K<sub>dMLH</sub> wird der Wert pcK<sub>dMLH</sub> = 5,55 \ \partial \ 0,10 \ erhalten. Er erhöht sich im Vergleich zum Wert, der im Kapitel 3.1.3 allein aus den potentiometrischen Messungen erhalten wird, um 0,20 Einheiten.

Die Werte der Dissoziationskonstanten und der Absorptionskoeffizienten der neu eingeführten Spezies [Ni<sub>2</sub>CA], [Ni<sub>2</sub>CA(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>] und [Ni<sub>2</sub>CA(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>], die bei Nickelüberschuss zu berücksichtigen sind, sind im Folgenden aufgeführt.

$pcK_{dM2L} = 3,8 \partial 0,5$	$\kappa_{M2L} = 14,0 \ \partial \ 0,5 \ (M \cdot cm)^{-1}$
$pcK_{dM2LOH2} = 4,7 \partial 0,5$	$\kappa_{M2LOH2} = 17,6 \ \partial \ 0,5 \ (M \cdot cm)^{-1} \#$

$$pcK_{dM3LOH3} = 5.9 \ \partial \ 0.5$$
  $\kappa_{M3LOH3} = 35.4 \ \partial \ 0.5 \ (M \cdot cm)^{-1}$ 

Für die besonders bei Ligandüberschuss zu berücksichtigenden neu eingeführten Komplexe ([NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>], [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>], [NiCAHCA<sup>5-</sup>], [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>3</sub><sup>5-</sup>], [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>]) ergeben sich folgende Werte für die Dissoziationskonstanten und Absorptionskoeffizienten:

$pcK_{dML2H2} = 3,2 \ \partial \ 0,5$	$\kappa_{\rm ML2H2} = 6.0 \ \partial \ 0.5 \ (\rm M \cdot cm)^{-1}$
$pcK_{aML2H3} = 5,2 \partial 0,5$	$\kappa_{ML2H3} = 7,9 \ \partial \ 0,5 \ (M \cdot cm)^{-1}$
$pcK_{aML2H2} = 13,7 \partial 1,0$	$\kappa_{ML2H} = 11500 \ \partial \ 100 \ (M \cdot cm)^{-1} \#$
$pcK_{dM2L3H3} = 1,9 \ \partial \ 0,7$	$\kappa_{M2L3H3} = 60 \ \partial \ 10 \ (M \cdot cm)^{-1} \#$
$pcK_{dM2L3H4} = 3,2 \partial 0,7$	$\kappa_{M2L3H4} = 60 \ \partial \ 10 \ (M \cdot cm)^{-1} \#$

# 3.4 Zusammenfassung

Bei der Auswertung werden zunächst die potentiometrischen Messungen <u>bis zum</u> <u>Äquivalenzpunkt bei pcH = 7</u> betrachtet. Bis dahin kann das Reaktionsschema Schema 3-5 a ohne Berücksichtigung der Spezies [CAH<sup>4-</sup>], [NiCA<sup>2-</sup>] und [NiCAOH<sup>3-</sup>] zugrunde gelegt werden. Die dabei erhaltenen Werte für K<sub>aMLH3</sub>, K<sub>aMLH2</sub>, K<sub>aMLH</sub> und K<sub>dMLH</sub>, sowie die bei den spektralphotometrischen Messungen berechneten Absorptionskoeffizienten  $\kappa_{Ni}$  und  $\kappa_{C1}$ , beschreiben die Messungen unterhalb pcH = 7 quantitativ. Um den basischen Bereich (pcH > 7) der potentiometrischen und spektralphotometrischen Messungen in Abbildung 3.1.6 und Abbildung 3.2.2 beschreiben zu können, werden Hydroxo-, Bis- und mehrkernige Komplexe eingeführt.

Zur Auswertung der Messungen, bei denen Ligand und Metallionen in gleicher Konzentration vorliegen, werden im basischen Bereich zusätzlich die 1:1-Komplexe [NiCA<sup>2-</sup>] und [NiCAOH<sup>3-</sup>] eingeführt. Mit Hilfe dieser beiden Komplexe kann der Anstieg und der Abfall der Absorption ab pcH Ø8 qualitativ beschrieben werden. Im basischen Bereich dagegen sind die Abweichungen größer (Abbildung 3.4.1 ( )), weil die Lösungen im pcH-Bereich 5  $\Omega$ pcH  $\Omega$  9 nicht gepuffert sind (siehe Abbildung 3.1.6) und folglich der Fehler deutlich zu groß wird. Bei pcH – 9,0 sind die Lösungen durch das [NiCA<sup>2-</sup>]:[NiCAH<sup>-</sup>]-Gleichgewicht gepuffert, und daher stimmen berechnete und gemessene pcH-Werte überein. Bei höheren pcH-Werten altern die Lösungen, und es bilden sich langsam mehrkernige Hydroxokomplexe, wie weiter unten diskutiert wird.

Liegt <u>Citronensäure im Überschuss</u> vor, so können die potentiometrischen und spektralphotometrischen Messungen mit Hilfe der in Schema 3-5 c angenommenen Komplexe quantitativ beschrieben werden. Die Residue für potentiometrische Titrationen in Abbildung 3.4.1 ( ) zeigt eine maximale Abweichung von 0,10 der aus der Anpassung berechneten pcH-Werten von den experimentellen Werten. Nur am Äquivalenzpunkt (6,00 ØpcH Ø9,00) ist die Abweichung größer, da in diesem Bereich eine geringe Zugabe des Titers den pcH-Wert sprunghaft ansteigen lässt. Für pcH  $\Omega$ 10,5 stimmen spektralphotometrisch gemessene und berechnete Absorptionswerte gut überein (Abbildung 3.2.2). Bei höheren pcH-Werten lässt sich eine Abnahme der Absorption beobachten und berechnen, jedoch differieren diese Werte voneinander.



Abbildung 3.4.1: Residuen der Anpassung an die Titrationsdaten in Abbildung 3.1.6;  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M};$  ( )  $[Ni]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M};$  ( )  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ M};$  ( )  $[Ni]_0 = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ 

Wird Citronensäure mit <u>Nickel im Überschuss</u> potentiometrisch titriert, so bildet sich ab pcH = 8,00 ein weiterer Pufferbereich aus (siehe Abbildung 3.1.6), der qualitativ aber nicht vollständig quantitativ mit den definierten Hydroxo-, Bis- und mehrkernigen Komplexen erklärt werden kann.

Auch mit Berücksichtigung weiterer Komplexe ( $[NiCA_2^{6-}]$ ,  $[NiCA(OH)_2^{4-}]$ ,  $[Ni_2CAH_2^{2+}]$ ,  $[Ni_2CAH^+]$ ,  $[Ni_3CA^{2+}]$ ,  $[Ni_3CA(OH)_2]$ ,  $[Ni_3CAOH^+]$ ,  $[Ni_4(CA)_3OH^{5-}]$  und  $[Ni_4CA(CAH)_2OH^{3-}]$  in den unterschiedlichsten Kombinationen) können die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Titrationskurven nicht erklärt werden. Da diese vorwiegend bei einem Überschuss von Nickelionen und ausschließlich im basischen Bereich beobachtet werden, werden sie auf mehrkernige

Nickelhydroxokomplexe zurückgeführt, die sich im Verlauf von Stunden und Tagen bilden. Dazu wurden Fällungsversuche von Nickel-Citronensäurelösungen in 0,10 molarem Inertsalzmedium (NaCl) durchgeführt, die gezeigt haben, dass ab einem vierfachen Überschuss an Metallionen Nickelhydroxid ausfällt. Die Niederschlagsbildung beginnt ab pH = 9,10, bei gleichem pcH-Wert, an dem Nickelhydroxid aus reiner Nickellösung ausfällt. Die Lösung mit dreifachem Metallionenüberschuss bleibt zunächst klar, trübt sich aber nach einem Tag. Gleichzeitig sinkt der pcH-Wert um eine Einheit. Daher wird angenommen, dass sich zunächst lösliche dreikernigen Komplexe [Ni<sub>3</sub>CA(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>] bilden. Durch Altern der Lösung fällt schließlich auch hier Nickelhydroxid aus, welches nachgebildet wird und den pcH-Wert der Lösung erniedrigt. Liegen Nickelionen im zweifachen Überschuss vor, so fällt das Hydroxid erst am folgenden Tag ab pcH  $\emptyset$ 12 aus. Bei diesem pcH-Wert liegen Hydroxidionen im großen Überschuss vor und konkurrieren mit der Citronensäure um Bindungsstellen am Metallion.

Komplex	⊮⁄(M·cm) <sup>-1</sup>	Literatu	<u>rwerte: ⊮/(M·cm)<sup>-1</sup></u>
NiCAH <sub>3</sub> <sup>2</sup>	9,1 ∂ 0,1		-
NiCAH <sub>2</sub>	9,1 ∂ 0,1		-
NiCAH <sup>4</sup>	9,1∂0,1	11,05	(Hedwig, 1980)
NiCA <sup>24</sup>	17,8∂1,0		-
NiCAOH <sup>34</sup>	2,9∂0,4		-
NiCAH <sub>2</sub> CAH <sup>34</sup>	7,9∂0,5		-
$Ni/CAH_2^{44}$	6,0 ∂ 0,5	8,10	(Hedwig, 1980)
NiCAHCA <sup>54</sup>	11500 ∂ 100		-
Ni <sub>2</sub> CA	14,0 ∂ 0,5		-
$Ni_2CA/OH0_2^{24}$	17,6 ∂ 0,5		-
$Ni_3CA/OH_{3}^{4}$	35,4 ∂ 0,5		-
$Ni_2/CAH0_3^{54}$	60 2 10		-
$Ni_2/CAH0_2CAH_2^{44}$	60 2 10		-

Tabelle 3.7: Zusammenfassung der Absorptionskoeffzienten für die Nickel-Citronensäurekomplexe für  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K

In Tabelle 3.7 sind die Absorptionskoeffizienten und in Tabelle 3.8 die pcK-Werte aller Spezies zusammengefasst. Zur Bestimmung dieser Daten werden sowohl potentiometrische als auch spektralphotometrische Messdaten verwendet. Im basischen Bereich werden auch die pcK-Werte der Nickelhydroxidspezies aus der Literatur berücksichtigt (pcK{Ni<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O NiOH<sup>+</sup> + H<sup>+</sup>} = 10,0 und pcK{Ni<sup>2+</sup> +  $2 \text{ H}_2\text{O}$  Ni(OH)<sub>2</sub> + 2 H<sup>+</sup>} = 9,22; *Baes*, 1976).

Tabelle 3.8: Zusammenfassung der bestimmten pcK-Werte für die Protonierung und Komplexierung von Nickelionen mit Citronensäure bei  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K

Produkte	Dissoziationskonstante <sup>2</sup>			Literaturwerte	
$CA^{44} 2 H^2$	pcK <sub>aLH</sub>	=	13,3 ∂ 0,5	10,82	( <i>Okac et al.</i> , 1959) <sup>3</sup>
CAH <sup>34</sup> 2 H <sup>2</sup>	pcK <sub>aLH2</sub>	=	5,64 ∂ 0,02	5,67 ∂ 0,03	(CSC, 1989)
$CAH_2^{24} 2 H^2$	pcK <sub>aLH3</sub>	=	4,43 ∂ 0,02	4,33 ∂ 0,05	(CSC, 1989)
$CAH_3^4 2 H^2$	pcK <sub>aLH4</sub>	=	3,02 ∂ 0,03	2,90 ∂ 0,06	(CSC, 1989)
CAH <sup>34</sup> 2 Ni <sup>22</sup>	pcK <sub>dMLH</sub>	=	5,55 ∂ 0,10	5,35 ∂ 0,05	( <i>CSC</i> , 1982)
NiCAOH <sup>34</sup> 2 H <sup>2</sup>	pcK <sub>aML</sub>	=	12,0 ∂ 0,5	7,9	( <i>Patnaik et al.</i> , 1957 und 1965) <sup>4</sup>
$NiCA^{24} 2 H^2$	pcK <sub>aMLH</sub>	=	9,1 ∂ 0,2		_
NiCAH <sup>4</sup> 2 H <sup>2</sup>	pcK <sub>aMLH2</sub>	=	3,53 ∂ 0,07	3,57 ∂ 0,02	( <i>CSC</i> , 1982)
NiCAH <sub>2</sub> 2 H <sup>2</sup>	pcK <sub>aMLH3</sub>	=	2,77 ∂ 0,30	2,88 ∂ 0,10	( <i>CSC</i> , 1982)
NiCAH <sup>4</sup> 2 CAH <sup>34</sup>	pcK <sub>dML2H2</sub>	=	3,21 ∂ 0,10	2,85 ∂ 0,02	(Still et al., 1980) <sup>5</sup>
NiCAHCA <sup>54</sup> 2 H <sup>2</sup>	pcK <sub>aML2H2</sub>	=	13,7 ∂ 1,0		-
$Ni/CAH 0_2^{44} 2 H^2$	pcK <sub>aML2H3</sub>	=	5,23 ∂ 0,20		-
NiCA <sup>24</sup> 2 Ni <sup>22</sup>	pcK <sub>dM2L</sub>	=	3,8 ∂ 0,1		-
$NiCA^{24} 2 Ni/OH0_2$	pcK <sub>dM2LOH2</sub>	=	4,7∂0,2		-
$Ni/CAH0^{44}_2$ 2 NiCAH <sup>4</sup>	pcK <sub>dM2L3H3</sub>	=	1,9 ∂ 0,5		-
$Ni/CAH0^{44}_2 2 NiCAH_2$	pcK <sub>dM2L3H4</sub>	=	3,2 ∂ 0,1		-
$Ni_2CA/OH0_2^{24}$ 2 NiOH <sup>2</sup>	pcK <sub>dM3LOH3</sub>	=	5,9 ∂ 0,2		-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Der pcK-Wert ist für die Spezies AB definiert als pcK =  $-\log \{ [A] \cdot [B] \cdot [AB]^{-1} \cdot M^{-1} \}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Für  $I_{KCl} = 0,10$  M im Temperaturbereich 281,15 K  $\Omega$ T  $\Omega$ 293,15 K

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Veröffentlichung 1957:  $I_{KNO3} = 0,25 \text{ M}, T = 305,15 \text{ K};$  Veröffentlichung 1965: I = ?, T = 308,15 K

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Bestimmung unter Berücksichtigung der schwachen Bindung von Natriumionen an Citronensäure



Abbildung 3.4.2: Relative Verteilung der verschiedenen Spezies bei gleicher Ligand- und Metallionenkonzentration ( $[CA]_0 = [Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M);  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K:

A: freie Ionen	B: 1:1-Komplexe	C: übrige Komplexe
$[CA^{4-}]$	[NiCAOH <sup>3-</sup> ]	[NiCAHCA <sup>5-</sup> ]
$[CAH^{3}]$	[NiCA <sup>2-</sup> ]	$[Ni(CAH)_2^{4-}]$
$[CAH_2^{2}]$	[NiCAH <sup>-</sup> ]	[Ni <sub>2</sub> CA]
$[CAH_3]$	[NiCAH <sub>2</sub> ]	[NiCAH <sub>2</sub> CAH <sup>3-</sup> ]
[CAH <sub>4</sub> ]	[NiCAH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]	$[Ni_2(CAH)_3^{5-}]$
[Ni <sup>2+</sup> ]		[Ni <sub>2</sub> (CAH) <sub>2</sub> CAH <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ]
		$[Ni_2(CA)(OH)_2^{2-}]$
		[Ni <sub>3</sub> (CA)(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]

In Abbildung 3.4.2 sind für gleiche Ligand- und Metallionenkonzentration die relativen Verteilungen [Spezies(i)]/[Spezies]<sub>0</sub> aller berücksichtigten Verbindungen in Abhängigkeit vom pcH-Wert dargestellt. Bei pcH = 4,00 liegen als Hauptkomponenten  $[CAH_2^{2^-}]$ ,  $[CAH_3^-]$ ,  $[NiCAH^-]$ ,  $[NiCAH_2]$ ,  $[Ni^{2^+}]$  und in geringer Konzen-

tration der Biskomplex [NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>] vor. Ab pcH = 5,00 dominieren [CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup>] und [CAH<sup>3-</sup>], [Ni<sup>2+</sup>] und [NiCAH<sup>-</sup>], während die Konzentrationen von [CAH<sub>3</sub><sup>-</sup>] und [NiCAH<sub>2</sub>] sehr klein werden. Die wichtigsten Komponenten sind daher [CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup>] und [CAH<sup>3-</sup>], [Ni<sup>2+</sup>] und [NiCAH<sup>-</sup>]. Die Konzentration des 1:2-Komplexes [NiCAHCAH<sub>2</sub><sup>3-</sup>] nimmt zu Gunsten des Komplexes [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>] ab. In diesem Beispiel liegen die Bis- und mehrkernigen Komplexe, die in der Abbildung 3.4.2 im Teilbereich *C* dargestellt sind, im Vergleich zu den anderen Verbindungen nur in geringen Konzentrationen vor. Die Abbildung 3.4.2 zeigt auch, dass für pcH = 8,0 vorwiegend nur der Komplex [NiCAH<sup>-</sup>] vorliegt, d. h. dass die Lösung in diesem Bereich nicht gepuffert ist. Dementsprechend führt die Bildung geringer Mengen von Hydroxokomplexen zu einer relativ starken Änderung des pcH-Wertes. Dagegen ist die Lösung bei pcH = 9,0 durch das Gleichgewicht NiCA<sup>2-</sup> + H<sup>+</sup> NiCAH<sup>-</sup> gut gepuffert. Das zeigt sich in Abbildung 3.4.1 in den großen Abweichungen bei pcH = 8,0 und der guten Übereinstimmung bei pcH = 9,0.

Liegen Ligandmoleküle im Überschuss vor, so kommen bis pcH = 4 überwiegend die Spezies [CAH<sub>4</sub>], [CAH<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NiCAH<sub>2</sub>], [NiCAH<sup>-</sup>], [Ni<sup>2+</sup>] vor. (Die Speziesverteilungen sind im Kapitel 5 in Abbildung 5.1.1 gezeigt.) Für pcH-Werte größer 4,00 nehmen die Konzentrationen des Citratmoleküls [CAH<sub>3</sub><sup>-</sup>] und des Komplexes [NiCAH<sub>2</sub>] zu Gunsten von [CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup>] bzw. des 1:2-Komplexes [NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>] ab. Ab pcH = 5,00 wird der 1:2-Komplex durch seine deprotonierte Spezies [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>] ersetzt. In diesem pcH-Bereich überwiegt der 1:1-Komplex [NiCAH<sup>-</sup>], der zusammen mit [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>] bis pcH = 11 die wichtigste Komponente in der Lösung ist. Erst im basischen Bereich (pcH Ø9) werden beide Spezies durch den Komplex [NiCA<sup>2-</sup>] ersetzt.

Sind Metallionen im Überschuss, so liegen bis pcH = 4,0 – wie im Fall des Ligandüberschusses – überwiegend die Spezies [CAH<sub>4</sub>], [CAH<sub>3</sub><sup>-</sup>], [NiCAH<sub>2</sub>], [NiCAH<sup>-</sup>] und [Ni<sup>2+</sup>] vor. [NiCAH<sup>-</sup>] beschreibt im Bereich 4,0  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 8,0 zusammen mit freien Nickelionen das Gleichgewicht. Erst ab pcH  $\emptyset$  9,0 werden mehrkernige Nickelkomplexe ([Ni<sub>2</sub>CA] und [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>]) wichtige Komponenten. Die Speziesverteilungen für diesen Fall sind ebenfalls im Kapitel 5 in Abbildung 5.1.1 dargestellt. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen und Citronensäure für pcH  $\Omega$  8,0 quantitativ erfasst werden. Für Citronensäure im Überschuss kann der Bereich bis pcH  $\Omega$ 11,0 ausgedehnt werden. Ist die Metallionenkonzentration Øder Ligandkonzentration, so bilden sich für pcH > 8,0 Hydroxokomplexe, die teilweise langsam ausfallen und deren Gleichgewichte nicht quantitativ beschrieben werden können.

# 4 Kinetische Messungen

In den nächsten Kapiteln werden kinetische Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten, aber gleicher Ligand- und Metallionenkonzentration, Messungen bei konstantem pH-Wert (pH = 4.0, pH = 4.5 und pH = 5.0) in Abhängigkeit von der Citronensäure- und der Nickelionenkonzentration sowie Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur (288,15 K  $\Omega$ T  $\Omega$ 308,15 K) und Inertsalzkonzentration  $(0 \Omega[NaCl]_0 \Omega 0, 20 M)$  bei gleicher Ligand- und Metallionenkonzentration beschrieben. Wenn nicht anders angeben wird, ist die Indikatorkonzentration der Probelösung  $[In]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5}$  M. Als Indikatoren werden im Bereich 3  $\Omega pH \Omega 5$ Bromphenolblau (BPB:  $pK_a = 4,52 \ \partial \ 0,02$ ), im Bereich 4  $\Omega pH \ \Omega 6$  Bromkresolgrün (BKG:  $pK_a = 5,00 \ \partial \ 0,02$ ) und im Bereich 5  $\Omega pH \ \Omega 8,5$  Bromthymolblau (BTB:  $pK_a = 7,03 \ \partial \ 0,02$ ) verwendet. Die Inertsalzkonzentration wird bei allen Probelösungen, außer bei [NaCl]<sub>0</sub>-abhängigen Messungen, auf  $I_{NaCl} = 0,10$  M eingestellt. Daher werden die konditionalen Dissoziationskostanten, die im vorherigen Kapitel für I = 0,10 M berechnet worden sind, verwendet und die Parameter der Indikatoren unter der gleichen Bedingung und bei T = 298,15 K bestimmt (siehe Anhang B:). Alle kinetischen Untersuchungen zur Komplexbildung von Nickel(II)ionen mit Citronensäure werden mit Hilfe der Drucksprung-Relaxationsmethode durchgeführt. Dabei ist die Gleichgewichtskonzentration [Ai]eq jeder Spezies während der Messung konstant und die aktuelle Konzentration [A<sub>i</sub>] nähert sich [A<sub>i</sub>]<sub>eq</sub> nach erster Ordnung; d. h.

t = 0 ist der Zeitpunkt unmittelbar nach dem Drucksprung.

### 4.1 pcH-abhängige Messungen

pcH-abhängige kinetische Messungen werden bei T = 298,15 K mit Lösungen, die  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M und  $[Ni^{2+}]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M enthalten, durchgeführt. In Abbildung 4.1.1 ist die reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  gegen den pcH-Wert aufgetragen. Sie zeigt, dass die Werte von  $\vartheta$  unabhängig vom verwendeten Indikator sind. Mit steigendem pcH-Wert fällt  $\vartheta^1$ , wobei im Bereich 6  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 8 die Funktion ein Plateau erreicht und anschließend für pcH > 7,5 weiter abfällt.



Abbildung 4.1.1: Auftragung von  $\vartheta^1$  gegen pcH-Wert unter Verwendung unterschiedlicher Indikatoren;  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M und  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M; [NaCl] = 0,10 M;  $[In]_0 = 1,50\cdot10^{-5}$  M: ( ) BPB; (+) BKG; ( ) BTB ([BTB] = 2,00\cdot10^{-5} M); T = 289,15 K

Wie Abbildung 3.4.2 in Kapitel 3.4 zeigt, liegen im Fall gleicher Konzentrationen von Ligand und Metallionen bis pcH  $\Omega$  8,5 keine mehrkernigen und keine 1:2-Komplexe vor. Daher kann für die Auswertung der pcH-abhängigen Messungen das Schema 3-5 a in Kapitel 3.3 angenommen werden. In dem hier interessierenden pcH-Bereich liegen die Spezies CA<sup>4-</sup>, NiCA<sup>2-</sup> und NiCAOH<sup>3-</sup> in so geringen Konzentrationen vor, dass sie bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Daher reduziert sich das Reaktionsschema zu Schema 4-1. Die Protonierungsreaktionen laufen schnell im Vergleich zur Komplexierung ab. Daher werden sie als schnelle Vorgleichgewichte betrachtet, die durch die Doppelpfeile —— dargestellt werden.

 $CAH_{4} + Ni^{2+}$   $CAH_{3}^{-} + H^{+} + Ni^{2+}$   $k_{3} + NiCAH_{3}^{+} + H^{+}$   $k_{3} + NiCAH_{3}^{+} + H^{+}$   $k_{2} + NiCAH_{2}^{-} + 2H^{+}$   $k_{2} + NiCAH_{2}^{-} + 2H^{+}$   $k_{1} + NiCAH^{-} + 3H^{+}$   $k_{1} + NiCAH^{-} + 3H^{+}$   $k_{1} + NiCAH^{-} + 3H^{+}$ 

Schema 4-1: Reaktionsschema der Protonierungs- und 1:1-Komplexierungsgleichgewichte für die Auswertung der pcH-abhängigen Messungen bis pcH (bzw. pH)  $\Omega$  8,5; die Doppelpfeile ----bezeichnen schnelle Gleichgewichte

 $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion der Komplexierungsreaktion und k'<sub>1</sub>, k'<sub>2</sub> und k'<sub>3</sub> sind die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rückreaktionen. Für die in Schema 4-1 dargestellten Reaktionen kann folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden:

$$\frac{d\left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4}\right)}{dt} + 4k_{3} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}_{3}^{4} \frac{1}{4} 2 k_{3}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}_{3}^{2} \frac{1}{4}\right) + 4k_{2} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}_{2}^{24} \frac{1}{4} 2 k_{2}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}_{2}^{2} \frac{1}{4}\right) + 4k_{1} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}^{34} \frac{1}{4} 2 k_{1}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}^{4} \frac{1}{4}\right) + 4k_{1} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}^{34} \frac{1}{4} 2 k_{1}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}^{4} \frac{1}{4}\right) + 4k_{1} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}^{34} \frac{1}{4} 2 k_{1}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}^{4} \frac{1}{4}\right) + 4k_{1} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}^{34} \frac{1}{4} 2 k_{1}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}^{4} \frac{1}{4}\right) + 4k_{1} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left(\operatorname{CAH}^{34} \frac{1}{4} 2 k_{1}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}^{4} \frac{1}{4}\right) + 4k_{1} \left(\operatorname{Ni}^{22} \frac{1}{4} \left$$

Zur Herleitung eines Ausdruckes für die reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  wird das Geschwindigkeitsgesetz um das Gleichgewicht entwickelt. Die aktuelle Konzentration [A<sub>i</sub>] der Spezies A<sub>i</sub> wird dabei als Summe aus der (nach dem Drucksprung zeitunabhängigen) Gleichgewichtskonzentration [A<sub>i</sub>]<sub>eq</sub> und der momentanen Abweichung vom Gleichgewicht x<sub>i</sub> beschrieben.

$$\Psi_{i}\beta \mid \Psi_{i}\beta_{eq} 2 x_{i}$$
(4.3)

Die Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen sind relativ klein,  $x_i \ll [A_i]_{eq}$ . Daher können Summanden, die  $x_i \cdot x_j$  enthalten (quadratisch in x sind) vernachlässigt werden.

$$\frac{d\left(\operatorname{Ni}^{22}\right)}{dt} | 4k_{3} \notin \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH3} 2 \left(\operatorname{CAH}_{3}^{4}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{3} & \kappa_{NiCAH3} \right) \\ 4k_{2} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH2} 2 \left(\operatorname{CAH}_{2}^{24}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{2} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left(\operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH2} \right) \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH} \right) \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH} \right) \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH} \right) \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{CAH} 2 \left(\operatorname{CAH}^{34}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{NiCAH} \right) \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( \operatorname{Ni}^{22}\right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( 2k_{1} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq} \\ 4k_{1} \# \left( k_{Ni} & \kappa_{Ni} \right)_{eq$$

Aus Gleichung (4.4) folgt für den  $\mathfrak{V}^1$ -Ausdruck Gleichung (4.5).

$$4 \frac{1}{x_{Ni}} \frac{dx_{Ni}}{dt} | \vartheta^{41} | 4 k_{3} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH3}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{3}^{4} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{3}^{'} \frac{x_{NiCAH3}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{2} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{24} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{2}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{CAH2}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{1}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{1}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{22} \downarrow_{eq} \left| \frac{x_{1}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{NiCAH2}}{x_{Ni}}$$

$$4 k_{1} \bigoplus_{TM}^{B} Ni^{2} \frac{x_{1}}{x_{Ni}} \frac{x_{Ni}}{x_{Ni}} 2 \left( CAH_{2}^{34} \downarrow_{eq} \right)^{2} 2 k_{1}^{'} \frac{x_{Ni}}{x_{Ni}} \frac{x_{Ni}}{x_{Ni}}$$

Da sich in dieser und den nachfolgenden Gleichungen alle Konzentrationen auf den Gleichgewichtszustand beziehen, wird im Folgenden der Index "eq" nicht mehr geschrieben. Die Protonierungsreaktionen verlaufen schnell im Vergleich zur Metallkomplexbildung. Daher wird im weiteren angenommen, dass im Zeitbereich der Komplexierungsreaktionen die Protonierungsgleichgewichte eingestellt sind.

