

**BESTIMMUNG DER IONENSPEZIFISCHEN
DISSOZIATIONSKONSTANTEN MEHRBASIGER SÄUREN
IM DISSOZIATIONSGLEICHGEWICHT**

REVISION UND AUSBAU DES PHOTO_T-KONZEPTE

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl. Chem. Cornelius Arendt

aus

Düsseldorf

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Professor Dr. G. Hägele

Korreferent: Professor Dr. W. Kläui

Tag der mündlichen Prüfung: 29.05.2002

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. G. Hägele.

Für die interessante Themenstellung, die Diskussionen und zahlreiche Anregungen bedanke ich mich hiermit bei meinem geschätzten Doktorvater.

Herrn Professor Dr. W. Kläui danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Die Kollegialität und das persönliche Engagement der MitarbeiterInnen des Arbeitskreises trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei. Auch dies geht nicht zuletzt auf die Person meines Doktorvaters zurück.

FAZIT:

Zerstörung

„Ich bin ein Teil des Teils der einstmals alles war.
Ein Teil der Dunkelheit, die sich das Licht gebahr.
Ich bin der Geist der stets verneint, und das mit Recht,
denn alles was entsteht, ist Wert, daß es zu Grunde geht,
d’rum besser wärs, wenn nichts entstünde,
so ist denn alles was Ihr Sünde, Verderben kurz das Böse nennt,
mein eigentliches Element.“

J.W. GOETHE

„Faust - Der Tragödie erster Teil“

Phillip Reclam jun., Stuttgart (1971) Verse 1338-1339

Dieser Nachdruck geht zurück auf: „Goethe’s Werke. Neunter Band.“

Cotta’sches Handschriftenarchiv des Schiller-National-Museums Marbach (1817).

Verwirrung

„Oma [Wetterwachs] hatte nie viel Zeit für Worte erübrigt – ihrer Meinung nach fehlte es ihnen an Substanz. Worte waren tatsächlich immateriell, so weich wie Wasser – aber sie konnten auch die Kraft von Wasser entfalten, und nun strömten sie übers Publikum, erodierten alle Deiche der Wahrheit und spülten die Vergangenheit fort.“

TERRY PRATCHET

„McBest“ Seite 299

Lösung

„The carpet crawlers - hear their chorus: *you’ve got to get in, to get out...*“.

GENESIS (Tony Banks, Phil Collins, Peter Gabriel, Mike Rutherford)

„The carpet crawlers“ aus dem Album „The lamb lies down on broadway“ 1972

Den Frauen in meinem Leben...

1	Theoretische Grundlagen	2
1.1	Autoprotolyse des Wassers und pH	2
1.1.1	pK _w -Wert	2
1.1.2	pH-Wert	2
1.2	Das makroskopische Dissoziationskonzept	3
1.2.1	Dissoziationskonstanten	3
1.2.2	Stabilitätskonstanten	5
1.2.3	Aktivität	5
1.2.4	Einfluß der Ionenstärke auf pK _w , pH und pK _s	6
1.2.5	pH-Messung	6
1.2.6	Kalibrierung mit Puffern: $^{\circ}K$, K und ^{mix}K	8
1.2.7	Blanktitration: $^{\circ}K_s$	9
1.2.8	Rechnergestützte pK _s - ($p^{\circ}K_s$ -) und lg β - Bestimmung	9
1.2.8.1	Simulation von Titrationskurven	10
1.2.8.2	Der rms-Wert als Gütekriterium für die Simulation	11
1.2.8.3	$p^{\circ}K_s$ -Wertbestimmung durch Gitternetzsuche	12
1.2.8.4	pK _s - bzw. $p^{\circ}K_s$ -Wertbestimmung durch Iteration	13
1.3	Das mikroskopische Dissoziationskonzept	14
1.3.1	Einführung	14
1.3.2	HaegAr-Nomenklatur [31]	15
1.3.2.1	Sequenz	15
1.3.2.2	Dissoziationszustand	16
1.3.3	Erweiterte HaegAr-Nomenklatur	16
1.3.4	Mikroskopische Dissoziation	17
1.3.5	Bestimmung mikroskopischer Dissoziationskonstanten für den Fall einer zweibasigen Säure	20
1.3.5.1	Ableitung des Parameters α_i	20
1.3.5.2	Meßmethoden für α_i	22
1.4	Das PHOTO_T-Konzept zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziations- und Stabilitätskonstanten	24
1.4.1	Einführung	24
1.4.2	Messung	24
1.4.2.1	Grundlagen der Absorptionsmessung	25
1.4.3	Makroskopische Dissoziationskonstanten	25
1.4.3.1	Bestimmung aus potentiometrischen Titrationsdaten	25
1.4.3.2	Bestimmung aus photometrischen UV-Vis-Titrationsdaten	26
1.4.4	Mikroskopische Dissoziationskonstanten	28
1.4.5	Weitere Verwendbarkeiten des PHOTO_T-Konzeptes	28
1.4.5.1	Reaktionskinetik	28
1.4.5.2	Molekülstruktur in wäßrigen Lösungen	28
1.5	Literatur	29

2	Bestimmung der makroskopischen $p^{\circ}K_s$ -Werte	34
2.1	Versuchsaufbau (Titration)	36
2.2	Durchführung der Titrationsen	38
2.3	Chemikalien und Lösungen	39
2.3.1	Herkunft der Chemikalien	39
2.3.1.1	Basischemikalien	39
2.3.1.2	Untersuchte Substanzen	39
2.3.2	Lösungen	40
2.3.2.1	Titratoren und Säure- bzw. Basenzusätze	40
2.3.2.2	Vorlagelösungen	41
2.4	Titrationparameter und Iterationsergebnisse	41
2.4.1	Anmerkungen zu den Titrationsparametertabellen	41
2.4.2	Anmerkungen zu den Iterationsparametertabellen	42
2.4.3	Anmerkung zu den Titrationskurven	43
2.4.4	Anmerkung zu den Molenbruchdiagrammen	44
2.4.5	Propionylphosphonsäure (1-Oxo-propanphosphonsäure) 21	45
2.4.6	Benzoylphosphonsäure (1-Oxo-1-phenyl-methanphosphonsäure) 23	48
2.4.7	Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester (1-Oxo-1-parachlorphenyl-methanphosphonsäure-monomethylester) 24	53
2.4.8	P-phenylphosphinoessigsäure 31	56
2.4.9	2-Fluor-P-phenylphosphinoessigsäure 32	59
2.4.10	2,2-Difluor-P-phenylphosphinoessigsäure 33	62
2.4.11	N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure 41	65
2.4.12	2,2,2-Trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure 42	68
2.4.13	Phosphinosalicylsäure 43	71
2.4.14	Oxalsäure 51	74
2.4.15	Malonsäure 52	77
2.4.16	Bernsteinsäure 53	80
2.4.17	Hypodiphosphorsäure 54	83
2.4.18	Methandiphosphorsäure 55	86
2.4.19	Propan-1,3-diphosphonsäure 56	89
2.4.20	Phosphonoameisensäure 57	92
2.4.21	Phosphonoessigsäure 58	97
2.4.22	Phosphonopropionsäure 59	100
2.5	Ergebnisse im Literaturvergleich	103
2.6	Diskussion der Ergebnisse	107
2.7	Diskussion der Methode	108
2.8	Literatur	112

3	WinMikro der Mikro-Iterator und Mikro-Simulator	114
3.1	Das PHOTO_T-Konzept	114
3.2	Erweiterung des Konzeptes - das Programm WinMikro	114
3.2.1	Motivation	114
3.2.2	Was ist WinMikro?	114
3.2.3	Iteration	115
3.2.4	Simplex-Simulated-Annealing [5, 6]	117
3.2.4.1	Pools - Parametersätze - Fehlerpunkte	117
3.2.4.2	Parameterpool - Fehlerpool	117
3.2.4.3	Reflektion	118
3.2.4.4	Iterationsprozess	119
3.2.4.5	Parametrierung des Iterators - Nebenminima	120
3.2.5	Benutzeroberfläche	121
3.3	Literatur	141
4	Verifikation des Winmikro-Iterators	144
4.1	Candesartan - eine Beispielsubstanz für die mikroskopische Dissoziation	144
4.1.1	Experimentelle Bedingungen und makroskopische Dissoziation	145
4.1.2	Mikroskopische Dissoziation	147
4.1.2.1	Zweibasigkeitsnäherung	147
4.1.2.2	Zuordnung der mikroskopischen Spezies	147
4.1.2.3	Simulationsformel zur Iteration	148
4.1.2.4	Numerische Lage der Mikrokonstanten - Iterationsgrenzen	150
4.1.3	Exemplarische Einzelergebnisse	151
4.1.4	Gesamtergebnis	152
4.1.5	Weitere Ergebnisse - molare dekadische Absorptionskoeffizienten ϵ_{λ}	156
4.1.6	Diskussion der primären Ergebnisse (Konstanten)	157
4.2	Diskussion der sekundären Ergebnisse (WIMIKRO-Iterator)	157
4.2.1	Vergleich der Iteratoren untereinander	157
4.3	Literatur	160
5	Strukturuntersuchungen in wäßriger Lösung	166
5.1	Phosphonoameisensäure 57, Analoge und Homologe 51-59 - Planarität	167
5.1.1	Synthese von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat	169
5.1.2	Bestimmung des Gehaltes eines Salzes	175
5.1.3	p^cK_s der Phosphonoameisensäure und der Homologen 51-59	176

5.1.4	Titrationenabhängige NMR	179
5.1.4.1	Oxalsäure OXS 51	180
5.1.4.2	Bernsteinsäure BES 53	180
5.1.4.3	Hypodiphosphorsäure HDP 54	180
5.1.4.4	Phosphonoameisensäure PAS 57	182
5.1.4.5	Phosphonoessigsäure PES 58	183
5.1.4.6	Phosphonopropionsäure PPS 59	185
5.1.5	Titrationenabhängige UV-Vis-Absorption	186
5.1.5.1	Vorbemerkungen	186
5.1.5.2	Oxalsäure OXS 51	188
5.1.5.3	Malonsäure MAS 52	190
5.1.5.4	Bernsteinsäure BES 53	192
5.1.5.5	Hypodiphosphorsäure HDP 54	194
5.1.5.6	Methandiphosphonsäure MDP 55	196
5.1.5.7	Propan-1,3-diphosphonsäure PDP 56	198
5.1.5.8	Phosphonoameisensäure PAS 57	200
5.1.5.9	Phosphonoessigsäure PES 58	202
5.1.5.10	Phosphonopropionsäure PPS 59	204
5.1.6	Struktursimulationen und Schlußfolgerungen	206
5.1.6.1	Dicarbonsäuren	206
5.1.6.2	Diphosphonsäuren	209
5.1.6.3	Phosphonocarbonsäuren	210
5.2	Literatur	214
6	Das Ionenprodukt des Wassers – Literatur zu pK_W -Werten	219
6.1	Bestimmungsverfahren	219
6.2	Literatur	229
7	Literaturübersicht zu pK_s -Werten	231
7.1	Literatur	248
8	Zusammenfassung	251
8.1	Ausblick - Bestimmung ionenspezifischer Parameter	254
9	Anhang - Inhalt der beiliegenden CD-ROMs	255

