

# 1 EINLEITUNG

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

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

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

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



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

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

bei der  $\Psi_J$  die Gleichgewichtskonzentrationen der Stoffe J und  $\nu_J$  deren Aktivitätskoeffizienten sind.

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

$$\frac{d\Psi_C^\beta}{dt} = v_{\text{Bildung}} / \Psi_A^\beta \Psi_B^\beta - v_{\text{Zerfall}} / \Psi_C^\beta \quad (1.3)$$

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

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

$$a_{\ddagger} = \Psi_{\ddagger}^\beta \quad (1.4)$$

folgt

$$\frac{d\Psi_C^\beta}{dt} = k_h \Psi_A^\beta \Psi_B^\beta \frac{v_A v_B}{v_{\ddagger}} - k_r \Psi_C^\beta \frac{v_C}{v_{\ddagger}} \quad (1.5)$$

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

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

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

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

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

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

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

## 2 ALLGEMEINE DEFINITIONEN

### 2.1 Konzentrationen und Aktivitäten

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

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

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

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

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

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

$$K = \frac{\left[ \text{B}^+ \right] \left[ \text{H}^+ \right]}{\left[ \text{HB} \right]} \quad (2.2)$$

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

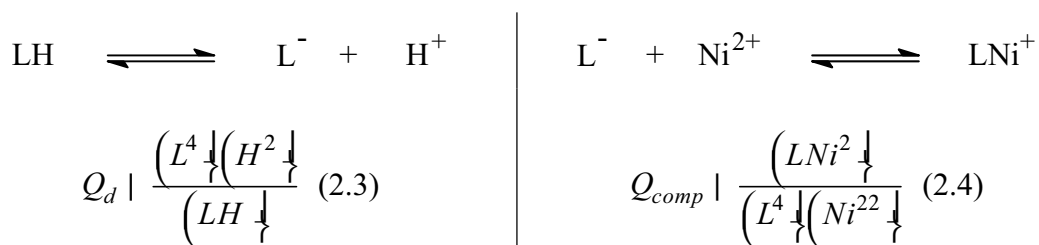
Die übrigen Gleichgewichtsmessungen sowie die kinetischen Messungen erfolgen alle bei dem gleichen pcH-Wert. Bei den Temperatur-Sprung-Experimenten muss mit einer Inertsalzkonzentration von  $[\text{NaCl}] = 0,1 \text{ M}$  gearbeitet werden. Darum enthalten alle Lösungen – auch die in den Experimenten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

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

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

## 2.2 Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtskoeffizienten

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



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

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

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

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