Mit den Definitionen der Gleichgewichtskonstanten für die Protonierung in Kapitel 3.1.1, Gleichungen (3.6) bis (3.8), und für die Komplexierung in Kapitel 3.1.3, Gleichungen (3.18) bis (3.21), können die Abweichungen der einzelnen Spezies vom Gleichgewicht berechnet werden. Aus der Definition für  $K_{aLH2}$  ergibt sich für  $x_{CAH2}$  unter Vernachlässigung der Summanden, die proportional zu  $x_i \cdot x_j$  sind (s. o.):

$$\frac{\mathbf{x}_{CAH2}}{\left(CAH_{2}^{24}\right)} \left| \frac{\mathbf{x}_{CAH}}{\left(CAH^{34}\right)} 2 \frac{\mathbf{x}_{H}}{\left(H^{2}\right)} \right|$$
(4.6 a)

$$\mathbf{x}_{CAH2} \mid \frac{\left(CAH_{2}^{24}\right)}{\left(CAH^{34}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{CAH} = 2 \frac{\left(CAH_{2}^{24}\right)}{\left(H^{2}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{H} .$$

$$(4.6 b)$$

Aus  $K_{aLH3}$  und Gleichung (4.6 b) ergibt sich für  $x_{CAH3}$ :

$$\frac{\mathbf{x}_{\text{CAH3}}}{\left(\text{CAH}_{3}^{4}\right)} \left| \frac{\mathbf{x}_{\text{CAH2}}}{\left(\text{CAH}_{2}^{24}\right)} 2 \frac{\mathbf{x}_{\text{H}}}{\left(\text{H}^{2}\right)} \right|$$
(4.7 a)

$$\mathbf{x}_{CAH3} \mid \frac{\left(CAH_{3}^{4}\right)}{\left(CAH^{34}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{CAH} \geq 2 \left( \frac{\left(CAH_{3}^{4}\right)}{\left(H^{2}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{H} \right), \qquad (4.7 b)$$

und aus  $K_{aLH4}$  lässt sich unter Berücksichtigung von (4.7 b)  $x_{CAH4}$  berechnen:

$$\frac{\mathbf{x}_{CAH4}}{\left(CAH_{4}\right)} \left| \frac{\mathbf{x}_{CAH4}}{\left(CAH_{3}^{4}\right)} 2 \frac{\mathbf{x}_{H}}{\left(H^{2}\right)} \right|$$
(4.8 a)

$$\mathbf{x}_{CAH4} \mid \frac{\left(CAH_{4}\right)}{\left(CAH^{34}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{CAH} \geq 3 \stackrel{\left(CAH_{4}\right)}{\left(H^{2}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{H} .$$

$$(4.8 b)$$

Aus der Definition der Dissoziationskonstante  $K_{aMLH2} \ kann \ x_{NiCAH2}$  bestimmt werden

$$\frac{\mathbf{X}_{\text{NiCAH2}}}{\left(\text{NiCAH}_{2}\right)} \left| \frac{\mathbf{X}_{\text{NiCAH}}}{\left(\text{NiCAH}^{4}\right)}^{2} \frac{\mathbf{X}_{\text{H}}}{\left(\text{H}^{2}\right)} \right|$$
(4.9 a)

$$x_{\text{NiCAH2}} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}_{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}^{4}\right)} f_{\text{NiCAH}} 2 \frac{\left(\text{NiCAH}_{2}\right)}{\left(\text{H}^{2}\right)} f_{\text{H}}, \qquad (4.9 \text{ b})$$

und aus  $K_{aMLH3}$  wird mit Gleichung (4.9 b)  $x_{NiCAH3}$  berechnet.

$$\frac{\mathbf{x}_{\text{NiCAH3}}}{\left(\text{NiCAH}_{3}^{2}\right)} \left| \frac{\mathbf{x}_{\text{NiCAH2}}}{\left(\text{NiCAH}_{2}^{2}\right)} 2 \frac{\mathbf{x}_{\text{H}}}{\left(\text{H}^{2}\right)} \right|$$
(4.10 a)

$$x_{\text{NiCAH3}} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}_{3}^{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}^{4}\right)} \hat{k}_{\text{NiCAH}} 22 \left(\frac{\left(\text{NiCAH}_{3}^{2}\right)}{\left(\text{H}^{2}\right)} \hat{k}_{\text{H}}, \qquad (4.10 \text{ b})$$

Das Gleichgewicht der Reaktion  $H_2O$   $H^+ + OH^-$  ist schnell eingestellt. Aus

$$\mathbf{K}_{w} \mid \left(\mathbf{H}^{2} \not\downarrow \left(\mathbf{O}\mathbf{H}^{4} \not\downarrow\right)$$

$$(4.11)$$

folgt:

$$\mathbf{x}_{\mathrm{OH}} \mid \frac{\left(\mathrm{OH}^{4}\right)}{\left(\mathrm{H}^{2}\right)} \mathbf{\hat{k}}_{\mathrm{H}} .$$

$$(4.12)$$

Für das Schema 4-1 kann die Mengenbilanz über die Ligandkonzentration, Gleichung (4.13), aufgestellt werden.

$$\left( \operatorname{CA}_{4_{0}} \mid \left( \operatorname{CAH}_{4}^{4} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{3}^{4} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{2}^{24} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}^{34}^{4} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{3}^{24} \downarrow 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{2}^{2} \downarrow 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{4}^{4} \downarrow 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{4}$$

Die Summe der Abweichungen aller Spezies, Gleichung (4.14), muss Null sein.

$$x_{CAH4} 2 x_{CAH3} 2 x_{CAH2} 2 x_{CAH2} 2 x_{CAH} 2 x_{NiCAH3} 2 x_{NiCAH2} 2 x_{NiCAH} | 0$$
(4.14)

Für die Mengenbilanz über die Nickelionenkonzentration ergibt sich Gleichung (4.15)

$$\left(\operatorname{Ni}_{0}^{2}\right) \left(\operatorname{Ni}^{22}_{2}^{2}\right) 2 \left(\operatorname{NiCAH}_{3}^{2}\right) 2 \left(\operatorname{NiCAH}_{2}^{2}\right) 2 \left(\operatorname{NiCAH}^{4}_{2}\right)$$

$$(4.15)$$

und für die Summe der Abweichungen Gleichung (4.16).

$$x_{Ni} 2 x_{NiCAH3} 2 x_{NiCAH2} 2 x_{NiCAH} \mid 0$$
 (4.16)

Gleichung (4.17) beschreibt die Mengenbilanz über die Protonenkonzentration

$$\left( \begin{array}{c} \mathbf{S} \neq_{0} \mid \Psi \text{Cl}\beta \ 2 \ \Psi \text{aOH}\beta \ 2 \ 4 \ \Psi \text{CAH}_{4}\beta \right) \\ \left( \begin{array}{c} \text{H}^{2} \downarrow 4 \left( \text{OH}^{4} \downarrow 2 \ 4 \ \left( \text{CAH}_{4} \downarrow 2 \ 3 \ \left( \text{CAH}_{3}^{4} \downarrow 2 \ 2 \ \left( \text{CAH}_{2}^{24} \downarrow \right) \right) \right) \\ 2 \left( \text{CAH}^{34} \downarrow 2 \ 3 \ \left( \text{NiCAH}_{3}^{2} \downarrow 2 \ 2 \ \left( \text{NiCAH}_{4}^{4} \downarrow 2 \ 3 \ \left( \text{NiCAH}_{4}^{4} \downarrow 2 \ 3 \right) \right) \right) \\ \end{array} \right)$$
(4.17)

und Gleichung (4.18) die Summe aller Abweichungen  $x_i$ .

$$0 | x_{H} \bigotimes_{M}^{\mathbb{B}} 2 \frac{(OH^{4})}{(H^{2})} 2 4 \bigwedge_{CAH4} 2 3 \bigwedge_{CAH3} 2 2 \bigwedge_{CAH2} 2 x_{CAH}$$

$$2 3 \bigwedge_{NiCAH3} 2 2 \bigwedge_{NiCAH2} 2 x_{NiCAH}$$

$$(4.18)$$

Mit den Gleichungen (4.14), (4.16) und (4.18) kann das Geschwindigkeitsgesetz integriert werden. Es ergibt sich für den  $\vartheta^1$ -Ausdruck Gleichung (4.19),

$$\vartheta^{41} \mid \bigotimes_{M}^{\mathfrak{B}} k_{1} 2 k_{2} \left( \underbrace{H^{2}}_{K_{aLH2}} 2 k_{3} \left( \underbrace{H^{2}}_{K_{aLH2}} \underbrace{I^{2}}_{K_{aLH2}} \right) \right) \left[ \left( CAH^{34} \frac{1}{2} 2 \left( Ni^{22} \frac{1}{2} \underbrace{K_{CAH}}_{N_{i}} 4 K_{dMLH} \underbrace{K_{Ni}}_{N_{i}} \underbrace{K_{Ni}}_{N_{i}} \right) \right]$$

$$(4.19)$$

der zu Gleichung (4.20) zusammengefasst werden kann:

$$\vartheta^{41} \mid m \text{ b} \tag{4.20}$$

mit

$$m \mid \mathbf{k}_{1} 2 \mathbf{k}_{2} \left( \frac{\mathbf{H}^{2}}{\mathbf{K}_{aLH2}} 2 \mathbf{k}_{3} \right) \left( \frac{\mathbf{H}^{2}}{\mathbf{K}_{aLH2}} \frac{\mathbf{k}_{aLH2}}{\mathbf{k}_{aLH3}} \right)$$
(4.21)

und

$$b \mid \left( CAH^{34} \not\downarrow 2 \left( Ni^{22} \not\downarrow \frac{x_{CAH}}{x_{Ni}} 4 K_{dMLH} \not\stackrel{x_{NiCAH}}{x_{Ni}} \right) .$$

$$(4.22)$$

Die Konzentrationen der Spezies sind aus den Gleichgewichtsmessungen bekannt, und die Quotienten (Gleichung (4.23) und (4.24)) können mit den Gleichungen (4.25) bis (4.31) berechnet werden.

$$\frac{\mathbf{X}_{\text{NiCAH}}}{\mathbf{X}_{\text{Ni}}} | \underset{\text{TM}}{\overset{\text{(B)}}{\longrightarrow}} \zeta_4 2'' 2 \left( \text{NiCAH}_3^2 \not\downarrow 2 \left( \text{NiCAH}_2 \not\not\models A_2 \left[ \zeta_1 \left( \frac{\mathbf{X}_{\text{CAH}}}{\mathbf{X}_{\text{NiCAH}}} 2 \zeta_4 \not\not \downarrow \right) \right] \right]^{41}$$
(4.23)

$$\frac{x_{CAH}}{x_{Ni}} \left| \frac{x_{NiCAH}}{x_{Ni}} \left| \frac{x_{CAH}}{x_{NiCAH}} \right| \right|$$
(4.24)

mit

$$\frac{\mathbf{x}_{\text{CAH}}}{\mathbf{x}_{\text{NiCAH}}} \left| \begin{array}{c} \frac{\zeta_3}{\zeta_1} & A_3 & 4\zeta_4 & A_2 \\ \hline \zeta_1 & A_2 & 4\zeta_2 & A_3 \end{array} \right|$$
(4.25)

und

$$A_{2}^{41} \mid 3 \left( \operatorname{CAH}_{4}^{4} \not\downarrow 2 2 \left( \operatorname{CAH}_{3}^{4} \not\downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{2}^{24} \not\downarrow 2 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{3}^{2} \not\downarrow 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{2}^{2} \not\downarrow 2 \right) \right) \right) \right) \right)$$
(4.26)

$$A_{3}^{41} \mid 12 \left( \text{CAH}_{4} \not\downarrow 26 \left( \text{CAH}_{3}^{4} \not\downarrow 22 \left( \text{CAH}_{2}^{24} \not\downarrow 2 \right) \right) \right)$$

$$26 \left( \text{NiCAH}_{3}^{2} \not\downarrow 22 \left( \text{NiCAH}_{2} \not\downarrow 2 \right) \right)$$

$$(4.27)$$

$$\zeta_{1} \mid \frac{\left(\mathrm{H}^{2}\right)^{3}}{\mathrm{K}_{aLH4}} \frac{2}{\mathrm{K}_{aLH3}} \frac{2}{\mathrm{K}_{aLH2}} 2 \frac{\left(\mathrm{H}^{2}\right)^{2}}{\mathrm{K}_{aLH2}} 2 \frac{\left(\mathrm{H}^{2}\right)^{2}}{\mathrm{K}_{aLH2}} 2 1$$

$$(4.28)$$

$$\zeta_{2} \mid 4 \prod_{k=1}^{2} \left( \frac{(H^{2})^{3}}{K_{aLH3}} \right)^{2} 2 3 \prod_{k=1}^{2} \left( \frac{(H^{2})^{2}}{K_{aLH3}} \right)^{2} 2 2 \prod_{k=1}^{2} \left( \frac{(H^{2})^{2}}{K_{aLH2}} \right)^{2} 2 1$$
(4.29)

$$\zeta_{3} \mid 3 \stackrel{\left(H^{2}\right)^{2}}{K_{aMLH3}} 2 2 \stackrel{\left(H^{2}\right)}{K_{aMLH2}} 2 1 \qquad (4.30)$$

$$\zeta_{4} \mid \frac{\left(\mathrm{H}^{2}\right)^{2}}{\mathrm{K}_{\mathrm{aMLH3}}} 2 \frac{\left(\mathrm{H}^{2}\right)}{\mathrm{K}_{\mathrm{aMLH2}}} 2 1$$

$$(4.31)$$

Mit den Gleichung (4.19) und (4.20) kann der  $\vartheta^1$ -Ausdruck umgeformt werden zu:

$$/\vartheta f b 0^{41} | k_1 2 k_2 \left( \frac{(H^2)}{K_{aLH2}} 2 k_3 \left( \frac{(H^2)}{K_{aLH2}} \right)^2 \right)$$
(4.32)



Abbildung 4.1.2: Doppel-logarithmische Auftragung von  $(\vartheta b)^{-1}$  gegen  $[H^+]/K_{aLH2}$  nach Gleichung (4.31); die obere Skala gibt den pcH-Wert an und die Kurve entspricht der besten Anpassung an die experimentellen Daten



Abbildung 4.1.3: Auftragung von  $\mathfrak{S}^1$  gegen den pcH-Wert (siehe Abbildung 4.1.1); die eingezeichnete Linie wurde aus den Daten der Anpassung aus Abbildung 4.1.2 berechnet; damit die Grafik übersichtlich bleibt, sind die Fehler nicht bei allen Datenpunkten eingezeichnet

Entsprechend der Gleichung (4.32) ist in Abbildung 4.1.2 ( $\vartheta$ b)<sup>-1</sup> gegen [H<sup>+</sup>]/K<sub>aLH2</sub> in doppel-logarithmischer Form aufgetragen. Um Gleichung (4.32) an die Messpunkte anzupassen, werden die Gleichgewichtskonstanten aus Tabelle 3.8 in Kapitel 3.4 und K<sub>w</sub> = 10<sup>-13,78</sup> M<sup>2</sup> (für I = 0,10 M und T = 298,15 K) verwendet. Die eingezeichnete Kurve entspricht der besten Anpassung an die Messdaten.

In Abbildung 4.1.3 ist  $\vartheta^1$  gegen den pcH-Wert aufgetragen; sie entspricht Abbildung 4.1.1. Die eingezeichnete Kurve wurde aus den Daten der Anpassung in Abbildung 4.1.2 ermittelt. In Tabelle 4.1 sind die aus der Regressionsanalyse ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten aus pcHabhängigen Messungen bei T = 298,15 K;  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M,  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, [NaCI] = 0,10 M,  $[In]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5}$  M (für BPB und BKG) und  $[In]_0 = 2,00 \cdot 10^{-5}$  M (für BTB)

	Hinreaktion		Rückreaktion
k <sub>1</sub> =	370 000 ∂ 20 000	$(M \cdot s)^{-1}$	$k'_1 = 1,0 \ \partial 0,2 \ s^{-1}$
k <sub>2</sub> =	80 200 ∂ 3 300	$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{s})^{-1}$	$k'_2 = 29 \ \partial 1 \ s^{-1}$
k <sub>3</sub> =	10 700 ∂ 400	$(M \cdot s)^{-1}$	$k'_3 = 178 \ \partial \ 10 \ s^{-1}$

# 4.2 Drucksprung-Messungen bei pH = 4

In den folgenden Abschnitten werden Messungen in Abhängigkeit von der Citronensäure- und Nickelnitratkonzentration bei konstantem pH-Wert (pH = 4,00 bzw. pcH = 3,89) diskutiert. Bei allen Messungen wird der Indikator Bromphenolblau ([BPB]<sub>0</sub> =  $1,50 \cdot 10^{-5}$  M) verwendet und die Ionenstärke mit Natriumchlorid auf I = 0,10 M eingestellt.

#### 4.2.1 Messungen in Abhängigkeit von der Citronensäureeinwaage

Es werden Messungen mit konstanter Nickelioneneinwaage ([Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M) und unterschiedlichen Citronensäureeinwaagen  $(1,00\cdot10^{-3} \text{ M} \Omega[CA]_0 \Omega 1,00\cdot10^{-2} \text{ M})$  bei T = 298,15 K durchgeführt. In Abbildung 4.2.1 sind die Konzentrationen der Spezies, die unter diesen Bedingungen bei pH = 4,0 vorliegen, gegen die Citronen-

säureeinwaage aufgetragen. Sie zeigt, dass für  $[CA]_0 \Omega 6,00 \cdot 10^{-3}$  M die Summe der Konzentrationen der 1:2-Komplexe klein ist im Vergleich zur Summe der Konzentrationen der 1:1-Komplexe. Daher wird für die Auswertung der Messwerte das Schema 4-1 und die Gleichung (4.19) bzw. (4.20) zugrunde gelegt. (Die Messpunkte für  $[CA]_0 > 6,00 \cdot 10^{-3}$  M werden ebenfalls mit Gleichung (4.19) ausgewertet, obwohl die obige Annahme nicht mehr berechtigt ist.)

In Abbildung 4.2.2 sind Messwerte und das Ergebnis der Anpassung durch Gleichung (4.20) und (4.22) dargestellt (durchgezogene Kurve). Das Modell beschreibt die Messdaten gut, d. h. die Konstanz von  $\vartheta^1$  für [CA]<sub>0</sub>  $\Omega$ 4,00·10<sup>-3</sup> M und der anschließende lineare Anstieg wird wiedergegeben. Die Auswertung ergibt

$$m(pH = 4,00) = (6,98 \ \partial \ 0,30) \cdot 10^6 \ (M \cdot s)^{-1}.$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus den Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4.1 berechneten Wert (bei pH = 4,00)  $m = (6,97 \ \partial \ 0,30) \cdot 10^6 \ (M \cdot s)^{-1}$  überein.



Abbildung 4.2.1: Auftragung der Konzentrationen der Spezies gegen die Citronensäureeinwaage bei pH = 4,00;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, I = 0,10 M und T = 298,15 K



Abbildung 4.2.2: Auftragung von  $\vartheta^1$  gegen [CA]<sub>0</sub> bei pH = 4,00; [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>3</sup> M, [NaCl] = 0,10 M; T = 298,15 K;  $\propto$  bestmögliche Anpassung an die Messdaten

#### 4.2.2 Messungen in Abhängigkeit von der Nickelioneneinwaage

In diesem Abschnitt werden Messungen mit konstanter Ligandeinwaage  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M und unterschiedlichen Einwaagen an Nickelnitrat bei konstanter Temperatur T = 298,15 K und pH = 4,00 diskutiert. In Abbildung 4.2.3 sind die Konzentrationen der Spezies unter diesen Bedingungen aufgetragen. Wie bei den Messungen in Abhängigkeit der Ligandkonzentration liegen bei diesem pH-Wert mehrkernige und 1:2-Komplexe nur in sehr geringen Konzentrationen vor, so dass sie nicht berücksichtigt werden müssen. Daher kann zur Auswertung der Messdaten das Schema 4-1 und die Gleichungen (4.19) und (4.20) herangezogen werden.

In Abbildung 4.2.4 ist die reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  gegen die Metallioneneinwaage aufgetragen. Die eingezeichneten Kurve entspricht der besten Anpassung von Gleichung (4.20) und (4.22) an die Messwerte. Für die in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration durchgeführten Messungen ergibt sich

$$m(pH = 4,00) = (6,62 \ \partial \ 0,20) \cdot 10^{-6} \ (M \cdot s)^{-1}.$$



Abbildung 4.2.3: Auftragung der Konzentrationen der Spezies gegen die Nickelnitrateinwaage bei pH = 4,00;  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, I = 0,10 M und T = 298,15 K



Abbildung 4.2.4: Auftragung von  $\mathfrak{F}^1$  gegen  $[Ni]_0$  bei pH = 4,0;  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M, [NaCl] = 0,10 M; T = 298,15 K;  $\infty$  beste Anpassung an die Messdaten; ..... Kurve berechnet mit  $k_1 = 370\ 000\ (M\cdot s)^{-1}$ ,  $k_1 = 80\ 200\ (M\cdot s)^{-1}$  und  $k_1 = 10\ 700\ (M\cdot s)^{-1}$  aus pHabhängigen Messungen (Kapitel 4.1)

Das Ergebnis liegt im Fehlerbereich der beiden Werte, die zum einen aus den Geschwindigkeitskonstanten bei pH = 4,00 { $m = (6,97 \ \partial \ 0,30) \cdot 10^{-6} (M \cdot s)^{-1}$ } berechnet und zum anderen aus den ligandabhängigen Messungen bei pH = 4,00 { $m = (6,98 \ \partial \ 0,30) \cdot 10^{-6} (M \cdot s)^{-1}$ } ermittelt wurden.

Die gestrichelte Kurve in Abbildung 4.2.4 wird mit Hilfe der Gleichung (4.19) und  $m = 6,97 \cdot 10^6 (M \cdot s)^{-1}$  (ermittelt aus den Geschwindigkeitskonstanten bei pH = 4,00) berechnet. Sie weicht maximal um 5% von der als beste Anpassung gezeigten Kurve ab. Damit liegt die Abweichung im Rahmen der Messgenauigkeit.

## 4.3 Drucksprung-Messungen bei pH = 4,5

Bei pH = 4,50 (bzw. pcH = 4,39) werden Messungen in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration durchgeführt. Die Nickelnitratkonzentration ist immer  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M und die Temperatur T = 298,15 K. Die Citronensäureeinwaage variiert von 1,00·10<sup>-3</sup> M  $\Omega$ [CA]<sub>0</sub>  $\Omega$ 1,00·10<sup>-2</sup> M.



Abbildung 4.3.1: Auftragung der Konzentrationen der Spezies gegen die Citronensäureeinwaage bei pH = 4,50;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, I = 0,10 M und T = 298,15 K

In Abbildung 4.3.1 sind die Konzentrationen der Spezies gegen die Citronensäureeinwaage bei pH = 4,50 aufgetragen. Bis  $[CA]_0 = 3,00 \cdot 10^{-3}$  M liegen überwiegend 1:1-Komplexe vor. Für  $[CA]_0 \oslash 7,00 \cdot 10^{-3}$  M liegen 1:1- und 1:2-Komplexe vor, während die Konzentration der freien Nickelionen vernachlässigbar klein ist, so dass ab dieser Ligandkonzentration das Schema 4-1 nicht mehr verwendet werden kann und ein neues Reaktionsschema aufgestellt werden muss. Dieser Bereich wird weiter unten diskutiert; hier wird nur der Bereich, in dem die Summe der Konzentrationen der 1:2-Komplexe klein ist, ausgewertet. Dafür kann das Schema 4-1 und Gleichung (4.20) mit Gleichung (4.22) aus Kapitel 4.1 herangezogen werden.



Abbildung 4.3.2: Auftragung von  $\mathfrak{S}^1$  gegen  $[CA]_0$  bei pH = 4,50; T = 298,15 K;  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M, [NaCl] = 0,10 M;  $[In]_0 = 1,50\cdot10^{-5}$  M: () BPB; () BKG;  $\infty$  beste Anpassung an die Messdaten bis  $[CA]_0 = 3,00\cdot10^{-3}$  M und unter Berücksichtigung nur des 1:1-Komplexes; ..... berechnete Kurve mit  $k_1 = 370\ 000\ (M\cdot s)^{-1}$ ,  $k_2 = 80\ 200\ (M\cdot s)^{-1}$  und  $k_3 = 10\ 700\ (M\cdot s)^{-1}$  aus pH-abhängigen Messungen (Kapitel 4.1); ----beste Anpassung an die Messdaten ab  $[CA]_0 \oslash 7,00\cdot10^{-3}$  M unter Berücksichtigung des 1:2-Komplexes

In Abbildung 4.3.2 ist die reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  gegen die Citronensäureeinwaage für pH = 4,50 aufgetragen. Für die Messungen werden die Indikatoren Bromphenolblau und Bromkresolgrün verwendet, die das gleiche Ergebnis liefern. Wie in Kapitel 4.1 schon erwähnt, haben die Indikatoren keinen Einfluss auf die Relaxationszeit. Die durchgezogene Kurve entspricht der besten Regressionsanalyse mit Gleichung (4.20) an die Messdaten (bis  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M). Sie liefert für *m* bei pH = 4,50 folgendes Ergebnis:

$$m(pH = 4,50) = (1,94 \ \partial \ 0,10) \cdot 10^6 \ (M \cdot s)^{-1}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem Wert, der aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnetet wird,  $m(pH = 4,50) = (2,01 \ \partial \ 0,10) \cdot 10^6 \ (M \cdot s)^{-1}$ , gut überein. Dieses zeigt sich auch in der durch Punkte dargestellten Kurve in Abbildung 4.3.2, die mit Hilfe dieses Wertes und Gleichung (4.19) berechnet wurde. Auch sie gibt den Verlauf der experimentellen Werte gut wieder.

Für  $[CA]_0 \oslash 7,00 \cdot 10^{-3}$  M liegen 1:1- und 1:2-Komplexe vor (Abbildung 4.3.1). In diesem Bereich ist die Nickelionenkonzentration gegenüber der Konzentration an Nickelcitratkomplexen sehr klein, so dass der beobachtete Relaxationseffekt durch die Bindung eines zweiten Citrations an den 1:1-Komplex verursacht werden muss. Für die Auswertung dieser Messwerte wird das Reaktionsschema in Schema 4-2 aufgestellt, in dem angenommen wird, dass die Bildung der 1:1-Komplexe sehr schnell und die Bildung der 1:2-Komplexe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

$$CAH_{3}^{-} + NiCAH^{-}$$

$$CAH_{2}^{2-} + H^{+} + NiCAH^{-}$$

$$k_{22} = NiCAH_{2}CAH^{3-} + H^{+}$$

$$k_{22}^{-} = NiCAH_{2}CAH^{3-} + H^{+}$$

$$k_{21}^{-} = Ni(CAH)_{2}^{4-} + 2H^{+}$$

Schema 4-2: Reaktionsschema der Protonierungs- und 1:2-Komplexierungsgleichgewichte für die Auswertung von Bereichen, in der die Metallionenkonzentration sehr klein gegenüber der Komplexkonzentrationen ist; die Doppelpfeile — bezeichnen schnelle Vorgleichgewichte Als Hauptkomponenten liegen  $[CAH_3]^-$ ,  $[CAH_2]^{2^-}$ ,  $[NiCAH_2CAH]^{3^-}$  und  $[Ni(CAH)_2]^{4^-}$  vor; weitere Spezies liegen in so geringen Konzentrationen vor, dass sie nicht berücksichtigt werden müssen. Für das Schema 4-2 kann folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden (nur in dieser Gleichung handelt es sich bei den Konzentrationsangaben um aktuelle Konzentrationen, bei den folgenden Gleichungen beziehen sich die Angaben wieder auf den Gleichgewichtszustand):

$$\frac{d\left(\operatorname{NiCAH}^{4}\right)}{dt} | 4k_{21} \left(\operatorname{NiCAH}^{4}\right) \left(\operatorname{CAH}^{34}\right) 2k_{21} \left(\operatorname{Ni/CAH}_{2}^{44}\right) \\ 4k_{22} \left(\operatorname{NiCAH}^{4}\right) \left(\operatorname{CAH}_{2}^{24}\right) 2k_{22} \left(\operatorname{NiCAH}_{2}\operatorname{CAH}^{34}\right)$$
(4.33)

Um den  $\vartheta^1$ -Ausdruck für die 1:2-Komplexierung herzuleiten, wird das Geschwindigkeitsgesetz um das Gleichgewicht entwickelt. Dabei werden nach Gleichung (4.3) die aktuellen Konzentrationen der Spezies durch die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen und der momentanen Abweichungen ersetzt.

Die Gleichgewichtskonstante für die 1:2-Komplexierung  $K_{aML2H3}$  ist in Kapitel 3.3 (Gleichung (3.43)) definiert. Mit ihr lässt sich  $x_{NiCAH2CAH}$  berechnen.

$$\frac{\mathbf{x}_{\text{NiCAH2CAH}}}{\left(\text{NiCAH}_{2}\text{CAH}^{34}\right)} \left| \frac{\mathbf{x}_{\text{Ni/CAH}(2)}}{\left(\text{Ni/CAH}_{2}^{44}\right)} 2\frac{\mathbf{x}_{\text{H}}}{\left(\text{H}^{2}\right)} \right|$$
(4.34 a)

$$\mathbf{x}_{\text{NiCAH2CAH}} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}_{2}\text{CAH}^{34}\right)}{\left(\text{Ni/CAH}_{2}^{44}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{\text{Ni/CAH}} 2 \frac{\left(\text{NiCAH}_{2}\text{CAH}^{34}\right)}{\left(\text{H}^{2}\right)} \mathbf{\hat{x}}_{\text{H}} \quad (4.34 \text{ b})$$

 $x_{CAH2}$  und  $x_{CAH3}$  sind in den Gleichungen (4.6 b) und (4.7 b) festgelegt. Für die Mengenbilanz über die Citronensäurekonzentration gilt nun

$$\left( \operatorname{CA} \downarrow_{0} \mid \left( \operatorname{CAH}_{3}^{4} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{2}^{24} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}^{34} \downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{2}^{44} \downarrow 2 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{2}^{44} \downarrow 2 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{2}^{4} \downarrow 2 \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right)$$

und für die Summe aller Abweichungen ergibt sich:

$$x_{CAH3} 2 x_{CAH2} 2 x_{CAH} 2 x_{NiCAH} 2 2 x_{NiCAH} 2 2 x_{Ni/CAH0} 2 2 x_{NiCAH2CAH} | 0.$$
(4.36)

Mit der Annahme, dass die Konzentration der freien Nickelionen vernachlässigt werden kann, gibt Gleichung (4.37) die Mengenbilanz der Metallionen

$$\left(\operatorname{Ni} \downarrow_{0} \mid \left(\operatorname{NiCAH}^{4} \downarrow 2 \left(\operatorname{NiCAH}_{2} \operatorname{CAH}^{34} \downarrow 2 \left(\operatorname{Ni}/\operatorname{CAH} \bigcirc_{2}^{44} \downarrow\right), \right) \right)$$

$$(4.37)$$

und Gleichung (4.38) die Summe der Abweichungen wieder.

$$\mathbf{x}_{\text{NiCAH}} \ 2 \ \mathbf{x}_{\text{NiCAH2CAH}} \ 2 \ \mathbf{x}_{\text{Ni/CAH02}} \ | \ 0 \tag{4.38}$$

Die Mengenbilanz über die Protonenkonzentration ist in Gleichung (4.39) beschrieben

$$\left( \begin{array}{c} S \not\downarrow_{0} \mid \Psi \text{HCl}\beta \ 2 \Psi \text{aOH}\beta \ 2 \ 4 \ \Psi \text{CAH}_{4}\beta \mid \left( \text{H}^{2} \not\downarrow 4 \left( \text{OH}^{4} \not\downarrow 2 \ 3 \left( \text{CAH}_{3}^{4} \not\downarrow 2 \right) \right) \right) \right) \right)$$

$$2 \ 2 \ \left( \text{CAH}_{2}^{24} \not\downarrow 2 \left( \text{CAH}^{34} \not\downarrow 2 \left( \text{NiCAH}^{4} \not\downarrow 2 \ 2 \left( \text{Ni/CAH}_{2}^{44} \not\downarrow 2 \right) \right) \right) \right) \right)$$

$$2 \ 3 \ \left( \text{NiCAH}_{2} \text{CAH}^{34} \not\downarrow 2 \right)$$

$$\left( \text{AAH}_{2}^{34} \right)$$

$$\left( \text{AAH}_{2}^{34} \right)$$

$$\left( \text{AAH}_{2}^{34} \right)$$

$$\left( \text{AAH}_{2}^{34} \right)$$

$$\left( \text{AAH}_{2}^{34}$$

und die Abweichungen in Gleichung (4.40).  $K_w$  und  $x_{OH}$  sind in den Gleichungen (4.11) und (4.12) definiert.

$$0 \mid x_{H} \bigotimes_{M}^{\mathbb{B}} 2 \frac{\left(OH^{4}\right)}{\left(H^{2}\right)} 2 3 \Re_{CAH3} 2 2 \Re_{CAH2} 2 x_{CAH}$$

$$2 x_{NiCAH} 2 3 \Re_{NiCAH2CAH} 2 2 \Re_{Ni/CAH0}$$

$$(4.40)$$

Mit den Gleichungen (4.33) bis (4.40) ergibt sich ein  $\vartheta^1$ -Ausdruck unter Berücksichtigung der 1:2-Komplexierung getrennt von der 1:1-Komplexierung.

$$\vartheta^{41} \mid \bigotimes_{\mathbb{M}}^{\mathbb{B}} 2 k_{22} \left( \frac{H^2}{K_{aLH2}} \right) = \left( CAH^{34} \right) 2 \left( NiCAH^4 \right) \left( \frac{x_{CAH}}{x_{NiCAH}} 4 K_{dML2H2} \right) \left( \frac{x_{Ni/CAH02}}{x_{NiCAH}} \right)$$
(4.41)

Dieser Ausdruck kann wie bei der 1:1-Komplexierung zusammengefasst werden zu:

$$\vartheta^{41} \mid m^* \text{ fd} \tag{4.42}$$

mit

$$m^* \mid \mathbf{k}_{21} \, 2 \, \mathbf{k}_{22} \stackrel{(\mathbf{H}^2)}{\mathbf{K}_{aLH2}}$$

$$(4.43)$$

und

$$d \mid \left( CAH^{34} \not\downarrow 2 \left( NiCAH^{4} \not\downarrow \left( \frac{x_{CAH}}{x_{NiCAH}} 4 K_{dML2H2} \right) \frac{x_{Ni/CAH0}}{x_{NiCAH}} \right)$$
(4.44)

Die Quotienten (Gleichung (4.45) und (4.46)) können mit den Gleichungen (4.47) bis (4.53) berechnet werden.

$$\frac{\mathbf{x}_{\text{Ni/CAH}(\underline{b})}}{\mathbf{x}_{\text{NiCAH}}} \mid \bigotimes_{\mathbf{M}}^{\mathbf{B}} \eta_4 2 \left( \text{NiCAH}_2 \text{CAH}^{34} \not\downarrow \mathbf{B}_2 \left[ \eta_1 \left( \frac{\mathbf{x}_{\text{CAH}}}{\mathbf{x}_{\text{Ni/CAH}(\underline{b})}} 2 \eta_4 \not\not\downarrow \right)^{41} \right]$$
(4.45)

$$\frac{\mathbf{x}_{\text{CAH}}}{\mathbf{x}_{\text{NiCAH}}} \mid \frac{\mathbf{x}_{\text{Ni/CAH02}}}{\mathbf{x}_{\text{NiCAH}}} \frac{\mathbf{x}_{\text{CAH}}}{\mathbf{x}_{\text{Ni/CAH02}}} \tag{4.46}$$

mit

$$\frac{x_{CAH}}{x_{Ni/CAH02}} | \frac{\eta_3 \ \dot{B}_3 4 \eta_4 \ \dot{B}_2}{\eta_1 \ \dot{B}_2 4 \eta_2 \ \dot{B}_3}$$
(4.47)

und

$$\mathbf{B}_{2}^{41} \mid 2 \left( \operatorname{CAH}_{3}^{4} \not\downarrow 2 \left( \operatorname{CAH}_{2}^{24} \not\downarrow 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{2} \operatorname{CAH}^{34} \not\downarrow \right) \right) \right)$$

$$(4.48)$$

$$\mathbf{B}_{3}^{41} \mid 6 \left( \operatorname{CAH}_{3}^{4} \not\downarrow 2 2 \left( \operatorname{CAH}_{2}^{24} \not\downarrow 2 2 \left( \operatorname{NiCAH}_{2} \operatorname{CAH}^{34} \not\downarrow 2 \left( \operatorname{H}^{2} \not\downarrow 2 \left( \operatorname{OH}^{4} \not\downarrow \right) \right) \right) \right)$$
(4.49)

$$\eta_{l} \mid \frac{\left(H^{2} \not\downarrow^{2} \right)}{K_{aLH3}} 2 \frac{\left(H^{2} \not\downarrow}{K_{aLH2}} 2 1$$

$$(4.50)$$

$$\eta_{2} \mid 3 \left( \frac{\left( H^{2} \right)^{2}}{K_{aLH3}} 2 2 \left( \frac{\left( H^{2} \right)^{2}}{K_{aLH2}} 2 1 \right)$$

$$(4.51)$$

$$\eta_3 \mid 2 \left( \frac{\left( H^2 \right)}{K_{aML2H3}} 2 \right)$$
(4.52)
$$\eta_4 \mid \frac{\left(\mathrm{H}^2\right)}{\mathrm{K}_{\mathrm{aML}2\mathrm{H}3}} 2\,1 \tag{4.53}$$

Die bestmögliche Anpassung an die Messdaten nach Gleichung (4.42) bzw. (4.44) ist in Abbildung 4.3.2 dargestellt (gestrichelte Kurve für  $[CA]_0 \emptyset 7,00 \cdot 10^{-3}$  M). Sie gibt den Kurvenverlauf der Messwerte in diesem Bereich sehr gut wieder. Für  $m^*$  wird

$$m^*(\text{pH} = 4,50) = (4,96 \ \partial \ 0,07) \cdot 10^5 \ (\text{M} \cdot \text{s})^{-1}$$

erhalten. Nach Gleichung (4.43) kann bei diesem pH-Wert die Geschwindigkeitskonstante zur Bildung von 1:2-Komplexen nur als Summe bestimmt werden. Um  $k_{21}$ und  $k_{22}$  zu erhalten, muss die Summe bei weiteren pH-Werten größer pH = 4,50 bestimmt werden. Diese Messungen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

## 4.4 Drucksprung-Messungen bei pH = 5

Im Folgenden werden kinetische Messungen in Abhängigkeit von der Citronensäureund Nickelnitrateinwaage bei pH = 5,00 (bzw. pcH = 4,89) und T = 298,15 K untersucht. Der Indikator Bromkresolgrün ([BKG]<sub>0</sub> =  $1,50\cdot10^{-5}$  M) wird bei allen Messungen verwendet und die Ionenstärke mit Natriumchlorid auf I = 0,10 M eingestellt.