1	Theoretische Grundlagen	2
1.1	Autoprotolyse des Wassers und pH	2
1.1.1	pK_W -Wert	2
1.1.2	pH-Wert	2
1.2	Das makroskopische Dissoziationskonzept	3
1.2.1	Dissoziationskonstanten	3
1.2.2	Stabilitätskonstanten	5
1.2.3	Aktivität	5
1.2.4	Einfluß der Ionenstärke auf pK_W , pH und pK_S	6
1.2.5	pH-Messung	6
1.2.6	Kalibrierung mit Puffern: $^{\circ}K$, K und ^{mix}K	8
1.2.7	Blanktitration: $^{\circ}K_S$	9
1.2.8	Rechnergestützte pK_S - ($p^{\circ}K_S$ -) und $\lg \beta$ - Bestimmung	9
1.2.8.1	Simulation von Titrationskurven	10
1.2.8.2	Der rms-Wert als Gütekriterium für die Simulation	11
1.2.8.3	$p^{\circ}K_S$ -Wertbestimmung durch Gitternetzsuche	12
1.2.8.4	pK_S - bzw. $p^{\circ}K_S$ -Wertbestimmung durch Iteration	13
1.3	Das mikroskopische Dissoziationskonzept	14
1.3.1	Einführung	14
1.3.2	HaegAr-Nomenklatur [31]	15
1.3.2.1	Sequenz	15
1.3.2.2	Dissoziationszustand	16
1.3.3	Erweiterte HaegAr-Nomenklatur	16
1.3.4	Mikroskopische Dissoziation	17
1.3.5	Bestimmung mikroskopischer Dissoziationskonstanten für den Fall einer zweibasigen Säure	20
1.3.5.1	Ableitung des Parameters α_i	20
1.3.5.2	Meßmethoden für α_i	22
1.4	Das PHOTO_T-Konzept zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziations- und Stabilitätskonstanten	24
1.4.1	Einführung	24
1.4.2	Messung	24
1.4.2.1	Grundlagen der Absorptionsmessung	25
1.4.3	Makroskopische Dissoziationskonstanten	25
1.4.3.1	Bestimmung aus potentiometrischen Titrationsdaten	25
1.4.3.2	Bestimmung aus photometrischen UV-Vis-Titrationsdaten	26
1.4.4	Mikroskopische Dissoziationskonstanten	28
1.4.5	Weitere Verwendbarkeiten des PHOTO_T-Konzeptes	28
1.4.5.1	Reaktionskinetik	28
1.4.5.2	Molekülstruktur in wäßrigen Lösungen	28
1.5	Literatur	29

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Autoprotolyse des Wassers und pH

1.1.1 pK_W -Wert¹

Wasser ist amphoter, kann also sowohl Protonen abspalten als auch aufnehmen.



Zusatz von Säuren oder Basen verschiebt dieses Autoprotolysegleichgewicht. Das Ionenprodukt $K_W = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$ bleibt dabei konstant. Unter Normbedingungen (DIN 1343: 298,15 K und 1013 hPa) liegen ca. 10^{-7} mol/l dissoziiert vor.

$$pK_W = -\lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}) = -\lg(K_W) \approx 14 \quad (2)$$

Der pK_W -Wert ist temperatur- und aktivitätssabhängig. Zum Wert von pK_W unter experimentellen Bedingungen vergleiche Kapitel „ pK_W in der Literatur“.

1.1.2 pH-Wert

Der pH ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Aktivität.

$$\text{pH} \equiv \text{p}a_{\text{H}} \equiv \text{p}a_{\text{H}_3\text{O}^+} \equiv -\lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\lg(K_W/a_{\text{OH}^-}) = pK_W + \lg(a_{\text{OH}^-}) = pK_W - \text{p}a_{\text{OH}^-} \quad (3)$$

Neutrale Lösungen ($\text{p}a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{p}a_{\text{OH}^-}$) zeigen dementsprechend einen pH-Wert von $\text{pH} = \frac{1}{2}pK_W$.

Auch der pH-Wert ist temperatur- und aktivitätsabhängig (s. Aktivität).

Daher kann auch ein konzentrationsbezogener $\text{p}c_{\text{H}}$ -Wert definiert werden.

Dieser $\text{p}c_{\text{H}}$ ist der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Konzentration.

$$\text{p}c_{\text{H}} \equiv \text{p}c_{\text{H}_3\text{O}^+} \equiv -\lg(c_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\lg(^{\circ}K_W/c_{\text{OH}^-}) = \text{p}^{\circ}K_W + \lg(c_{\text{OH}^-}) = \text{p}^{\circ}K_W - \text{p}c_{\text{OH}^-} \quad (4)$$

$$\text{mit: } ^{\circ}K_W = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = ^{\circ}K_W$$

¹ Die Größen K , pK und pH sind in dieser Arbeit grundsätzlich auf Aktivitäten bezogen. Konzentrationsbezogene Größen werden durch ein hochgestelltes „ c “ hervorgehoben.

1.2 Das makroskopische Dissoziationskonzept

1.2.1 Dissoziationskonstanten

Die Protolyse einer n-basisigen Neutralsäure² H_nL läßt sich wie folgt formulieren:

Dissoziationsstufe	Reaktionsschema	(5)
1	$H_nL + H_2O \rightleftharpoons H_{n-1}L^- + H_3O^+$	
2	$H_{n-1}L^- + H_2O \rightleftharpoons H_{n-2}L^{2-} + H_3O^+$	
•		
i	$H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-} + H_2O \rightleftharpoons H_{n-i}L^{i-} + H_3O^+$	
•		
n	$HL^{(n-1)-} + H_2O \rightleftharpoons L^{n-} + H_3O^+$	
		$1 \leq i \leq n$

Das Massenwirkungsgesetz liefert die individuelle thermodynamische (bzw. stöchiometrische) Gleichgewichtskonstante K_i (bzw. cK_i)³.

$$K_i = \frac{a_{H_{n-i}L^{i-}} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}} \cdot a_{H_2O}} \quad (6a)$$

$${}^cK_i = \frac{c_{H_{n-i}L^{i-}} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}} \cdot c_{H_2O}} \quad (6b)$$

In verdünnten wäßrigen Lösungen (Ionenstärke $I \leq 10^{-3}$) wird die Konzentration des Wassers als konstant angenähert und in die Konstante hineingezogen. Für die verdünnte Lösung ($I=10^{-3}$ mol/l) einer starken einbasisigen Säure HL ($c_{L^-}=c_{H_3O^+}=10^{-3}$ mol/l) ist der näherungsbedingte Fehler kleiner als 0,004 % (0,002 mol/l bezogen auf $c_{H_2O}=55,525$ mol/l)

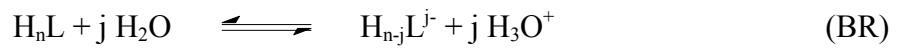
² Für Kationsäuren und Anionsäuren muß eine vor Dissoziationsbeginn bestehende Ladung g berücksichtigt werden.

³ K_i ist wie viele andere Größen auf Aktivitäten bezogen, auch wenn dies nicht durch ein hochgestelltes „a“ hervorgehoben wird. Sollten im folgenden Text Ausdrücke auftauchen, die sich auf Konzentrationen beziehen, so wird dies sowohl durch das hochgestellte „c“ hervorgehoben, als auch im Text deutlich gemacht.

Wir erhalten Dissoziationskonstanten bzw. K_{Si} -Werte.

$$K_{Si} = \frac{a_{H_{n-i}L^{i-}} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}}} \quad (7)$$

Die individuellen Dissoziationsschritte (Gleichung 5) können zu Bruttoreaktionen (BR), die individuellen Dissoziationskonstanten zu Bruttodissoziationskonstanten zusammengefaßt werden.



$$\bar{K}_{Sj} = \frac{a_{H_{n-j}L^{j-}} \cdot (a_{H_3O^+})^j}{a_{H_nL}} \quad (8)$$

Diese sind mit den individuellen Konstanten verknüpft:

$$\bar{K}_{Sj} = \prod_{i=1}^j K_{Si} \quad (9)$$

Logarithmierung der Gleichung 7 nach Henderson-Hasselbalch [1, 2].

$$pK_{Si} = -\lg \frac{a_{H_{n-i}L^{i-}} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}}} \quad (10)$$

$$pH = pK_{Si} + \lg \frac{a_{H_{n-i}L^{i-}}}{a_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}}} \quad (11)$$

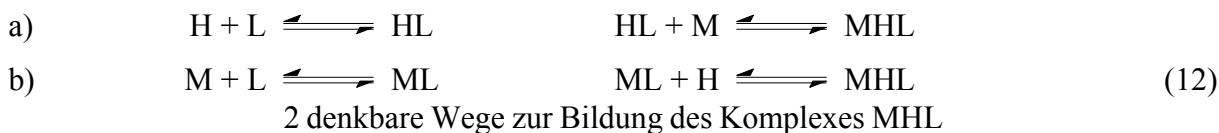
Sind die Aktivitäten der Säure und ihrer konjugierten Base gleich, so kann pK_S direkt gemessen werden. Die Titrationskurve „pH vs. Titrationsgrad τ “ zeigt bei $\tau=1/2$ einen Sattelpunkt. Gleichung 11 beschreibt ein Gleichgewicht und gilt nur dann für verdünnte Lösungen mehrbasiger Säuren, wenn alle Differenzen aufeinanderfolgender pK_S -Werte größer oder gleich drei pK -Einheiten betragen.

Da Meßwerte immer fehlerbehaftet sind, läuft eine exakte pK_S -Bestimmung nicht auf eine einfache Wendestellenanalyse hinaus.

Zu den in unserem Arbeitskreis entwickelten Verfahren zur exakten Bestimmung siehe weiter unten und Literatur [3-9], [10-22] und [23-26].

1.2.2 Stabilitätskonstanten

Die Behandlung der Gleichgewichte als Bildungsreaktionen führt zu individuellen Stabilitätskonstanten K_j . Für einen Metall-Protonen-Ligand-Komplex $M_pH_qL_r$ sind mehrere Sätze individueller Bildungsgleichgewichte denkbar (vgl. Beispiel).



Die Bruttobildungsreaktion wird formuliert.



Die dementsprechenden konzentrationsbezogenen Bruttostabilitätskonstanten β_{mhx} sind dann:

$$\beta_{mhx} = \frac{c_{M_m H_h L_x^{(m \cdot q + h - x \cdot r)}}}{(c_{M^{q+}})^m \cdot (c_{H^+})^h \cdot (c_{L^{r-}})^x} \quad (14)$$

Eine n-basige Säure H_nL liefert n konzentrationsbezogene Bruttostabilitätskonstanten β_j . Diese sind mit den konzentrationsbezogenen individuellen Dissoziationskonstanten ${}^cK_{Si}$ verknüpft.

$$\beta_j = \prod_{i=0}^{j-1} {}^cK_{S(n-i)} \quad (15)$$

1.2.3 Aktivität

Die Aktivität eines Ions ergibt sich aus Konzentration und Aktivitätskoeffizient f [34].

$$a = f \cdot c \quad (16)$$

1.2.4 Einfluß der Ionenstärke auf pK_W , pH und pK_S

pK_W , pH und pK_S sind über die Aktivitätskoeffizienten ionenstärkeabhängig.

