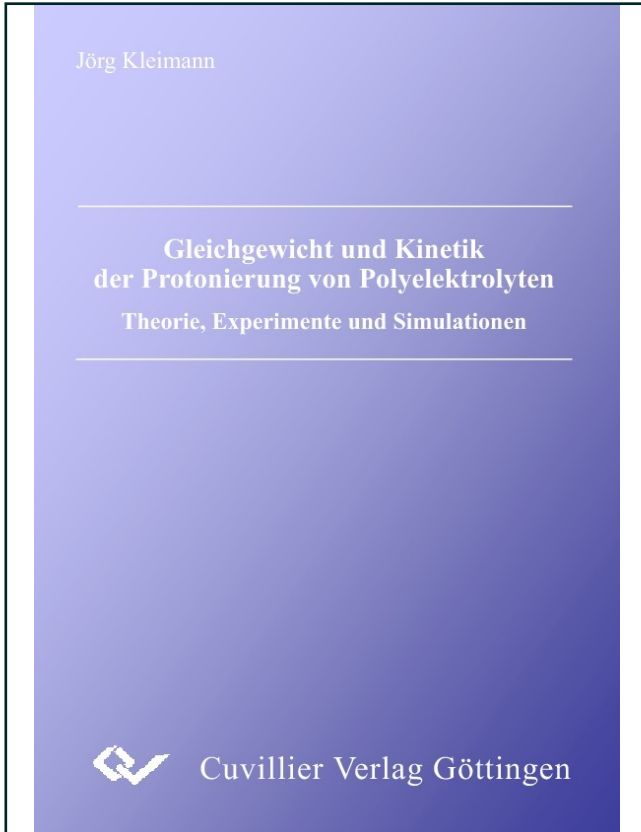




Jörg Kleimann (Autor)

**Gleichgewicht und Kinetik der Protonierung von  
Polyelektrolyten Theorie, Experimente und  
Simulationen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2897>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Polyelektrolyte</b>	<b>1</b>
1.1	Natürliche und synthetische Polyelektrolyte . . . . .	1
1.1.1	Natürlich vorkommende Polyelektrolyte . . . . .	1
1.1.2	Synthetisch hergestellte Polyelektrolyte . . . . .	5
1.2	„Kleine“ Ionen und Polyionen . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>12</b>
2.1	Substanzen . . . . .	12
2.1.1	Polymere . . . . .	12
2.1.2	Indikatoren . . . . .	16
2.1.3	Weitere Substanzen und Lösungen . . . . .	16
2.2	Methoden . . . . .	18
2.2.1	Potentiometrische Titrationsen . . . . .	18
2.2.2	Weitere potentiometrische Messungen . . . . .	20
2.2.3	UV-VIS-Spektroskopie . . . . .	23
2.2.4	Temperatursprung-Experimente . . . . .	24
2.3	Datenverarbeitung . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Thermodynamik der Protonierung</b>	<b>30</b>
3.1	Formale Beschreibung: Spezies und Gruppen . . . . .	30
3.1.1	Makrospezies und Makrokonstanten . . . . .	30
3.1.2	Bindungsisothermen . . . . .	33
3.1.3	Verteilungsfunktionen . . . . .	42
3.1.4	Reaktionsquotienten . . . . .	48
3.1.5	Intrinsische Konstanten . . . . .	52
3.2	Ergebnisse potentiometrischer Titrationsen . . . . .	54
3.2.1	Bindungsisothermen . . . . .	54
3.2.2	Dissoziationsquotienten . . . . .	67
3.3	Protonierungsgleichgewichte von Indikatoren . . . . .	80
3.3.1	Protonierungsgleichgewichte . . . . .	80
3.3.2	Absorptionsspektren . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Statistik der Protonierung</b>	<b>85</b>
4.1	Grundlagen für Simulationen . . . . .	85
4.1.1	Protonierungszustände und Konformationen . . . . .	85
4.1.2	Semigrößkanonische Zustandssumme . . . . .	87
4.1.3	Parametrisierungen . . . . .	94
4.1.4	Variablentransformationen . . . . .	96
4.1.5	Übergänge zwischen Protonierungszuständen . . . . .	97