### 4.4.1 Messungen in Abhängigkeit von der Citronensäure

Die Nickelionenkonzentration ist bei allen Messungen, die in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration durchgeführt werden,  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M; die Citronensäure-konzentration variiert zwischen  $5,00 \cdot 10^{-4}$  M  $\emptyset$ [CA]<sub>0</sub>  $\emptyset$ 1,00 \cdot 10<sup>-2</sup> M.

In Abbildung 4.4.1 sind die Konzentrationen der Spezies bei pH = 5,00 gegen die Ligandeinwaage aufgetragen. Unter diesen Bedingungen liegen bis  $[CA]_0 \Omega$  2,00·10<sup>-3</sup> M als Hauptkomponenten 1:1-Komplexe vor. Dieser Bereich kann mit Schema 4-1 beschrieben und mit der Gleichung (4.19) bzw. (4.20) ausgewertet werden. Ab  $[CA]_0 = 4,00\cdot10^{-3}$  M überwiegen die 1:2-Komplexe. Die Konzentration



Abbildung 4.4.1: Auftragung der Konzentrationen der Spezies gegen die Citronensäureeinwaage bei pH = 5,00;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, I = 0,10 M und T = 298,15 K



Abbildung 4.4.2: Auftragung von  $\vartheta^1$  gegen  $[CA]_0$  für pH = 5,00 und T = 298,15 K;  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M,  $[BKG]_0 = 1,50\cdot10^{-5}$  M; [NaCI] = 0,10 M;  $\propto$  bestmöglichste Anpassung an die Messdaten bis  $[CA]_0 = 3,00\cdot10^{-3}$  M und nur unter Berücksichtigung des 1:1-Komplexes; .... berechnete Kurve mit k<sub>1</sub> = 370 000 (M·s)<sup>-1</sup>, k<sub>2</sub> = 80 200 (M·s)<sup>-1</sup> und k<sub>3</sub> = 10 700 (M·s)<sup>-1</sup> aus pH-abhängigen Messungen (Kapitel 4.1)

an freien Metallionen ist nahezu Null. Die Messpunkte in diesem Bereich können daher mit Schema 4-2 und der Gleichung (4.41) beschrieben werden.

In Abbildung 4.4.2 ist die reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  gegen die Citronensäureeinwaage aufgetragen. Die durchgezogene Kurve entspricht der besten Anpassung an die Messdaten mit den Gleichungen (4.20) bis (4.22) unter Berücksichtigung nur der 1:1-Komplexe. Für *m* bei pH = 5,00 ergibt sich

$$m = (8,04 \ \partial \ 0,30) \cdot 10^5 \ (\text{M} \cdot \text{s})^{-1}.$$

Der Wert *m*, der für pH = 5,00 aus den Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4.1 berechnet wird, ist  $m(pH = 5,00) = (8,42 \ \partial \ 0,40) \cdot 10^5 \ (M \cdot s)^{-1}$ . Er stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Wert, der aus der Regressionsanalyse erhalten wird, überein. Aus diesem Wert für *m* ist die gepunktete Kurve in Abbildung 4.4.2 ermittelt worden. Beide Kurven stimmen bis  $[CA]_0 = 3,00 \cdot 10^{-3}$  M gut mit den Messdaten überein.

Im zweiten Teil der Abbildung 4.4.2 ([CA]<sub>0</sub>  $\emptyset$ 4,00·10<sup>-3</sup> M) ist die Konzentration an freien Nickelionen vernachlässigbar klein, so dass der Relaxationseffekt auf die Reaktion des 1:1-Komplexes mit Citronensäure zurückzuführen ist. Die Relaxationszeit  $\vartheta$  ist in diesem Bereich relativ konstant ( $\vartheta$ <sup>1</sup> = 40  $\vartheta$  10 s<sup>-1</sup>), was nicht mit Gleichung (4.41) übereinstimmt.

Für 7,00·10<sup>-3</sup> M < [CA]<sub>0</sub>  $\Omega$ 1,00·10<sup>-2</sup> M wurden ergänzende Messungen bei pH = 4,70 (bzw. pcH 4,59) durchgeführt. Die Bedingungen entsprechen denen, die zu Beginn dieses Kapitels erwähnt wurden. In diesem Bereich liegen neben 1:1-Komplexen auch 1:2-Komplexe vor, und die Konzentration von Nickelionen ist vernachlässigbar klein. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.4.3 dargestellt, in der  $\vartheta^1$  gegen den Faktor d (in Gleichung (4.42)) aufgetragen ist. Die Abbildung zeigt, dass die Relaxationszeit  $\vartheta$  im Rahmen des Fehlerbereiches unabhängig von der Konzentration an Ligand ist. Der Wert für die reziproke Relaxationszeit ist  $\vartheta^1 = (55 \ \partial 10) \ s^{-1}$ .

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.4.3 ebenfalls die Daten für pH = 4,50 und pH = 5,00 in dem Bereich, in dem Schema 4-2 anzuwenden ist, aufgetragen. Nach

Gleichung (4.42) sollen für jeden pH-Wert die Messdaten auf Ursprungsgeraden liegen. Unter dieser Annahme werden die in Tabelle 4.2 angegeben Steigungen  $m^*$ erhalten. Die pH-Abhängigkeit von  $m^*$  ist wesentlich größer als von Gleichung (4.43) gefordert wird, so dass der Relaxationseffekt, der bei Überschuss an Ligand und bei pH-Werten pH > 4,50 gemessen wird, nicht durch das Schema 4-2 beschrieben wird. Wahrscheinlicher ist, dass ein monomolekularer Reaktionsschritt (z. B. eine interne Umlagerung im Molekül) vorliegt, der geschwindigkeitsbestimmend wird.



Abbildung 4.4.3: Auftragung von  $\mathfrak{S}^1$  gegen den Faktor d (Gleichung (4.42)): T = 298,15 K; [NaCl] = 0,10 M; [In]\_0 = 1,50 \cdot 10^5 M; Messwerte in Abhängigkeit von der Ligandeinwaage ([Ni]\_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} M): () pH = 5,00; () pH = 4,70; () pH = 4,50; Messwerte in Abhängigkeit von der Nickelnitrateinwaage ([CA]\_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} M); () pH = 5,00

Tabelle 4.2	: Steigungen d	ler Ursprungsgerad	en in Abbildung 4.4.3
	8 8		

pН	$[\mathbf{H}^{+}]/\mathbf{M}$	$m^*/(M \cdot s)^{-1}$
4,50	4,1.10-5	5,0·10 <sup>5</sup>
4,70	2,6.10-5	1,3·10 <sup>5</sup>
5,00	1,3.10-5	5,0·10 <sup>4</sup>
* 5,00	1,3.10-5	1,0.105

\*Angabe bezieht sich auf nickelionenabhängige Messungen bei pH = 5,00

### 4.4.2 Messungen in Abhängigkeit von der Nickelnitrateinwaage

Bei den in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen ist die Citronensäureeinwaage immer  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M. Die Nickelnitratkonzentration wird im Bereich  $4,00 \cdot 10^{-4}$  M  $\Omega[Ni]_0 \Omega 4,00 \cdot 10^{-3}$  M variiert. Die Konzentrationen der Spezies bei pH = 5,00 sind in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration in Abbildung 4.4.4 aufgetragen. Bis  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M ist die Ligandkonzentration im Überschuss, und es liegen neben dem 1:1-Komplex [NiCAH<sup>-</sup>] auch 1:2-Komplexe vor. Unter  $[Ni]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3}$  M kann die Konzentration an freien Nickelionen vernachlässigt werden. Für diesen Bereich gilt das Schema 4-2. Für Metallionenkonzentrationen größer als  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M sind die Konzentrationen von 1:2-Komplexen nahezu Null. Dieser Bereich wird mit Schema 4-1 und den Gleichungen (4.19) bzw. (4.20) ausgewertet.



Abbildung 4.4.4: Auftragung der Konzentration der Spezies gegen die Nickelnitrateinwaage bei pH = 5,00;  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, I = 0,10 M und T = 298,15 K

In Abbildung 4.4.5 ist die reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  gegen die Nickelnitrateinwaage aufgetragen. Die durchgezogene Kurve entspricht der besten Anpassung nach Gleichung (4.20) an die Messdaten ab  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, aus der sich bei pH = 5,00

$$m(pH = 5,00) = (7,45 \ \partial \ 0,40) \cdot 10^5 \ (M \cdot s)^{-1}$$

ergibt. Der Wert ist etwas kleiner gegenüber dem Wert, der aus den Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4.1 { $m(pH = 5,00) = (8,42 \ \partial \ 0,40) \cdot 10^5 \ (M \cdot s)^{-1}$ } berechnet wurde. Im Vergleich dazu stimmt er im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem Wert, der aus ligandabhängigen Messungen ermittelt wurde { $m(pH = 5,00) = (8,04 \ \partial \ 0,19) \cdot 10^5 \ (M \cdot s)^{-1}$ }, überein. Die gepunktete Kurve in der Abbildung ist aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnet worden. Beide Kurven geben den Verlauf der Messdaten wieder.



Abbildung 4.4.5: Auftragung von  $\vartheta^1$  gegen  $[Ni]_0$  bei pH = 5,00 und T = 298,15 K;  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M,  $[BKG]_0 = 1,50\cdot10^{-5}$  M; [NaCl] = 0,10 M;  $\propto$  beste Anpassung an die Messdaten ab  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M und nur unter Berücksichtigung des 1:1-Komplexes; .... berechnete Kurve mit  $k_1 = 370\ 000\ (M\cdot s)^{-1}$ ,  $k_2 = 80\ 200\ (M\cdot s)^{-1}$ ,  $k_3 = 10\ 700\ (M\cdot s)^{-1}$  aus pH-abhängigen Messungen (Kapitel 4.1)

Der Bereich zwischen  $[Ni]_0 = 4,00 \cdot 10^{-4}$  M und  $[Ni]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3}$  M in Abbildung 4.4.5 kann mit Schema 4-2 nicht ausgewertet werden. Wie bei den oben erwähnten ligandabhängigen Messungen deuten diese Messwerte auf einen konzentrationsunabhängigen Reaktionsweg hin, den das Schema 4-2 nicht wiedergibt. Die Messwerte sind relativ konstant; ihr Wert für die reziproke Relaxationszeit ist  $\vartheta^1 = 40 \ \partial \ 10 \ s^{-1}$  und stimmt mit dem Wert, der im vorherigen Abschnitt (pH = 5,00) ab  $[CA]_0 = 7,00 \cdot 10^{-3}$  M erhalten wird, sehr gut überein. Daher weisen auch hier die konstanten Ralaxtionszeiten auf einen monomolekularen Reaktionsschritt hin. Diese Messdaten sind ebenfalls in Abbildung 4.4.3 dargestellt. Sie liegen aber nicht auf derselben

Ursprungsgeraden, die für die Messdaten, die in Abhängigkeit von der Citronensäureeinwaage bei pH = 5,00 erhalten wurden, eingezeichnet ist. (Die Steigung der Geraden m<sup>\*</sup> ist in Tabelle 4.2 eingetragen.) Nickelionen haben daher einen anderen Einfluss auf den Relaxationseffekt als Ligandmoleküle. Dieses zeigt, dass auch in diesem Fall das angenommene Modell dem Experiment widerspricht.

## 4.5 Drucksprung-Messungen in Abhängigkeit von der Inertsalzkonzentration

Bei allen Messungen, die in den vorherigen Kapiteln beschrieben worden sind, wurde die Inertsalzkonzentration mit Hilfe von Natriumchlorid auf I = 0,10 M eingestellt. Die daraus ermittelten Parameter sind konditionale Konstanten, die sich auf diese Ionenstärke beziehen. In diesem Kapitel werden Messungen beschrieben, bei denen die Natriumchloridkonzentration im Bereich von 0,01  $\Omega$ [NaCl]<sub>0</sub>  $\Omega$ 0,20 M variiert. Die Indikator- ([In]<sub>0</sub> = 1,50·10<sup>-3</sup> M), Citronensäure- ([CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M) und Nickelnitratkonzentration ([Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M) sind bei allen Probelösungen gleich. Diese Messungen werden bei pH = 4,00 (Indikator ist Bromphenolblau) und pH = 5,00 (Indikator ist Bromkresolgrün) und bei konstanter Temperatur T = 298,15 K durchgeführt.

In Abbildung 4.5.1 ist  $\vartheta^1$  gegen die Natriumchloridkonzentration für pH = 4,00 und pH = 5,00 aufgetragen. Beide Messreihen zeigen ähnliche Abhängigkeiten von der Inertsalzkonzentration; mit steigender Natriumchloridkonzentration sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit und die Relaxationszeit  $\vartheta$ wird größer.

Um diese Messpunkte auszuwerten, werden Aktivitätskoeffizienten f eingeführt, die in dieser Arbeit als dimensionslose Größen verwendet werden. Für das Reaktions-Schema 4-1 gilt dann das Geschwindigkeitsgesetzt (4.54 a).

$$\frac{d\left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\right)}{dt} \mid 4k_{3} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{IB}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{3}^{4}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{3}^{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiCAH}2}}{f_{\operatorname{IB}}}\right) \right) + 4k_{3} \stackrel{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{IB}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{2}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{2} \stackrel{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{2}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{3}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{3}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{4}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{3}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{4}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{3}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{NiCAH}_{4}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{NiC}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{22}\frac{1}{4}\left(\operatorname{CAH}_{3}^{24}\frac{1}{4}2k_{3}\right)\left(\operatorname{Ni}^{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}} \left(\operatorname{Ni}^{2}\frac{1}{4}\frac{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}}}\right) + 4k_{1} \stackrel{f_{\operatorname{Ni}}}{f_{\operatorname{ID}$$



Abbildung 4.5.1: Auftragung  $\vartheta^1$  gegen die Inertsalzkonzentration; [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M; [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M; [In]<sub>0</sub> = 1,50·10<sup>-5</sup> M; T = 298,15 K; ( ) pH = 4,0; ( ) pH = 5,00

 $f_{Ni}$ ,  $f_{CAH3}$ ,  $f_{CAH2}$ ,  $f_{CAH}$ ,  $f_{NiCAH3}$  und  $f_{NiCAH}$  sind die Koeffizienten der entsprechenden Spezies. Für ungeladene Spezies (z. B. NiCAH<sub>2</sub>) ist der Aktivitätskoeffizient eins und erscheint somit nicht im Geschwindigkeitsgesetz.  $f_{\Pi}$  ist der Aktivitätskoeffizient des aktivierten Komplexes, der i-fach protoniert ist. Die Aktivitätskoeffizienten und die Ionenstärke werden mit der von *Davies* erweiterten *Debye-Hückel*-Formel (3.22) und der Gleichung (3.23), die im Kapitel 3.2 eingeführt wurden und hier noch einmal dargestellt sind, berechnet.

$$4 \log f_{i} \mid 0,5 \not E_{i}^{2} \bigotimes_{i=1}^{\mathbb{B}} \frac{\sqrt{I \ M^{41}}}{\sqrt{I \ M^{41}} 21} 4 \, 0,2 \ \text{f} \ M^{41} 2 \, \text{f}$$
(3.22)

$$I \mid \frac{1}{2} \int_{i|1}^{n} z_{i}^{2} k_{i}$$
(3.23)

Damit wird angenommen, dass die Aktivitätskoeffizienten nur von der Ladung der Ionen und der Ionenstärke abhängen. Da dann  $f_{NiCAHi} = f_{\Pi}$ , folgt daraus Gleichung (4.54 b).

$$\frac{d\left(\operatorname{Ni}^{22} \right)}{dt} \mid 4 \operatorname{k}_{3} \frac{f_{\operatorname{Ni}} f_{\operatorname{CAH3}}}{f_{\operatorname{NiCAH3}}} \left(\operatorname{Ni}^{22} \right) \left(\operatorname{CAH}_{3}^{4} \right) 2 \operatorname{k}_{3}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}_{3}^{2} \right)$$

$$4 \operatorname{k}_{2} f_{\operatorname{Ni}} f_{\operatorname{CAH2}} \left(\operatorname{Ni}^{22} \right) \left(\operatorname{CAH}_{2}^{24} \right) 2 \operatorname{k}_{2}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}_{2}^{4} \right)$$

$$4 \operatorname{k}_{1} \frac{f_{\operatorname{Ni}} f_{\operatorname{CAH}}}{f_{\operatorname{NiCAH}}} \left(\operatorname{Ni}^{22} \right) \left(\operatorname{CAH}_{3}^{34} \right) 2 \operatorname{k}_{1}^{'} \left(\operatorname{NiCAH}_{4}^{4} \right)$$

$$(4.54 \operatorname{b})$$

Gleichung (4.54 b) wird wie das Geschwindigkeitsgesetz ohne Aktivitätskorrektur, Gleichung (4.2), um das Gleichgewicht entwickelt. Die in den Gleichungen (4.54 a) und (4.54 b) angegebenen aktuellen Konzentrationen werden nach Gleichung (4.3) durch Gleichgewichtskonzentrationen und der momentanen Abweichung, die klein ist, ersetzt. Da die Ionenstärke weitgehend durch die Konzentration des Inertsalzes bestimmt wird, werden die Aktivitätskoeffizienten als konstant angenommen. Alle Protonierungsgleichgewichte sind zu jedem Zeitpunkt eingestellt, so dass gilt:

$$4 \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}_{\mathrm{Ni}}}{\mathrm{d}\mathbf{t}} \mid \mathbf{k}_{3} \frac{\mathbf{f}_{\mathrm{Ni}} \ \mathbf{\hat{f}}_{\mathrm{CAH3}}}{\mathbf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \oint (\mathrm{Ni}^{22} \mathbf{k}_{eq} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{CAH3}} 2 (\mathrm{CAH}_{3}^{4} \mathbf{k}_{eq} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{Ni}} \mathbf{\hat{0}} 2 \mathbf{k}_{3} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{NiCAH3}}$$

$$2 \mathbf{k}_{2} \ \mathbf{\hat{f}}_{\mathrm{Ni}} \ \mathbf{\hat{f}}_{\mathrm{CAH2}} \oint (\mathrm{Ni}^{22} \mathbf{k}_{eq} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{CAH2}} 2 (\mathrm{CAH}_{2}^{24} \mathbf{k}_{eq} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{Ni}} \mathbf{\hat{0}} 2 \mathbf{k}_{2} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{NiCAH2}} \cdot (4.55)$$

$$2 \mathbf{k}_{1} \ \mathbf{\hat{f}}_{\mathrm{Ni}} \ \mathbf{\hat{f}}_{\mathrm{CAH}} \oint (\mathrm{Ni}^{22} \mathbf{k}_{eq} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{CAH2}} 2 (\mathrm{CAH}^{34} \mathbf{k}_{eq} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{Ni}} \mathbf{\hat{0}} 2 \mathbf{k}_{1} \ \mathbf{\hat{x}}_{\mathrm{NiCAH2}} \cdot (4.55)$$

Wenn nicht anders angegeben ist, sind alle Konzentrationsangaben in den folgenden Gleichungen Gleichgewichtskonzentrationen. Der Index "eq" wird daher weggelassen.

Weiterhin gelten die Gleichungen (4.6 a) bis (4.10 a) und (4.12) (in Kapitel 4.1). Auch können die Gleichungen (4.13) bis (4.18) weiter verwendet werden, da sich die Mengenbilanzen nicht ändern, und es folgt sofort für den  $\vartheta^1$ -Ausdruck Gleichung (4.56).

$$\vartheta^{41} \mid \bigotimes_{\mathsf{M}}^{\mathsf{B}} \iota_{1} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{M}} \underbrace{f_{\mathrm{CAH}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH}}} 2 \, k_{2} \underbrace{\left( \overset{\mathsf{H}^{2}}{\mathsf{K}_{aLH2}} \right)}_{\mathsf{K}_{aLH2}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{K}_{aLH2}} \frac{f_{\mathrm{CAH}}}{\mathsf{K}_{aLH2}} 2 \, k_{3} \underbrace{\left( \overset{\mathsf{H}^{2}}{\mathsf{K}_{aLH2}} \right)}_{\mathsf{K}_{aLH3}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{NiCAH3}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{Ni}}} \underbrace{f_{\mathrm{CAH3}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{Ni}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}}_{\mathsf{f}_{\mathrm{Ni}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}} \underbrace{f_{\mathrm{Ni}}$$

Gleichung (4.56) entspricht der Gleichung (4.19) in Kapitel 4.1; bei den hier vorkommenden Gleichgewichtskonstanten handelt es sich auch um konditionale Dissoziationskonstanten, die von der Ionenstärke abhängen.

### 4.5.1 Auswertung der Messungen

Bei pH = 5,0 und den oben erwähnten Einwaagen an Citronensäure und Nickelnitrat liegen hauptsächlich die Spezies NiCAH<sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup> und CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup> vor (siehe Abbildung 4.4.1 und Abbildung 4.4.4). Das Schema 4-1 wird daher zu Schema 4-3 reduziert. Die Reaktionen können nicht allein mit der Spezies  $CAH_2^{2-}$  dargestellt werden, da das Citrat mit Ni<sup>2+</sup> zum Komplex NiCAH<sub>2</sub> reagiert, der anschließend ein Proton freisetzt. Die Protonenkonzentration ist klein gegenüber der Konzentration der anderen Spezies ([H<sup>+</sup>] = 10<sup>-5</sup> M), so dass dieses Proton nur auf das Citratmolekül CAH<sup>3-</sup> übertragen werden kann, und es entsteht wieder CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Also bleibt die Konzentration an CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup> näherungsweise konstant.



Da hauptsächlich der Komplex NiCAH<sup>-</sup> vorliegt, kann das Geschwindigkeitsgesetz (4.55) zu Gleichung (4.57) gekürzt werden. Auch in diesen Gleichungen handelt es sich um Gleichgewichtskonzentrationen, wobei der Index "eq" weggelassen wird.

$$4\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{Ni}}}{\mathrm{d}t} \mid k_{1} \stackrel{f_{\mathrm{Ni}}}{=} \frac{f_{\mathrm{CAH}}}{f_{\mathrm{NiCAH}}} \oint \left( \mathrm{Ni}^{22} \not\downarrow f_{\mathrm{CAH}} 2 \left( \mathrm{CAH}^{34} \not\downarrow f_{\mathrm{Ni}} \right) 2 k_{1} \not\downarrow f_{\mathrm{NiCAH}} \right)$$
(4.57)

Für die Mengenbilanzen bei pH = 5,00 gilt:

$$\left(\operatorname{Ni}_{0}^{2}\right) \left(\operatorname{Ni}^{22}_{0}^{2}\right) 2\left(\operatorname{NiCAH}^{4}_{0}\right)$$
(4.58 a)

$$\left(\operatorname{CA}_{4_{0}}\right) + \left(\operatorname{CAH}^{34}_{2}\right) 2 \left(\operatorname{CAH}^{24}_{2}\right) 2 \left(\operatorname{NiCAH}^{4}_{4}\right).$$

$$(4.59 a)$$

Aus Gleichung (4.58 a) folgt

$$4\mathbf{x}_{\mathrm{Ni}} \mid \mathbf{x}_{\mathrm{NiCAH}} \tag{4.58 b}$$

und aus Gleichung (4.59 a) mit  $[Ni]_0 = [CA]_0$ ,  $[NiCAH_2] \ll [NiCAH^-]$  und der Annahme, dass nur 1:1-Komplexe vorliegen, folgt

$$4x_{Ni} \mid x_{CAH}$$
 (4.59 b)

Damit ergibt sich für die in Abhängigkeit von der Ionenstärke durchgeführten Drucksprungmessungen bei pH = 5,00 folgender  $\vartheta^1$ -Ausdruck:

$$\vartheta^{41} \mid k_1 \left[ \frac{f_{\text{Ni}} f_{\text{CAH}}}{f_{\text{NiCAH}}} \int (\text{Ni}^{22} 42 (\text{CAH}^{34} 4) 2 \frac{k_1'}{k_1} \right]$$
(4.60)

Für das Schema 4-3 sind in den Gleichungen (4.61) und (4.62) die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten definiert. Sie entsprechen den in Kapitel 3.1.1 eingeführten konditionalen Konstanten (Gleichungen (3.8) und (3.18)) mit der entsprechenden Aktivitätskorrektur.

$$\mathbf{K}_{\mathrm{aLH2}}^{\mathrm{therm}} \mid \frac{\left(\mathbf{H}^{2} \not\downarrow \left(\mathbf{CAH}^{34} \not\downarrow \right)}{\left(\mathbf{CAH}_{2}^{24} \not\downarrow \right)} \frac{f_{\mathrm{H}} f_{\mathrm{CAH}}}{f_{\mathrm{CAH2}}}$$
(4.61)

$$K_{dMLH}^{therm} \mid \frac{\left( Ni^{22} \not\downarrow \left( CAH^{34} \not\downarrow \right)}{\left( NiCAH^{4} \not\downarrow \right)} \frac{f_{Ni}}{f_{NiCAH}} \mid \frac{f_{k_{1}}}{f_{NiCAH}} \mid \frac{k_{1}}{k_{1}}$$
(4.62)

Aus Gleichung (4.61) kann  $[CAH^{3-}]$  in Abhängigkeit von  $[CAH_2^{2-}]$  berechnet werden.

$$\left(\operatorname{CAH}^{34} \downarrow\right) \frac{\mathrm{K}_{aLH2}^{\text{therm}}}{\mathrm{a}_{\mathrm{H}}} \left( \frac{\mathrm{f}_{\mathrm{CAH}}}{\mathrm{f}_{\mathrm{CAH2}}} \left( \operatorname{CAH}_{2}^{24} \downarrow\right) \right)$$

$$(4.63)$$

mit

$$\mathbf{a}_{\mathrm{H}} \mid \left(\mathrm{H}^{2} \not\downarrow \mathbf{f}_{\mathrm{H}}\right) \tag{4.64}$$

Da  $[Ni^{2^+}] \ll [NiCAH^-]$  gilt die Näherung  $[NiCAH^-] - [Ni]_0$ . Mit dieser Annahme und den Gleichungen (4.62) und (4.64) ergibt sich für das Produkt  $[Ni^{2^+}] \cdot [CAH^{3^-}]$  Gleichung (4.65).

$$\left(\mathrm{Ni}^{22} \not\downarrow \left(\mathrm{CAH}^{34} \not\downarrow - \mathrm{K}_{\mathrm{dMLH}}^{\mathrm{therm}} \right) \frac{f_{\mathrm{NiCAH}}}{f_{\mathrm{Ni}} f_{\mathrm{CAH}}} \left(\mathrm{Ni} \not\downarrow_{0}\right)$$

$$(4.65)$$

Wird Gleichung (4.63) in Gleichung (4.65) eingesetzt, kann das Produkt  $[Ni^{2+}] \cdot [CAH_2^{2-}]$  berechnet werden. Da  $[Ni]_0 = [CA]_0$  und  $[Ni^{2+}] \ll [NiCAH^-]$  gilt, ist  $[Ni^{2+}] - [CAH_2^{2-}]$ . Somit ergibt sich für die Nickelnitratkonzentration (mit Gleichung (4.64))

$$\left(\operatorname{Ni}^{22} \operatorname{I} - \operatorname{O}_{\mathsf{TM}}^{\mathsf{B}} \operatorname{Ni} \operatorname{I}_{0} \operatorname{I}_{0} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aLH2}}^{\mathsf{therm}} \operatorname{I}_{a_{H2}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aLH2}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}_{aL}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}}^{1} \operatorname{I}_{\mathsf{K}}^{1}$$

Gleichung (4.66) wird in Gleichung (4.60) eingesetzt. Da  $[CAH^{3-}] \ll [Ni^{2+}]$  kann die Konzentration von  $CAH^{3-}$  vernachlässigt werden und es folgt Gleichung (4.67).

$$\vartheta^{41} - k_1 \left[ \left[ \begin{matrix} \textcircled{B} \\ \textcircled{C} \\ \textcircled{C} \\ \intercal \end{matrix} \right] Ni \not\downarrow_0 \left[ \begin{matrix} K_{dMLH}^{therm} & \textcircled{h}_H \\ \hline K_{aLH2}^{therm} \end{matrix} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{matrix} \textcircled{B} & f_{Ni} \\ \textcircled{C} \\ \intercal \end{matrix} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{matrix} \textcircled{F} \\ \overbrace{TM}^{c} \\ NiCAH \end{matrix} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{matrix} \textcircled{F} \\ \overbrace{TM}^{c} \\ NiCAH \end{matrix} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \begin{matrix} \textcircled{F} \\ \overbrace{TM}^{c} \\ \overbrace{TM}^{c}$$

 $k_1'/k_1$  ist gegenüber dem ersten Term in der geschweiften Klammer klein und kann daher vernachlässigt werden. Wird noch der negative Logarithmus eingeführt, dann folgt Gleichung (4.68).

$$4 \log/\vartheta^{41} \left( \hat{\mathfrak{s}} \right) - 4 \log A 4 \log \left[ \int_{1}^{1} f_{CAH} \left( \begin{array}{c} \widehat{\mathfrak{s}} & f_{Ni} \\ \widehat{\mathfrak{s}} \\ \mathsf{TM} f_{NiCAH} & f_{CAH2} \end{array} \right]^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$(4.68)$$

mit

$$A \mid k_{1} \bigoplus_{TM}^{\mathcal{B}} Ni \downarrow_{0} \frac{K_{dMLH}^{therm}}{K_{aLH2}^{therm}} \int_{2}^{\frac{1}{2}} \beta$$

$$(4.69)$$

(In Gleichung (4.68) und (4.69) ist s die Einheit Sekunde.) Mit der Abkürzung

$$g/I0| \frac{\sqrt{I \ \text{i}\ M^{41}}}{\sqrt{I \ \text{i}\ M^{41}} \ 21} 4 \ 0,2 \ \text{fr} \ \text{i}\ M^{41}$$
(4.70)

lässt sich Gleichung (3.22) schreiben

$$4\log f_{j} \mid 0.5 \ k_{j}^{2} \ k/10$$
, (4.71)

und aus Gleichung (4.68) folgt Gleichung (4.72).

$$\log \left[ \int_{1}^{2} f_{CAH} \left[ \int_{0}^{2} \frac{f_{Ni}}{M_{NiCAH}} \int_{0}^{1} \frac{f_{CAH2}}{f_{CAH2}} \right]^{\frac{1}{2}} \right] 40,5 \text{ (g/I0)} \left[ z_{CAH}^{2} 20,5 \text{ (f} z_{Ni}^{2} 4 z_{NiCAH}^{2} 4 z_{CAH2}^{2} \text{ (f} (4.72)) \right] \right]$$

Daraus folgt, dass bei konstanter Protonenaktivität  $-\log (\mathfrak{F}^1 \cdot s)$  linear von g(I) abhängt. Dies wird auch experimentell beobachtet, wie in Abbildung 4.5.2 gezeigt wird. Um einen besseren Vergleich mit den Messungen bei pH = 4,00 zu haben, sind die Messpunkte auf g(I) = 0 normiert. Die gepunkteten Linien beschreiben die Extrapolationen bis g(I) = 0.

Die Steigung der Geraden in der Abbildung 4.5.2 bei pH = 5,00 ist

$$\frac{d'' 4 \log/\vartheta^{41} \& \bigoplus}{d g(I)} = 1,37 .$$

Analoge Messungen wurden auch bei pH = 4,00 durchgeführt. Die in Abhängigkeit von der Ionenstärke gemessenen Relaxationszeiten zeigen ebenfalls in Abbildung 4.5.2 eine lineare Abhängigkeit mit der Funktion g(I). Die Steigung der Geraden ist

$$\frac{d^{''4} \log/\vartheta^{41} \text{ set}}{d \text{ g}(I)} - 1,09 \ .$$

Für die Herleitung des  $\vartheta^1$ -Ausdrucks müssen analoge Annahmen und Näherungen – wie bei pH = 5,00 – gemacht werden. Darauf soll hier nicht weiter eingegangen werden. Die halb-quantitative Auswertung zeigt aber, dass auch bei pH = 4,00 dasselbe Ergebnis wie bei pH = 5,00 erwartet wird.



Abbildung 4.5.2: Auftragung von  $-\log (\mathfrak{F}^1 \cdot ms)$  gegen g(I) nach Gleichung (4.68) mit Gleichung (4.72): () pH = 4,00 und () pH = 5,00; die gepunkteten Linien sind die Extrapolationen bis g(I) = 0

## 4.6 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

In diesem Kapitel werden temperaturabhängige Drucksprung-Messungen bei pH = 4,00 und pH = 5,00 zusammengestellt. Alle Probelösungen haben eine Inertsalzkonzentration von  $[NaCl]_0 = 0,10$  M, und die Citronensäurekonzentration ist immer gleich der Nickelnitrateinwaage. Die Temperatur wird zwischen 298,15 K  $\Omega$  T  $\Omega$ 313,15 K variiert.