K_W ist proportional zum Quadrat des mittleren Aktivitätskoeffizienten f . Dieser wird aus den individuellen Aktivitätskoeffizienten (f_+ , f_-) gebildet.

$$K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} \cdot f_+ \cdot f_- = {}^cK_W \cdot f^2 \quad (17)$$

pc_H ist um das additive Glied $pf = -\lg(f)$ größer als der pH.

$$pH = -\lg(a_{H_3O^+}) = -\lg(c_{H_3O^+}) - \lg(f) = pc_H - \lg(f) = pc_H + pf \quad (18)$$

Und für K_S ergibt sich:

$$K_{Si} = \frac{c_{H_{n-i}L^{i-}} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}}} \cdot \frac{f(H_{n-i}L^{i-}) \cdot f(H_3O^+)}{f(H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-})} \quad (19)$$

1.2.5 pH-Messung

Der pH-Wert wird in der Praxis mit einer Glaselektrode bestimmt. Das Potential beruht auf dem Austausch von H^+ -Ionen zwischen Lösung und Glasquellschicht (Haber-Haugaard-Schicht $\equiv$ HHS) auf beiden Seiten der Glasmembran und folgt der Nernst-Gleichung [35].

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^n a_i^{\gamma_i} \right) \quad (20)$$

E^0	Potential der Elektrode bei $a_i = 1$ (Normalpotential) [V]
R	Allgemeine Gaskonstante $8,31441 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$
T	Absolute Temperatur [K]
z	Anzahl der ausgetauschten Elektronen [/]
F	Faradaykonstante $96484,56 \text{ [A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}]$
a_i	Aktivität des i -ten Ions von n Ionen in der Lösung
γ_i	Stöchiometrische Indizes

Dieses Potential ist aber selbst die Differenz der an der inneren (i) und äußeren Quellschicht (a) entstandenen Einzelpotentiale ϕ .

$$E = {}^a_i \Delta \phi = \phi_i - \phi_a \quad (21)$$

Mit den beiden Quellschicht-Einzelpotentialen

$$\varphi_a = \varphi_a^0 - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log \left(\frac{a_{H_a}}{a_{H_{a,HHS}}} \right) \text{ und } \varphi_i = \varphi_i^0 - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log \left(\frac{a_{H_i}}{a_{H_{i,HHS}}} \right) \quad (22)$$

m Modulus für Umrechnung $\ln$ in $\log$ ($\log \equiv {}^{10}\lg$); Zahlenwert: ${}^{10}\lg(e) = \log(e)$
 a_{Hi} H^+ -Aktivität der Bezugs-(Puffer)-lösung in der Elektrode ($i \equiv$ innen)
 $a_{Hi,HHS}$ H^+ -Aktivität in der der Bezugslösung zugewandten Haaber-Haugaard-Schicht
 a_{Ha} H^+ -Aktivität in der Probenlösung ($a \equiv$ außen)
 $a_{Ha,HHS}$ H^+ -Aktivität in der der Probenlösung zugewandten Haaber-Haugaard-Schicht

ergibt sich das Potential E zu:

$$E = {}^a_i \Delta \varphi = \varphi_i^0 - \varphi_a^0 - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log \left(\frac{a_{H_i}}{a_{H_{i,HHS}}} \right) + \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log \left(\frac{a_{H_a}}{a_{H_{a,HHS}}} \right) \quad (23)$$

Die Aktivitäten der H^+ -Ionen in den HHS werden in 1. Näherung als Konstanten zusammen mit φ_i^0 und φ_a^0 zu $E^{0'}$ zusammengezogen.

$$E = E^{0'} - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log \left(\frac{a_{H_i}}{a_{H_a}} \right) = E^{0'} - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log(a_{H_i}) + \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log(a_{H_a}) \quad (24)$$

Da die Aktivität der H^+ -Ionen in der Pufferlösung, a_{Hi} , konstant ist, wird der Summand mit $E^{0'}$ zusammengezogen und wir erhalten den Elektrodennullpunkt E^0 . Mit Gleichung 3, Seite 2, ergibt sich:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \log(a_{H_a}) = E^0 - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot pH_a \quad (25)$$

Diese lineare Gleichung ist nur noch vom pH der Probenlösung abhängig. Die Steigung der Geraden heißt Nernstfaktor $S = RT/mF$.

In stark sauren und stark alkalischen Lösungen treten Potentialabweichungen auf. Zum einen ist die Beziehung zwischen Aktivität und Potential bei hohen H^+ -Aktivitäten nicht mehr linear (vgl. Näherung in Gleichung 24). Zum anderen gewinnt die schwach ausgeprägte Querempfindlichkeit der Glaselektrode gegen Alkaliionen im stark Alkalischen an Bedeutung. Die erweiterte Nernstsche Gleichung [27] enthält daher sogenannte Diffusionspotentialkorrekturen j_{OH^-} und j_{H^+} . Gleichung 26a ist die Grundlage vieler moderner pK_S -Wertbestimmungsverfahren.

$$E = E^0 - S \cdot \text{pH} + j_{\text{H}^+} \cdot 10^{-\text{pH}} + j_{\text{OH}^-} \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}_w} \quad (26a)$$

Gleichung 26a ist dabei auf Aktivitäten bezogen. In dieser Arbeit wird jedoch die analog erhaltene konzentrationsbezogene Gleichung 26b für die Bestimmung konzentrationsbezogener makroskopischer Dissoziationskonstanten (p^cK_s) herangezogen.

$$E = E^0 - S \cdot \text{pC}_\text{H} + {}^c j_{\text{H}^+} \cdot 10^{-\text{pC}_\text{H}} + {}^c j_{\text{OH}^-} \cdot 10^{\text{pC}_\text{H} - \text{p}^c\text{K}_w} \quad (26b)$$

Durch den Wechsel vom Aktivitätsbezug zum Konzentrationsbezug unterscheiden sich die jeweiligen Diffusionspotentialkorrekturfaktoren j_{OH^-} und ${}^c j_{\text{OH}^-}$ sowie j_{H^+} und ${}^c j_{\text{H}^+}$ der beiden Gleichungen 26a und 26b voneinander (${}^c j_{\text{OH}^-} = j_{\text{OH}^-} / f_{\text{OH}^-}$; ${}^c j_{\text{H}^+} = j_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}$).

In realen Elektroden (pH-Einstabmeßketten bzw. Standardversuchsanordnungen) werden Referenz- und Ableitelektrode gleichartig gewählt, wodurch die Potentialdifferenz ΔE den Zahlenwert des Glaselektrodenpotentials E liefert.

1.2.6 Kalibrierung mit Puffern: ${}^c\text{K}$, K und ${}^{\text{mix}}\text{K}$

Die Glaselektrode zeigt bei Normbedingungen folgende Charakteristika:

- Nernststeigung $S = 59,157 \text{ mV}$
- Innenpuffer-pH = 7,00 $\Rightarrow$ bei pH = 7,00 daher $E = 0 \text{ mV}$.
- Elektrodennullpunkt bei pH = 0 $\Rightarrow E^0 = 7 \cdot S = 414,096 \text{ mV}$.

Reale Elektroden zeigen reale Werte für Steigung und Nullpunkt, daher muß kalibriert werden.

Die gängige 2-Punktpufferkalibrierung mißt die Potentiale bei 2 über Puffer definierten pH-Werten und berechnet die Elektrodenparameter aus Steigung und Y-Achsenabschnitt.

Probleme des gängigen Verfahrens:

Zur pK_s -Wertbestimmung wird eine Säure eingewogen ($\Rightarrow$ Konzentration) und gegen eine Base titriert. Letztere wurde gegen eingewogenen Urtiter ($\Rightarrow$ Konzentration) bestimmt. Der pH wird mit einer pufferkalibrierten Glaselektrode ($\Rightarrow$ Aktivitäten) verfolgt.

Die aus diesen Experimenten abgeleiteten pK_s - bzw. $\lg\beta$ -Werte sind daher weder rein aktivitäts- ($\Rightarrow \text{K}$) noch rein konzentrationsbezogen ($\Rightarrow {}^c\text{K}$)! Diese Konstanten müssen als „mixed-constants“ ($\Rightarrow {}^{\text{mix}}\text{K}$) bezeichnet werden [28]!

1.2.7 Blanktitration: cK_S

Das Problem der „mixed-constants“, ${}^{\text{mix}}K$, wird durch die in unserem Arbeitskreis weiterentwickelte Blanktitration umgangen [5,6,13b].

Zunächst werden die Konzentrationen der Säuren und Laugen mehrfach gegen Urteriter bestimmt. Dann wird eine starke Säure (z.B. HCl) mit einer starken Base (z.B. NaOH) titriert (Ionenpufferzusatz!). Die Titrationsdaten werden iterativ ausgewertet (z.B. mit ITERAX [5,6,13b]). Dabei dienen nur Konzentrationen als Simulationsparameter, da für starke Protolyte keine Stabilitätskonstanten zu berücksichtigen sind.

Die Elektrodenparameter hingegen werden nun iterativ ermittelt, womit die mit der resultierenden erweiterten Nernstschen Gleichung aus den experimentellen Titrationsdaten „Potential [mV] vs. Zugabevolumen [ml]“ berechneten pH-Werte folgerichtig ebenfalls konzentrations- und nicht aktivitätsbezogen sind.

Die Blanktitration liefert also eine Kalibrierung der pH-Skala auf Konzentrationen, womit p_{cH} -Werte resultieren. Die Iteration anderer Titrations liefert nun genau dann rein konzentrationsbezogene p^cK_S -Werte, wenn die Elektrodenparameter dort konstant gehalten werden!

Die in der Literatur üblicherweise angegebenen $p^{\text{mix}}K_S$ -Werte sind um ein additives Aktivitäten-Glied (vgl. Gleichung 19, Seite 6) größer, als die auf die oben beschriebene Weise erhaltenen p^cK_S -Werte.

1.2.8 Rechnergestützte pK_S - (p^cK_S -) und $\lg \beta$ - Bestimmung

Eine Bestimmung der Dissoziations- bzw. Stabilitätskonstanten kann prinzipiell aus den potentiometrischen Meßdaten einer pH- bzw. p_{cH} -Titration erfolgen.

In der Vergangenheit wurden dazu viele Verfahren entwickelt [29]. Davon stellen einige graphische Auswertungen des Plots „pH vs. V_Z (Zugabevolumen)“, andere arithmetische Verfahren unter Nutzung einiger oder aller Meßwertpaare dar.

Darüber hinaus ist es möglich den experimentellen Kurvenverlauf durch einen simulierten Kurvenzug nachzuvollziehen. Stimmen beide Kurvenzüge überein, so müssen die in der Simulation verwendeten Parameter (p^cK_S -Werte, Konzentrationen usw.) eine gute Schätzung der tatsächlichen Werte darstellen. Dieses Verfahren bezieht alle Meßpunkte ein und stellt daher die beste Methode dar.