4.2	„Kleine“ Ionen . . . . .	102
4.2.1	Ionen mit nur einer Gruppe . . . . .	102
4.2.2	Ionen mit zwei Gruppen . . . . .	102
4.2.3	Ionen mit mehr als zwei Gruppen . . . . .	106
4.3	Kettenförmige Polyionen . . . . .	108
4.3.1	Transfermatrizen . . . . .	108
4.3.2	Modelle ohne Wechselwirkung . . . . .	111
4.3.3	Wechselwirkung zwischen <i>binding sites</i> . . . . .	112
4.3.4	Wechselwirkung zwischen hydrophoben Gruppen . . . . .	121
<b>5</b>	<b>Temperaturabhängigkeiten</b>	<b>129</b>
5.1	Proben, Detektion und Messungen . . . . .	129
5.2	Amplitudenauswertung . . . . .	131
5.2.1	Temperaturabhängigkeit der Absorption . . . . .	131
5.2.2	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen	131
5.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	143
5.3.1	Indikator . . . . .	143
5.3.2	Polyelektrolyte . . . . .	146
<b>6</b>	<b>Temperatursprung-Experimente</b>	<b>156</b>
6.1	Die zeitliche Änderung der Absorption . . . . .	156
6.2	Die „sehr schnellen“ Änderungen . . . . .	160
6.2.1	Temperatur . . . . .	160
6.2.2	Elektrisches Feld . . . . .	161
6.2.3	Druck . . . . .	161
6.2.4	Volumen . . . . .	162
6.2.5	Die Änderung des Absorptionskoeffizienten . . . . .	162
6.3	Die Chemische Relaxation . . . . .	164
6.3.1	Prinzip . . . . .	164
6.3.2	Aussagen der linearen irreversiblen Thermodynamik . . . . .	164
6.3.3	Zeitabhängigkeit der Indikatorkonzentration . . . . .	170
6.4	Die Form der Signale . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Kinetik der Protonierung</b>	<b>176</b>
7.1	Elementarreaktionen . . . . .	179
7.2	Spezialfall: Zwei Makrospezies . . . . .	182
7.2.1	Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	182
7.2.2	Anzahl Relaxationseffekte . . . . .	183
7.2.3	Relaxationszeit . . . . .	186
7.2.4	Grenzfall hoher Konzentration an Gruppen . . . . .	189
7.3	Diskussion von Gruppen L und LH . . . . .	192
7.4	Mikroskopische Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	195
7.4.1	Mikrospezies . . . . .	195

7.4.2	Protonenübertragungsreaktion . . . . .	196
7.5	Spezialfall: Protonenübertragungen . . . . .	204
7.5.1	Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	204
7.5.2	Anzahl Relaxationseffekte . . . . .	206
7.5.3	Gemittelte Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	207
7.6	Lösung des kompletten Reaktionsschemas . . . . .	209
7.6.1	Geschwindigkeitsgesetze . . . . .	209
7.6.2	Bodenstein-Näherung . . . . .	210
7.6.3	Reziproke Relaxationszeit . . . . .	212
7.7	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	218
7.7.1	Linearer Bereich . . . . .	218
7.7.2	Nichtlinearer Bereich . . . . .	223
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>228</b>
8.1	Ausgangssituation . . . . .	228
8.1.1	Gleichgewicht . . . . .	228
8.1.2	Kinetik . . . . .	228
8.2	Ziele dieser Arbeit . . . . .	229
8.3	Methoden und Messungen . . . . .	229
8.4	Ergebnisse . . . . .	230
8.4.1	Gleichgewicht . . . . .	230
8.4.2	Kinetik . . . . .	232
8.5	Ausblick . . . . .	232
<b>A</b>	<b>Theoretische Titrationskurven</b>	<b>233</b>
A.1	Parameter der Titration . . . . .	233
A.1.1	Lösungen . . . . .	233
A.1.2	Puffersubstanzen und Gleichgewichtskonstanten . . . . .	235
A.1.3	Titrationsskurve . . . . .	238
A.2	Programmablauf . . . . .	239
<b>B</b>	<b>Bindungsisothermen aus Titrationskurven</b>	<b>242</b>
B.1	Bindungsisotherme . . . . .	242
B.2	Fehlerbetrachtung . . . . .	243