## 4.6.1 Messungen bei pH = 5

Temperaturabhängige Messungen bei pH = 5,00 werden bei zwei unterschiedlichen Ligand- und Metallioneneinwaagen durchgeführt: A [CA]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M und [Ni]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M und B [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M und [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M. Die Bezeichnung Aund B entspricht derselben wie in Abbildung 4.6.1, in der für beide Fälle ln ( $\vartheta^1$ ·s) gegen T<sup>-1</sup> aufgetragen ist.



Abbildung 4.6.1: Auftragung von ln  $(\vartheta^{1}/s^{-1})$  gegen T<sup>-1</sup> bei pH = 5,00; [BKG]<sub>0</sub> = 1,50·10<sup>-5</sup> M; [NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M; *A*: [CA]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M, [Ni]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M; *B*: [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M; die Geraden entsprechen der bestmöglichen Anpassung mit Gleichung (4.76) an die Messdaten

Bei pH = 5,00 liegen – wie schon im Kapitel 4.5 erwähnt – überwiegend die Spezies  $[Ni^{2^+}]$ ,  $[CAH_2^{2^-}]$  und  $[NiCAH^-]$  vor, die das Gleichgewicht bei diesem pH-Wert beschreiben. Da die Protonenkonzentration klein gegenüber den Konzentrationen der anderen Spezies ist ( $[H^+] = 10^{-5}$  M) und somit keine H<sup>+</sup>-Ionen verbraucht bzw. freigesetzt werden können, kann angenommen werden, dass der Relaxationseffekt durch die Reaktion in Schema 4-4 verursacht wird.

$$CAH^{3-} + Ni^{2+} \qquad \stackrel{k_1}{\longleftarrow} \qquad NiCAH^{-}$$

Schema 4-4: Angenommenes Reaktionsschema, der den Relaxationseffekt bei pH = 5,00 beschreibt

Für diese Reaktion ergibt sich analog zu der Auswertung der in Abhängigkeit von der Ionenstärke gemessenen Relaxationszeiten die Gleichung (4.73) für den  $\vartheta^1$ -Ausdruck. Allerdings erscheinen in dieser Gleichung keine Aktivitätskoeffizienten, da hier bei konstanter Ionenstärke (I = 0,10 M) gemessen wurde. Die hier verwendeten Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sind daher die "konditionalen" Konstanten.

$$\vartheta^{41} \mid k_1 \left[ \left( \operatorname{Ni}^{22} \cancel{2} \operatorname{CAH}^{34} \cancel{2} 2 \frac{k_1'}{k_1} \cancel{4} \right] \right]$$
(4.73)

Mit den gleichen Annahmen, die in Kapitel 4.5 gemacht wurden und der Näherung [NiCAH<sup>-</sup>] – [Ni]<sub>0</sub> ergibt sich

$$\vartheta^{41} \mid k_1 \left[ \left( \bigcup_{i=1}^{\mathbb{R}} \operatorname{Ni}_0 \right) \frac{K_{dMLH}}{K_{aLH2}} \right]^{\frac{1}{2}} 2 \frac{k_1}{k_1} \right]^{\frac{1}{2}} 2 \frac{k_1}{k_1} \right]^{\frac{1}{2}} .$$

$$(4.74)$$

Da  $k_1'/k_1$  klein gegenüber dem ersten Term in der geschweiften Klammer ist, kann der Quotient vernachlässigt werden. Daraus folgt für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten bei konstantem pH-Wert (pH = 5,00)

$$\frac{\in \ln(\vartheta^{41} \hat{\mathbf{s}})}{\in T^{41}} \left| \frac{\in \ln k_1}{\in T^{41}} 2 \frac{1}{2} \int_{\mathbb{T}} \left[ \frac{\in \ln \frac{\mathbb{C}K_{dMLH}}{\mathbb{T}^{M}K_{aLH2}}}{\in T^{41}} \right]_{\mathbb{T}} \right]$$

$$\frac{\in \ln(\vartheta^{41} \hat{\mathbf{s}})}{\in T^{41}} \left| 4 \frac{E_{a,1}}{R} 2 \frac{1}{2} \frac{\mathbb{C}}{\mathbb{T}^{M}} \frac{\div H^0_{dMLH}}{R} 2 \frac{\div H^0_{aLH2}}{R} \right]. \quad (4.75)$$

Der Klammerterm in Gleichung (4.75) ist die Reaktionsenthalpie für die Reaktion Ni<sup>2+</sup> + CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup> NiCAH<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>. Da sie wesentlich kleiner als die Aktivierungsenergie  $E_a$  ist und vor der Klammer ein Faktor kleiner Eins steht, wird der zweite Summand in dieser Gleichung vernachlässigt und es folgt:

$$\frac{\in \ln(\vartheta^{41} \ \hat{\mathbf{s}})}{\in \mathbf{T}^{41}} - 4 \frac{\mathbf{E}_{\mathbf{a},1}}{\mathbf{R}} \ . \tag{4.76}$$

Die in Abbildung 4.6.1 eingezeichneten Geraden entsprechen der besten Regressionsanalyse mit Gleichung (4.76) an die Messwerte. Es ergibt sich im ersten Fall A ([CA]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M und [Ni]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M) für die Aktivierungsenergie

$$E_{a,1} = (45 \partial 7) \text{ kJ/mol}$$

und im zweiten Fall **B** ([CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M und [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M) der Wert

$$E_{a,1} = (52 \ \partial \ 7) \text{ kJ/mol.}$$

Im Rahmen der Messgenauigkeit sind beide Werte gleich und es wird für die Reaktion in Schema 4-4, die den Relaxationseffekt bei diesem pH-Wert beschreibt, die Aktivierungsenergie

$$E_{a,1} = (49 \ \partial \ 7) \text{ kJ/mol}$$

erhalten.

### 4.6.2 Messungen bei pH = 4

Bei pH = 4,00 werden Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Bromphenolblaukonzentration durchgeführt. Die Indikatorkonzentration ist  $[BPB]_0 = 1,05 \cdot 10^{-5}$  M,  $[BPB]_0 = 1,20 \cdot 10^{-5}$  M und  $[BPB]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5}$  M. Die Citronensäureund Nickelnitratkonzentrationen sind bei allen Messungen konstant und betragen  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M und  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M.



Abbildung 4.6.2: Auftragung von ln  $(\vartheta^{1}/s^{-1})$  gegen T<sup>-1</sup> bei pH = 4,00 für verschiedene Indikatoreinwaagen: ( ) [BPB]<sub>0</sub> = 1,20·10<sup>-5</sup> M, (+) [BPB]<sub>0</sub> = 1,50·10<sup>-5</sup> M; ( ) [BPB]<sub>0</sub> = 1,05·10<sup>-5</sup> M; [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M; die Gerade entspricht der besten Anpassung mit Gleichung (4.77) an die Messdaten

In Abbildung 4.6.2 ist ln  $(\vartheta^1 \cdot s)$  gegen T<sup>-1</sup> für die unterschiedlichen Bromphenolblaukonzentrationen aufgetragen. Alle Messpunkte liegen auf der gleichen Geraden, die Relaxationszeiten sind also unabhängig von der Indikatoreinwaage. Wie bei den meisten Reaktionen nimmt auch hier die Geschwindigkeit zu, wenn die Temperatur erhöht wird.

Analog zu pH = 5,00 gilt

$$\frac{\in \ln(\vartheta^{41} \hat{\mathbf{s}})}{\in T^{41}} \mid 4 \frac{E_{a,2}}{R} . \tag{4.77}$$

 $E_{a,2}$  ist die Aktivierungsenergie für die Reaktion Ni<sup>2+</sup> + CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup> NiCAH<sub>2</sub> mit der Geschwindigkeitskonstante k<sub>2</sub>, die den Relaxationseffekt bei pH = 4,00 beschreibt. Mit Gleichung (4.77) wird der Wert

$$E_{a,2} = (48 \partial 4) \text{ kJ/mol}$$

berechnet, der mit dem Wert für die Aktivierungsenergie bei pH = 5,00 sehr gut übereinstimmt. Als Mittelwert wird daher

$$E_a = (49 \ \partial 7) \text{ kJ/mol}$$

erhalten.

### 4.6.3 Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Die Aktivierungsenergie soll mit Hilfe der Annahme eines aktivierten Komplexes und der daraus resultierenden *Eyring*-Gleichung (4.78) diskutiert werden (*Eyring* 1935, *Wynne*, 1935). Darin ist  $k_{eff}$  die effektive Geschwindigkeitskonstante,  $\rho$  der Transmissionskoeffizient (der Wert für  $\rho$  liegt für viele Reaktionen bei Eins; seine Größe ist abhängig von der Reflektion der Komplexe an der Energiebarriere, von der Änderung des elektronischen Zustandes und von der Natur der Bindungskraft (*Wynne*, 1935)),  $k_B$  die Boltzmannkonstante und h die Planck'sche Konstante. Außerdem wird angenommen, dass  $K^{\Pi}$  die Stabilitätskonstante des aktivierten Komplexes ist.

$$k_{eff} \mid \rho \stackrel{k_B}{\leftarrow} \stackrel{f\Gamma}{h} \stackrel{fK^{\Pi}}{\leftarrow}$$
(4.78)

Wird für die Gleichgewichtskonstante die Beziehung  $K^{\Pi}|M^{41} e^{4\frac{+G^{\Pi}}{RT}}$ eingesetzt, folgt

$$k_{eff} \mid M^{41} \not \rho \mid \frac{k_{B} f r}{h} e^{4 \frac{+G^{\Pi}}{RT}}.$$
 (4.79)

Der Buchstabe M bezeichnet die Einheit mol·1<sup>-1</sup>. Mit der thermodynamischen Beziehung  $\div G^{\Pi} = \div H^{\Pi} - T \cdot \div S^{\Pi}$ kann die Freie Aktivierungsenthalpie in eine molare Aktivierungsenthalpie und eine molare Aktivierungsentropie aufgeteilt werden. Wenn man annimmt, dass in Lösung  $\div H^{\Pi} = E_a - RT$  gilt, kann die molare Aktivierungsentropie mit Gleichung (4.80) berechnet werden.

$$\div \mathbf{S}^{\Pi} \mid \frac{\mathbf{E}_{a}}{T} 4 \mathbf{R} 2 \mathbf{R} \ln \mathbf{\hat{n}}_{\mathsf{TM}}^{\mathsf{B}} \mathbf{M} \left( \frac{\mathbf{k}_{\mathrm{eff}}}{\mathbf{k}_{\mathrm{B}}} \frac{\mathbf{\hat{h}}}{\mathbf{\hat{f}}} \right) 4 \mathbf{R} \ln \rho$$

$$(4.80)$$

Wie oben schon erwähnt wurde, ist der Transmissionskoeffizient für die meisten Reaktionen  $\rho - 1$ . Daher wird hier  $\rho = 1$  gesetzt, und somit kann R·ln  $\rho$  in Gleichung (4.80) vernachlässigt werden.

Da angenommen wird, dass bei pH = 4,00 die Reaktion Ni<sup>2+</sup> + CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup> NiCAH<sub>2</sub> den Ralaxationseffekt beschreibt, ist bei diesem pH-Wert  $k_{eff} = k_2 = 80\ 200\ (M\cdot s)^{-1}$ . Für die molare Aktivierungsentropie wird der Wert

$$\div S_2^{\Pi} = 0 \partial 10 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

erhalten.

Für pH = 5,00 wird das Schema 4-4 zugrunde gelegt. Daher gilt  $k_{eff} = k_1 = 370\ 000\ (M\cdot s)^{-1}$ . Für diesen pH-Wert wird

$$\div \mathbf{S}_1^{\Pi} = 20 \ \partial \ 10 \ \mathbf{J} \cdot (\mathbf{mol} \cdot \mathbf{K})^{-1}$$

als molare Aktivierungsentropie berechnet.

# **5** Diskussion

In den vorherigen Kapiteln sind Thermodynamik und Kinetik der Komplexierung von Nickelionen an Citronensäure mit Hilfe von potentiometrischen und spektralphotometrischen Titrationen und mit der Drucksprung-Relaxationsmethode untersucht worden. Mit diesen Methoden konnten Gleichgewichtskonstanten der Protonierung von Citronensäure und der Nickelcitratkomplexe, Bildungskonstanten von Nickelcitratverbindungen sowie deren Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden.

In diesem Kapitel werden zunächst die Parameter aus Gleichgewichtsmessungen diskutiert. Anschließend werden die kinetischen Konstanten und die daraus abgeleiteten thermodynamischen Größen besprochen.

## 5.1 Gleichgewichtsmessungen

In Tabelle 5.1 sind die Protonierungs- und Bildungskonstanten von Citronensäure und Nickelcitratkomplexen zusammengefasst (siehe auch Tabelle 3.8 im Kapitel 3.1.3). Für den Komplex [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>] ist die Bildungskonstante in die Protonierungskonstante umgerechnet, so dass sich der Wert von dem in Tabelle 3.7 unterscheidet. Durch die Doppelstriche ist die Tabelle in fünf Blöcke unterteilt. In dem ersten Block sind die Protonierungskonstanten der Citronensäure, im zweiten und dritten Block sind die Bildungskonstanten und Protonierungskonstanten der 1:1-bzw. 1:2-Komplexe, im vierten Block sind zwei Konstanten zur Bildung von 2:1-Komplexen, und im fünften Block sind die der 2:3- und 3:1-Komplexe angegeben. Weiterhin konnten aus spektralphotometrischen Messungen die Absorptionskoeffizienten, die im Kapitel 3.1.3 in Tabelle 3.7 aufgelistet sind, bestimmt werden.

Produkte	Dissoziationskonstante <sup>6</sup>			Literaturwert
$CAH^{3-}$ f $CA^{4-}+H^+$	pcK <sub>aLH</sub> <sup>7</sup>	=	13,3 ∂ 0,5	10,82 <sup>8</sup>
$CAH_2^{2-}$ f $CAH^{3-}+H^+$	pcK <sub>aLH2</sub>	=	5,64 ∂ 0,02	5,67 ∂ 0,03 <sup>9</sup>
$CAH_3^-$ f $CAH_2^{2-}+H^+$	pcK <sub>aLH3</sub>	=	4,43 ∂ 0,02	4,33 ∂ 0,05 <sup>9</sup>
$CAH_4$ f $CAH_3^++H^+$	pcK <sub>aLH4</sub>	=	3,02 ∂ 0,03	$2,90 \partial 0,06^9$
$NiCAH^{-} f CAH^{3-} + Ni^{2+}$	pcK <sub>dMLH</sub>	=	5,55 ∂ 0,10	5,35 ∂ 0,05 <sup>10</sup>
$NiCA^{2-}$ f $NiCAOH^{3-}+H^+$	pcK <sub>aML</sub>	=	12,0 ∂ 0,5	7,911
NiCAH <sup>-</sup> f NiCA <sup>2-</sup> +H <sup>+</sup>	pcK <sub>aMLH</sub>	=	9,1 ∂ 0,2	
$NiCAH_2$ f $NiCAH^++H^+$	pcK <sub>aMLH2</sub>	=	3,53 ∂ 0,07	$3,57 \partial 0,02^{10}$
$NiCAH_3^+$ f $NiCAH_2^+H^+$	pcK <sub>aMLH3</sub>	=	2,77 ∂ 0,30	$2,88 \partial 0,10^{10}$
$Ni/CAH 0_2^{4-} f NiCAH^{-}+CAH^{3-}$	pcK <sub>dML2H2</sub>	=	3,21 ∂ 0,10	2,85 $\partial$ 0,02 <sup>12</sup>
$Ni/CAH 0_2^{4-} f NiCAHCA^{5-} + H^+$	pcK <sub>aML2H2</sub>	=	13,7 ∂ 1,0	
$NiCAH_2CAH^{3-}$ f $Ni/CAH_2^{4-}+H^+$	pcK <sub>aML2H3</sub>	=	5,23 ∂ 0,20	
$Ni_2CA \text{ f} NiCA^2 + Ni^{2+}$	pcK <sub>dM2L</sub>	=	3,8 ∂ 0,1	
$NiCA/OH0_2^2$ f $NiCA^2 + Ni/OH0_2$	pcK <sub>dM2LOH2</sub>	=	4,7 ∂ 0,2	
$Ni_2/CAH 0_3^{5-} f Ni/CAH 0_2^{4-} + NiCAH^{-}$	pcK <sub>dM2L3H3</sub>	=	1,9 ∂ 0,5	
$Ni_2/CAHO_2CAH_2^{4-} f Ni_2/CAHO_3^{5-}+H^+$	pcK <sub>aM2L3H4</sub>	=	4,8 ∂ 0,6	
$\overline{Ni_3CA/OH(0_3 \text{ f } Ni_2CA/OH(0_2^2 + NiOH^+))}$	pcK <sub>dM3LOH3</sub>	=	5,9 ∂ 0,2	

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Dissoziationskonstanten für die Protonierung von Citronensäure und Nickelcitratkomplexen und deren Bildung; die Konstanten wurden bei  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K bestimmt

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Die Dimension aller Konstanten ist mol·l<sup>-1</sup>.
<sup>7</sup> Das zwischengestellte c steht f
ür konditional, d. h. der Wert bezieht sich auf Konzentrationen <sup>8</sup>Okac et al., 1959: für I = 0,10 M (KCl) im Temperaturbereich 281,15 K  $\Omega$ T  $\Omega$ 293,15 K <sup>9</sup> CSC, 1989

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> *CSC*, 1982 <sup>11</sup> *Patnaik et al.*, 1957:  $I_{KNO3} = 0,25 \text{ M}, T = 305,15 \text{ K}; \text{ und } 1965: T = 308,15 \text{ K}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Still et al., 1980: Bestimmung unter Berücksichtigung der schwachen Bindung von Natriumionen an Citronensäure

#### Protonierungskonstanten der Citronensäure – erster Block in Tabelle 5.1

Die im ersten Block angegebenen Dissoziationskonstanten  $K_{aLH2}$ ,  $K_{aLH3}$  und  $K_{aLH4}$ stimmen, wie erwartet, sehr gut mit Literaturwerten überein. Durch mehrmalige Messungen mit unterschiedlichen Citronensäureeinwaagen können die Konstanten relativ genau ( $\partial$  0,03) bestimmt werden. Außerdem wird bei allen Titrationen ein Referenzsystem – bestehend aus sechs Substanzen (*Altheide*, 1999) – verwendet, mit dem der gemessene pcH-Wert über einen weiten Bereich 2  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 11 korrigiert und damit bis zu einer Genauigkeit von  $\partial$  0,02 bestimmt werden kann. Die vierte Dissoziationskonstante  $K_{aLH}$  weicht um ca. zwei Einheiten vom Wert, den *Okac et al.* 1959 veröffentlich hat, ab. In dieser Arbeit konnte der Wert von  $K_{aLH}$  durch Vergleichsmessungen von Tricarballylsäure mit Citronensäure ermittelt werden. Da hier mit Differenzwerten und nicht wie bei *Okac et al.* mit absoluten pcH-Werten gearbeitet wurde, ist die Konstante mit größerer Zuverlässigkeit bestimmt worden. Auch ein Vergleich von Dissoziationskonstanten anderer Alkohole (Tabelle 3.4, Kapitel 3.1) zeigt, dass der Wert, den *Okac et al.* in seiner Publikation angibt, zu niedrig ist.

#### Dissoziationskonstanten für 1:1-Komplexe – zweiter Block Tabelle 5.1

Der wichtigste 1:1-Komplex ist [NiCAH<sup>-</sup>]. Er beschreibt das Gleichgewicht zwischen Metallionen und Ligand im pcH-Bereich 4  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 8 in allen drei Fällen: (i) Nickelnitratkonzentration gleich Citronensäureeinwaage (Speziesverteilung siehe Abbildung 3.4.2 im Kapitel 3.4), (ii) Überschuss von Nickelionen und (iii) Überschuss von Ligandmolekülen (Abbildung 5.1.1). Daher kann seine Bildungskonstante sehr genau bestimmt werden; diese stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein. Seine protonierten Spezies [NiCAH<sub>2</sub>] und [NiCAH<sub>3</sub><sup>+</sup>] und deren Gleichgewichtskonstanten können ebenfalls gut ermittelt werden. Auch sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit Werten, die in der Literatur bekannt sind. Für die Stabilitätskonstante des NiCAH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Komplexes (Ni<sup>2+</sup> + CAH<sub>3</sub><sup>-</sup> NiCAH<sub>3</sub><sup>+</sup>) wird aus den in der Tabelle 5.1 aufgeführten Konstanten pK<sub>dMLH3</sub> = 1,77 für I = 0,10 M erhalten. Daraus folgt für I = 0 der Wert pK<sub>dMLH3</sub> – 2,2, der dicht bei dem entsprechenden Wert pK = 1,9 (*Bonson*, 1976) für Nickelacetat liegt (Ni<sup>2+</sup> + Ac<sup>-</sup> NiAc<sup>+</sup>).

Seine deprotonierten Komplexe [NiCA<sup>2-</sup>] und [NiCAOH<sup>3-</sup>] treten nur im stark basischen Bereich (pcH - 10) und nur im Fall (i) auf. Der Komplex [NiCA<sup>2-</sup>] liegt

dort in relativ großer Konzentration vor. Deshalb kann seine Gleichgewichtskonstante gut bestimmt werden. Der Wert ist bisher in der Literatur nicht erwähnt. Die Konzentration der Spezies [NiCAOH<sup>3-</sup>] ist nur sehr klein, und daher hat die ermittelte Konstante einen großen Fehler. Trotzdem ist der Wert der Konstante in Tabelle 5.1 eingetragen, da er im basischen Bereich zur Anpassung an die Messdaten benötigt wird. Patnaik et al. publizierte 1957 und 1964 einen pKa-Wert für das Gleichgewicht [NiCA<sup>2-</sup>] [NiCAOH<sup>3-</sup>] + [H<sup>+</sup>]. Er weicht um 4,1 Einheiten von dem in dieser Arbeit berechneten Wert ab. Die Autoren bestimmten den Wert aus potentiometrischen Titrationsdaten bis pH = 6.6 ohne Berücksichtigung von Bis-, Hydroxo- und mehrkernigen Komplexen. Dieses lässt vermuten, dass das Modell der Autoren nicht vollständig ist, was sich auch in der Abhängigkeit der Konstanten von der Protonenkonzentration zeigt, die von den Autoren bei verschiedenen pH-Werten berechnet wurden. Die Änderung der Bedingungen, unter denen die Gleichgewichtskonstante bestimmt wurde ( $I_{KNO3} = 0,25$  M und T = 305,15 K bzw. T = 308,15 K), im Vergleich zu denen, die in dieser Arbeit verwendet wurden ( $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K), kann diese große Differenz nicht erklären.

### Dissoziationskonstanten für 1:2-Komplexe – dritter Block in Tabelle 5.1

Der wichtigste 1:2-Komplex ist  $[Ni(CAH)_2^{4-}]$  (Abbildung 5.1.1, Grafik A). Zusammen mit den Spezies  $[CAH^{3-}]$  und  $[NiCAH^{-}]$  beschreibt er im Bereich 6  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 9 bei Ligandüberschuss das Gleichgewicht. Seine Bildungskonstante K<sub>dMLH</sub> konnte daher sehr gut bestimmt werden. Sie weicht um ca. 0,4 Einheiten von dem Wert, den *Still et al.* 1980 veröffentlichte, ab. *Still et al.* bestimmte die Konstante nur aus spektralphotometrischen Messungen unter Berücksichtigung der schwachen Bindung von Natriumionen an Citronensäure. Weitere protonierte und deprotonierte Spezies des 1:2-Komplexes werden in der Literatur nicht diskutiert, konnten aber in dieser Arbeit nachgewiesen werden. Der protonierte Komplex [NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>] existiert im sauren Bereich (pcH – 5). Seine Konstante K<sub>aML2H3</sub> kann relativ zuverlässig bestimmt werden, während die des deprotonierten Komplexes sehr ungenau ist, da er im stark basischen Bereich vorkommt (pcH Ø13) und seine Konzentration im Vergleich zu den anderen Spezies sehr klein ist. Trotzdem muss die Spezies eingeführt werden, um die Messungen ab pcH > 8 bei Ligandüberschuss erklären zu können.



Abbildung 5.1.1: Speziesverteilung für A: Überschuss von Ligandmolekülen ([Ni]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M, [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M) und B: Überschuss von Nickelionen ([Ni]<sub>0</sub> = 6,00·10<sup>-3</sup> M, [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M); T = 298,15 K; I<sub>NaCl</sub> = 0,10 M; die hier nicht erwähnten Spezies haben im Vergleich zu den anderen Komponenten eine vernachlässigbar kleine Konzentration und werden daher nicht eingezeichnet

$[CAH^{3}]$	$[CAH_2^{2-}]$	$[CAH_3]$	[CAH <sub>4</sub> ]
[NiCA <sup>2-</sup> ]	[NiCAH <sup>-</sup> ]	[NiCAH <sub>2</sub> ]	[NiCAH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]
$[Ni(CAH)_2^4]$	[NiCAH <sub>2</sub> CAH <sup>3-</sup> ]	[Ni <sub>2</sub> CA]	$[Ni_2CA(OH)_2^{2^-}]$
$[Ni_3CA(OH)_3]$	$[Ni^{2+}]$		

## Dissoziationskonstanten für mehrkernige Komplexe – vierter und fünfter Block in Tabelle 5.1

Im vierten und fünften Block sind die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe mit mehr als einem Metallion und unterschiedlicher Anzahl von Ligandmolekülen aufgelistet. Darunter sind auch die Hydroxokomplexe ( $[Ni_2CA(OH)_2^{2^-}]$ ,  $[Ni_3CA(OH)_3^-]$ ) dargestellt, die zusammen mit dem Komplex  $[Ni_2CA]$  ab pcH Ø8,00 die wichtigsten Spezies – insbesondere bei Metallüberschuss – sind. Mit Hilfe dieser Komplexe kann der Pufferbereich ab pcH > 8,00 in den potentiometrischen Titrationskurven und die Absorptionsänderungen im basischen Bereich erklärt werden. Bei der Auswertung wurden Nickelhydroxykomplexe Ni(OH)<sup>+</sup> und Ni(OH)<sub>2</sub> berücksichtigt, die diesen Bereich nicht allein beschreiben können.

Um Messungen bei Ligandüberschuss im Bereich 4  $\Omega$  pcH < 10 auswerten zu können, müssen die beiden Komplexe [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>3</sub><sup>5-</sup>] und [Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>] eingeführt werden. Die Konzentrationen dieser beiden Spezies sind im Vergleich zu den anderen vorkommenden Komplexen sehr klein. Daher können ihre Gleichgewichtskonstanten nur mit einem großen Fehler bestimmt werden.

Zum Abschluss der Diskussion der in dieser Arbeit ermittelten Dissoziationskonstanten sei noch einmal erwähnt, dass die Komplexe der Gleichgewichtskonstanten  $K_{aLH}$ ,  $K_{aML}$ ,  $K_{aML2H2}$ ,  $K_{dM2L3H3}$  und  $K_{aM2L3H4}$  eingeführt werden mussten, um die Messdaten auswerten zu können. Da die Komplexe nur im stark basischen Bereich vorliegen und/oder ihre Konzentrationen sehr klein sind, weisen die Werte der Konstanten einen größeren Fehler auf, als die anderen bestimmten Konstanten.

Strouse et al. veröffentlichte 1977 in seiner Publikation einen mehrkernigen Komplex, [Ni<sub>4</sub>OH(CA)<sub>3</sub><sup>5-</sup>], der aus einer Tetramethylammoniumhydroxidlösung ab pH > 8 isoliert wurde. Durch Röntgenstrukturanalysen konnte er zeigen, dass die vier Nickelionen in dem Cluster einen Tetraeder bilden. Über drei Flächen befinden sich drei vierfach deprotonierte Citronensäuremoleküle und über der vierten Fläche ein dreifach überbrückendes Hydroxidion. Dieser Komplex bildet ein Dimer, bei dem ein Citronensäuremolekül eines Monomers mit einem Nickelion des anderen Monomers verknüpft ist. Die Struktur des Clusters wurde durch Still et al. (1980) und seinem Mitarbeiter durch potentiostatische Titrationen bei pH = 10,0 und 10,5 bestätigt. Sie bestimmen für die Reaktion  $4 \operatorname{NiCAH}^{-} + (H_2O)$  $Ni_4OH(CA)_3^{5-}$ + CAH<sup>3-</sup> + 4 H<sup>+</sup> die Konstante log K<sub>Tetramer</sub> = -28,3  $\partial$  0,1. Aus der Auftragung von κ<sub>400</sub> gegen den pH-Wert für das Nickelionen-Citronensäure-Verhältnis 1:2 und 1:3 entnehmen die Autoren, dass der Tetramer-Komplex bis pH = 10,0 bzw. pH = 10,5vollständig gebildet ist. Diese Darstellung entspricht der Abbildung 3.2.2 im Kapitel 3.1.2 in dieser Arbeit. Zur Auswertung dieser Messwerte wurde ebenfalls der Cluster eingeführt. Dadurch konnte der Absorptionsanstieg ab pcH = 9 für Citronensäureüberschuss beschrieben werden. Die entsprechenden Titrationskurven können jedoch

nicht mit dem Tetramer-Molekül erklärt werden, da ein möglicher Zerfall des Komplexes in Nickelcitrat- und Nickelhydroxidspezies und somit ein Abfall der Absorption ab pcH = 10 zuviel Hydroxidionen verbrauchen würden.

Die Einführung einer saureren Form des Clusters, z. B. [Ni<sub>4</sub>CA(CAH)<sub>2</sub>OH<sup>3-</sup>], der wie Polyvanadate durch Protonenanlagerung in Lösungen entstehen könnte, beschreibt die Absortpions- und Titrationskurve nicht ausreichend. Werden zu den Clustern weitere, oben schon erwähnte Verbindungen in unterschiedlichen Kombinationen eingeführt, so verringern sich die Konzentrationen der beiden Tetramer-Cluster, und sie kommen nur noch in einem Konzentrationsbereich von ca. 10<sup>-10</sup> M vor, in dem sie keine Rolle mehr spielen. Daher kann in dieser Arbeit die Existenz der Cluster bzw. des dimeren Tetraeder-Komplexes in Lösung nicht bestätigt werden.

## Absorptionskoeffizienten der Nickelcitratkomplexe

Die Absorptionskoeffizienten, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, sind in Tabelle 3.7 aufgeführt. Wie bei den Gleichgewichtskonstanten muss auch bei der Diskussion der Absorptionskoeffizienten erwähnt werden, dass die Genauigkeit des bestimmten Wertes von der Konzentration und dem pcH-Bereich, in dem die entsprechenden Spezies vorkommen, abhängt. Da die Konzentration des 1:1-Komplexes [NiCAH<sup>-</sup>] in allen drei oben genannten Fällen (i) bis (iii) groß ist, kann dieser Wert mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Er lässt sich aber nur in Kombination der anderen beiden protonierten 1:1-Komplexe ermitteln und weicht um 20% von dem von *Hedwig* 1980 veröffentlichten Wert ab. Es werden aber in dieser Arbeit durch zwei unterschiedliche Messreihen (1. Absorptionsmessungen in Abhängigkeit vom pcH-Wert, Abbildung 3.2.2 und 2. Messungen in Abhängigkeit von der Ligandeinwaage, Abbildung 3.2.3 im Kapitel 3.2) die gleichen Werte für den Absorptionskoeffizient erhalten.

Der basische Bereich, pcH > 8, wird unter anderem durch die Spezies [NiCA<sup>2-</sup>] und [NiCAOH<sup>3-</sup>] beschrieben, für die ebenfalls je ein Absorptionskoeffizient bestimmt werden konnte. Auch konnten Werte für die Hydroxo- und mehrkernigen Komplexe ermittelt werden, die bisher noch nicht in der Literatur diskutiert worden sind.

Der Biskomplex [Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>] liegt als wichtigster 1:2-Komplex vor. Daher kann sein Absorptionskoeffizient mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Die Auswertungen der oben erwähnten Messreihen in Abhängigkeit vom pcH-Wert und von der Ligandeinwaage ergeben beide im Rahmen der Messgenauigkeit denselben Wert. Er weicht aber auch um 25% von dem in der Literatur erwähnten Wert für  $\kappa_{Ni(CAH)2}$  ab. Ebenfalls konnte in dieser Arbeit ein Absorptionskoeffizient für die protonierte Spezies [NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>] und für die deprotonierte Spezies [NiCAHCA<sup>5-</sup>] ermittelt werden.

Die Konzentrationen der 2:3-Komplexe sind sehr klein. Daher sind deren Werte mit einem relativ großen Fehler versehen und können nicht getrennt voneinander bestimmt werden.

Im Anhang A: sind in die konditionalen Gleichgewichtskonstanten, die in dieser Arbeit für I = 0,10 M ermittelt wurden, in Tabelle A - 4 zusammengefasst. Zum Vergleich sind die entsprechenden thermodynamischen Konstanten mit aufgeführt, die aus den konditionalen Konstanten mit Hilfe der Aktivitätskorrektur nach der von *Davies* erweiterten *Debey-Hückel*-Gleichung berechnet wurden.