1.2.8.1 Simulation von Titrationskurven

Die Simulation von Titrationskurven stützt sich auf grundlegende Beziehungen.

Für jede mehrbasige Säure $H_{n+1}L^{I+}$ lassen sich Reaktionsschemata (Seite 3), individuelle Dissoziationskonstanten (Gleichung 7, Seite 4) und Bruttodissoziationskonstanten (Gleichung 8, Seite 4) formulieren. Werden noch Elektroneutralitätsbedingung, Konzentrations- und Ladungsbilanz mit einbezogen, so erhalten wir eine Gleichung für die Simulation von Titrationskurven mehrbasiger Kation-, Anion- und Neutralsäuren bzw. derer Salze gegen einbasige starke Säuren (z.B.: HCl) bzw. einsäurige starke Basen (z.B.: NaOH) [4]. Für jeden pH -Wert wird das dazu theoretisch notwendige Titrator-Zugabevolumen berechnet:

$$V_Z = \text{plusminus} \cdot \frac{V_G \cdot A + V_V \cdot c_V \cdot (B + I - m) - V_B \cdot c_B + V_S \cdot c_S}{c_Z - \text{plusminus} \cdot A} \quad (27)$$

$$\text{mit} \quad A \equiv -c_H + \frac{c_{K_W}}{c_H} = -10^{-pH} + 10^{pH - pK_W} \quad (28)$$

$$\text{und} \quad B \equiv \sum_{j=1}^{n+I} j \cdot X_{H_{n+1-j}L^{(j-I)-}} \quad \text{Fußnote 4} \quad (29)$$

Volumina und stöchiometrische Konzentrationen:

V_V & c_V beziehen sich auf die Probenlösung in der Vorlage

V_P & c_P beziehen sich auf den Ionenpufferzusatz zur Vorlage

V_B & c_B beziehen sich auf den Base-Zusatz zur Vorlage

V_S & c_S beziehen sich auf den Säure-Zusatz zur Vorlage

V_G ist das Gesamtvolumen der Vorlage und ergibt sich aus:

$$V_G = V_V + V_W + V_P + V_B + V_S$$

c_H Konzentration der Protonen

„plusminus“ dient als Vorzeichenfunktion für die Titrationsrichtung:

pH -Anstieg ($\Leftrightarrow$ NaOH-Zugabe) $\Rightarrow +1$

pH -Abnahme ($\Leftrightarrow$ HCl-Zugabe) $\Rightarrow -1$

n Anzahl der dissoziierbaren Protonen in der neutralen Form der Säure

I Anteil an positiven Ladungen der vollständig protonierten Form:

bei Kationsäuren $I > 0$ bei Anionsäuren $I < 0$

$I+n$ Anzahl dissoziierter Protonen in der vollständig protonierten Form

m Anzahl der bereits deprotonierten Zentren in der eingewogenen Form relativ zur vollständig protonierten Form

⁴ Die Säure $H_{n+1}L^{I+}$ erzeugt $(n+I+1)$ Spezies, die mit H^+ im Gleichgewicht stehen. Jede Spezies lieferte bei ihrer Bildung aus $H_{n+1}L^{I+}$ j Protonen ($\Rightarrow H_{n+1-j}L^{(j-I)-}$). Für den Protonenbeitrag B wird jedoch $H_{n+1}L^{I+}$ nicht berücksichtigt, da es nie ein Proton lieferte ($j=0$)! Somit läuft die Summe auch nur ab $j=1$.

Die p_{cH} -Abhängigkeit der Molenbrüche wird „nebenbei“ erhalten.

Die dargestellten Zusammenhänge wurden (auch aktivitätsbezogen) in den in unserem Arbeitskreis entwickelten Simulationsprogrammen TITRAT_PC [4] und GENTIT [8,12]. verwendet und zum Teil erweitert (KOMSIM [9]). Mit ihrer Hilfe gelingt nicht nur eine effiziente Titrationsplanung; sie sind auch didaktisch verwendbar.

1.2.8.2 Der rms-Wert als Gütekriterium für die Simulation

Gleichung 27 kann dazu benutzt werden, für jeden p_{cH} -Wert einer Titration das korrespondierende simulierte Volumen $V_Z(\text{sim})$ zu berechnen. Vergleichen wir mit dem experimentellen Volumen $V_Z(\text{exp})$, so ergeben sich Differenzen:

$$V_Z(\text{diff}) = V_Z(\text{exp}) - V_Z(\text{sim}) \quad (30)$$

Summieren wir das Quadrat dieser Differenz für alle experimentellen p_{cH} -Werte auf und dividieren anschließend durch die Anzahl der p_{cH} -Werte vermindert um die Anzahl der Freiheitsgrade p (hier $p=1$), so erhalten wir einen formal mit der Stichprobenstandardabweichung σ_{n-1} identischen Ausdruck, den wir zur Unterscheidung als „root-of-mean-squares“, kurz rms, bezeichnen wollen.

Für rms gilt allgemein: $\text{rms} = \sqrt[2]{\frac{\sum_{i=1}^n (V_Z(\text{exp})_i - V_Z(\text{sim})_i)^2}{n - p}}$	Und mit $p=1$ ergibt sich für rms: $\text{rms} = \sqrt[2]{\frac{\sum_{i=1}^n (V_Z(\text{exp})_i - V_Z(\text{sim})_i)^2}{n - 1}}$	(31)
--	--	------

zum Vergleich	$\sigma_{n-1} = \sqrt[2]{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{Y} - Y_i)^2}{n - 1}}$	(32)
---------------	---	------

Diese Unterscheidung wird notwendig, da sich die Stichprobenstandardabweichung σ_{n-1} auf die wiederholte Messung einer Meßgröße Y (Mittelwert $\bar{Y}$) unter gleichen Meßbedingungen bezieht. Die Fehlergröße rms bezieht sich aber auf ein variables System, bei dem zwei veränderliche Größen verglichen werden.

1.2.8.3 $p^{\circ}K_S$ -Wertbestimmung durch Gitternetzsuche

Der rms-Wert (s.o.) hängt von der Güte der gewählten Simulationsparameter ab. Schrittweise Veränderung eines Parameters (z.B. $\Delta p^{\circ}K_S = 0,01$) bei wiederholter Simulation unter Beibehaltung aller anderen Simulationsparameter liefert zu jedem Zahlenwert von $p^{\circ}K_S$ einen rms. Die rms-Werte sind verschieden, wenn der $p^{\circ}K_S$ einen Einfluß auf die simulierte Kurve hat.

Die Auftragung Fehler (rms) gegen $p^{\circ}K_S$ weist Minima auf⁵. In (lokalen) Minima liegt eine relativ gute Übereinstimmung der simulierten mit der experimentellen Kurve vor, im absoluten Minimum, ist die Übereinstimmung bezüglich $p^{\circ}K_S$ optimal. Der gesuchte $p^{\circ}K_S$ -Wert kann dann der Simulationsfunktion für das absolute Minimum entnommen werden.

Werden 2 Parameter variiert, so erhalten wir statt einer Fehler-Kurve eine Fehlerfläche. Diese weist dann (u.U.) Berge und Täler auf. Werden 3 und mehr Parameter variiert, so erhalten wir Fehlerräume usw.. Auch hier gilt, daß der Parametersatz mit dem geringsten Fehler die beste Kurvenanpassung anzeigt.

Die Gitternetzsuche ist den klassischen pK_S - bzw. $p^{\circ}K_S$ -Bestimmungen überlegen. Jedoch ist der Rechenzeitaufwand gewaltig. Um einen Ein-Parameter-Fall (z.B. einbasige Säure mit einem $p^{\circ}K_S$) mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen, wird der Erwartungsbereich für $p^{\circ}K_S$ (z.B.: $p^{\circ}K_S \pm 1$) mit einer Schrittweite von 0,01 pK-Einheiten „abgefahren“. Die 200 Simulationen und Vergleiche benötigen je nach Anzahl der Titrationspunkte 10 bis 100 Sekunden (auf einem PC mit CPU 6x86-166MHz PR200+). Bei 2 $p^{\circ}K_S$ -Werten besteht das Netz aus 40.000 Punkten ($\Rightarrow$ 33 Min. bis 5,6 Std.). 3 $p^{\circ}K_S$ -Werte liefern einen 8.000.000 Punkterraum ($\Rightarrow$ 111 Std. bis 46,3 Tage). Alle Angaben gehen davon aus, daß bereits eine Schätzung des $p^{\circ}K_S$ -Wertes ($p^{\circ}K_S \pm 1$) vorliegt!

Darüber hinaus ist denkbar, daß sogenannte „scharfe“ (absolute) Minima auftreten. Deren Breite wäre geringer als die Netzmaschengröße, womit sie nur zufällig gefunden werden könnten. Wird ein solches „scharfes“ Minimum vermutet, so läßt sich jedoch ein kleinerer Bereich mit noch engerem Netz abfahren und damit das Minimum auffinden.

Aller Erfahrung nach (und bezüglich der Gestalt der Simulationsfunktionen) kann jedoch das Auftreten solcher „scharfer“ Minima bei der Simulation von Titrationskurven ausgeschlossen werden!

⁵ Genau genommen: „kann Minima aufweisen“, denn die Wahl des Wertebereiches in dem der $p^{\circ}K_S$ variiert wird, kann zufällig so erfolgen, daß eine stetig steigende oder stetig fallende Funktion ohne Minima erhalten wird.

1.2.8.4 pK_S - bzw. p^cK_S -Wertbestimmung durch Iteration

Iterationsverfahren (lat. iteratio: Wiederholung) verringern durch Minimierung der Anzahl der berechneten Fehlerwerte (Punkte im Gitternetz) den Rechenzeitaufwand erheblich. Die mathematischen Ansätze sind vielgestaltig. Dafür sei auf die einschlägige mathematische Literatur verwiesen.

Die Fehlergröße wird wie bei der Gitternetzsuche ermittelt. Der Iterator wählt zufällig (z.B. Schrotschuß) oder verändert nach einem für ihn typischen Verfahren systematisch (z.B. konstante oder variable Schrittweite) den Wert des zu bestimmenden Parameters und berechnet den zugehörigen Fehler.

Als Iterationsabbruchkriterien kommen Anzahl der Iterationsschritte, Erreichen oder Unterschreiten eines Minimalfehlers, willkürlicher Abbruch durch den Benutzer etc, aber auch eine Kombination daraus in Frage.

Die für diese Arbeit bedeutenden Iteratoren werden im Kapitel zum Iterationsprogramm WinMikro vorgestellt und besprochen.

1.3 Das mikroskopische Dissoziationskonzept

1.3.1 Einführung

Die bei der Dissoziation einer unsymmetrischen n-basisigen Säure H_nL entstehenden Ionen sind anhand der Dissoziationsorte mikroskopisch unterscheidbar. Es werden 2^n mikroskopische Spezies gebildet (vgl. Abbildung 1.1).

