
INHALTSVERZEICHNIS

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

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

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