### 5.2 Kinetische Messungen

Kinetische Messungen wurden in Abhängigkeit vom pH-Wert (bzw. pcH-Wert) und von der Citronensäure- und Nickelnitrateinwaage durchgeführt. Bei allen Messungen, bei denen 1:2-Komplexe nicht vorliegen, beschreibt das Reaktionsschema Schema 4-1 im Kapitel 4.1 quantitativ die pH- und Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeit.

Die daraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die 1:1-Komplexierung sind noch einmal in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Es sind konditionale Konstanten, die für  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K bestimmt worden sind.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten, die					
aus pH-abhängigen Messungen und aus Messungen, die von der					
Einwaage an Citronensäure und Nickelionen abhängen, bei T =					
298,15 K und I = 0,10 M bestimmt worden sind					

Assoziation			Dissoziation			
$k_1 =$	370 000 2 20 000	$(M \cdot s)^{-1}$	$k'_1 = 1,0 \ \partial \ 0,2 \ s^{-1}$			
$k_2 =$	80 200 ∂ 3 300	$(M \cdot s)^{-1}$	$k'_2 = 29 \partial 1 s^{-1}$			
k <sub>3</sub> =	10 700 ∂ 400	$(\mathbf{M} \cdot \mathbf{s})^{-1}$	$k'_3 = 178 \partial 8 s^{-1}$			



Schema 4-1: Reaktionsschema der Protonierungs- und 1:1-Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen mit Citronensäure; die Doppelpfeile \_\_\_\_\_ bezeichnen schnelle Gleichgewichte

Für eine Komplexierung von Metallionen an Liganden wird der von *Eigen* und *Tamm* 1962 entwickelte allgemeine Reaktionsmechanismus angenommen, der aus einer stufenweisen Substitution von Wassermolekülen in der Koordinationsschale des hydratisierten Metallions besteht (Schema 5-1).

$$Ni^{2+} + CAH_n^{(4-n)-} \xrightarrow{K_o} Ni^{2+}(aq)CAH_n^{(4-n)-} \xrightarrow{k_{23}} NiCAH_n^{(2-n)-}$$

Schema 5-1: Komplexierung von Nickelionen mit einem Citratmolekül CAH<sub>n</sub><sup>(4-n)-</sup> nach dem von *Eigen* und *Tamm* entwickelten Mechanismus; K<sub>0</sub> und K<sub>i</sub> =  $k_{23}/k_{32}$  sind die Stabilitätskonstanten des outer- bzw. innersphere Komplexes,  $k_{23}$  und  $k_{32}$  die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung bzw. des Zerfalls des innersphere Komplexes

Demnach bildet sich im ersten diffusionskontrollierten Schritt aus einem solvatisierten Nickelion und einem Citratmolekül  $CAH_n^{(4-n)}$  durch elektrostatische Wechselwirkung ein outersphere Komplex, in dem das Kation eine intakte Hydrathülle behält. Das bedeutet, die Reaktionspartner sind nur noch durch eine monomolekulare Wasserschicht voneinander getrennt. Im zweiten Schritt wird aus dieser Hydrathülle ein Wassermolekül durch eine Carboxylatgruppe des Ligandes substituiert, und es bildet sich ein innersphere Komplex. Die Bildung dieses Komplexes ist geschwindigkeitsbestimmend. Darauffolgende Schritte zur Bildung von mehrzähnigen Komplexen erfolgen sehr schnell im Vergleich zur Bildung des innersphere Komplexes. Die Geschwindigkeitkonstante  $k_{23}$  für die Komplexbildung von Nickelionen wird daher durch die Geschwindigkeit, mit der das erste Wasser-molekül aus der Hydrathülle des Metallions substituiert wird, bestimmt (*Diebler*, 1969). Diese Wasseraustauschrate ist für Nickelionen nur schwach von der Art des Liganden abhängig. Sein charakteristischer Wert liegt bei ~10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> (*Eigen*, 1963, Tabelle 5.2).

Nach Schema 4-1 kann der Ligand  $CAH_3^{-}$ ,  $CAH_2^{2-}$  und  $CAH^{3-}$  sein. Exemplarisch soll die Herleitung des  $\vartheta^1$ -Ausdrucks für den innersphere Komplex für die letzte Zeile im Schema 4-1 durchgeführt werden, d. h. in Schema 5-1 ist n = 1. Damit ergibt sich für das Geschwindigkeitsgesetzt:

$$\frac{d\left(\text{NiCAH}^{4}\right)}{dt} \mid k_{23} \stackrel{f_{\text{Ni(aq)CAH}}}{\vdash} \left(\text{Ni(aq)CAH}^{4}\right) 4 k_{32} \stackrel{f_{\text{NiCAH}}}{\vdash} \left(\text{NiCAH}^{4}\right). (5.1)$$

Da für die Reaktion vom innersphere Komplex zum outersphere Komplex Reaktand, Produkt und aktivierter Komplex die gleiche Ladung und gleiche Ladungsverteilung haben, wird angenommen, dass für diese drei Komplexe die Aktivitätskoeffizienten gleich sind. Danach folgt

$$\frac{d\left(\operatorname{NiCAH}^{4}\right)}{dt} \mid k_{23} \left(\operatorname{Ni}(\operatorname{aq})\operatorname{CAH}^{4}\right) 4 k_{32} \left(\operatorname{NiCAH}^{4}\right) .$$
 (5.1 a)

Mit

$$K_{o} \mid \frac{\left(\text{Ni}(aq)\text{CAH}^{4}\right)}{\left(\text{Ni}^{22}\right)\left(\text{CAH}^{4}\right)} \stackrel{f_{\text{Ni}(aq)\text{CAH}}}{f_{\text{Ni}}} \tag{5.2}$$

und den Mengenbilanzen

$$\Psi i\beta \mid \left( Ni^{22} \not\downarrow 2 \left( Ni(aq)CAH^{4} \not\downarrow 2 \left( NiCAH^{4} \not 2 \left( NiCAH^{4} \not 2 \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right) \right)$$

$$\Psi A\beta \mid \left( CAH^{4} \not\downarrow 2 \left( Ni(aq)CAH^{4} \not\downarrow 2 \left( NiCAH^{4} \not 2 \left( NiCAH^{4} \not$$

ergibt sich aus (5.1 a) mit K<sub>o</sub>  $\frac{f_{Ni} f_{CAH}}{f_{Ni(aq)CAH}} \int (Ni^{22} d CAH^{34} ) 1$ 

$$\vartheta^{41} \mid k_{23} \not \mid k_{0} \not \mid \frac{f_{\text{Ni}} \not \mid f_{\text{CAH}}}{f_{\text{Ni}(aq)\text{CAH}}} \not \mid (\text{Ni}^{22} \not \downarrow 2 (\text{CAH}^{4} \not \downarrow) 2 k_{32} .$$
(5.5)

 $k_{23} \not K_o \left( \frac{f_{Ni} \not f_{CAH}}{f_{Ni(aq)CAH}} \right)$  entspricht  $k_1$  in Schema 4-1. Ist also  $K_o$  bekannt, kann  $k_{23}$  berechnet werden.

Die Gleichgewichtskonstante Ko für die Bildung des outersphere Komplexes kann mit Hilfe von Ionenradien, der Ladung der Ionen und elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschätzt werden (Fuoss, 1958). Gleichung (5.5) zeigt, dass in der Bildung des outerspere Komplexes die Ionenstärkeabhängigkeit der Relaxtionszeiten eingeht. Die entsprechenden Messungen werden weiter unten im Abschnitt 5.2.1 diskutiert. Hier soll berücksichtigt werden, dass die Messwerte nur gering von der Ionenstärke abhängen und dass daher für die Beschreibung dieser Messungen das Citratmolekül nicht als dreiwertiges Ion angenommen werden darf. Stattdessen wird die elektrostatische Wechselwirkung eines Citrations CAH<sup>3-</sup> mit einem Metallion durch die Anziehung zwischen der separaten einwertigen Ladung und dem Kation erfasst. Nach Fuoss folgt für die Stabilitätskonstante des outersphere Komplexes zwischen einem einwertigen Anion und einem zweiwertigen Kation  $K_{0,1:2} - 10 \text{ M}^{-1}$ . Daher gilt für das als drei einwertige Anionen beschriebene Citration  $K_o - 30 \text{ M}^{-1}$ . Also kann k23 für die Reaktion im Schema 5-1 mit dem Ligand CAH3- berechnet werden zu  $k_{23} = (1,2 \ \partial \ 0,2) \cdot 10^4 \ s^{-1}$ . Dieser Wert entspricht dem Wert für die Komplexierung von Nickelionen mit Acetat (Tabelle 5.3). Das bestätigt die Annahme von getrennt wirkenden Ladungen im Citratmolekül.



Abbildung 5.2.1: Darstellung von einer Wasserstoffbrückenbindung im Citratmolekül

Die zweite Reaktion im Schema 4-1 wird durch das Schema 5-1 beschrieben, wenn n = 2 ist (CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup>). Auch hier werden getrennte Ladungen angenommen, so dass K<sub>o</sub> – 20 M<sup>-1</sup> abgeschätzt wird. Damit ergibt sich für k<sub>23</sub> mit dem Ligand CAH<sub>2</sub><sup>2-</sup> k<sub>23</sub> = (4,0  $\partial$  0,3)·10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Für die erste Reaktion im Schema 4-1 wird der Ligand CAH<sub>3</sub><sup>-</sup> (n = 3) eingesetzt. Es wird K<sub>o</sub> – 10 M<sup>-1</sup> abgeschätzt, und damit ergibt sich k<sub>23</sub> = (1,1  $\partial$  0,4)·10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> für CAH<sub>3</sub><sup>-</sup>. Bei den beiden letztgenannten Reaktionen ist k<sub>23</sub> kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der Komplexierungsreaktion von Nickelionen und Acetat. Das wird dadurch verursacht, dass sich intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden (Abbildung 5.2.1), die die Komplexierung verlangsamen, da erst diese gespalten werden müssen, bevor ein Nickelion komplexiert wird.

Ligand	k/(M·s) <sup>-1</sup>	k <sub>23</sub> /s <sup>-1</sup>	I/M	T/K	÷H <sup>∏</sup> ∕ mol·l <sup>-1</sup>	Literatur
CAH <sup>3-</sup>	$3,7.10^{5}$	$1,2.10^4$	0,10	298,15		diese Arbeit
CAH <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	8,0·10 <sup>4</sup>	$4,0.10^{3}$	0,10	298,15		diese Arbeit
CAH <sub>3</sub>	$1,1.10^{4}$	$1,1.10^{3}$	0,10	298,15	47∂7	diese Arbeit
Acetat		$2,9.10^{3}$		283,15	56	Bonson et al., 1975
Acetat	$5 \cdot 10^5$			298,15		Hoffmann et al., 1969
Acetat		$\sim 10^{4}$				Strehlow et al., 1977
Oxalat <sup>2-</sup>	$7,5.10^4$	$6 \cdot 10^3$	0,10	298,15	59	Nancollas et al., 1964
Bioxalat	$5 \cdot 10^{3}$	$3 \cdot 10^{3}$	0,10	298,15	59	Nancollas et al., 1964
Glutarat <sup>2-</sup>		$1,3.10^{3}$	0	278,15		Hoffmann et al., 1971
2-Hydroxyglutarat		$1,3 \cdot 10^3$ $3 \cdot 10^3$	0	278,15		Hoffmann et al., 1971
3-Hydroxyglutarat		$1,2.10^{3}$	0	278,15		Hoffmann et al., 1971
Malonat <sup>2-</sup>	$7,0.10^4$	$5,4.10^{3}$	0,10	298,15	63	Cavasino, 1965
Malat <sup>2-</sup>	$3,1.10^4$		0,04	297,15		Hoffmann et al., 1968
Bimalonat⁻	$3,1.10^{3}$	$1,6.10^{3}$	0,10	298,15	59	Cavasino, 1965
Succinat <sup>2-</sup>	$4,3.10^{5}$	$1,7.10^4$	0	293,15	60	<i>Bear et al.</i> , 1968
Tartrat <sup>2-</sup>		$2,5.10^4$		298,15		Hoffmann et al., 1968
Wasser		$2,7.10^4$	0,10		49 <sup>13</sup>	Swift et al., 1962 & 1966

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Konstanten k für eine ReaktionA + BP, der Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung des inner-sphere Komplexes  $k_{23}$  für die Komplexierung von Nickelionen mitunterschiedliche Liganden und der Aktivierungsenthalpien

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Aktivierungsenthalpie für Wasseraustausch im innersphere Komplex

In Tabelle 5.3 sind neben den Literaturwerten für Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion (k) und der Bildung des innersphere Komplexes (k<sub>23</sub>) für die Komplexierung von Nickelionen mit unterschiedlichen Liganden auch die in dieser Arbeit erhaltenen Konstanten für die Citronensäure zusammengestellt. Ein Vergleich zeigt, dass alle Werte in derselben Größenordnung liegen. Dieses zeigt, dass die in dieser Arbeit für die Bildung von Nickelcitratkomplexen erhaltenen kinetischen Ergebnisse mit dem Modell in Schema 5-1 beschrieben werden können und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktionen die Bildung des innersphere Komplexes ist.

### 5.2.1 Diskussion der Ionenstärkeabhängigkeit der Relaxationszeit

Die durch Drucksprungmessungen bei pH = 4,00 und pH = 5,00 erhaltenen Relaxationszeiten, bei denen die Inertsalzkonzentration von 0,01 M  $\Omega$  [NaCl]<sub>0</sub>  $\Omega$  0,20 M variiert wurde, zeigen nur eine geringe Abhängigkeit von der Ionenstärke (Abbildung 5.2.2). Wie oben schon erwähnt wurde, ist die Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeit der Komplexbildung auf die Bildung des outersphere Komplexes zurückzuführen. Für pH = 5,00 konnte mit der Annahme eines aktivierten Komplexes<sup>14</sup> ein  $\vartheta^1$ -Ausdruck hergeleitet werden (Gleichung (4.68)),

$$4\log/\vartheta^{41} \text{ fs}() - 4\log A 4\log\left[\int_{\Gamma_{CAH}}^{\mathbb{B}} \frac{f_{Ni}}{f_{NiCAH}} \int_{\Gamma_{CAH2}}^{1/2} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{4.68}$$

der das lineare Verhalten von  $-\log(\vartheta^1 \cdot s)$  in Abhängigkeit von g(I) (Gleichung (4.70)), wie in Abbildung 5.2.2 dargestellt, wiedergibt. Dabei wird zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten die von *Davies* 1962 erweiterte *Debey-Hückel*-Formel verwendet, und es ergibt sich Gleichung (4.72).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Die Theorie des aktivierten Komplexes wird im Anhang E: diskutiert.

$$\log \left[ \int_{1}^{1} f_{CAH} \left( \frac{g_{CAH}}{m_{NiCAH}} \int_{1}^{1} \int_{1}^{1} \int_{1}^{1} d_{I} \right) 40,5 \left( \frac{g}{I0} \right) \left( \frac{g^{2}}{2} \right) 20,5 \left( \frac{$$

mit

$$g/I0| \frac{\sqrt{I \ M^{41}}}{\sqrt{I \ M^{41}} \ 21} 4 \ 0,2 \ \text{fr} \ M^{41}$$
(4.70)



Abbildung 5.2.2: Auftragung von  $-\log (\mathfrak{S}^1 \cdot s)$  gegen g(I): ( ) pH = 4,00 und ( ) pH = 5,00; ( $\infty$  ) berechnete Kurve mit Gleichung (5.6), bei der separate Ladungen für die Citratmoleküle und Komplexe eingesetzt wurden; die gepunkteten Linien sind die Extrapolationen bis g(I) = 0

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Steigung der Geraden berechnet werden und, es folgt Gleichung (5.6).

$$\frac{d'' 4 \log/\vartheta^{41} \& \Theta}{d g(I)} - 0,25 \ \int z_{Ni}^{2} 4 z_{NiCAH}^{2} 4 z_{CAH2}^{2} 2 2 \ \int z_{CAH}^{2} 0$$
(5.6)

Werden für  $z_x$  die formalen Ladungen der Spezies eingesetzt, so ergibt sich für die Steigung

$$\frac{d'' 4 \log/\vartheta^{41} \& \textcircled{0}}{d g(I)} - 4,25$$

Dieser Wert ist ungefähr dreimal so groß wie der, der aus den Messwerten bei pH = 5,00 erhalten wird (d{-log( $\vartheta^1$ ·s)}/d g(I) = 1,37). Die *Davies*-Formel zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten gilt nur für kleine, kugelförmige Ionen. "Klein" bedeutet, dass der Abstand zwischen zwei Ladungen in einem Molekül viel kleiner als die *Bjerrum*-Länge  $\zeta_B$  ist. Die *Bjerrum*-Länge ist der Abstand, bei dem zwei Einheitsladungen die Wechselwirkungsenergie k<sub>B</sub>·T (= thermische Energie, k<sub>B</sub> ist die Boltzmannkonstante) besitzen. Für wässrige Lösungen und T = 298,15 K entspricht das einer Länge von ungefähr 7 Å. In einem Citration ist der Abstand der Ladungen, die sich an den Carboxylatgruppen befinden, groß (> 8 Å), so dass ein Kation nur eine dieser Ladungen spürt. Die steigende Ionenstärke bewirkt eine wachsende *Bjerrum*-Länge, aber damit auch verstärkte Gegenionenkondensation, also wiederum eine geringere effektive Ladung am Citratmolekül. Daher kann in die *Davies*-Formel und somit auch in Gleichung (5.6) nur getrennte Ladungen eingesetzt werden. Für die Spezies CAH<sup>3-</sup> ist dies somit eine negative Ladung, und für  $z^2$  ergibt sich daher  $z^2 = 1$ .

Daher muss angenommen werden, dass bei höherwertigen Citratmolekülen und Komplexen mit Ladungen größer  $\partial$  1 getrennte Ladungen vorliegen, und es folgt für die Steigung:

$$\frac{d^{\prime\prime} 4 \log/\vartheta^{41} \text{ sole}}{d \text{ g}(I)} - 1$$

Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit und den Näherungen, die zur Herleitung dieser Gleichung verwendet wurden, mit der ermittelten Steigung aus den experimentellen Werten überein und ist als durchgezogene Linie in Abbildung 5.2.2 eingezeichnet. Die Steigung der Geraden bei pH = 4,00 kann analog zu Gleichung (5.6) berechnet werden.

Schon die halb-quantitative Diskussion kann die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der Ionenstärke gut erklären. Es konnte gezeigt werden, dass die Ladungen der Citronensäuremoleküle und deren Komplexe mit Nickelionen als getrennte Ladungen in einem Molekül behandelt werden müssen. Die Aktivitätskoeffizienten können
daher für dieses System nur näherungsweise mit der von *Davies* publizierten Gleichung und nur mit separaten Ladungen in den Citrationen und Komplexen berechnet werden. Wie Abbildung 5.2.2 zeigt, wird ein gut übereinstimmendes Ergebnis trotz der Annahmen und Näherungen, die zur Herleitung der Gleichungen in Kapitel 4.5 gemacht wurden, erhalten.

#### 5.2.2 Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Aus Messungen, die in Abhängigkeit von der Temperatur bei pH = 4,00 und pH = 5,00 durchgeführt worden sind, konnten Aktivierungsenergien bestimmt werden, die für beide pH-Werte im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen.

$$E_a = (49 \partial 7) \text{ kJ/mol}$$

Die Aktivierungsenergie bzw. -enthalpie beschreibt die Energie, die benötigt wird, um ein Wassermolekül vom Nickelion abzuspalten und in eine andere Umgebung (Lösungsmittel) eintreten zu lassen. Die Hydrationsenthalpie unter Standardbedingungen ist für Nickelionen  $\div H^0_{hydr} = 361 \text{ kJ/mol pro Wassermolekül ($ *Kortüm*,1972). Das heißt, die Aktivierungsenergie ist klein im Vergleich zur Bindungsenergie eines Wassermoleküls der inneren Solvathülle an das Nickelion. Daher kannder Wert der Aktivierungsenergie nicht näher diskutiert werden.

Im Folgenden wird versucht, die Aktivierungsenergie mit der Annahme des Aktivierten Komplexes<sup>14</sup> und der *Eyring*-Theorie zu diskutieren. Es wird für pH = 4,00 die Aktivierungsentropie

$$\div S_2^{\Pi} = (0 \ \partial \ 10) \ J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$$

und für pH = 5,00 der Wert

$$\div S_1^{\Pi} = (20 \ \partial \ 10) \ J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$$

erhalten.

Ein positiver Wert der Aktivierungsentropie bedeutet, dass Wassermoleküle freigesetzt werden, wenn sich ein aktivierter Komplex bildet. Denn die in Lösung vorliegenden Ionen werden von einer geordneten Struktur von Wassermolekülen (Hydrathülle) umgeben. Wird nun ein aktivierter Komplex gebildet, werden Wassermoleküle aus der Hydrathülle freigesetzt und die Entropie steigt. Beim Schmelzen von Eis gehen Wassermoleküle von einer geordneten Struktur (Eiskristall) in die flüssige Phase über, die weniger geordnet ist als ein Festkörper. Diese Schmelzentropie ist  $\div$ S = 22 J·(mol·K)<sup>-1</sup> (*Atkins*, 1990). Ein Vergleich mit der in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsentropie zeigt, dass bei der Bildung des aktivierten Komplexes maximal ein Wassermolekül freigesetzt wird. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass das Nickelion im aktivierten Komplex einzähnig an das Citrat-molekül gebunden ist.

Mit der Annahme, dass  $\div H^{\Pi} = E_a - RT$  in Lösung gilt, kann die Aktivierungsenthalpie berechnet werden. Es ergibt sich für beide pH-Werte

$$\div \mathrm{H}^{\Pi} = (47 \ \partial \ 7) \ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}.$$

In der Literatur sind sowohl für den Austausch zwischen dem Lösungsmittel Wasser und hydratisierten Nickelionen als auch zwischen anderen Liganden und Nickelionen (aq) Aktivierungsenthalpien angegeben (und *Hewkin*, 1969, *Cassatt*, 1968). Alle diese Werte stimmen gut mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert der Aktivierungsenthalpie überein.

#### 5.2.3 Diskussion des langsamen Effektes

Für den Bereich, in dem 1:1- und 1:2-Komplexe aber keine freien Nickelionen vorliegen, wird ebenfalls ein Relaxationseffekt beobachtet. Dieser Effekt ist im Vergleich zur 1:1-Komplexbildung immer langsamer und bezieht sich auf Messungen, bei denen die Ligandkonzentration im Überschuss vorliegt und der pH  $\emptyset$  4,50 ist. Dieser langsame Effekt kann einer Reaktion zugeordnet werden, an der [NiCAH<sup>-</sup>] aber keine freien Nickelionen beteiligt sind (Schema 4-2). Für diese Reaktion ist in Kapitel 4.3 die Funktion (4.42) für die Relaxationszeit abgeleitet worden.

$$\vartheta^{41} \mid m^* \not d \tag{4.42}$$

mit

$$m^* \mid \mathbf{k}_{21} \, 2 \, \mathbf{k}_{22} \, \left| \begin{array}{c} \left( \mathbf{H}^2 \, \frac{1}{4} \right) \\ \mathbf{K}_{aLH2} \end{array} \right| \tag{4.43}$$

$$d \mid \left( CAH^{34} \not\downarrow 2 \left( NiCAH^{4} \not\downarrow \int_{X_{NiCAH}}^{X_{CAH}} 4 K_{dML2H2} \not\downarrow_{X_{NiCAH}}^{X_{Ni/CAH}} \right)$$
(4.44)

Wird  $\vartheta^1$  gegen den Faktor d aufgetragen, müssen die Messwerte bei konstantem pH-Wert auf einer Ursprungsgeraden liegen. Mit dieser Bedingung werden in Abbildung 4.4.3 Geraden durch die Messpunkte gelegt und die in Tabelle 5.4 zusammengestellten Werte für  $m^*$  erhalten.



Abbildung 4.4.3: Auftragung  $\mathfrak{F}^1$  gegen den Faktor d in Gleichung (4.44): T = 298,15 K; , [NaCl] = 0,10 M; [In]\_0 = 1,50 \cdot 10^{-5} M; Messwerte in Abhängigkeit von der Ligandeinwaage ([Ni]\_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} M): ( ) pH = 5,00; ( ) pH = 4,70; ( ) pH = 4,50; Messwerte in Abhängigkeit von der Nickelnitrateinwaage ([CA]\_0 = 2,00 \cdot 10^{-3} M): ( ) pH = 5,00

Die Steigungen  $m^*$  müssen nach Gleichung (4.43) von der Protonenkonzentration abhängen. Das bedeutet, dass für die Auftragung von  $m^*$  gegen die Protonenkonzentration eine Gerade mit positiven y-Achsenabschnitt erhalten werden soll. Das wird aber experimentell nicht beobachtet, wie Abbildung 5.2.3 zeigt. Das heißt also, die Messdaten können nicht durch die Reaktion NiCAH<sup>-</sup> + CAH<sub>n</sub><sup>(4-n)-</sup> NiCAHCAH<sub>n</sub><sup>(5-n)-</sup> beschrieben werden.

	pН	$\vartheta^1/s^{-1}$	$m^*/(\mathbf{M}\cdot\mathbf{s})^{-1}$
$4,00\cdot10^{-4} \mathrm{M} \Omega[\mathrm{Ni}]_0 \Omega 1,00\cdot10^{-3} \mathrm{M}$	5,00	40	1,0.10 <sup>5</sup>
$7,00.10^{-3} \text{ M} \Omega[\text{CA}]_0 \Omega 1,00.10^{-2} \text{ M}$	5,00	40	5,0·10 <sup>4</sup>
$7,00.10^{-3} \text{ M} \Omega[\text{CA}]_0 \Omega 1,00.10^{-2} \text{ M}$	4,70	55	1,3.10 <sup>5</sup>
$7,00\cdot10^{-3}$ M $\Omega$ [CA] <sub>0</sub> $\Omega$ 1,00·10 <sup>-2</sup> M	4,50	110 bis 140	5,0·10 <sup>5</sup>

Tabelle 5.4: Reziproke Relaxationszeit  $\vartheta^1$  bei entsprechendem pH-Wert und für den Bereich, in dem 1:1- und 1:2-Komplexe vorliegen; zu  $m^*$  siehe Text

Die beobachteten Relaxationszeiten sind – unabhängig von der Einwaagekonzentration von Citronensäure und Nickelnitrat – weitgehend konstant (Abbildung 4.4.3) und sind in Tabelle 5.4 für den pH-Wert, bei dem sie ermittelt wurden, aufgelistet.



Abbildung 5.2.3: Auftragung der Steigung  $m^*$ , die aus den Ursprungsgeraden in Abbildung 4.4.3 erhalten werden, gegen die Protonenkonzentration

Diese Konstanz der Relaxationszeiten deutet auf einen, von der Einwaage unabhängigen, monomolekularen Weg hin. Dieses kann z. B. eine intramolekulare Umwandlung im Molekül sein. Nur bei pH = 4,50 wird eine geringfügige Abhängigkeit außerhalb des Fehlers von der Ligandeinwaage beobachtet, die mit dem Schema 4-2 und der Gleichung (4.41) beschrieben werden kann.

## 6 Huminsäure

Huminsäure (HA) ist eine natürlich vorkommende Substanz mit sehr komplexer Struktur. Das Kohlenstoffgrundgerüst besteht aus aliphatischen Ketten und aromatischen Ringen, an denen sich Carboxyl-, Hydroxy-, Carbonyl-, Ether- und Aminogruppen befinden. Eine spezifische chemische Struktur kann von der Huminsäure nicht angegeben werden, da sie aus einem Gemisch verschiedener Makromoleküle besteht. In Abbildung 6.1 ist ein Beispiel eines Strukturmodells dargestellt.



Abbildung 6.1: Strukturmodell der Huminsäure (Sigg et al., 1994)

Als Grundlage für das Verständnis der Komplexierung von Metallionen an Huminsäure ist die Untersuchung ihrer Protonierung unabdingbar, die im Weiteren kurz beschrieben wird.

## 6.1 Protonierungsreaktionen der Huminsäure

Es wurden potentiometrische Titrationen zwei verschiedener Huminsäureproben unterschiedlicher Herkunft durchgeführt (Abbildung 6.1.1). Die Durchführung der

Titrationen ist im experimentellen Teil (Kapitel 2) dieser Arbeit beschrieben. Die eine Probe ( $HA_{Para}$ ) wurde aus Parabraunerde (aus der Umgebung von Jülich) vom *Forschungszentrum Jülich* aufgereinigt und unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt; die zweite Probe ( $HA_{Braun}$ ) wurde aus Braunkohle isoliert und von der Firma *Aldrich* bezogen.



Abbildung 6.1.1: Titrationskurven von 5,00 g/l wässriger Huminsäurelösung: A: 50 ml  $HA_{Braun}$  und B: 40 ml  $HA_{Para}$  mit  $[HCl]_0 = 0,10 M$  ( ) und  $[NaOH]_0 = 0,10 M$  ( ); I = 0,10 M; T = 298,15 K

Als titrierbare Gruppen kann die Huminsäure Carbonsäuren, phenolische Hydroxygruppen und Aminogruppen enthalten. Carbonsäureeinheiten können protoniert (RCOOH) oder als Carboxylatgruppen (RCOO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) vorliegen. Hydroxy- und Aminogruppen können ebenfalls protoniert (R'OH und R"NH<sub>3</sub><sup>+</sup>CI) sowie deprotoniert (R'O'Na<sup>+</sup> und R"NH<sub>2</sub>) werden. Als sehr einfaches Modell für die Huminsäure kann daher eine Hydroxyaminosäure (Abbildung 6.1.2) herangezogen werden.



Abbildung 6.1.2: Hydroxyaminosäure als Modell der Huminsäure

Die Auswertung der Titrationen erfolgt wie in meiner Diplomarbeit (*Engel*, 1998) für die Protonierung der Huminsäure  $HA_{Braun}$  bei I = 0,10 M beschrieben. Für eine Hydroxyaminosäure können die in Schema 6-1 dargestellten Deprotonierungsgleichgewichte formuliert werden, die sich auf die Huminsäure übertragen lassen.



Schema 6-1: Deprotonierungsgleichgewichte einer Hydroxyaminosäure

Die Stoffmenge der deprotonierten Gruppen in Gleichung (6.1 a) und die der protonierten Gruppen in Gleichung (6.1 b) werden zusammengefasst zu (L<sup>-</sup>) bzw. (LH); die Gesamtanzahl der titrierbaren Gruppen wird schließlich mit  $L_{tot}$  gekennzeichnet (Gleichung (6.1 c)).

$$n/L^{4}$$
 ()  $n/RCOO^{4}$  ()  $2 n/R'O^{4}$  ()  $2 n/R''NH_{2}$  (6.1 a)

$$n/LH0| n/RCOOH02 n/R'OH02 n/R"NH_3^2()$$
 (6.1 b)

$$n/L_{tot} (0) n/L^4 (02 n/LH (0))$$
 (6.1 c)

Dementsprechend können die Deprotonierungsreaktionen zusammengefasst und wie in Schema 6-2 formuliert werden.

LH  $\longrightarrow$  L<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

## Schema 6-2: Deprotonierungsgleichgewichte der Huminsäuregruppen

Während einer Titration sind folgende Substanzen im Reaktionsgefäß vorhanden: Huminsäure mit protonierten Gruppen (LH), Huminsäure mit deprotonierten Gruppen (L<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>), Salzsäure (H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), Natronlauge (Na<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>), Inertsalz (Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) und Wasser, die in die entsprechenden Ionen dissoziieren können. Die Elektroneutralität fordert:

$$n/L^{4}(2 n/Cl^{4}(2 n/OH^{4}(1 n/Na^{2}(2 n/H^{2}(2 n/R"NH_{3}^{2}(1 n/OH^{4}(1 n/Na^{2}(1 n/OH^{2}(1 n/OH^$$

und es gilt:

$$n/Cl^4$$
 ()  $n^0/HCl$  ()  $n/R$  "NH<sub>3</sub><sup>2</sup> () (6.3)

$$n/Na^{2}(n^{0}/NaOH(2n^{0}/L^{4})).$$
 (6.4)

Der Index "0" bezieht sich auf die Einwaagemenge. Für Gleichung (6.2) ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (6.3) und (6.4) und Umformen:

$$n/L^{4}(4 n^{0}/L^{4})(n^{0}/NaOH^{2})(4 n^{0}/HC1)(2 n/H^{2})(4 n/OH^{4}).$$
 (6.5)

Da  $n(L^{-}) - n^{0}(L^{-}) = n^{0}(LH) - n(LH)$  gilt und die rechte Seite der Gleichung (6.5) bekannt ist, können  $n^{0}(LH)$  und  $n^{0}(L^{-})$  durch Auftragen von  $n^{0}(LH) - n(LH)$  gegen den pcH-Wert graphisch ermittelt werden (Abbildung 6.1.3). Im basischen Milieu ist n(LH) = 0; in diesem Bereich kann die eingewogene Stoffmenge der protonierten Gruppen bestimmt werden. Im sauren Milieu ist  $n(L^{-}) = 0$ ; dort kann der negative



Wert der Einwaagemenge der deprotonierten Huminsäuregruppen berechnet werden. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse für beide Huminsäurearten zusammengefasst.