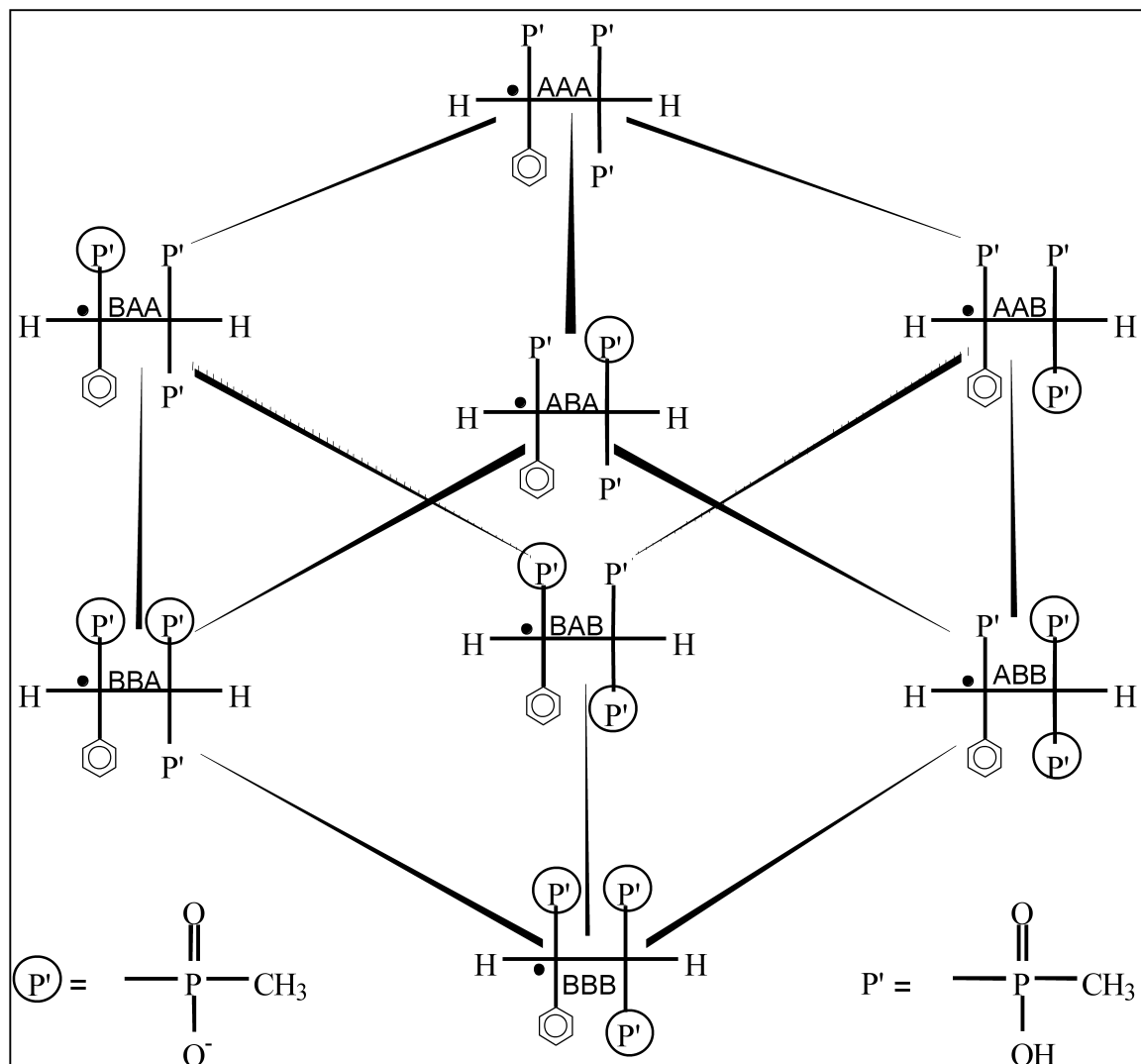


Abbildung 1.1: Im dreibasisigen Fall stehen sich 8 mikroskopisch unterscheidbare Ionen in 12 Dissoziationsgleichgewichten mit 12 zugehörigen mikroskopischen Dissoziationskonstanten gegenüber.

Für mikroskopische Konstanten ist eine eigene Nomenklatur notwendig. Mit den bisherigen Nomenklaturen war keine eindeutige Zuordnung der mikroskopisch dissoziierten Spezies zu den Mikro-Dissoziationskonstanten möglich [30].

1.3.2 HaegAr-Nomenklatur [31]

Die HaegAr-Nomenklatur, nach G. HAEGELE und C. ARENDT [31], ersetzt die Protolytmoleküle durch Buchstabensequenzen (Substitute).

1.3.2.1 Sequenz

Im ersten Schritt wird jedem Protolysezentrum des Moleküls nach absteigender Priorität eine Position in diesem Substitut zugeordnet. Die Prioritäten werden analog zu den allgemein bekannten Chiralitätsregeln der C.I.P.-(R-S)-Nomenklatur nach CAHN, INGOLD und PRELOG [32] festgelegt.

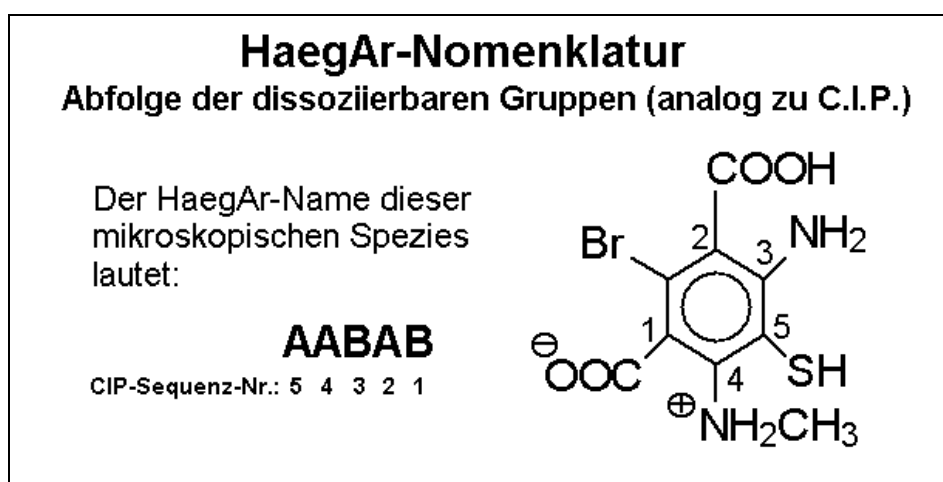


Abbildung 1.2: Beispiel für die HaegAr-Sequenz dissoziierbarer Gruppen.

Die Reihung erfolgt dabei nach der Ordnungszahl des Elementes und bei gleicher Ordnungszahl nach der Massenzahl. Liefert auch dies noch keine Unterscheidung, so wird die nächste Bindungsebene (2. Sphäre, dann 3. usw.) hinzugenommen. Mehrfachbindungen werden durch eine der Bindungsordnung entsprechende Anzahl einfachgebundener sogenannter „Geisteratome“ repräsentiert.

Sind 2 Gruppen nach dieser Nomenklatur nicht unterscheidbar, so handelt es sich bei diesen auch nicht um einen physikalisch bzw. chemisch unterscheidbaren Fall ($\Rightarrow$ Symmetrie). Anzahl und Abfolge der Buchstaben in der Buchstabensequenz entsprechen also Anzahl und Prioritätenabfolge der unterscheidbaren Protolysezentren des Moleküls.

1.3.2.2 Dissoziationszustand

Im zweiten Schritt wird jeder protonierten Funktion ein „A“ (Acid) und jeder deprotonierten Funktion ein „B“ (Base) als Buchstabe im Substitut zugeordnet. Somit wird ein beliebiges Molekül in einem seiner mikroskopischen Dissoziationszustände eineindeutig durch eine Abfolge der Buchstaben A und B repräsentiert.

1.3.3 Erweiterte HaegAr-Nomenklatur

Die Gleichgewichtslage zwischen den einzelnen Spezies wird durch die mikroskopischen Dissoziationskonstanten (s.u.) beschrieben.

In der erweiterten HaegAr-Nomenklatur beschreiben tiefgestellte Indizes an Dissoziationskonstanten den Zustand des Protolyten vor der Dissoziation und hochgestellte Indizes den Zustand nach der Dissoziation (Abbildung 1.3).

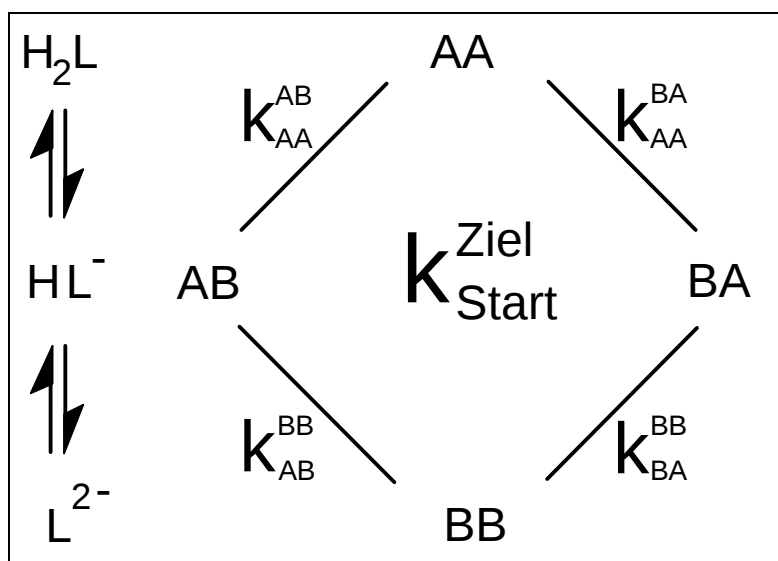
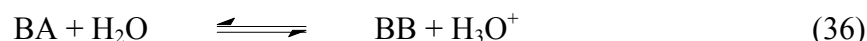
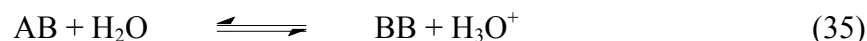
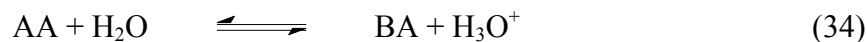
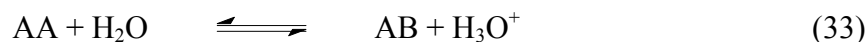


Abbildung 1.3: Mikroskopische Dissoziationskonstanten k mit eindeutiger Zuordnung zu den mikroskopischen Säurespezies (nach G. HÄGELE und C. ARENDT).

Diese Konvention erfolgt in vollständiger Analogie zum Massenwirkungsgesetz, bei dem die Produkte der Dissoziation oberhalb und die Edukte unterhalb des Bruchstriches stehen, sowie in Analogie zu Summen- und Integralzeichen, bei denen die Untergrenze unten und die Obergrenze oben am jeweiligen mathematischen Symbol notiert werden.