Abbildung 6.1.3: Auftragung von  $n^{0}(LH)$ -n(LH) gegen den pcH-Wert für die Titrationen in Abbildung 6.1.1; *A*: HA<sub>Braun</sub>; *B*: HA<sub>Para</sub>; () experimentelle Werte; () Residue; () Anpassung an die Messwerte mit Gleichung (6.9)

Die Huminsäure ist ein Polyelektrolyt mit einer Vielzahl von chemisch unterschiedlichen Gruppen mit unterschiedlichen Protonierungskonstanten. Durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen wird das Protonierungsverhalten beeinflusst. Daher können die Eigenschaften nicht wie bei Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren durch diskrete Konstanten, sondern nur durch Verteilungsfunktionen der Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden. Für Schema 6-2 ist in Gleichung (6.6) der pcH-abhängige Dissoziationsquotient Q(pcH) definiert.

$$Q/pcH0 \left| \begin{array}{c} \left( L^{4} \downarrow \left( H^{2} \downarrow \right) \\ \left( LH \downarrow \right) \end{array} \right)$$
(6.6)

 
 Tabelle
 6.1:
 Zusammenfassung
 der
 ermittelten
 Einwaagestoffmengen der protonierten und deprotonierten
 Gruppen

Einwaage/ g·l <sup>-1</sup>	n <sup>0</sup> (LH)/ ·10 <sup>-4</sup> mol	n <sup>0</sup> (L <sup>-</sup> )/ •10 <sup>-3</sup> mol	LH <sub>0</sub> / ·10 <sup>-4</sup> mol·g <sup>-1</sup>	L <sup>-</sup> <sub>0</sub> / ·10 <sup>-3</sup> mol·g <sup>-1</sup>	$L_{tot}/\cdot 10^{-3}$ mol·g <sup>-1</sup>
5,0	1,7 ∂ 0,3	0,9 ∂ 0,3	7,0∂0,4	3,7 ∂ 0,4	4,4 ∂ 0,8
0,5	0,2 ∂ 0,3	0,1 ∂ 0,3	8,2 ∂ 0,4	4,6 ∂ 0,4	5,4 ∂ 0,8

*Huminsäure aus Braunkohle isoliert, Probenvolumen V = 50,0 ml:* 

*Huminsäure aus Parabraunerde isoliert, Probenvolumen* V = 40,0 *ml:* 

Einwaage/	n <sup>0</sup> (LH)/	n <sup>0</sup> (L <sup>-</sup> )/	LH <sub>0</sub> / ·10 <sup>-3</sup>	L <sup>-</sup> <sub>0</sub> / ·10 <sup>-3</sup>	$L_{tot} / \cdot 10^{-3}$
g·l <sup>-1</sup>	•10 <sup>-4</sup> mol	•10 <sup>-4</sup> mol	mol·g <sup>-1</sup>	mol·g <sup>-1</sup>	mol·g <sup>-1</sup>
5,0	3,1 ∂ 0,3	2,5 ∂ 0,3	1,5∂0,4	1,2 ∂ 0,4	2,8∂0,8
0,5	0,3 ∂ 0,3	0,4 ∂ 0,3	1,3 ∂ 0,4	1,8 ∂ 0,4	3,1 ∂ 0,8

Das Protonierungsgleichgewicht von Polyelektrolyten wird anhand von Adsorptionsisothermen diskutiert. Eine häufig verwendete Form der Isothermen ist die *Langmuir-Freundlich*-Isotherme, Gleichung (6.7). Sie beruht auf der Annahme, dass alle Adsorptionsplätze äquivalent sind, die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist aber von dem Einfluss der Nachbargruppen abhängig.

$$\frac{\Psi_{\rm H}\beta}{\Psi_{\rm fot}} \left| \frac{/K_{\rm H} \left( H^2 \downarrow \right)^{b}}{12/K_{\rm H} \left( H^2 \downarrow \right)^{b}} \right|$$
(6.7)

 $K_{\rm H}$  ist die mittlere Dissoziationskonstante und b der Heterogenitätsfaktor. Er berücksichtigt den Einfluss benachbarter funktioneller Gruppen im Polyelektrolyt. Seine Werte liegen zwischen Null und Eins; je näher der Wert bei Eins ist, desto geringer beeinflussen sich die Gruppen gegenseitig.

Wie das Experiment zeigt, können die Messwerte der Huminsäure-Titrationen durch eine doppelte *Langmuir-Freundlich*-Isotherme (Gleichung (6.8)) beschrieben

werden. Dabei werden die beiden unterschiedlichen Bindungsstellen C (für Caroxylgruppen) und N (für Hydroxy- und Aminogruppen) der Huminsäure berücksichtigt. Die Gesamtkonzentration der Bindungsstellen ist daher  $[L]_{tot} = [C]_{tot} + [N]_{tot}$ .

$$\frac{\Psi_{\rm H}\beta}{\Psi_{\rm f_{tot}}} \left| \frac{\Psi_{\rm f_{tot}}}{\Psi_{\rm f_{tot}}} \left( \frac{1}{1210^{b_{\rm c}} \int_{\rm pcH4pcK_{\rm c}0}} 2 \frac{\Psi_{\rm f_{tot}} 4\Psi_{\rm f_{tot}}}{\Psi_{\rm f_{tot}}} \left( \frac{1}{1210^{b_{\rm N}} \int_{\rm pcH4pcK_{\rm N}0}} \right) \right) \right|$$

$$(6.8)$$

Gleichung (6.8) wird zu Gleichung (6.9) umgestellt. Damit können die experimentellen Daten in Abbildung 6.1.3 angepasst werden.

$$n^{0}/LH04 n/LH0| n^{0}/LH04 \left[ n/C_{tot} 0 \frac{1}{1210^{b_{c} fpcH4pcK_{c}0}} 2''n/L_{tot} 04 n/C_{tot} 0 \frac{1}{1210^{b_{N} fpcH4pcK_{N}0}} \right]$$
(6.9)

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassung einer<br/>doppelten Langmuir-Freundlich-Isotherme an die Messdaten in<br/>Abbildung 6.1.3

Einwaage/ g·l <sup>-1</sup>	n <sup>0</sup> (LH)/ ·10 <sup>-5</sup> mol	n(L <sub>tot</sub> )/ ·10 <sup>-4</sup> mol	n(C <sub>tot</sub> )/ ·10 <sup>-4</sup> mol	рсК <sub>СН</sub>	pcK <sub>NH</sub>	b <sub>c</sub>	<b>b</b> <sub>N</sub>
5,0	22 ∂ 1	13 ∂ 1	10∂1	4,7 ∂ 0,1	10,4 ∂ 0,1	0,3 ∂ 0,1	0,6 ∂ 0,1
0,5	4,0 ∂ 0,1	1,3 ∂ 0,2	1,0 ∂ 0,1	3,6 ∂ 0,1	7,0 ∂ 0,5	0,4 ∂ 0,1	0,4 ∂ 0,1

Huminsäure aus Braunkohle isoliert, Probenvolumen V = 50,0 ml:

Huminsäure	aus Para	braunerde	isoliert, .	Probenvolume	n V = 40	,0 ml:
	1		1	I	1	

Einwaage/ g·l <sup>-1</sup>	n <sup>0</sup> (LH)/ ·10 <sup>-5</sup> mol	n(L <sub>tot</sub> )/ •10 <sup>-5</sup> mol	n(C <sub>tot</sub> )/ •10 <sup>-5</sup> mol	рсК <sub>СН</sub>	pcK <sub>NH</sub>	b <sub>c</sub>	$\mathbf{b}_{\mathbf{N}}$
5,0	35 ∂ 1	70∂1	53 ∂ 1	4,2 ∂ 0,1	10,3 ∂ 0,1	0,3 ∂ 0,1	0,5 ∂ 0,1
0,5	2,8 ∂ 0,1	8,0 ∂ 0,8	6,9 ∂ 0,6	3,3 ∂ 0,1	10,5 ∂ 0,1	0,3 ∂ 0,1	0,7 ∂ 0,1

Aus der Anpassung von Gleichung (6.9) an die Messwerte können die mittleren Protonierungskonstanten  $K_C$  und  $K_N$ , die beiden Heterogenitätsfaktoren  $b_c$  und  $b_N$  und die Einwaagemengen der Gesamtbindungsstellen der Huminsäure ( $L_{tot}$ ), der Carboxylatgruppen  $n(C_{tot})$  und der protonierten Gruppen  $n^0(LH)$  erhalten werden. Exemplarisch sind die Ergebnisse für die Messungen mit der Huminsäureeinwaage 5,0 g/l und 0,5 g/l in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

## 6.2 Diskussion der Ergebnisse aus den Protonierungsreaktionen

In diesem Kapitel wurde die Protonierung von zwei verschiedenen Huminsäurearten beschrieben. Die eine Probe wurde aus Braunkohle isoliert, die andere aus Parabraunerde. Die Struktur und Zusammensetzung von Huminsäure ist abhängig vom Boden, aus dem sie gewonnen wird, von dessen Nutzung und von der Jahreszeit, in der eine Probe dem Boden entnommen wird. Daher ist bei Angaben von Parametern für Huminsäuren wichtig, woher diese Probe stammt. Es ist somit schwierig, ermittelte Konstanten und Ergebnisse mit anderen (z. B. Literaturwerten) zu vergleichen. Meist werden Werte nur von solchen Messungen verglichen, die derselben Probe entstammen. Trotz dieser natürlichen Schwankungen in den Huminsäureproben werden gut übereinstimmende Ergebnisse der beiden hier untersuchten Proben erhalten.

Die aus Braunkohle isolierte Huminsäure wurde von der Firma *Aldrich* als Natriumsalz geliefert, d. h. die funktionellen Gruppen liegen überwiegend als deprotonierte Gruppen vor. Die Auswertung der Messreihen bestätigt diese Angabe des Herstellers (Tabelle 6.1): 84% der funktionellen Gruppen liegen deprotoniert vor und nur 16% sind protoniert. Bei der aus Parabraunerde isolierten Huminsäure ist das Verhältnis deprotonierte/protonierte Gruppen fast gleich. Die Anzahl der funktionellen Gruppen in HA<sub>Braun</sub> (L<sub>tot</sub>) ist ungefähr doppelt so groß wie in HA<sub>Para</sub> (Tabelle 6.2). Dennoch ist das Verhältnis der Carboxylatgruppen zu L<sub>tot</sub> für beide Huminsäureproben gleich. Das heißt, etwa 77% der Gesamtgruppen sind Carboxylatgruppen und nur 33% sind Hydroxy- bzw. Aminogruppen.

Ebenso ergeben sich im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Proben die gleichen Werte für die mittleren Dissoziationskonstanten:  $pcK_{CH} - 4,0 \ \partial \ 0,5$  und  $pcK_{NH} - 10,4 \ \partial \ 0,5$ . Durch Vergleich mit Literaturwerten für Essigsäure, Phenol und Aminosäuren kann die erste mittlere Protonierungskonstante der Huminsäure den Carboxylatgruppen und die zweite den Hydroxy- und Aminogruppen zugewiesen werden (Essigsäure:  $pcK = 4,56 \ \partial \ 0,03$  für I = 0,10 M und T = 298,15 K, Phenol:  $pcK = 9,77 \ \partial \ 0,07$  für I = 0,10 M und T = 298,15 K, Aminosäuren: Histidin: pcK = $9,00 \ \partial \ 0,02$  (*Goette*, 2000); Alanin:  $pcK = 10,10 \ \partial \ 0,02$ ; Cystein:  $pcK = 10,36 \ \partial \ 0,10$ ; Glycin:  $pcK = 9,56 \ \partial \ 0,03$  (*CSC*, 1989), die pcK-Werte beziehen sich alle auf die Deprotonierung der Aminogruppe und für I = 0,10 M und T = 298,15 K). Die ersten drei  $pcK_a$ -Werte der Citronensäure, die auf die Deprotonierung der Carboxylgruppen zurückzuführen sind, liegen auch im Bereich des ersten pcK-Wertes der Huminsäure. Im Rahmen der Messgenauigkeit und unter Berücksichtigung der Fehler der unterschiedlichen Herkunft und Isolierung der Huminsäureproben stimmen die Ergebnisse gut mit Literaturdaten überein (*Abate*, 2001; *Milne*, 1995).

# 6.3 Vergleich der Komplexierungsreaktionen von Nickelionen mit Huminsäure und Citronensäure

*Barwinski* untersuchte 2002 die Komplexierung von Nickelionen an Huminsäure, die aus Parabraunerde isoliert wurde. Für die Gleichgewichtsmessungen wurden folgende Methoden angewendet: photometrische Titrationen mit dem Nickelindikator Murexid, Titrationen mit dem Protonenindikator Bromphenolblau und potentiometrische Titrationen mit Nickelionen. Die Auswertung der statischen Messungen ergaben, dass

- # Nickelionen überwiegend einzähnig und schwach an Huminsäure binden,
- # mit zunehmendem pH-Wert mehr Komplex gebildet wird; die Konzentration an Komplexen nimmt mit steigender Nickelnitrateinwaage ab,
- $\notin$  mit Zunahme an Nickelnitrateinwaage keine Sättigungskonzentration erreicht wird; ab [Ni]<sub>0</sub> = 10<sup>-3</sup> M wird eine Aggregation der Huminsäure angenommen.

Kinetische Messungen, bei denen drei Relaxationseffekte (im Sekundenbereich) beobachtet werden konnten, wurden mit Hilfe der stopped-flow-Apparatur im Bereich 6,2  $\Omega$ pH  $\Omega$ 7,5 durchgeführt. Durch die Amplitudenauswertung wurde noch ein vierter, sehr schneller Effekt (Millisekundenbereich) ermittelt, der im stoppedflow-Experiment nicht aufgelöst werden konnte. Aufgrund der Inhomogenität der Huminsäure wurden die Relaxationseffekte von *Barwinski* nur qualitativ ausgewertet. Der sehr schnelle Effekt wird der Komplexierungsreaktion von Nickelionen mit Carboxylatgruppen zugeordnet. Der langsamste Effekt liegt im Zeitbereich der Reaktion von Kohlendioxid mit Wasser und wird daher dieser zugeordnet. Für den schnellsten, im stopped-flow-Experiment beobachtbare Effekt nimmt *Barwinski* eine Reaktion von Nickelionen mit phenolischen Gruppen, die in Nachbarstellung eine Carboxylatgruppe tragen, an. Der mittlere Effekt wird der Konformationsänderung der Huminsäure nach Bindung von Nickelionen zugeordnet. *Barwinski* vergleicht den sehr schnellen, im stopped-flow-Experiment nicht auflösbaren Relaxationseffekt mit dem für die Komplexierungsreaktion von Nickelionen an Sokalan® (*Hermeier et al.*, 1996) und kommt so zu der Annahme, dass der Effekt auf die Reaktion von Nickelionen mit "langen" aliphatischen Kohlenwasserstoffketten, die nur Carboxalatgruppen tragen, zurückzuführen ist. Das als Modellsubstanz betrachtete Sokalan® ist eine technische Polycarboxylsäure, die durch Polymerisation von Malein- und Acrylsäure hergestellt wurde. Es ist aber unwahrscheinlich, dass die aliphatischen Reste der Huminsäure Kohlenstoffgerüste eines Polymers besitzen, dass nur Carboxylatgruppen trägt. Alle Strukturmodelle beschreiben die Huminsäure als eine Substanz, die aus aromatischen Kernen mit "kurzen", aliphatischen Resten besteht, an denen sich sowohl Carboxylat- als auch Hydroxygruppen befinden. Daher ist die Citronensäure ein gutes Modell für Kohlenstoff-Wasserstoff-Ketten an den aromatischen Ringen.

Die in dieser Arbeit beobachteten Relaxationszeiten für die Komplexierung von Citronensäure an Nickelionen im pH-Bereich 6 - 7 liegen im Bereich von ca. 20 ms (Abbildung 4.1.3). Sie haben also die gleiche Größenordnung wie der für die Huminsäure beobachtete schnellste Effekt. Der Vergleich zeigt, dass es sich bei diesem Relaxationseffekt um die Reaktion von Nickelionen mit "kurzen", aliphatischen Kohlenwasserstoffresten handelt, die sowohl Carboxylat- als auch Hydroxy-gruppen tragen können und nicht nur, wie bisher angenommen, um Komplexierungsreaktionen der Metallionen mit nicht-aromatischen Carboxylatgruppen.

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Protonierung der Citronensäure (CAH<sub>4</sub>) und die Komplexierung von Citronensäure an Nickelionen mit Hilfe von Gleichgewichtsund kinetischen Methoden untersucht. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurden potentiometrische und spektralphotometrische Messungen durchgeführt. Für die Auswertung der Messdaten wurde das Schema 3-3 eingeführt. Die darin enthaltenen Protonierungskonstanten und die Bildungskonstante konnten gut bestimmt werden. Ihre Werte – außer der Wert für K<sub>aLH</sub> – stimmen gut mit Werten in der Literatur überein. Die Konstante K<sub>aLH</sub> (pcK<sub>aLH</sub> – 13,3) konnte in dieser Arbeit durch Vergleichsmessungen mit Tricarballysäure mit wesentlich größerer Zuverlässigkeit bestimmt werden.

Um die statischen Messungen im gesamten pcH-Bereich 2  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 12 beschreiben zu können, mussten neben den 1:1-Komplexen weitere Komplexe eingeführt werden, die mehr als ein Ligandmolekül, Metallion und/oder eine Hydroxogruppe enthalten: NiCAOH<sup>3-</sup>, NiCAH<sub>2</sub>CAH<sup>3-</sup>, Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup>, NiCAHCA<sup>5-</sup>, Ni<sub>2</sub>CA, Ni<sub>2</sub>CA(OH)<sub>2</sub><sup>3-</sup>, Ni<sub>3</sub>CA(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>3</sub><sup>5-</sup> und Ni<sub>2</sub>(CAH)<sub>2</sub>CAH<sub>2</sub><sup>4-</sup>. Von diesen ist in der Literatur bisher nur der Komplex Ni(CAH)<sub>2</sub><sup>4-</sup> bekannt. In dieser Arbeit konnten aber für alle Komplexe Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden.

Aus den spektralphotometrischen Messungen wurden für alle Nickelspezies Absorptionskoeffizienten bestimmt, die, soweit ihre Werte in der Literatur angegeben sind, im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Literaturwerten übereinstimmen. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die Absorptionskoeffizienten und für die Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 3.7 und Tabelle 3.8 angeben.



Schema 3-3: Protonierungs- und Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen an Citronensäure

Kinetische Messungen wurden mit Hilfe der Drucksprung-Relaxationsmethode durchgeführt. Zur Auswertung dieser Messungen konnte ebenfalls das Schema 3-3 angenommen werden. Für die in Zeile zwei bis vier in diesem Schema angegebenen Reaktionen wurden Geschwindigkeitskonstanten ( $k_3$  bis  $k_1$ ) bestimmt, die nach dem von *Eigen* und *Tamm* (1962) postulierten zweistufigen Reaktionsschritt interpretiert werden können (Schema 5-1).

$$Ni^{2+} + CAH_n^{(4-n)-} \xrightarrow{K_o} Ni^{2+}(aq)CAH_n^{(4-n)-} \xrightarrow{k_{23}} NiCAH_n^{(2-n)}$$

Schema 5-1: Komplexierung von Nickelionen mit einem Citratmolekül CAH<sub>n</sub><sup>(4-n)-</sup> nach dem von *Eigen* und *Tamm* entwickelten Mechanismus; K<sub>0</sub> und K<sub>i</sub> =  $k_{23}/k_{32}$  sind die Stabilitätskonstanten des outer- bzw. innersphere Komplexes,  $k_{23}$  und  $k_{32}$  die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung bzw. des Zerfalls des innersphere Komplexes

Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung des innersphere Komplexes für die unterschiedlich protonierte Citronensäure ist in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die Gleichgewichtskonstante K<sub>o</sub> konnte mit der von *Fouss* (1959) entwickelten Gleichung abgeschätzt werden.

Ligand	$K_0 / M^{-1}$	$k_{23} / s^{-1}$
CAH <sup>3-</sup>	30	$(1,2 \partial 0,2) \cdot 10^4$
CAH <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	20	$(4,0 \partial 0,3) \cdot 10^3$
CAH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	$(1,1 \partial 0,4) \cdot 10^3$

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des outersphere Komplexes und der Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung des innersphere Komplexes für die unterschiedlich protonierte Citronensäure

Relaxationszeiten, die bei unterschiedlichen Einwaagekonzentrationen von Natriumchlorid bestimmt wurden, sind nur gering von der Ionenstärke abhängig. Daher konnte angenommen werden, dass ein Nickelion unabhängig von der tatsächlichen Ladung des Liganden immer nur eine negative Ladung spürt. Die effektive Ladung aller Citratspezies ist daher  $\partial$  1. Die Messungen bei pH = 4,0 und pH = 5,0 können gut mit dieser Annahme beschrieben werden (Abbildung 5.2.2).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit bei pH = 4,0 und pH = 5,0 konnte die Aktivierungsenergie ( $E_a = (49 \ \partial \ 7) \ kJ \cdot mol^{-1}$ ) und die Aktivierungsentropien für beide pH-Werte bestimmt werden:  $\pm S_2^{\Pi} = (0 \ \partial \ 10) \ kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  für pH = 4,0 und  $\pm S_1^{\Pi} = (20 \ \partial \ 10) \ kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  für pH = 5,0. Ein Vergleich mit der Schmelzenergie von Wasser zeigt, dass bei der Bildung eines aktivierten Komplexes für die Komplexierungsreaktion von Citronensäure an Nickelionen ein Wassermolekül freigesetzt wird. Auch konnte die Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion ( $\pm H^{\Pi} = (47 \ \partial \ 7) \ kJ \cdot mol^{-1}$ ) bestimmt werden, die mit Werten für die Bildung des innersphere Komplexes für Nickelionen mit unterschiedlichen Liganden übereinstimmt (Tabelle 5.3).

Die Citronensäure ist ein gutes Modell für die Beschreibung und Auswertung von Messungen am Huminsäuresystem. Daher wurde in dieser Arbeit ebenfalls das Protonierungsverhalten von zwei Huminsäureproben untersucht. Eine Probe wurde aus Braunkohle ( $HA_{Braun}$ ) und die andere aus Parabraunerde ( $HA_{Para}$ ) isoliert. Je nach Herkunft, Nutzung des Bodens und Witterung unterscheiden sich die Zusammensetzungen der Proben. Für beide Huminsäurenarten konnte die Gesamtmenge deprotonierbarer Gruppen L<sub>tot</sub> pro Gramm eingewogener Huminsäure bestimmt werden. Als Mittelwerte ergeben sich:

HA<sub>Braun</sub>:
 
$$L_{tot} - (5,0 \ \partial \ 0,8) \ mol \cdot g^{-1}$$

 HA<sub>Para</sub>:
  $L_{tot} - (3,0 \ \partial \ 0,8) \ mol \cdot g^{-1}$ 

Durch Anpassung von zwei *Langmuir-Freundlich*-Isothermen werden zwei Gleichgewichtskonstanten erhalten, die durch Vergleich mit Literaturwerten und mit Werten der Citronensäure den Carboxylat- und den phenolischen Hydroxy- bzw. Aminogruppen im Polyelektrolyt zugeordnet werden können. Die Kinetik des Komplexierungsverhaltens von Nickelionen mit Huminsäuren wurde von *Barwinski* (2002) untersucht. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass der von der Autorin beschriebene schnellste Effekt bei kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Nickelionen mit "kurzen", aliphatischen Ketten zugeordnet werden kann, die neben Carboxylatgruppen auch Hydroxygruppen tragen.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

А	Absorption
$[A_i]$	Einwaagekonzentration von A <sub>i</sub>
$[A_i]_{eq}$	Gleichgewichtskonzentration von A <sub>i</sub>
BPB	Bromphenolblau
BKG	Bromkresolgrün
BTB	Bromthymolblau
С	Carboxylbindungsstellen im Huminsäuremolekül
CA	Citronensäure (Citric Acid)
$[C_1]$	Konzentration der Summe aller 1:1-Komplexe
$[C_2]$	Konzentration der Summe aller 1:2-Komplexe
Ea	Aktivierungsenergie
$\mathbf{f}_{z}$	dimensionsloser Aktivitätskoeffizient für ein Molekül der Ladung z
h	Plancksche Konstante
In	Indikator
Ka	Säure-Dissoziationskonstante
k <sub>B</sub>	Boltzmann-Konstante
K <sub>d</sub>	Dissoziationskonstante
ρ	Transmissionskoeffizient

L<sub>CA</sub> Summe der nicht-komplexierten Citrationen

L <sup>-</sup>	deprotonierte Gruppen im Huminsäuremolekül
LH	protonierte Gruppen im Huminsäuremolekül
L <sub>tot</sub>	Gesamtmenge aller protonierbarer Gruppen im Huminsäuremolekül
log bzw.	dekadischer Logarithmus der durch die Einheit dividierten Größe
$\zeta_{\mathrm{B}}$	<i>Bjerrum</i> -Länge: Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen, bei dem die elektrische Energie gleich der thermischen Energie ( $k \cdot T$ ) ist
М	mol·l <sup>-1</sup>
Ν	Hydroxy- und Aminobindungsstellen im Huminsäuremolekül
Ni	Nickelnitrat
p. A.	per Analysis
рсН	negativer dekadischer Logarithmus von der (Protonen <u>konzentration</u> ·l·mol <sup>-1</sup> )
рсК	Dekadischer Logarithmus des Gleichgewichtsquotienten, bezieht sich auf Konzentrationen anstelle auf Aktivitäten ("konditionale" Konstante)
S	Sekunde
Т	Temperatur in Kelvin
TCA	Tricarballylsäure (Tricarballylic acid)
Q(pcH)	pcH-abhängiger Dissoziationsquotient
Z	Ladung eines Ions oder Moleküls
88	Doppelpfeil als Symbol für schnelles Vorgleichgewicht
[∏]	Symbol für aktivierten Komplex
$\div G^{\Pi}, \div H^{\Pi}, \div S^{\Pi}$	<sup>II</sup> Freie Aktivierungsenthalpie, molare Aktivierungsenthalpie, mola- re Aktivierungsentropie

## 9 Literaturverzeichnis

Abate, G., Masini, J. C., J. Brz. Chem. Soc., 2001, 12, 109 - 116.

Altheide, A., *Diplomarbeit*, Bielefeld 1999.

Atkins, P. W., Physikalische Chemie, VCH Weinheim, 2. Auflage, 1990.

Baes, C. F., Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cation*, J. Wiley & Sons Inc., New York, **1976**.

Barwinski, A., Dissertation, Bielefeld, 2002.

Bates, R. G., J. Res. Nat. Bur. Stand., 1962, 66a, 179.

Bear, J. L., Lin, C.-T., J. Chem. Phys., 1968, 72, 2026 - 2029.

Bishop, E., Indicators, Pergamon Press, Oxford, New York, Braunschweig, 1972.

Bonson, A., Eggers, F., Knoche, W., Inorg. Chem., 1976, 15, 1212.

Campi, E. et al., J. Inorg. Nuclear Chem., 1964, 26, 341.

Cassatt, J. C., Wilkins, R. G., J. Am. Soc., 1968, 90, 6045 - 6050.

Cavasino, F. P., J. Chem. Phys., 1965, 69, 4380 - 4386.

- CSC: Martell, A. E., Smith, R. M., Critical Stability Constants: Amino Acids, Plenum Press; New York, London, Volume 1, 1974.
- CSC: Martell, A. E., Smith, R. M., *Critical Stability Constants: Amines*, Plenum Press; New York, London, *Volume 2*, **1975**.
- CSC: Martell, A. E., Smith, R. M., Critical Stability Constants: Other Organic Ligands, Plenum Press; New York, London, Volume 3, 1977.
- CSC: Martell, A. E., Smith, R. M., *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*, Plenum Press; New York, London, *Volume 4*, **1991**.
- CSC: Martell, A. E., Smith, R. M., *Critical Stability Constants: First Supplement*, Plenum Press; New York, London, *Volume 5*, **1982**.
- CSC: Martell, A. E., Smith, R. M., *Critical Stability Constants: Second Supplement*, Plenum Press; New York, London, *Volume 6*, **1989**.

Daniele, P.G. et al., Trans. Met. Chem. (Weinheim), 1984, 9, 385.

- Davies, C. W., J. Chem. Soc., 1938, 2093 2098.
- Davies, C. W., Ion Association, Butterworth, London, 1962.
- Diebler, H., Eigen, M., Ilgenfritz, G., Maass, G., Winkler, R., *Pure and Appl. Chem.*, **1969**, *20*, 93-115.
- Eigen, M. Tamm, K., Zeit. f. Elektrochem, Ber. Buns. Ges. Phy. Chem., 1962, 66, 93.
- Eigen, M., Zeit. f. Elektrochem., Ber. Buns. Ges. Phy. Chem., 1963, 67, 753 -762.
- Engel, B., Diplomarbeit, Bielefeld, 1998.
- Eyring, H., J. Chem. Phys., 1935, 3, 107.
- Field, T. B. et al., Anal. Chim. Acta, 1975, 74, 101.
- Fouss, R., J. Am. Soc., 1958, 80, 5059 5063.
- Francis, A. J., Dodge, C. J., Gillow, J. B., Nature (London), 1992, 356, 140 142.
- Gans, P., Sabatini, A., Vacca, A., Talanta, 1996, 43, 1739 1753.
- Gans, P., Sabatini, A., Vacca, A., Annali di Chimica, 1999, 89, 45 49.
- Gans, P., O'Sullivan, B., Talenta, 2000, 51, 33 37.
- Goette, B., Dissertation, Bielefeld, 2000.
- Hedwig, G. R., Liddle, R. J., Reeves, R. D., Aust. J. Chem., 1980, 33, 1685 1693.
- Hermeier, I., Herzig, M., Knoche, W., Pohlmeier, A., Narres, H.-D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1996**, 100, 788 795.
- Herzig, M., Dissertation, Bielefeld, 1998.
- Hewkin, D. J., Prince, R. H., Coord. Chem. Rev., 1969, 5, 45-73.
- Hoffmann, H., Nickel, U., Ber. Buns. Ges. Phy. Chem., 1968, 72, 1096 1101.
- Hoffmann, H., Nickel, U., Ber. Buns. Ges. Phy. Chem., 1969, 73, 432 437.
- Hoffmann, H., Nickel, U., Zeitschrift f. Naturforsch., 1971, 26b, 299 306.
- Jaffré, T., Kersten, W., Brooks, R. R., Reevers, R. D., Proc. R. Soc. Lond. B, 1979, 205, 385.
- Josi-Tope, G., Francis, A. J., Journal of Bacteriology, Apr. 1995, 1989 1993.
- Kardel, D., Leisner, D., Lohrie, M., *Information zum Fit-Programm für AT-Rechner*, Bielefeld, **1991**.
- Kardel, D., Dissertation, Bielefeld, 1992.

- King, E. J., Acid-Base Equilibrium, aus: The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 15: Equilibrium Properties of Electrolyte Solutions, Volume 4, New York, Pergamon Press Inc., 1<sup>th</sup> Edition, 1959, 293 -298.
- Knoche, W., Wiese, G., Chem. Istr., 1973, 5, 91.
- Knoche, W., Wiese, G., Rev. Sci. Instrum., 1976, 47, 220 221.
- Köster, V., Dissertation, Bielefeld, 2003.
- Kortüm, G., Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 5. Auflage, 1972.
- Koß, V., Umweltchemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1997.
- Lehninger, A. L., Nelson, D. L., Cox, M. M., *Prinzipien der Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, *2. Auflage*, **1994**.
- Li, N. C. et al., J. Inorg. Nuclear Chem., 1959, 12, 122.
- Loewenstein, A., Roberts, J. D., Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2705 2710.

Microcal Software Inc., Origin Users Manual Vers. 5, Northampton, 1997.

- Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., de Witt, J. C. M., Van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, *59*, 1101 1112.
- Nancollas, G. H., Sutin, N., Inorg. Chem., 1964, 3, 360 364.

Okac, A., Kolarik, Z., Coll. Czech. Chem. Comm., 1959, 24, 1.

Patnaik, R. K., Pani, S., J. Indian. Chem. Soc., 1957, 34, 619 - 628.

Patnaik, R. K., Pani, S., J. Indian. Chem. Soc., 1965, 42, 793 - 798.

Robinson, R. A., Stokes, R. H., *Electrolyte Solutions*, 2. Edition, Butterworth, London, **1959**.

Shimadzu Scientific Instruments, UVPC Manual, 4. Ausgabe, Columbia USA, 1995.

- Sigg, L., Stumm, W., Aquatische Chemie, vdf Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1994.
- Srere, P., *The Molecular Physiology of Citrate, Curr. Top. Cer. Regul.*, **1992**, *33*, 261 275.
- Still, E. R., Wikberg, P., Inorg. Chim. Acta, 1980, 46, 153 155.
- Strehlow, H., Knoche, W., Fundamentals of Chemical Relaxations, aus der Serie: Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, Vol. 10, 1977.
- Strouse, J., et al., J. Am. Soc., 1977, 99, 562 571.
- Swift, T. J., Connick, R. E., J. Chem. Phys., 1962, 37, 307 320.
- Swift, T. J., Stephenson, T. A., Inorg. Chem., 1966, 5, 1100 1105.

Town, R. M., Powell, H. K. J., *Analytica Chimica Acta*, **1993**, *279*, 221 - 233.

Warner, R. C., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 5086. Wynne, W. F. K., Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*, 492.