1.3.4 Mikroskopische Dissoziation

Für eine zweibasige Säure H_2L mit unterscheidbaren Protolysezentren ergeben sich bei der Protolysereaktion folgende Reaktionsschemata:



Die analog zum klassischen makroskopischen Dissoziationskonzept formulierten konzentrationsbezogenen mikroskopischen Dissoziationskonstanten lauten dann:

$$k_{AA}^{AB} = \frac{c_{AB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AA}} \quad k_{AA}^{BA} = \frac{c_{BA} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AA}} \quad (37)\&(38)$$

$$k_{AB}^{BB} = \frac{c_{BB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AB}} \quad k_{BA}^{BB} = \frac{c_{BB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{BA}} \quad (39)\&(40)$$

Diese mikroskopischen Konstanten stehen in einfachen mathematischen Beziehungen zu den konzentrationsbezogenen makroskopischen Konstanten.

$${}^cK_{S1} = k_{AA}^{BA} + k_{AA}^{AB} \quad (41)$$

$$\frac{1}{{}^cK_{S2}} = \frac{1}{k_{BA}^{BB}} + \frac{1}{k_{AB}^{BB}} \quad (42)$$

$${}^cK_{S1} \cdot {}^cK_{S2} = k_{AA}^{BA} \cdot k_{BA}^{BB} = k_{AA}^{AB} \cdot k_{AB}^{BB} \quad (43)$$

Die Gleichungen 41 bis 43 erlauben es, bei Kenntnis der Zahlenwerte für die makroskopischen Konstanten ${}^cK_{S1}$ und ${}^cK_{S2}$, aus einer mikroskopischen Konstanten alle anderen Mikrokonstanten zu berechnen!

Für eine dreibasige Säure H_3L mit unterscheidbaren Protolysezentren gelten die gleichen Betrachtungen, die Gleichungen werden lediglich komplexer.



Die konzentrationsbezogenen mikroskopischen Dissoziationskonstanten lauten:

$$k_{AAA}^{BAA} = \frac{c_{BAA} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AAA}} \quad (56)$$

$$k_{AAA}^{ABA} = \frac{c_{ABA} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AAA}} \quad k_{AAA}^{AAB} = \frac{c_{AAB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AAA}} \quad (57)\&(58)$$

$$k_{BAA}^{BBA} = \frac{c_{BBA} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{BAA}} \quad k_{BAA}^{BAB} = \frac{c_{BAB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{BAA}} \quad (59)\&(60)$$

$$k_{ABA}^{BBA} = \frac{c_{BBA} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{ABA}} \quad k_{ABA}^{ABB} = \frac{c_{ABB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{ABA}} \quad (61)\&(62)$$

$$k_{AAB}^{BAB} = \frac{c_{BAB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AAB}} \quad k_{AAB}^{ABB} = \frac{c_{ABB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{AAB}} \quad (63)\&(64)$$

$$k_{BBA}^{BBB} = \frac{c_{BBB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{BBA}} \quad k_{BAB}^{BBB} = \frac{c_{BBB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{BAB}} \quad (65)\&(66)$$

$$k_{ABB}^{BBB} = \frac{c_{BBB} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{ABB}} \quad (67)$$

Die mikroskopischen Konstanten stehen wieder in mathematischen Beziehungen zu den konzentrationsbezogenen makroskopischen Konstanten. Der Energieerhaltungssatz liefert:

$${}^cK_{S1} = k_{AAA}^{BAA} + k_{AAA}^{ABA} + k_{AAA}^{AAB} \quad (68)$$

$$\frac{1}{{}^cK_{S3}} = \frac{1}{k_{BBA}^{BBB}} + \frac{1}{k_{BAB}^{BBB}} + \frac{1}{k_{ABB}^{BBB}} \quad (69)$$

$${}^cK_{S1} \cdot {}^cK_{S2} \cdot {}^cK_{S3} = k_{AAA}^{BAA} \cdot k_{BAA}^{BBA} \cdot k_{BBA}^{BBB} = k_{AAA}^{BAA} \cdot k_{BAA}^{BAB} \cdot k_{BAB}^{BBB} \quad (70)$$

$${}^cK_{S1} \cdot {}^cK_{S2} \cdot {}^cK_{S3} = k_{AAA}^{ABA} \cdot k_{ABA}^{BBA} \cdot k_{BBA}^{BBB} = k_{AAA}^{ABA} \cdot k_{ABA}^{ABB} \cdot k_{ABB}^{BBB} \quad (71)$$

$${}^cK_{S1} \cdot {}^cK_{S2} \cdot {}^cK_{S3} = k_{AAA}^{AAB} \cdot k_{AAB}^{ABB} \cdot k_{ABB}^{BBB} = k_{AAA}^{AAB} \cdot k_{AAB}^{BAB} \cdot k_{BAB}^{BBB} \quad (72)$$

Die Gleichungen 68 bis 72 erlauben es nun, bei Kenntnis der Zahlenwerte für die konzentrationsbezogenen makroskopischen Konstanten ${}^cK_{S1}$, ${}^cK_{S2}$ und ${}^cK_{S3}$, aus 3 mikroskopischen Konstanten die anderen 9 Mikrokonstanten zu berechnen!

1.3.5 Bestimmung mikroskopischer Dissoziationskonstanten für den Fall einer zweibasigen Säure

1.3.5.1 Ableitung des Parameters α_i

Um eine physikalische Meßgröße zur Bestimmung der pk-Werte zu finden, gehen wir von den Gleichgewichtsaktivitäten der Einzelspezies⁶ AA, AB, BA und BB aus. Aus den Gleichungen 37 bis 40 und 43 folgt:

$$c_{AA} = \frac{c_{H_3O^+}^2 \cdot c_0}{c_{H_3O^+}^2 + {}^cK_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2} \quad (73)$$

$c_0 = c_{AA} + c_{AB} + c_{BA} + c_{BB}$ = Totalkonzentration des Protolyten.

$$c_{AB} = k_{AA}^{AB} \cdot \frac{c_{AA}}{c_{H_3O^+}} \quad (74)$$

$$c_{BA} = k_{AA}^{BA} \cdot \frac{c_{AA}}{c_{H_3O^+}} \quad (75)$$

$$c_{BB} = k_{AB}^{BB} \cdot \frac{c_{AB}}{c_{H_3O^+}} = k_{AB}^{BB} \cdot k_{AA}^{AB} \cdot \frac{c_{AA}}{c_{H_3O^+}^2} \quad (76)$$

Im folgenden werden eine Reihe von Parametern α_i formuliert, die die jeweilige Summe der Molenbrüche aller links- bzw. rechtsprotonierten und links- bzw. rechtsdeprotonierten Spezies angeben.

Summe der linksprotonierten Spezies: $\alpha_1 = \frac{c_{AB} + c_{AA}}{c_0} \quad (77)$

Summe der rechtsprotonierten Spezies: $\alpha_2 = \frac{c_{BA} + c_{AA}}{c_0} \quad (78)$

⁶ Zur Vereinfachung der Darstellung wird die Vorgehensweise am zweibasigen Fall erläutert.

Summe der rechtsdeprotonierten Spezies:
$$\alpha_3 = \frac{c_{AB} + c_{BB}}{c_0} \quad (79)$$

Summe der linksdeprotonierten Spezies:
$$\alpha_4 = \frac{c_{BA} + c_{BB}}{c_0} \quad (80)$$

In den Ausdrücken für α_i werden nun sukzessive die Gleichgewichtskonzentrationen der Einzelspezies durch die Gleichungen 73 bis 76 (Seite 20) ersetzt. So ergibt sich für den Molenbruch der linksprotonierten Spezies α_1 :

$$\alpha_1 = \left(\frac{k_{AA}^{AB} \cdot c_{AA}}{c_{H_3O^+}} + c_{AA} \right) \cdot \frac{1}{c_0} \quad (81)$$

$$\alpha_1 = \frac{k_{AA}^{AB} \cdot c_{H_3O^+} + c_{H_3O^+}^2}{c_{H_3O^+}^2 + c_{K_1} \cdot c_{H_3O^+} + c_{K_1} \cdot c_{K_2}} \quad (82)$$

Die Ableitung der Gleichung für α_2 liefert das zu α_1 analoge Ergebnis.

$$\alpha_2 = \left(\frac{k_{AA}^{BA} \cdot c_{AA}}{c_{H_3O^+}} + c_{AA} \right) \cdot \frac{1}{c_0} \quad (83)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{AA}^{BA} \cdot c_{H_3O^+} + c_{H_3O^+}^2}{c_{H_3O^+}^2 + c_{K_1} \cdot c_{H_3O^+} + c_{K_1} \cdot c_{K_2}} \quad (84)$$

Der Molenbruch der Summe der rechtsdeprotonierten Moleküle lautet:

$$\alpha_3 = \left(\frac{k_{AA}^{AB} \cdot c_{AA}}{c_{H_3O^+}} + c_{BB} \right) \cdot \frac{1}{c_0} \quad (85)$$

$$\alpha_3 = \frac{k_{AA}^{AB} \cdot c_{H_3O^+} + {}^c K_1 \cdot {}^c K_2}{c^2_{H_3O^+} + {}^c K_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^c K_1 \cdot {}^c K_2} \quad (86)$$

Die Molenbruchsumme der linksdeprotonierten Moleküle α_4 ist schließlich wieder analog zu α_3 (vgl. mit α_1 und α_2):

$$\alpha_4 = \left(\frac{k_{AA}^{BA} \cdot c_{AA}}{c_{H_3O^+}} + c_{BB} \right) \cdot \frac{1}{c_0} \quad (87)$$

$$\alpha_4 = \frac{k_{AA}^{BA} \cdot c_{H_3O^+} + {}^c K_1 \cdot {}^c K_2}{c^2_{H_3O^+} + {}^c K_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^c K_1 \cdot {}^c K_2} \quad (88)$$

Die Bestimmungsgleichungen für die α_i -Werte (Gleichungen 82, 84, 86 und 88) enthalten außer einer mikroskopischen Dissoziationskonstanten nur makroskopisch bestimmbare Parameter!

Gelingt also die Bestimmung eines α_i -Wertes, so kann die erste mikroskopische Dissoziationskonstante berechnet werden. Alle weiteren mikroskopischen Konstanten sind dann mit den Gleichungen 41 bis 43 (Seite 17) berechenbar.

1.3.5.2 Meßmethoden für α_i

Soll α_i direkt gemessen werden können, so muß die physikalische Meßgröße in Abhängigkeit zur Dissoziation stehen und es erlauben zwischen den Dissoziationsorten (linksprotoniert, rechtsprotoniert, rechtsdeprotoniert und linksdeprotoniert) diskriminieren zu können. Prinzipiell können viele Spektroskopiearten diese Kriterien erfüllen.

H.J. MAJER und G. HÄGELE führten daher die UV-Vis-Spektroskopie in das PHOTO_T-Konzept ein [7, 14]. Für Moleküle in denen zumindest eine dissoziierbare Gruppe in elektronischer „Nähe“ eines Chromophors ist, sind UV-Vis-Absorption und elektronischer Effekt der Protolyse direkt korreliert und die UV-Vis-Spektren pH-abhängig. Da hier die Messung wesentlich schneller erfolgt, als die zu beobachtenden Dissoziationsprozesse, werden

die mikroskopischen Spezies getrennt erfaßt. Das experimentelle Spektrum setzt sich additiv aus den Teilspektren aller Spezies zusammen.

J. OLLIG und G. HÄGELE zeigten dann, daß auch die NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von mikroskopischen Dissoziationskonstanten angewendet werden kann [26].