## **Anhang A: Experimentelle Daten**

#### A.1 Potentiometrische Titrationen

Die Gleichgewichtskonstanten für die Protonierung und Komplexierung von Citronensäuremolekülen an Nickel(II)ionen werden zum Teil aus potentiometrischen Messungen erhalten. In Tabelle A - 1 ist der pcH und das dazugehörende Volumen der zugegebenen Natronlauge für die Titration von Citronensäure, in Tabelle A - 2 die der Titrationen von Citronensäure und Tricarballylsäure und in Tabelle A - 3 für die Titrationen von Nickel-Citronensäurelösungen, die in dieser Arbeit als Abbildungen dargestellt sind, aufgelistet. In Tabelle A - 4 sind die konditionalen und thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, die aus den konditionalen Konstanten berechnet wurden mit der Annahme, dass die Ladungen von Citratmolekülen und Komplexen, die mehr als eine Ladung tragen, getrennt betrachtet werden müssen, aufgelistet.

Tabelle A - 1: pcH-Werte und Volumen der zugegebenen Natronlauge ([NaOH]<sub>0</sub> = 0,10 M) einer Lösung (V<sub>Probe</sub> = 50,00 ml), die [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [HCl]<sub>0</sub> = 0,01 M und [NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M enthält; T = 298,15 K

V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН
0	1,99	4,03	2,53	8,06	4,05	11,97	6,27
0,13	2,00	4,16	2,55	8,19	4,12	12,1	6,41
0,25	2,01	4,28	2,58	8,32	4,18	12,22	6,59
0,38	2,02	4,41	2,61	8,44	4,25	12,35	6,86
0,50	2,03	4,54	2,64	8,57	4,31	12,47	7,44
0,63	2,05	4,66	2,67	8,69	4,37	12,60	9,80
0,76	2,06	4,79	2,70	8,82	4,43	12,73	10,30
0,88	2,07	4,91	2,74	8,95	4,50	12,85	10,51
1,01	2,08	5,04	2,77	9,07	4,56	12,98	10,65
1,13	2,10	5,17	2,81	9,20	4,62	13,10	10,75

V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рcН	V/ml	рсН
1,26	2,11	5,29	2,84	9,32	4,69	13,23	10,83
1,39	2,12	5,42	2,88	9,45	4,75	13,36	10,90
1,51	2,14	5,54	2,92	9,58	4,82	13,48	10,96
1,64	2,15	5,67	2,96	9,70	4,89	13,61	11,02
1,76	2,17	5,80	3,01	9,83	4,96	13,73	11,06
1,89	2,18	5,92	3,05	9,95	5,03	13,86	11,10
2,02	2,20	6,05	3,10	10,08	5,09	13,99	11,14
2,14	2,21	6,17	3,14	10,21	5,16	14,11	11,18
2,27	2,23	6,30	3,19	10,33	5,23	14,24	11,21
2,39	2,25	6,43	3,25	10,46	5,30	14,36	11,24
2,52	2,27	6,55	3,30	10,58	5,37	14,49	11,27
2,65	2,28	6,68	3,36	10,71	5,44	14,62	11,29
2,77	2,30	6,8	3,41	10,84	5,51	14,74	11,32
2,90	2,32	6,93	3,47	10,96	5,57	14,87	11,34
3,02	2,34	7,06	3,53	11,09	5,65	14,99	11,36
3,15	2,36	7,18	3,59	11,21	5,72	15,12	11,38
3,28	2,38	7,31	3,66	11,34	5,79	15,25	11,40
3,40	2,41	7,43	3,72	11,47	5,87	15,37	11,42
3,53	2,43	7,56	3,79	11,59	5,96	15,5	11,44
3,65	2,45	7,69	3,86	11,72	6,05	15,62	11,46
3,78	2,48	7,81	3,92	11,84	6,15	15,75	11,47
3,91	2,50	7,94	3,99				

Tabelle A - 2: pcH-Werte und Volumen der zugegebenen Natronlauge ([NaOH]<sub>0</sub> = 0,10 M) von Lösungen ( $V_{Probe}$  = 40,00 ml), die [CA]<sub>0</sub> = 0,01 M bzw. [TCA]<sub>0</sub> = 0,01 M und [NaCl]<sub>0</sub> = 0,07 M enthalten; T = 298,15 K

_	CA				TCA		
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН
0	2,46	2,00	5,77	0	2,80	2,00	6,02
0,04	2,49	2,04	5,84	0,04	2,86	2,04	6,10
0,08	2,53	2,08	5,93	0,08	2,94	2,08	6,18
0,12	2,58	2,12	6,01	0,12	3,01	2,12	6,27
0,16	2,63	2,16	6,10	0,16	3,08	2,16	6,37
0,20	2,68	2,20	6,21	0,20	3,15	2,20	6,48
0,24	2,73	2,24	6,32	0,24	3,22	2,24	6,61
0,28	2,78	2,28	6,46	0,28	3,29	2,28	6,75

	CA				_ TCA	11 1	L
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/m	l pcH	V/ml	рсН
0,32	2,83	2,32	6,63	0,3	2 3,36	2,32	6,96
0,36	2,89	2,36	6,89	0,3	6 3,42	2,36	7,31
0,40	2,95	2,40	7,41	0,4	0 3,48	2,40	8,87
0,44	3,01	2,44	10,07	0,4	4 3,54	2,44	10,45
0,48	3,07	2,48	10,59	0,4	8 3,61	2,48	10,75
0,52	3,13	2,52	10,82	0,5	2 3,67	2,52	10,93
0,56	3,19	2,56	10,96	0,5	6 3,72	2,56	11,05
0,60	3,26	2,60	11,08	0,6	0 3,78	2,60	11,15
0,64	3,33	2,64	11,16	0,6	4 3,84	2,64	11,23
0,68	3,40	2,68	11,24	0,6	8 3,90	2,68	11,30
0,72	3,47	2,72	11,30	0,7	2 3,96	2,72	11,35
0,76	3,55	2,76	11,35	0,7	6 4,01	2,76	11,40
0,80	3,62	2,80	11,40	0,8	0 4,07	2,80	11,45
0,84	3,70	2,84	11,45	0,8	4 4,13	2,84	11,49
0,88	3,77	2,88	11,49	0,8	8 4,19	2,88	11,53
0,92	3,85	2,92	11,52	0,9	2 4,24	2,92	11,56
0,96	3,92	2,96	11,56	0,9	6 4,30	2,96	11,59
1,00	3,99	3,00	11,59	1,0	0 4,36	3,00	11,62
1,04	4,06	3,04	11,62	1,0	4 4,41	3,04	11,65
1,08	4,13	3,08	11,64	1,0	8 4,47	3,08	11,68
1,12	4,20	3,12	11,67	1,1	2 4,53	3,12	11,70
1,16	4,27	3,16	11,69	1,1	6 4,59	3,16	11,72
1,20	4,34	3,20	11,72	1,2	0 4,65	3,20	11,75
1,24	4,41	3,24	11,74	1,2	4 4,71	3,24	11,77
1,28	4,47	3,28	11,76	1,2	8 4,77	3,28	11,79
1,32	4,54	3,32	11,78	1,3	2 4,83	3,32	11,81
1,36	4,61	3,36	11,80	1,3	6 4,89	3,36	11,82
1,40	4,68	3,40	11,82	1,4	0 4,96	3,40	11,84
1,44	4,75	3,44	11,83	1,4	4 5,03	3,44	11,86
1,48	4,82	3,48	11,85	1,4	8 5,09	3,48	11,87
1,52	4,89	3,52	11,87	1,5	2 5,16	3,52	11,89
1,56	4,96	3,56	11,88	1,5	6 5,23	3,56	11,90
1,60	5,03	3,60	11,90	1,6	0 5,30	3,60	11,92
1,64	5,11	3,64	11,91	1,6	4 5,37	3,64	11,93
1,68	5,18	3,68	11,92	1,6	8 5,45	3,68	11,95
1,72	5,25	3,72	11,94	1,7	2 5,51	3,72	11,96
1,76	5,33	3,76	11,95	1,7	6 5,59	3,76	11,97

	CA				TCA		
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	pcH
1,80	5,40	3,80	11,96	1,80	5,66	3,80	11,98
1,84	5,47	3,84	11,98	1,84	5,73	3,84	12,00
1,88	5,54	3,88	11,99	1,88	5,80	3,88	12,01
1,92	5,62	3,92	12,00	1,92	5,87	3,92	12,02
1,96	5,69	3,96	12,01	1,96	5,95	3,96	12,03
		4,00	12,02			4,00	12,04

Tabelle A - 3: pcH-Werte und Volumen der zugegebenen Natronlauge ([NaOH]<sub>0</sub> = 0,10 M) von Lösungen ( $V_{Probe} = 50,00$  ml), die [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M, [HCI]<sub>0</sub> = 0,01 M, [NaCl]<sub>0</sub> = 0,10 M und Nickelionen enthalten; T = 298,15 K; A: [Ni]<sub>0</sub> = 1,00·10<sup>-3</sup> M; B: [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M; C: [Ni] = 6,00·10<sup>-3</sup> M

A		В		С	
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН
0	2,00	0	2,02	0	2,01
0,10	2,01	0,10	2,03	0,10	2,01
0,20	2,02	0,20	2,03	0,20	2,02
0,30	2,03	0,30	2,04	0,30	2,03
0,40	2,04	0,40	2,05	0,40	2,04
0,50	2,05	0,50	2,05	0,50	2,04
0,60	2,06	0,60	2,06	0,60	2,05
0,70	2,07	0,70	2,07	0,70	2,06
0,80	2,08	0,80	2,08	0,80	2,07
0,90	2,09	0,90	2,09	0,90	2,08
1,00	2,10	1,00	2,10	1,00	2,09
1,10	2,11	1,10	2,11	1,10	2,11
1,20	2,12	1,20	2,13	1,20	2,12
1,30	2,13	1,30	2,14	1,30	2,13
1,40	2,14	1,40	2,15	1,40	2,14
1,50	2,16	1,50	2,16	1,50	2,15
1,60	2,17	1,60	2,17	1,60	2,16
1,70	2,18	1,70	2,19	1,70	2,18
1,80	2,19	1,80	2,20	1,80	2,19
1,90	2,21	1,90	2,21	1,90	2,20
2,00	2,22	2,00	2,23	2,00	2,22
2,10	2,24	2,10	2,24	2,10	2,23
2,20	2,25	2,20	2,25	2,20	2,24

A		В		С	
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН
2,30	2,27	2,30	2,27	2,30	2,26
2,40	2,28	2,40	2,29	2,40	2,27
2,50	2,30	2,50	2,30	2,50	2,29
2,60	2,31	2,60	2,32	2,60	2,30
2,70	2,33	2,70	2,33	2,70	2,32
2,80	2,35	2,80	2,35	2,80	2,34
2,90	2,37	2,90	2,37	2,90	2,35
3,00	2,38	3,00	2,39	3,00	2,37
3,10	2,40	3,10	2,41	3,10	2,39
3,20	2,42	3,20	2,43	3,20	2,41
3,30	2,45	3,30	2,45	3,30	2,43
3,40	2,47	3,40	2,47	3,40	2,45
3,50	2,49	3,50	2,49	3,50	2,47
3,60	2,51	3,60	2,51	3,60	2,49
3,70	2,54	3,70	2,54	3,70	2,51
3,80	2,56	3,80	2,56	3,80	2,53
3,90	2,59	3,90	2,59	3,90	2,56
4,00	2,62	4,00	2,61	4,00	2,58
4,10	2,65	4,10	2,64	4,10	2,61
4,20	2,68	4,20	2,67	4,20	2,63
4,30	2,71	4,30	2,70	4,30	2,66
4,40	2,74	4,40	2,73	4,40	2,69
4,50	2,78	4,50	2,77	4,50	2,72
4,60	2,81	4,60	2,80	4,60	2,74
4,70	2,85	4,70	2,84	4,70	2,77
4,80	2,89	4,80	2,87	4,80	2,81
4,90	2,93	4,90	2,91	4,90	2,84
5,00	2,98	5,00	2,95	5,00	2,87
5,10	3,03	5,10	2,99	5,10	2,90
5,20	3,07	5,20	3,04	5,20	2,94
5,30	3,13	5,30	3,08	5,30	2,97
5,40	3,18	5,40	3,13	5,40	3,01
5,50	3,23	5,50	3,17	5,50	3,04
5,60	3,29	5,60	3,22	5,60	3,08
5,70	3,35	5,70	3,27	5,70	3,11
5,80	3,41	5,80	3,32	5,80	3,15
5,90	3,47	5,90	3,37	5,90	3,19

A		B		С	
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН
6,00	3,53	6,00	3,42	6,00	3,22
6,10	3,59	6,10	3,47	6,10	3,26
6,20	3,66	6,20	3,52	6,20	3,30
6,30	3,73	6,30	3,57	6,30	3,34
6,40	3,80	6,40	3,62	6,40	3,38
6,50	3,87	6,50	3,67	6,50	3,42
6,60	3,94	6,60	3,73	6,60	3,47
6,70	4,02	6,70	3,79	6,70	3,51
6,80	4,11	6,80	3,84	6,80	3,55
6,90	4,20	6,90	3,90	6,90	3,60
7,00	4,31	7,00	3,97	7,00	3,65
7,10	4,43	7,10	4,03	7,10	3,70
7,20	4,56	7,20	4,11	7,20	3,76
7,30	4,73	7,30	4,19	7,30	3,82
7,40	4,92	7,40	4,28	7,40	3,89
7,50	5,13	7,50	4,38	7,50	3,96
7,60	5,38	7,60	4,51	7,60	4,05
7,70	5,65	7,70	4,69	7,70	4,16
7,80	5,96	7,80	4,94	7,80	4,31
7,90	6,47	7,90	5,43	7,90	4,53
8,00	7,89	8,00	6,59	8,00	5,04
8,10	9,07	8,10	7,90	8,10	6,14
8,20	9,42	8,20	8,58	8,20	7,22
8,30	9,62	8,30	8,83	8,30	7,78
8,40	9,82	8,40	8,97	8,40	7,98
8,50	10,04	8,50	9,10	8,50	8,07
8,60	10,24	8,60	9,23	8,60	8,12
8,70	10,40	8,70	9,38	8,70	8,16
8,80	10,53	8,80	9,55	8,80	8,19
8,90	10,64	8,90	9,74	8,90	8,22
9,00	10,72	9,00	9,96	9,00	8,24
9,10	10,79	9,10	10,18	9,10	8,26
9,20	10,86	9,20	10,36	9,20	8,28
9,30	10,91	9,30	10,51	9,30	8,30
9,40	10,96	9,40	10,62	9,40	8,32
9,50	11,00	9,50	10,71	9,50	8,33
9,60	11,04	9,60	10,78	9,60	8,35

A		В		C	_
V/ml	рсН	V/ml	рсН	V/ml	рсН
9,70	11,07	9,70	10,84	9,70	8,36
9,80	11,10	9,80	10,89	9,80	8,38
9,90	11,14	9,90	10,86	9,90	8,39
10,00	11,16	10,00	10,92	10,00	8,41
10,10	11,19	10,10	10,97	10,10	8,43
10,20	11,22	10,20	11,01	10,20	8,44
10,30	11,24	10,30	11,05	10,30	8,46
10,40	11,26	10,40	11,08	10,40	8,48
10,50	11,28	10,50	11,11	10,50	8,50
10,60	11,30	10,60	11,14	10,60	8,53
10,70	11,32	10,70	11,17	10,70	8,55
10,80	11,33	10,80	11,19	10,80	8,58
10,90	11,35	10,90	11,21	10,90	8,61
11,00	11,36	11,00	11,23	11,00	8,64
11,10	11,38	11,10	11,26	11,10	8,67
11,20	11,39	11,20	11,27	11,20	8,71
11,30	11,41	11,30	11,29	11,30	8,76
11,40	11,42	11,40	11,31	11,40	8,81
11,50	11,43	11,50	11,33	11,50	8,87

Tabelle A - 4: Vergleich von konditionalen Gleichgewichtskonstanten (I = 0,10 M, T 298,15 K) mit den daraus berechneten thermodynamischen Konstanten; die Aktivitätskoeffizienten wurden mit der von *Davies* erweiterten *Debey-Hückel*-Formel (3.22), aber mit separaten Ladungen in den Molekülen, bestimmt

konditionale Dissoziationskonstante	pcK- Wert	thermodynamische Dissoziationskonstante	pK- Wert
$\mathbf{K}_{\mathrm{aLH}} \mid \frac{\left(\mathrm{CA}^{44} \not\mid \left(\mathrm{H}^{2} \not\mid\right)\right)}{\left(\mathrm{CAH}^{34} \not\mid\right)}$	13,00 ð 0,20	$\mathbf{K}_{\mathrm{aLH}}^{\mathrm{therm}} \mid \frac{\left(\mathrm{CA}^{44} \right) \left(\mathrm{H}^{2} \right)}{\left(\mathrm{CAH}^{34} \right)} \stackrel{f_{\mathrm{CA}}}{\models} \frac{f_{\mathrm{CA}}}{f_{\mathrm{CAH}}}$	13,22 ð 0,20
$\mathbf{K}_{\mathrm{aLH2}} \mid \frac{\left(\mathrm{CAH}^{34} \not\mid \left(\mathrm{H}^{2} \not\mid \right)\right)}{\left(\mathrm{CAH}_{2}^{24} \not\mid \right)}$	5,64 ð 0,02	$K_{aLH2}^{therm} \mid \frac{\left(CAH^{34}\right) \left(H^{2}\right)}{\left(CAH_{2}^{24}\right)} \frac{f_{CAH}}{f_{CAH2}} f_{H}$	6,30 ð 0,10
$K_{aLH3} \mid \frac{\left(CAH_2^{24} \not\downarrow \left(H^2 \not\downarrow \right) \right)}{CAH_3^4}$	4,43 ð 0,02	$\mathbf{K}_{\mathrm{aLH3}}^{\mathrm{therm}} \mid \frac{\left(\mathrm{CAH}_{2}^{24} \not\mid \left(\mathrm{H}^{2} \not\mid \right)}{\mathrm{CAH}_{3}^{4}} \not\mid \frac{f_{\mathrm{CAH2}} \not\mid f_{\mathrm{H}}}{f_{\mathrm{CAH3}}}$	4,76 ð 0,10
$K_{aLH4} \mid \frac{\left(CAH_{3}^{4}\right)\left(H^{2}\right)}{\left(CAH_{4}\right)}$	3,02 ∂ 0,03	$K_{aLH4}^{therm} \mid \frac{\left(CAH_{3}^{4} \not\mid \left(H^{2} \not\mid \right)\right)}{\left(CAH_{4} \not\mid \right)} f_{CAH3} f_{H}$	3,24 ð 0,10

konditionale Dissoziationskonstante	pcK- Wert	thermodynamische Dissoziationskonstante	pK- Wert
$K_{dMLH} \mid \frac{\left(CAH^{34}\right)\left(Ni^{22}\right)}{\left(NiCAH^{4}\right)}$	5,55 ð 0,20	$K_{dMLH}^{therm} \mid \frac{\left(CAH^{34} \not\mid \left(Ni^{22} \not\mid f_{CAH} \not\mid f_{Ni}\right)\right)}{\left(NiCAH^{4} \not\mid f_{NiCAH} \not\mid f_{NiCAH}\right)} f_{NiCAH}$	6,21 ð 0,20
$K_{aML} \mid \frac{\left(\text{NiCAOH}^{34}\right) \left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{NiCA}^{24}\right)}$	11,99 ð 0,50	$K_{aML}^{therm} \mid \frac{\left(\text{NiCAOH}^{34} \not\downarrow \left(\text{H}^{2} \not\downarrow\right) \left(\text{H}^{2} \not\downarrow\right)}{\left(\text{NiCA}^{24} \not\downarrow\right)} \frac{f_{\text{NiCAOH}} f_{\text{H}}}{f_{\text{NiCA}}}$	12,21 ð 0,50
$K_{aMLH} \mid \frac{\left(\text{NiCA}^{24}\right) \left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}^{4}\right)}$	9,10 ð 0,30	$K_{aMLH}^{therm} \mid \frac{\left(\text{NiCA}^{24}\right) \left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}^{4}\right)} \stackrel{f_{\text{NiCA}}}{=} \frac{f_{\text{NiCA}}}{f_{\text{NiCAH}}}$	9,43 ð 0,30
$K_{aMLH2} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}^{4}\right) \left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}_{2}\right)}$	3,53 ð 0,07	$K_{aMLH2}^{therm} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}^{4}\right) \left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}_{2}\right)} \text{f}_{\text{NiCAH}} \text{f}_{\text{H}}$	3,75 ð 0,10
$K_{aMLH3} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}_{2}\right)\left(\text{H}^{2}\right)}{\left(\text{NiCAH}_{3}^{2}\right)}$	2,77 ð 0,30	$K_{aMLH3}^{therm} \mid \frac{\left(\text{NiCAH}_{2} \not\downarrow \left(H^{2} \not\downarrow \right) f_{H} \right)}{\left(\text{NiCAH}_{3}^{2} \not\downarrow \right)} f_{NiCAH3}$	2,77 ð 0,30

### A.2 Spektralphotometrische Messdaten

Einige Gleichgewichtskonstanten können nur in Kombination von potentiometrischen und spektralphotometrischen Messungen bestimmt werden. Die Absorptionskoeffizienten aller Spezies werden aus Absorptionsmessungen bestimmt. In Tabelle A - 5 sind die Absorptionen dividiert durch die Schichtdicke von Nickel-Citronensäure-Lösungen in Abhängigkeit vom pcH-Wert aufgelistet.

Tabelle A - 5: Absorptionswerte dividiert durch die Schichtdicke (d = 5,00 cm) von Nickel-Citronensäure-Lösungen in Abhängigkeit des pcH-Wertes;  $[Ni]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M;  $[NaCl]_0 = 0,10$  M; T = 298,15 K; A:  $[CA]_0 = 1,00\cdot10^{-3}$  M; B:  $[CA]_0 = 2,00\cdot10^{-3}$  M; C:  $[CA]_0 = 6,00\cdot10^{-3}$  M

A		В		С	
рсН	A/d	рсН	A/d	рсН	A/d
2,89	9,86·10 <sup>-3</sup>	0,90	9,08·10 <sup>-3</sup>	0,57	9,24.10-3
2,89	9,86·10 <sup>-3</sup>	1,44	9,21.10-3	1,88	9,36.10-3
3,39	1,10.10-2	2,02	9,32.10-3	1,89	9,40.10-3
3,39	1,10.10-2	2,26	9,31·10 <sup>-3</sup>	2,89	1,13.10-2
3,89	1,26.10-2	2,34	9,19.10-3	3,39	1,44.10-2
3,89	$1,27 \cdot 10^{-2}$	2,48	9,47.10-3	3,59	1,62.10-2
3,89	1,29.10-2	2,82	9,78·10 <sup>-3</sup>	3,89	1,74.10-2
3,89	1,26.10-2	2,89	1,02.10-2	4,39	1,79.10-2

$\boldsymbol{A}$		В		C	
рсН	A/d	pcH	A/d	pcH	A/d
3,89	1,29.10-2	3,19	1,11.10-2	4,89	$1,77 \cdot 10^{-2}$
3,89	1,26.10-2	3,30	1,16.10-2	5,39	1,69·10 <sup>-2</sup>
3,89	1,26.10-2	3,39	$1,22 \cdot 10^{-2}$	5,89	$1,65 \cdot 10^{-2}$
3,89	1,27·10 <sup>-2</sup>	3,59	$1,28 \cdot 10^{-2}$	6,69	1,60.10-2
4,39	1,36.10-2	3,85	1,43.10-2	7,89	1,55.10-2
4,39	1,36·10 <sup>-2</sup>	3,89	$1,52 \cdot 10^{-2}$	7,89	1,53.10-2
4,89	1,36.10-2	3,89	1,48.10-2	8,39	1,56.10-2
5,39	1,39·10 <sup>-2</sup>	4,39	1,66.10-2	8,89	1,61.10-2
5,39	1,39·10 <sup>-2</sup>	4,89	$1,72 \cdot 10^{-2}$	8,89	1,65.10-2
5,89	1,38·10 <sup>-2</sup>	4,89	$1,72 \cdot 10^{-2}$	8,97	1,76.10-2
5,89	1,38·10 <sup>-2</sup>	5,39	$1,78 \cdot 10^{-2}$	9,19	1,82.10-2
6,69	$1,40.10^{-2}$	5,89	$1,78 \cdot 10^{-2}$	9,39	2,04.10-2
6,69	$1,40.10^{-2}$	6,69	$1,77 \cdot 10^{-2}$	9,59	2,29.10-2
7,84	$1,46 \cdot 10^{-2}$	7,79	1,91.10-2	9,89	$2,55 \cdot 10^{-2}$
8,03	1,47.10-2	7,89	1,74.10-2	9,89	2,69.10-2
8,35	1,60.10-2	8,02	1,84.10-2	9,92	2,81.10-2
8,66	1,98·10 <sup>-2</sup>	8,31	1,93.10-2	10,09	2,76.10-2
8,79	$2,09 \cdot 10^{-2}$	8,39	1,81.10-2	10,39	2,93.10-2
9,02	$2,18 \cdot 10^{-2}$	8,56	$2,00.10^{-2}$	10,69	3,02.10-2
9,27	$2,28 \cdot 10^{-2}$	8,79	$2,30.10^{-2}$	10,89	3,07.10-2
9,34	$2,25 \cdot 10^{-2}$	8,83	$2,28 \cdot 10^{-2}$	11,04	3,07.10-2
9,77	2,47·10 <sup>-2</sup>	8,89	$2,17 \cdot 10^{-2}$	11,39	2,99.10-2
10,06	2,36·10 <sup>-2</sup>	8,90	$2,29 \cdot 10^{-2}$	11,39	2,95.10-2
10,63	$2,15 \cdot 10^{-2}$	9,39	$2,60.10^{-2}$	11,68	2,38.10-2
10,89	2,25·10 <sup>-2</sup>	9,89	$2,80.10^{-2}$	11,75	2,48.10-2
11,27	$2,11\cdot 10^{-2}$	9,95	$2,85 \cdot 10^{-2}$	11,89	1,90.10-2
11,32	1,94·10 <sup>-2</sup>	10,39	$2,63 \cdot 10^{-2}$	11,89	1,89.10-2
11,69	$2,03 \cdot 10^{-2}$	10,89	$2,31\cdot 10^{-2}$		

In Abbildung A. 1.1 sind die zu Abbildung 3.2.3 gehörenden Absorptionsspektren von wässrigen Nickel-Citronensäurelösungen für drei verschiedene pcH-Werte in Abhängigkeit von der Ligandeinwaage dargestellt. Die Metallionenkonzentration ist  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M, und die Ligandeinwaage wird zwischen 0  $\Omega$  [CA]<sub>0</sub>  $\Omega$  0,01 M variiert.



Abbildung A. 1.1: Absorptionsspektren von wässrigen Nickel-Citronensäurelösungen bei drei pcH-Werten und in Abhängigkeit von der Citronensäureeinwaage;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M;  $[NaCl]_0 = 0,10$  M; d = 5,00 cm; T = 298,15 K

0	3,00·10 <sup>-3</sup> M	6,00·10 <sup>-3</sup> M	9,00·10 <sup>-3</sup> M
1,00·10 <sup>-3</sup> M	4,00·10 <sup>-3</sup> M	7,00·10 <sup>-3</sup> M	$1,00.10^{-2}$ M
2,00·10 <sup>-3</sup> M	5,00·10 <sup>-3</sup> M	8,00·10 <sup>-3</sup> M	

## A.3 Kinetische Daten

Die kinetischen Messdaten werden mit Hilfe von Drucksprung-Messungen erhalten. Im Folgenden sind die daraus erhaltenen Relaxationszeiten  $\vartheta$  und den jeweiligen Parameter (pcH-Wert bzw. pH-Wert, Einwaagekonzentration an Ligand, Metallionen und Natriumchlorid, Temperatur), der variiert wurde, für die in dieser Arbeit dargestellten Abbildungen aufgelistet.

\_\_\_\_

\_\_\_\_

Tabelle A - 6 : Relaxationszeiten  $\vartheta$  in Abhängigkeit vom pcH-Wert und Indikator;  $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M;  $[In]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5}$  M (für BPB und BKG) und  $[In]_0 = 2,00 \cdot 10^{-5}$  M (für BTB);  $I_{NaCl} = 0,10$  M; T = 298,15 K

BI	PB	B	ĶG	B	ГВ
рсН	Ժms	рсН	ઝms	рсН	Ժms
3,40	9,02	3,50	10,75	4,96	14,70
3,54	9,21	3,59	10,94	5,12	17,17
3,69	9,30	3,61	9,36	5,25	14,43
3,84	9,69	3,89	10,21	5,43	17,75
3,91	9,59	3,95	9,45	5,65	18,32
3,94	10,37	3,97	10,12	5,91	18,24
3,95	9,85	4,05	9,95	6,40	18,41
4,06	10,34	4,10	11,13	6,57	18,17
4,09	10,24	4,16	11,03	7,17	17,47
4,09	10,20	4,18	11,12	8,21	22,19
4,10	10,25	4,20	11,33	5,29	16,23
4,32	11,12	4,30	12,06	_	
4,48	11,56	4,39	11,35	_	
4,69	14,63	4,46	11,84	-	
4,75	12,89	4,52	12,15	-	
4,86	13,33	4,52	12,02	-	
		4,67	12,71	-	
		4,75	12,03	_	
		4,98	13,85	_	
		5,09	14,42	_	
		5,33	15,03	_	
		5,58	17,45	-	
		5,61	18,9	_	
		5,61	16,57	_	
		5,70	17,64	_	

8,26 13,79
pH = 4		pH = 4,5		pH =	pH = 5	
[CA] <sub>0</sub> /M	ઝms	[CA] <sub>0</sub> /M	ઝms	[CA] <sub>0</sub> /M	Ժms	
1,00.10-3	10,19	1,00.10-3	9,50	0,40.10-3	7,17	
$1,00.10^{-3}$	8,59	1,30.10-3	10,22	0,50.10-3	6,22	
$1,20.10^{-3}$	9,70	1,30.10-3	10,57	0,80.10-3	7,74	
$1,40.10^{-3}$	9,05	1,50.10-3	10,64	0,80.10-3	6,67	
1,60.10-3	9,60	$1,50.10^{-3}$	10,57	1,00.10-3	7,33	
1,60·10 <sup>-3</sup>	9,67	$1,75 \cdot 10^{-3}$	11,32	1,00.10-3	7,49	
$2,00.10^{-3}$	9,26	$1,75 \cdot 10^{-3}$	10,69	1,40.10-3	8,99	
$2,00.10^{-3}$	9,26	$2,00.10^{-3}$	11,46	1,60.10-3	10,47	
$2,00.10^{-3}$	9,32	$2,50\cdot10^{-3}$	11,96	1,80.10-3	9,78	
$2,40.10^{-3}$	10,05	$2,50\cdot10^{-3}$	11,57	2,00.10-3	13,74	
$2,80.10^{-3}$	9,97	3,00.10-3	10,88	2,00.10-3	14,98	
$2,80.10^{-3}$	9,97	3,20.10-3	10,30	2,00.10-3	13,85	
3,00.10-3	9,37	7,00.10-3	8,869	2,00.10-3	13,88	
3,20·10 <sup>-3</sup>	9,51	9,00·10 <sup>-3</sup>	7,99	3,00.10-3	13,37	
$3,50.10^{-3}$	9,53			3,00.10-3	13,83	
3,50·10 <sup>-3</sup>	9,81			3,00.10-3	13,77	
$4,00.10^{-3}$	8,47			$4,00\cdot10^{-3}$	18,78	
$4,00.10^{-3}$	8,60			4,00.10-3	20,69	
$4,50.10^{-3}$	7,47			5,00·10 <sup>-3</sup>	25,75	
5,50·10 <sup>-3</sup>	7,02			5,00·10 <sup>-3</sup>	23,41	
7,00·10 <sup>-3</sup>	6,12			5,00.10-3	22,04	
8,50·10 <sup>-3</sup>	5,65			6,80·10 <sup>-3</sup>	39,80	
9,00·10 <sup>-3</sup>	5,89			6,80.10-3	25,67	
1,00.10-2	4,34			7,00.10-3	21,97	
				8,00.10-3	21,17	
				1,00.10-2	23,33	

Tabelle A - 7 : Relaxationszeiten  $\vartheta$ in Abhängigkeit von der Citronensäureeinwaage bei pH = 4, pH = 4,5 und pH = 5;  $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$  M;  $[In]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5}$  M (für BPB und BKG);  $I_{NaCl} = 0,10$  M; T = 298,15 K

pH = 4		рН	= 5
[Ni] <sub>0</sub> /M	ϑms	[Ni] <sub>0</sub> /M	
0,40.10-3	16,62	0,40.10-3	3
0,80·10 <sup>-3</sup>	13,16	0,40.10-3	2
1,20.10-3	12,31	0,40.10-3	2
1,60.10-3	10,60	0,60.10-3	2
2,00.10-3	9,26	0,60.10-3	2
2,00.10-3	9,26	0,60.10-3	2
2,40.10-3	9,03	0,80.10-3	2
2,80.10-3	7,90	0,80.10-3	2
2,80.10-3	8,81	1,00.10-3	2
3,20.10-3	7,44	1,20.10-3	1
3,50·10 <sup>-3</sup>	7,51	1,36.10-3	1
3,60.10-3	7,40	1,36.10-3	1
4,00.10-3	7,05	1,36.10-3	1
4,00·10 <sup>-3</sup>	7,38	1,60.10-3	1
		2	

Tabelle A - 8 : Relaxationszeiten $\vartheta$ in Abhängigkeit von der Nickel	<b> </b> -
nitrateinwaage bei pH = 4 und pH = 5; $[CA]_0 = 2,00.10^{-3} \text{ M}; [In]_0 = 10^{-3} \text{ M}; [In]_0 = $	=
$1,50\cdot10^{-5}$ M (für BPB und BKG); $I_{NaCl} = 0,10$ M; T = 298,15 K	

0,40.10-3	29,87
0,40.10-3	29,34
0,60.10-3	27,67
0,60.10-3	24,19
0,60.10-3	21,36
0,80.10-3	21,57
0,80.10-3	22,24
1,00.10-3	21,93
1,20.10-3	14,33
1,36.10-3	13,30
1,36.10-3	13,30
1,36.10-3	13,93
1,60.10-3	14,58
2,00.10-3	14,98
2,00.10-3	13,74
2,00.10-3	13,88
2,00.10-3	13,85
2,00.10-3	13,44
2,40.10-3	10,09
2,80.10-3	7,30
3,20.10-3	6,32
3,60.10-3	5,81
4,00.10-3	5,33
4,00.10-3	5,45
5,00.10-3	4,39
6,00·10 <sup>-3</sup>	3,45

ℋms

33,60

$\mathbf{pH} = 4$		
T/K	ઝms	
[ <b>BPB</b> ] = 1	,05·10 <sup>-5</sup> M	
288,15	19,79	
293,15	16,12	
298,15	9,38	
303,15	10,7	
303,15	7,77	
308,15	5,8	
313,15	4,6	
$[BPB] = 1,20 \cdot 10^{-5} M$		
283,15	32,91	
288,15	20,52	
293,15	15,18	
298,15	10,19	
303,15	7,52	
$[BPB] = 1,50 \cdot 10^{-5} M$		
288,15	21,77	
293,15	15	
298,15	12,22	
303,15	8,01	
308,15	8,2	

Tabelle A - 9 : Relaxationszeiten $\vartheta$ in Abhängigkeit von der Tempe-	
ratur bei pH = 4 und pH = 5; $[CA]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$ M; $[Ni]_0 = 2,00 \cdot 10^{-3}$ M	
(wenn nicht anders angegeben); I <sub>NaCl</sub> = 0,10 M	

pH = 5		
T/K	ઝms	
$[CA]_0 = [Ni]$	$_0 = 1,00 \cdot 10^{-3}$	
293,15	25,96	
298,15	19,88	
303,15	14,11	
$[CA]_0 = [Ni]$	$_0 = 1,00 \cdot 10^{-3}$	
288,15	30,41	
293,15	17,57	
298,15	13,85	
303,15	9,37	
308,15	7,07	

pH = -	4,00	pH =	pH = 5,00	
[NaCl] <sub>0</sub> /M	ઝms	[NaCl] <sub>0</sub> /M	ઝેms	
0,02	7,05	0,20	16,51	
0,04	8,79	0,18	16,38	
0,05	8,29	0,16	15,14	
0,06	8,53	0,15	15,50	
0,08	9,48	0,12	14,53	
0,10	9,26	0,12	13,99	
0,12	11,46	0,10	13,88	
0,13	9,99	0,10	13,85	
0,16	10,78	0,10	14,98	
0,18	10,36	0,10	13,74	
0,20	9,79	0,08	12,84	

Tabelle A - 10 : Relaxationszeiten  $\vartheta$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke (NaCl) bei pH = 4,00 und pH = 5,00; [CA]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M; [Ni]<sub>0</sub> = 2,00·10<sup>-3</sup> M; [In]<sub>0</sub> = 1,50·<sup>-5</sup> M; T = 298,15 K

## Anhang B: Charakterisierung einiger pH-Indikatoren

### **B.1** Charakterisierung von pH-Indikatoren

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige pH-Indikatoren verwendet und charakterisiert. Dazu wird die Absorption wässriger Indikator-Lösungen in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration, die mit Hilfe von Puffern konstant gehalten werden, bei einer konstanten Ionenstärke ( $[NaCl]_0 = 0,10$  M) und Temperatur von T = 298,15 K gemessen. Als Puffersubstanzen werden Natriumformiat (im pH-Bereich 3,00 ÖpH Ö5,00), Natriumacetat (im pH-Bereich 5,00 ÖpH Ö7,00) und di-Natriumhydrogenphosphat (im pH-Bereich 7,00 ÖpH Ö9,00) eingesetzt. Im sauren und basischen Bereich werden die pH-Werte nur durch Zugabe von Salzsäure und Natronlauge eingestellt. Die pH-Werte der Lösungen werden dabei unter Verwendung der *Davies*-Gleichung (Gleichung (3.22), *Davies*, 1938 und 1962) und der pK-Werte der Puffersubstanzen, Stoffmengenbilanzen und Elektroneutralität berechnet und anschließend durch Messung des Wertes mit der pH-Elektrode überprüft.