Das Signal ist direkt auf einzelne Dissoziationsorte zurückführbar. Die Messung ist hier langsamer als der Dissoziationsprozeß, womit der absorbierende Kern nicht mehr in seinen getrennten Dissoziationszuständen erfaßt wird. Die Folge ist eine Verschiebung des Resonanzsignals im Verlauf der Titration.

1.4 Das PHOTO_T-Konzept zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziations- und Stabilitätskonstanten

1.4.1 Einführung

Das PHOTO_T-Konzept (H.J. MAJER und G. HÄGELE [7, 14]) kombiniert mehrere Computerprogramme in der Art, daß eine parallele Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziations- bzw. Stabilitätskonstanten mehrbasiger Protolyte möglich wird (Abbildung 1.4).

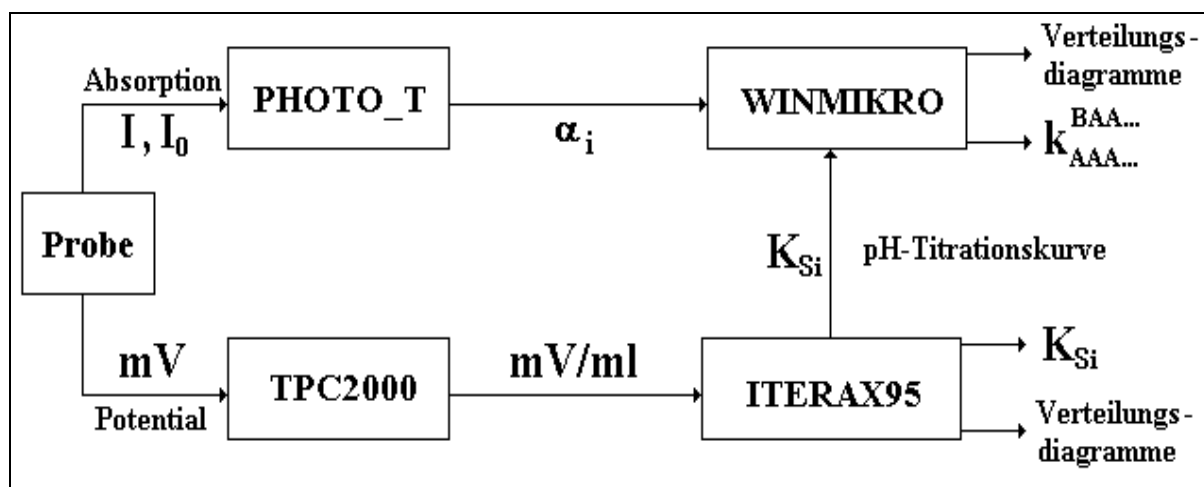


Abbildung 1.4: Fließdiagramm zum PHOTO_T-Konzept. Der untere Pfad (über TPC2000) dient der Ermittlung der Makro- p^cK_S -Werte, der obere (über PHOTO_T) der Ermittlung der Mikro- pK -Werte von Substanzen mit titrationsabhängigen UV-Spektren.

1.4.2 Messung

Die Probe wird einer potentiometrisch und photometrisch kontrollierten Säure-Base-Titration mit konstanter Zugabevolumenschrittweite unterworfen. Die Schätzung geeigneter Konzentrationen erfolgt zuvor mit dem Simulator GENTIT (G. HÄGELE, A. HUPPERTS und K. STRANG) [12, 8].

Bei großen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten der Säure müssen unter Umständen zwei Titrationsserien durchgeführt werden.

Die Messung mit höherer Konzentration dient der p^cK_S -Wertbestimmung, da diese nur dann sinnvoll erscheint, wenn der negative dekadische Logarithmus der Konzentration kleiner ist, als der zu bestimmende p^cK_S -Wert [33].

$$-\log(c) = pc \overset{!}{\leq} p^cK_S \quad (89)$$

Die zweite Messung mit niedriger konzentrierter Lösung dient dann der Aufnahme von UV-Vis-Spektren, da UV-Daten außerhalb der linearen Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetzes für die $p^{\circ}K_S$ - und pK -Bestimmung wertlos sind.

1.4.2.1 Grundlagen der Absorptionsmessung

Das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz zeigt, daß die Absorption konzentrations-, stoff- und wellenlängenabhängig sowie additiv ist.

$$E(\lambda) = \log \frac{I^{\circ}}{I} = d * \sum_{i=1}^n (\epsilon_i(\lambda) * c_i) \quad (90)$$

$E(\lambda)$ = Absorption der Lösung bei der Wellenlänge λ [—]

I° = eingestrahlte Intensität der Strahlung bei der Wellenlänge λ

I = austretende Intensität der Strahlung bei der Wellenlänge λ

d = durchstrahlte Schichtdicke [cm]

$\epsilon_i(\lambda)$ = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient von i bei Wellenlänge λ [$l * mol^{-1} * cm^{-1}$]

c_i = Konzentration der Molekülspezies i [$mol * l^{-1}$]

Es treten jedoch Abweichungen von der Linearität zwischen Gesamtabsorption und Konzentration auf. Wir unterscheiden scheinbare Abweichungen physikalischen Ursprungs, wie eine nicht ausreichende Monochromatisierung der Strahlung, und wahre Abweichungen chemischen Ursprungs, wie konzentrationsabhängige Gleichgewichte von Komponenten mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten (z.B. konzentrationsabhängige Oligomerenbildung).

1.4.3 Makroskopische Dissoziationskonstanten

1.4.3.1 Bestimmung aus potentiometrischen Titrationsdaten

Im Titrationsablauf werden unter anderem das Potential der Glaselektrode in mV und das Zugabevolumen in ml registriert.

ITERAX liest diese Werte ein, simuliert eine Titrationskurve, vergleicht mit der experimentellen und iteriert dann die Elektrodenparameter (nur bei Blanktitration) bzw. die pK_S -Werte (nicht bei Blanktitration) bis zum optimalen Fit zwischen simulierter und experimenteller Kurve.

ITERAX liefert dann auch die Verteilungsdiagramme für die im Gleichgewicht vorliegenden Spezies.

1.4.3.2 Bestimmung aus photometrischen UV-Vis-Titrationsdaten

Titrationen gradabhängige UV-Vis-Absorptionen liefern photometrische Titrationskurven (E_λ vs. τ). Bei weit auseinanderliegenden $p^\circ K_S$ -Werten ($\Delta p^\circ K_S \geq 3$) ist die Absorptionsänderung ausschließlich auf den Deprotonierungsvorgang einer Gruppe zurückführbar, weil jeweils nur 2 Spezies im Gleichgewicht vorliegen (vgl. Gleichung 91 Seite 27).

Die resultierende Gradengleichung 92 (Seite 27) ist nur von einem Molenbruch abhängig.

Die Sprunghöhe wächst also mit der Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ . Ist für eine der Spezies $\epsilon=0$, so ist die Darstellung „ E_λ/C_T vs p_{cH} “ identisch mit (photometrischen) den Teilausschnitten der Molenbruchdiagramme. Aber auch wenn beide ϵ -Werte ungleich Null sind, liegt der $p^\circ K_S$ -Wert beim p_{cH} -Wert der halben Sprunghöhe ($X=0,5!$).

Damit steht ein zweites unabhängiges Verfahren zur Bestimmung der $p^\circ K_S$ -Werte zur Verfügung. Hier werden Konzentrationen und nicht Aktivitäten der Spezies verfolgt, womit bei Verwendung der p_{cH} -Werte aus ITERAX $p^\circ K_S$ -Werte erhalten werden.

$$E_{\lambda} = d \cdot \left(c_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} + c_{H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}} \right) \quad (91)$$

$$\frac{E_{\lambda}}{d \cdot c_T} = X_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} + X_{H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}}$$

$$\frac{E_{\lambda}}{d \cdot c_T} = X_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} + \left(1 - X_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \right) \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}}$$

$$\frac{E_{\lambda}}{d \cdot c_T} = X_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} + \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}} - X_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \cdot \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}}$$

$$\frac{E_{\lambda}}{d \cdot c_T} = \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}} + \left(\varepsilon_{\lambda, H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} - \varepsilon_{\lambda, H_{n+I-(i+1)}L^{((i+1)-I)-}} \right) \cdot X_{H_{n+I-i}L^{(i-I)-}} \quad (92)$$

1.4.4 Mikroskopische Dissoziationskonstanten

PHOTO_T [7, 14] registriert nach jedem Titrationsschritt ein UV-Vis-Spektrum. Durch optionale Derivatisierung der Spektren und durch Scans (E_λ vs. V_Z) über alle (Derivativ-) Spektren können die Molenbrüche α_i als Funktion des Zugabevolumens ermittelt werden.

WINMIKRO (C. ARENDT und G. HÄGELE) kann nun aus den Makro- p^cK_S -Werten, der p_{CH} -Funktion und den Scan-Daten die Mikro-Konstanten iterativ bestimmen und mikroskopische Verteilungsdiagramme generieren.

1.4.5 Weitere Verwendbarkeiten des PHOTO_T-Konzeptes

1.4.5.1 Reaktionskinetik

Das im PHOTO_T-Konzept verwendete schnelle UV-Vis-Diodenarray-Simultanspektrometer, kann für Untersuchungen zur Reaktionskinetik verwendet werden.

Im experimentellen Teil werden Untersuchungsergebnisse zur Keto-Enol-Tautomerie bei Acylphosphonsäuren vorgestellt. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist hier p_{CH} -abhängig.

Grundlage kinetischer Untersuchung sind das jeweilige Zeitgesetz der Reaktion und die Reaktionsordnung. Bei der Keto-Enol-Tautomerie wird bei niedrigen p_{CH} -Werten ($p_{CH} < p_{Keton}$) von einer Reaktion Pseudo-1.-Ordnung ausgegangen.

1.4.5.2 Molekülstruktur in wässrigen Lösungen

Der Strukturuntersuchung der Ca-Komplexe der Di-Carbon-, Di-Phosphon- und Phosphonocarbonsäuren ist ein umfangreiches Kapitel dieser Arbeit gewidmet.