Die Indikatorgleichgewichte werden durch Schema B - 1 beschrieben. Dabei treten drei Protonierungsstufen auf; die zweifach protonierte Form  $InH_2$  (pK<sub>InH2</sub> é 1,3; *Bishop*, 1972) bleibt im folgenden unberücksichtigt, da die Indikatormoleküle im jeweiligen untersuchten pH-Bereich (3 < pH Ö9) in den deprotonierten Formen InH<sup>-</sup> und In<sup>2-</sup> vorliegen.

 $In^{2-} + 2 H^+ \implies InH^- + H^+ \implies InH_2$ 

Schema B - 1: Gleichgewichte der verwendeten Indikatoren

$$K \mid \frac{\left(\ln^{24} \not\downarrow \left(H^2 \not\downarrow\right)}{\left(\ln H^4 \not\downarrow\right)} \tag{B.1}$$

$$\operatorname{In}_{0} \mid \left( \operatorname{InH}^{4} \not 2 \left( \operatorname{In}^{24} \not 4 \right) \right)$$
(B.2)

$$\frac{A}{d} \mid \ln_0 \frac{\kappa_{\ln} \kappa_{\ln} 2 \kappa_{\ln H} (H^2)}{K_{\ln} 2 (H^2)}$$
(B.3)

Die Gleichgewichtskonstante aller Indikatorsysteme beschreibt Gleichung (B.1). Für die Absorption gilt das *Lambert-Beer*'sche Gesetz (3.24), das zusammen mit der Mengenbilanz über die Indikatoreinwaage (Gleichung (B.2)) die Form in Gleichung (B.3) hat, die an die Messwerte der Absorptionen am Maximum angepasst wird. Daraus werden die Gleichgewichtskonstante K<sub>In</sub> und die Absorptionskoeffizienten In und InH der Indikatorei erhalten.

#### B.1.1 Bromphenolblau



Abbildung B. 1: Strukturformel des vollständig protonierten Indikators Bromphenolblau (3,3',5,5'-Tetrabromphenolsulphonphtalein)

Abbildung B. 1 zeigt die Strukturformel des Bromphenolblaumoleküls in seiner zweifach protonierten Form; in Abbildung B. 2 sind die UV/VIS-Spektren des Indikators bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Die saure Form besitzt ein Absorptionsmaximum bei = 436,0 nm, die basische ein Maximum bei = 592,0 nm. In Abbildung B. 3 sind die Absorptionen bei den Maxima gegen den pH-Wert aufgetragen; die eingezeichnete Kurve ist die beste Anpassung der Gleichung (B.3) an die Messdaten.



Abbildung B. 2: UV/VIS-Spektren einer Lösung von Bromphenolblau in Abhängigkeit vom pH-Wert bei T = 298,15 K;  $[BPB]_0 =$  1,50·10<sup>-5</sup> M,  $[NaCl]_0 = 0,10$  M, d = 1,00 cm; pH-Werte mit steigender Absorption bei = 592,0 nm: pH = 2,41; 2,51; 2,81; 3,07; 3,39; 3,51; 3,70; 3,86; 4,04; 4,27; 4,62; 4,83; 5,02; 5,25; 5,61; 5,71



Abbildung B. 3: Absorption einer Bromphenolblaulösung in Abhängigkeit vom pH-Wert;  $[BPB]_0 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[NaCl]_0 = 0.10 \text{ M}$ , d = 1.00 cm; () = 592.0 nm, () = 436.0 nm

Die Auswertung liefert eine Protonierungskonstante K<sub>In</sub> für Bromphenolblau:

$$pK_{In} = 4,52 \pm 0,02^{15}.$$

In Tabelle B - 1 sind die Absorptionskoeffizienten der beiden Formen aufgelistet. Die Isosbestischen Punkte liegen sich bei = 496,0 nm, = 325,0 nm und = 286,0 nm.

Tabelle B - 1: Absorptionskoeffizienten  $_{In}$  und  $_{InH}$  für Bromphenolblau für  $[NaCl]_0 = 0,10$  M und T = 298,15 K

/nm	<sub>InH</sub> /M <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>	$_{In}/M^{-1}\cdot cm^{-1}$
436,0	$22\ 800\pm160$	$1\ 330\pm170$
592,0	0	$67\ 100 \pm 490$

#### B.1.2 Bromkresolgrün



Abbildung B. 4: Strukturformel des vollständig protonierten Indikators Bromkresolgrün (3,3',5,5'-Tetrabrom-m-kresolsulphonphtalein)

Die Strukturformel von zweifach protoniertem Bromkresolgrün ist in Abbildung B. 4 und die UV/VIS-Spektren bei unterschiedlichen pH-Werten sind in Abbildung B. 5 dargestellt. Das Absorptionsmaximum der sauren Indikatorform liegt bei = 443,0 nm, die der basischen bei = 616,0 nm. Die Abbildung B. 6 zeigt die Auftragung der Absorptionen bei den Maxima gegen den pH-Wert mit der besten Anpassung nach Gleichung (B.3) an die Messdaten.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>  $pK_{In,20^{\circ}C} = 4,23 \pm 0,02$  (Bishop, 1972; Kardel, 1992)



Abbildung B. 5: UV/VIS-Spektren einer Lösung von Bromkresolgrün in Abhängigkeit vom pH-Wert bei T = 298,15 K;  $[BKG]_0 =$ 1,5·10<sup>-5</sup> M,  $[NaCl]_0 = 0,10$  M, d = 1,00 cm; pH-Werte bei = 616,0 nm mit steigender Absorption: pH = 2,97; 3,27; 3,59; 3,96; 4,24; 4,58; 4,74; 4,98; 5,23; 5,57; 5,68; 5,89; 6,23; 6,47; 6,73; 6,89; 7,14; 7,37



Abbildung B. 6: Absorption einer Bromkresolgrünlösung in Abhängigkeit vom pH-Wert;  $[BKG]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[NaCl]_0 = 0,10 \text{ M}$ , d = 1,00 cm; ( ) = 616,0 nm, ( ) = 443,0 nm

Die Protonierungskonstante KIn für Bromkresolgrün lautet:

$$pK_{In} = 5,00 \pm 0,02^{16}.$$

Die Absorptionskoeffizienten des Indikators in der einfach und zweifach deprotonierten Form sind in Tabelle B - 2 eingetragen. Der Isosbestische Punkt liegt bei = 509,0 nm.

Tabelle B - 2: Absorptionskoeffizienten  $_{In}$  und  $_{InH}$  für Bromkresolgrün für [NaCl] = 0,1 M und T = 298,15 K

/nm	$_{\rm InH}/{\rm M}^{-1}{\rm \cdot cm}^{-1}$	$_{\rm In}/{\rm M}^{-1}\cdot{\rm cm}^{-1}$
443,0	$19\ 270\pm140$	$3\ 360\pm 80$
616,0	$301\pm250$	$44\ 060 \pm 150$

#### B.1.3 Bromthymolblau



Abbildung B. 7: Strukturformel des vollständig protonierten Indikators Bromthymolblau (3,3'-Dibromthymolsulphonphtalein)

In Abbildung B. 7 ist die Strukturformel und in Abbildung B. 8 sind die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen pH-Werten von Bromthymolblau dargestellt. Die UV/VIS-Spektren zeigen ein Absorptionsmaximum der sauren Form bei = 433,0 nm und der basischen Form bei = 617,0 nm. In der Abbildung B. 9 sind die Absorptionen bei den Maxima gegen den pH-Wert und die besten Anpassung nach Gleichung (B.3) an die Messdaten aufgetragen.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>  $pK_{In,25^{\circ}C} = 4,97 \pm 0,01$  (*Goette*, 2000);  $pK_{In,20^{\circ}C} = 4,66$  (*Bishop*, 1972)



Abbildung B. 8: UV/VIS-Spektren einer Lösung von Bromthymolblau in Abhängigkeit vom pH-Wert bei T = 298,15 K;  $[BTB]_0 =$ 1,50·10<sup>-5</sup> M,  $[NaCl]_0 = 0,10$  M, d = 1,00 cm; pH-Werte bei = 617,0 nm mit steigender Absorption: pH = 3,76; 4,36; 4,91; 5,58; 6,24; 6,87; 7,32; 9,14; 9,54; 10,02; 10,50; 11,45; 11,75



Abbildung B. 9: Auftragung der Absorption einer Bromthymolblaulösung in Abhängigkeit vom pH-Wert;  $[BTB]_0 = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ M},$  $[NaCl]_0 = 0,10 \text{ M}, d = 1,00 \text{ cm}; () = 617,0 \text{ nm}, () = 433,0 \text{ nm}$ 

Es ergibt sich eine Protonierungskonstante  $K_{In}$  für Bromthymolblau:

$$pK_{In} = 7,03 \pm 0,02^{17}.$$

In Tabelle B - 3 sind die Absorptionskoeffizienten des Indikators für die einfach protonierte und zweifach deprotonierte Form zusammengestellt. Die Isosbestischen Punkte liegen bei = 500,0 nm und = 324,0 nm.

Tabelle B - 3: Absorptionskoeffizienten  $_{In}$  und  $_{InH}$  von Bromthymolblau für [NaCl] = 0,1 M und T = 298,15 K

/nm	$_{\rm InH}/{\rm M}^{-1}{\rm \cdot cm}^{-1}$	$_{In}/M^{-1}\cdot cm^{-1}$
433,0	$17\ 290\pm 113$	3 492 ± 116
617,0	$91\pm410$	$40\ 111 \pm 425$

 $<sup>^{17}</sup>$  pK<sub>In,25°C</sub> = 7,04 ± 0,03 (*Goette*, 2000); pK<sub>In,20°C</sub> = 7,05 ± 0,05 (*Herzig*, 1998)

## Anhang C: Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Nickelionen in Wasser

Es wird der Absorptionskoeffizient  $\kappa_{Ni}$  für Nickel(II)ionen in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmt. Dafür werden Absorptionsspektren von Lösungen mit unterschiedlichen Nickelnitrateinwaagen und bei verschiedenen pH-Werten, aber gleicher Inertsalzkonzentration  $I_{NaCl} = 0,10$  M bei T = 298,15 K aufgenommen (Abbildung C. 1). In Abbildung C. 2 sind die Absorptionen am Maximum ( $\varsigma_{max} =$ 394,5 nm) gegen die Metallioneneinwaage aufgetragen. Die eingezeichneten Geraden werden durch Anpassung des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes, Gleichung (C.1), an die Messwerte erhalten.

$$\frac{A}{d} \mid \underbrace{-}_{i} \left( Ni^{22} \not\downarrow f_{K_{Ni}} \right)$$
(C.1)

In Tabelle C - 1 sind die berechneten Absorptionskoeffizienten  $\kappa_{Ni}$  in Abhängigkeit vom pH-Wert zusammengestellt. Die Tabelle zeigt, dass  $\kappa_{Ni}$  im Bereich 2,89  $\Omega$ pcH  $\Omega$ 5,89 nicht vom pH-Wert abhängt. Als Mittelwert ergibt sich für  $I_{NaCl} = 0,10$  M und T = 298,15 K<sup>18</sup>:

$$\kappa_{Ni} = 4,85 \ \partial \ 0,07 \ (M \cdot cm)^{-1}.$$

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>  $\kappa_{Ni} = 5,1 \ \partial \ 0,1 \ (M \cdot cm)^{-1} \ (I_{KCl} = 0,10 \ M), \ Goette, \ 2000.$ 



Abbildung C. 1: Absorptionsspektren von Nickel(II)ionen in Abhängigkeit von der Metallioneneinwaage und pcH-Wert bei T = 298,15 K und  $I_{NaCl} = 0,10$  M;

A: pcH = 2,89, [Puffer]<sub>NaFo</sub> = 0,01 M; C: pcH = 4,89, [Puffer]<sub>NaAc</sub> = 0,01 M; D: pcH = 5,89, [Puffer]<sub>NaPhos</sub> = 1,00 $\cdot 10^{-3}$  M; Nickelioneneinwaage bei  $\zeta$  = 700,0 nm mit steigender Absorption: [Ni]<sub>0</sub> = 0; 1,5 $\cdot 10^{-3}$  M; 3,0 $\cdot 10^{-3}$  M; 4,5 $\cdot 10^{-3}$  M; 6,0 $\cdot 10^{-3}$  M; 7,5 $\cdot 10^{-3}$  M; 9,0 $\cdot 10^{-3}$  M;

*B*: pcH = 3,89, [Puffer]<sub>NaFo</sub> = 0,001 M; Nickelioneneinwaage bei  $\zeta$  = 700,0 nm mit steigender Absorption: [Ni]<sub>0</sub> = 0; 1,0·10<sup>-3</sup> M; 2,0·10<sup>-3</sup> M; 3,0·10<sup>-3</sup> M; 4,0·10<sup>-3</sup> M; 5,0·10<sup>-3</sup> M; 6,0·10<sup>-3</sup> M; 7,0·10<sup>-3</sup> M; 8,0·10<sup>-3</sup> M; 9,0·10<sup>-3</sup> M; 1,0·10<sup>-2</sup> M;

(NaFo: Natriumformiat; NaAc: Natriumacetat; NaPhos: Di-Natriumhydrogenphosphat);



Abbildung C. 2: Auftragung der Absorptionen aus Abbildung C. 1  $(\zeta_{max} = 394,5 \text{ nm})$  dividiert durch die Schichtdicke gegen die Nickelioneneinwaage für unterschiedliche pH-Werte; die eingezeichneten Geraden entsprechen der besten Anpassung des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes (Gleichung (C.1)) an die Messwerte; () und ( $\propto$ ): pcH = 2,89; () und (--): pcH = 3,89; (x) und (---): pcH = 4,89; () und (--): pH = 5,89

Tabelle C - 1: Absorptionskoeffizienten von Nickel(II)<br/>ionen in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten,  $I_{\rm NaCl}$  = 0,10 M und T = 298,15K

ī

рсН	$\kappa_{Ni} / (M \cdot cm)^{-1}$
2,89	4,89
3,89	4,78
4,89	4,85
5,89	4,86

## **Anhang D: Verwendete Programme**

In der vorliegenden Arbeit werden zur Erfassung und Auswertung experimenteller Daten Programme verwendet, die in dieser Arbeitsgruppe entwickelt wurden. Potentiometrische und spektralphotometrische Daten werden ausgewertet, indem aus Mengenbilanzen ein Gleichungssystem aufgestellt wird, das nicht linear und inhomogen ist. Mit Hilfe des *Newton-Raphson*'sche Näherungsverfahren kann das System gelöst und daraus die Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden. Schließlich wird mit Hilfe des *Lambert-Beer*'schen Gesetzes (3.24) die Absorption berechnet. Ähnliche Methoden kann man in der Literatur finden, z. B. *Gans et al.*, 1996 und 1999.

$$\frac{A}{d} | \underbrace{-c_i}_i \hat{k}_i$$
(3.24)

Exemplarisch für alle Modelle und eingeführten Komplexen soll das zu lösende Gleichungssystem in Schema D - 1 beschrieben werden. Die Größen  $Ni_0$ ,  $L_0$  und  $A_0$ ,  $B_0$  stellen die Einwaagekonzentrationen an Metallionen und Citronensäure bzw. Säure (z. B. Salzsäure) und Base (z. B. Natronlauge) dar. Die Angaben beruhen auf Ladungsbilanzen und Gleichgewichtskonzentrationen im dargestellten Schema.

 $CAH_{4} + Ni^{2+}$   $K_{H3}$   $CAH_{3}^{-} + H^{+} + Ni^{2+}$   $MiCAH_{3}^{+} + H^{+}$   $K_{aMLH3}$   $CAH_{2}^{2-} + 2H^{+} + Ni^{2+}$  KaMLH2  $NiCAH_{2} + 2H^{+}$  KaMLH2 KaMLH2 KaMLH2 KaMLH2  $NiCAH^{-} + 3H^{+}$ 

Schema D - 1: Protonierungs- und Komplexierungsgleichgewichte von Nickelionen an Citronensäure bis zu dreifach deprotonierten Spezies

Für das dargestellt System ergibt sich folgendes Gleichungssystem I:

Die Gleichungen (D.1) bis (D.9) beschreiben das inhomogene und nicht lineare Gleichungssystem.  $K_w$  ist das Ionenprodukt des Wassers und hat bei T = 298,15 K

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> "log" und "" sind Abkürzungen für den dekadischen Logarithmus der durch die Einheit dividierten Größe.

und  $I_{NaCl} = 0,10$  M den Wert  $pK_w = 13,78$  (CSC, 1991). Nach dem Newton-Raphson'schen Iterationsverfahren wird der Vektor M in einer Taylor-Reihe um die Nullstelle entwickelt.

$$\begin{bmatrix} X & [X] & [X] \\ M & 2 \end{bmatrix} \xrightarrow{1}{2!} M \mathcal{D} \frac{1}{2!} \frac{1}{3!} \frac{1}{3!} M \mathcal{D} \frac{1}{3!} 2$$
 (D.10)

Für die Nullstelle ist  $M 4 M_0 \mid 0$ . Somit erhält man unter Verwendung der Einwaagekonzentrationen und Gleichgewichtskonstanten die folgenden Nullstellen (Gleichungssystem II):

$$\begin{array}{c} \left[ \left[ X \right] \\ M_{1} 4 \\ M_{1,0} \right] & 0 \right] & \left( CAH_{4} 4 \\ 2 \\ \left( NiCAH_{3}^{2} 4 \\ 2 \\ \left( NiCAH_{3}^{4} 4 \\ 4 \\ L_{0} \\ \end{array} \right) \right) \end{array}$$

$$(D.11)$$

$$\begin{array}{c} \operatorname{M}_{4} 4 \operatorname{M}_{40} | 0| \log \left(\operatorname{NiCAH}_{3} 4 \log \left(\operatorname{NiCAH}_{2} 4 \log \left(\operatorname{H}_{4} 4 \log \operatorname{K}_{aMLH3}\right) \right) \right) \\ \left[ \left[ X \right] \\ \operatorname{M}_{5} 4 \operatorname{M}_{5} \right] \\ \left[ 1 \right] \\ \left[ X \right]$$

$$\begin{array}{c|c} ||X & ||||X \\ M_6 & M_{60} & | & 0 \\ ||X & |||X \\ ||X & |||X \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{III} \\ \text{M}_{7} 4 \\ \text{M}_{70} \\ \text{III} \\ \text{K} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \\ \text{K} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \\ \text{K} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ \text{K} \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} M_{8} 4 M_{80} \mid 0 \mid \log \left( CAH_{2}^{24} \downarrow 4 \log \left( CAH^{34} \downarrow 4 \log \left( H^{2} \downarrow 4 \log K_{aLH2} \right) \right) \\ \left[ [X] \left[ [X] \\ M_{9} 4 M_{90} \right] \mid 0 \mid 3 \left( CAH_{3}^{4} \downarrow 2 2 \left( CAH^{24} \downarrow 2 \right) \left( CAH^{34} \downarrow 2 3 \left( NiCAH_{3}^{2} \downarrow 2 \right) \right) \right] \\ \end{array}$$

$$22 \left( \text{NiCAH}_{2} \neq 2 \left( \text{NiCAH}_{4} \neq 2 \left( \text{H}^{2} \neq 4 \frac{\text{K}_{w}}{(\text{H}^{2})^{4}} + 4 \text{A}_{0} 2 \text{B}_{0} + 3 \text{fL}_{0} \right) \right)$$
(D.19)

Sind die Schätzwerte in der Nähe der mathematischen Lösung, so kann die Taylor-Reihe nach dem zweiten Glied abgebrochen werden.

$$\lim_{M_{1} \to M_{0}} \lim_{M \to M} \lim_{M \to M} \min_{M \to M} \lim_{M \to M} \frac{\lim_{n \to M} \lim_{m \to M} \lim_{$$

Beim Iterationsverfahren werden die infinitesimalen Änderungen dc<sub>i</sub> zu endlichen Differenzen  $\iota c_i$ . Die gesuchte Nullstelle  $c_{i,0}$  wird genähert durch:

$$c_{i,0} \mid c_{i,0} 2 \iota c_i$$
 (D.21)

Die Iterationen werden solange durchgeführt, bis der Differenzvektor ein bestimmtes Abbruchkriterium erfüllt. Er lässt sich berechnen nach (D.22).

$$\begin{array}{c} X & [N] \\ \iota c_i \mid M \, \hat{J}^{4_1} \end{array} \tag{D.22}$$

 $\mathbf{J}$  ist die *Jakobi*-Matrix. Sie enthält die partiellen Ableitungen des Gleichungssystems II nach den Konzentrationen c<sub>i</sub>.

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \mathbf{E} \mathbf{M}_{1} / \mathbf{c} \mathbf{0} & \mathbf{E} \mathbf{M}_{1} / \mathbf{c} \mathbf{0} & \mathbf{G} \\ \mathbf{C} & \mathbf{c}_{1} & \mathbf{C} \mathbf{c}_{2} & \mathbf{G} \\ \mathbf{C} & \mathbf{c}_{1} & \mathbf{c}_{2} & \mathbf{C} \mathbf{0} \\ \mathbf{C} & \mathbf{c}_{1} & \mathbf{c}_{2} & \mathbf{G} \\ \mathbf{C} & \mathbf{c}_{1} & \mathbf{c}_{2} & \mathbf{G} \\ \mathbf{C} & \mathbf{c}_{1} & \mathbf{c}_{2} & \mathbf{G} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C}_{1} & \mathbf{C} & \mathbf{C}_{2} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C}_{2} & \mathbf{C} & \mathbf{C} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C}_{1} & \mathbf{C} & \mathbf{C}_{2} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C}_{1} & \mathbf{C} & \mathbf{C}_{2} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C}_{2} & \mathbf{C} \\ \mathbf{C} & \mathbf{C}$$

Die Jacobi-Matrix hat für das betrachtet Reaktionsschema folgende Form:

	J								<sup>19</sup> (D.24)
®4F	(CH <sub>4</sub>	$4 \mathbb{R} \left( CH_3^4 \right)$	$4 \operatorname{R}\left(\operatorname{CH}_{2}^{24}\right)$	$4 \operatorname{R}(\operatorname{CH}^{34})$	$4 \operatorname{R}\left(\operatorname{MCH}_{3}^{2}\right)$	$4R(MCH_2)$	$4 R \left( M C H^4 \right)$	0	0 7
© ©	0	0	0	0	$4 \mathbb{R} \left( \mathrm{MCH}_3^2 \right)$	$4R(MCH_2)$	$4 R \left( M C H^4 \right)$	$4R(M^{22}$	0
©	0	0	0	41	0	0	1	1	0
© ©	0	0	0	0	41	1	0	0	1 -
Õ	0	0	0	0	0	41	1	0	1
© ©	41	1	0	0	0	0	0	0	1 -
Õ	0	41	1	0	0	0	0	0	1
©	0	0	41	1	0	0	0	0	1
© © 0 000	0	$43R(CH_3^4)$	$42 \operatorname{R}\left(\operatorname{CH}_{2}^{24}\right)$	4R(CH <sup>34</sup> }	$43R(MCH_3^2)$	$42 R \left( MCH_2 \right)$	$4R\left(MCH_{3}^{4}\right)$	0	$4R_{\mathbb{C}}^{\mathbb{R}}\left(H^{2}\right) \times K_{w}$

Aus Platzmangel werden in der Matrix <sup>19</sup>(D.24) der Buchstabe "A" in der Abkürzung für Citronensäure "CA" weggelassen, "M" als Symbol für Nickel und "" als Symbol für den dekadischen Logarithmus der durch die Einheit dividierten Größe verwendet. Mit Kenntnis dieser Matrix kann die Gleichung (D.22) gelöst und damit das Gleichungssystem um die Schätzwerte entwickelt werden. Nach jedem

Iterationsschritt werden Gleichgewichtskonzentrationen erhalten, aus denen neue Differenzen gebildet werden können usw. Es werden solange Iterationen durchgeführt, bis das Abbruchkriterium in Gleichung (D.25) erfüllt ist. Das System besitzt im Bereich 0  $\Omega c_i \Omega c_{i,0}$  nur eine Lösung.

$$\frac{\left|\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{c}_{i}}\right|}{\left|\frac{\mathbf{c}_{i}}{\mathbf{c}_{i}}\right|}\Omega 10^{44} \tag{D.25}$$

Es lassen sich somit aus den Einwaagekonzentrationen, der Protonenkonzentration und den vorgegebenen Gleichgewichtskonstanten die Gleichgewichtskonzentrationen berechnen.

Kinetische Messungen werden mit Hilfe des Programmes *Fit (Kardel*, 1991) ausgewertet, das eine "least-square"-Anpasung, basierend auf einem *Marquardt*-Algorithmus, durchführt. Dieses Programm erlaubt Anpassungen von bis zu drei Exponentialfunktionen an Messdaten, wobei zusätzlich eine lineare Drift berücksichtig werden kann. Dabei werden die Parameter mit geringster Abweichung von den experimentellen Werten berechnet.

Im Rahmen der Messgenauigkeit können die experimentell beobachteten Absorptions-Zeit-Kurven dieser Arbeit mit einer exponentiell abklingenden Funktion, zum Teil mit einer Drift überlagert, beschrieben werden. Die Funktion hat bei einem Relaxationseffekt und einer Drift demnach die in Gleichung (D.26) dargestellte Form. Darin ist  $A_0$  die Amplitude der Reaktion,  $\vartheta$  die Relaxationszeit, D die Driftgeschwindigkeit und  $A_e$  eine Konstante.

$$A/t0| A_0 e^{t \delta^{a_1}} 2 D ft 2 A_e$$
 (D.26)

## Anhang E: Theorie des aktivierten Komplexes

Zur Diskussion von der Ionenstärke- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird das System im Gleichgewicht betrachtet. Bei Reaktionen mit einer Zwischenstufe wird angenommen, dass die Ausgangsstoffe A + B mit der Zwischenstufe [AB] im Gleichgewicht liegen. Diese Stufe kann entweder zu den Reaktanden zurück oder zu den Produkten C + D weiter reagieren (Schema F - 1).

$$A + B \xrightarrow{k_1} [AB] \xrightarrow{k_2} C + D$$

# Schema F - 1: Allgemeines Reaktionsschema für eine Reaktion mit Zwischenstufe

Der Zustand der höchsten Energie ist die Zwischenstufe, der bei der Theorie von *Eyring* (1935 und *Wynne*, 1935) durch den aktivierten Komplex [ $\Pi$ ] ersetzt wird. Für die beiden Gleichgewichte sind in den Gleichungen (F.1) und (F.2) die Gleichgewichtskonstanten definiert. Die in den Gleichungen angegebenen Konzentrationen sind Gleichgewichtskonzentration; der Index "eq" wird weggelassen.

$$K_{1} \mid \frac{\Psi_{A}\beta H_{B}\beta}{\Psi_{A}B\beta} \frac{f_{A}}{f_{AB}} \frac{f_{B}}{f_{AB}}$$
(F.1)

$$K_{2} \mid \frac{\Psi A B \beta}{\Psi C \beta \Phi \beta} \frac{f_{AB}}{f_{C}} f_{D}$$
(F.2)

Die Geschwindigkeit, mit der die Zwischenstufe weiterreagiert, ist zu beiden Seiten gleich. Mit der Annahme, dass die Konzentration der Zwischenstufe klein gegenüber den Ausgangsstoffen und Produkten ist, kann diese in den Mengenbilanzen vernachlässigt werden (*Bodenstein*-Näherung). Somit wird für das Geschwindigkeitsgesetzt Gleichung (F.3) erhalten.

$$\frac{d\Psi A\beta}{dt} | 4\frac{k_1 \hat{k}_2}{k_1 2 k_2} | A\beta AB\beta \frac{f_A \hat{f}_B}{f_{AB}} 2\frac{k_1 \hat{k}_2}{k_1 2 k_2} | AC\beta AD\beta \frac{f_C \hat{f}_D}{f_{AB}}$$
(F.3)

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Hinrichtung für die Gesamtreaktion A + B = C + D

$$k_{hin} \mid k_1 \mid \frac{k_2}{k_1 2 k_2}$$
 (F.4)

und für die Rückrichtung

$$k_{r\bar{u}ck} \mid k_2 \mid \frac{k_1}{k_1 2 k_2}$$
 (F.5)

Für die Diskussion der in Abhängigkeit von der Ionenstärke gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wird angenommen, dass die Abhängigkeit der Ionenstärke in Gleichung (F.3) gleich bleibt, wenn anstelle einer stabilen Zwischenstufe [AB] der instabile aktivierte Komplex [ $\Pi$ ] eingesetzt wird. Daher ist diese Auswertung unabhängig von der Einführung des aktivierten Komplexes. Die temperaturabhängigen Messungen werden mit Hilfe der *Eyring*-Theorie ausgewertet. Daraus konnte die Aktivierungsentropie für pH = 4,0 und pH = 5,0 erhalten werden. Die *Eyring*-Theorie beruht auf der Annahme, dass zwischen dem aktivierten Komplex und den Ausgangsstoffen A + B ein Gleichgewicht besteht. Diese Annahme ist nicht berechtigt, trotzdem liefert die Theorie in vielen Fällen (überraschenderweise) gut diskutierbare Ergebnisse.