1.5 Literatur

- [1] I.J. HENDERSON; „A diagrammatic representation of equilibria between acids and bases in solution“, *J. Amer. Chem. Soc.* 30, (1908) 954-960
Henderson fußt dabei auf den grundlegenden Arbeiten von Svante Arrhenius:
b) S. ARRHENIUS; „Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe“, *Översigt Stockholm Akademi*, (1887) 631-648
- [2] K.A. HASSELBALCH; *Biochem. Z.* 78, (1916) 112
- [3] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren I“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (3/1988) 229-232
- [4] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren II“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (10/1988) 1082-1092
- [5] G. HÄGELE und A. BIER; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren III“, *GIT Fachz. Lab.* 35, (9/1991) 1014-1016
- [6] A. BIER und G. HÄGELE
a) „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren IV“, *GIT Fachz. Lab.* 36, (6/1992) 671-674
b) „Bestimmung von Dissoziations- und Komplexstabilitätskonstanten in Theorie und Praxis“, *Tagungsband InCom Düsseldorf* (1991) 65-66
- [7] G. HÄGELE, H. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren - V Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 9 (1992) 922-929
- [8] G. HÄGELE, A. BIER, K. STRANG, J. PETERS und A. KOLACKI; „Automatisierte Messungen, Auswertungen und Simulationen in der Analytischen Chemie“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 3, (1989) 347-350
- [9] Das Programm KOMSIM wurde im Arbeitskreis von Professor Dr. G. Hägele, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie an der Heinrich-Heine-Universität entwickelt.
- [10] a) K. WUSCHER; „Das Konzept der Mikrodissoziation: Mikrosimulator: Ein neues Programm zur Simulation von Säure-Base-Titrationskurven“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989).
b) G. HÄGELE, K. STRANG und K. WUSCHER; „GENTIT und MS - neue Programme zur Simulation von Säure-Base-Titrationskurven nach dem Konzept makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten“, *Tagungsband InCom Düsseldorf* (1990) 580-581
- [11] J. PETERS; Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)

- [12] a) A. HUPPERTS; „Neue Programme zur Simulation und Auswertung von Titrationskurven - GENTIT, GENCOM, GENOPT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)
- b) G. HÄGELE, A. HUPPERTS und K. STRANG; „GENOPT - ein schneller Iterator zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten polyfunktioneller Säuren und Basen“, *Tagungsband InCom Düsseldorf* (1990) 577-579
- [13] A.W. BIER
 - a) „Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)
 - b) „Präzisions-pH-Messung und computerunterstützte Auswertung in der analytischen Chemie“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1990)
- [14] H.J. MAJER
 - a) „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen - Das PHOTO_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
 - b) „Über die Bestimmung von Dissoziations- und Stabilitätskonstanten - Das Programm PCMUPROT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [15] C. ARENDT; „Bestimmung der makroskopischen und mikroskopischen Dissoziations- und Stabilitätskonstanten der 4-Aminphenylphosphonsäure“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [16] M. BARBUE; Diplomarbeit, Université de Nantes & Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1997)
- [17] C.A.M. TILLMANN; „Analytische Untersuchungen an biorelevanten Acylphosphonsäuren“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1997)
- [18] S. STROMPEN; Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1997)
- [19] A. SCHLENKERMANN; Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1997)
- [20] M. IVES; Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1997)
- [21] M. BADA KCI; Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1997)
- [22] B. DRENKER; Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (voraussichtlich 2002)
- [23] G. HÄGELE und M. GRZONKA
 - a) „ τ - δ -COSY-pseudo-2D-Spektren durch Umwandlung von 1D Spektren: zur pH-Abhängigkeit des ^{31}P Chemical Shift“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 2, (1988) 229-239
 - b) „Computergestützte Vermessung titrationsabhängiger NMR-Spektren“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 3, (1989) 181-184

- [24] M. GRZONKA; „Untersuchungen zur titrationsabhängigen ^{31}P -Kernresonanzspektroskopie von Phosphon- und Phosphinsäuren“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [25] G. HÄGELE, M. GRZONKA, H.-W. KROPP, J. OLLIG und H. SPIEGL; „Phosphonic and Phosphinic acids: Monitoring protolytic and complex formation equilibria by titration dependend stopped-flow-NMR-techniques“, *Phosphorus, Sulphur and Silicon* **77** (1993) 85-88
- [26] J. OLLIG; „Untersuchungen zur titrationsabhängigen Kernresonanzspektroskopie“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1996)
- [27] L. PEHRSSON, F. INGMAN und A. JOHANSSON; „Acid-base titrations by stepwise additions of equal volumes of titrant with special reference to automatic titrations - I“, *Talanta* **23**, (1976) 769-780
- [28] Der weitaus überwiegende Anteil der Publikationen benutzt Konzentrationsangaben (Protolyt wird eingewogen, es erfolgt keine Aktivitätskorrektur) und Aktivitätsangaben (pH-Wert) innerhalb einer Gleichung. Daher ergeben sich weder rein aktivitätsbezogene noch rein konzentrationsbezogene Dissoziationskonstanten bzw. Stabilitätskonstanten. Solche Konstanten werden in dieser Arbeit als „Mixed-Constants“, pKs^{Mix} , bezeichnet.
- [29] Beispielhafte Arbeiten sind:
- a) S. ARRHENIUS; „Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe“, *Översigt Stockholm Akademi*, (1887) 631-648
 - b) J.N. BRÖNSTED; „Zur Theorie der Säuren und Basen und der protolytischen Lösungsmittel“, *Phys. Chem. Inst. der Univ. Kopenhagen* (1934) 52-74
 - c) N. BJERRUM; „Acids, salts and bases“, *Chem. Lab. Vet. Agr. Col. Copenhagen* (1935) 287-304
 - d) I.G. SAYCE; „Computer calculation of equilibrium constants of species present in mixtures of metals ions and complexing agents“, *Talanta* **15**, (1968) 1397-1411
 - e) F.J.C. ROSSOTTI, H.S. ROSSOTTI und R.J. WHEWELL; „The use of electronic computing techniques in the calculation of stability constants“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1970) 2051-2065
 - f) A.M. BOND; „Some suggested calculation procedures and the variation methods for evaluation of concentration stability constants of metal ion complexes in aqueous solution“, *Coord. Chem. Rev.* **6** (1971) 377-405
 - g) M. WOZNIAK, J. NICOLE und G. TRIDOT; „Complexes de l'acide aminomethyl-phosphonique“, *Chimie analytique* **53**, Nr 8 (8/1971) 512-524
 - h) A. VACCA, A. SABATINI und M.A. GRISTINA; „Two problems involved in solving complex formation equilibria: The selection of species and the calculation of stability constants“, *Coord. Chem. Rev.* **8** (1972) 45-53
 - i) A. SABATINI und A. VACCA; „A new method for least-squares refinement of stability constants“, *J.C.S. Dalton* (1972) 1693-1699
 - j) A. SABATINI, A. VACCA und P. GANS; „Miniquad - A general computer program for the computation of formation constants from potentiometric data“, *Talanta* **21** (1974) 53-77
- [30] T.L. HILL; „Relative free energies and dissociation constants of microscopic ions“, *J. Phys. Chem.* **48**, (1944) 101-111

- [31] G. HÄGELE und C. ARENDT; „Die HaegAr-Nomenklatur“, <http://www.uni-duesseldorf.de/rz.uni-duesseldorf.de/ac1/haegar.htm>, (1996)
- [32] R.S. CAHN, Sir Ch. INGOLD und V. PRELOG; „Spezifikation der molekularen Chiralität“ zu den Chiralitätsregeln der R-S-Nomenklatur, *Angew. Chemie* (1966) 413-447
- [33] A. ALBERT und E.P. SERJEANT; „The Determination of Ionisation Constants“, *Chapman and Hall Ltd. London* (1971)
- [34] a) G.N. LEWIS und M. RANDALL; „The activity coefficient of strong electrolytes“, *Allg. u. Phys. Chem.* 2/3, (5/1921) 1112-1118
 b) J. KIELLAND; „Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions“, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 1675-1678
 c) R.H. STOKES und R.A. ROBINSON; „Ionic hydration and activity in electrolyte solutions“, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, (5/1948) 1870-1879
 d) M. EIGEN und E. WICKE; „Zur Theorie der starken Elektrolyte“, *Die Naturwissenschaften* 19 38 (1951) 453-454
 e) G. BIEDERMANN und L.G. SILLEN; „Studies on the hydrolysis of metal ions IV“, *Arkiv för Kemi Bd.5* 40 (1952) 425-440
- [35] W. NERNST; „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“, *Z. f. Physik. Chem. IV* (1889) 9-28

2	Bestimmung der makroskopischen $p^{\circ}K_S$ -Werte	34
2.1	Versuchsaufbau (Titration)	36
2.2	Durchführung der Titrationsen	38
2.3	Chemikalien und Lösungen	39
2.3.1	Herkunft der Chemikalien	39
2.3.1.1	Basischemikalien	39
2.3.1.2	Untersuchte Substanzen	39
2.3.2	Lösungen	40
2.3.2.1	Titratoren und Säure- bzw. Basenzusätze	40
2.3.2.2	Vorlagelösungen	41
2.4	Titrationparameter und Iterationsergebnisse	41
2.4.1	Anmerkungen zu den Titrationsparametertabellen	41
2.4.2	Anmerkungen zu den Iterationsparametertabellen	42
2.4.3	Anmerkung zu den Titrationskurven	43
2.4.4	Anmerkung zu den Molenbruchdiagrammen	44
2.4.5	Propionylphosphonsäure (1-Oxo-propanphosphonsäure) 21	45
2.4.6	Benzoylphosphonsäure (1-Oxo-1-phenyl-methanphosphonsäure) 23	48
2.4.7	Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester (1-Oxo-1-parachlorphenyl-methanphosphonsäure-monomethylester) 24	53
2.4.8	P-phenylphosphinoessigsäure 31	56
2.4.9	2-Fluor-P-phenylphosphinoessigsäure 32	59
2.4.10	2,2-Difluor-P-phenylphosphinoessigsäure 33	62
2.4.11	N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure 41	65
2.4.12	2,2,2-Trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure 42	68
2.4.13	Phosphinosalicylsäure 43	71
2.4.14	Oxalsäure 51	74
2.4.15	Malonsäure 52	77
2.4.16	Bernsteinsäure 53	80
2.4.17	Hypodiphosphorsäure 54	83
2.4.18	Methandiphosphorsäure 55	86
2.4.19	Propan-1,3-diphosphonsäure 56	89
2.4.20	Phosphonoameisensäure 57	92
2.4.21	Phosphonoessigsäure 58	97
2.4.22	Phosphonopropionsäure 59	100
2.5	Ergebnisse im Literaturvergleich	103
2.6	Diskussion der Ergebnisse	107
2.7	Diskussion der Methode	108
2.8	Literatur	112

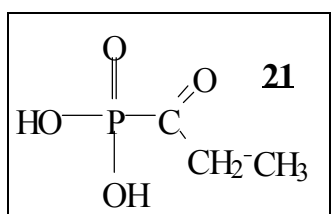
2 Bestimmung der makroskopischen $p^{\circ}K_S$ -Werte

Die Bestimmung der konzentrationsbezogenen makroskopischen Dissoziationskonstanten ($p^{\circ}K_S$ -Werte) erfolgte nach dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen PHOTO_T-Konzept [1, 2]. Dabei wurden die fünf Substanzserien 1 (Phenylaminophosphonsäuren) [3], 2 (1-Oxo-Phosphonsäuren), 3 (Phosphinoessigsäurederivate), 4 (Weitere Phosphonsäurederivate) sowie 5 (Di-Carbon-, Carbonophosphon- und Di-Phosphonsäuren) untersucht.

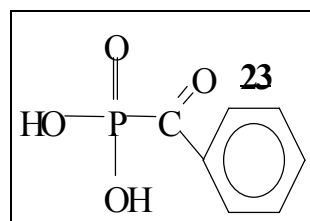
Die Numerierung der Substanzen trägt diese Seriennummer an erster Stelle und an zweiter Stelle eine Laufnummer, die pro Serie hochgezählt wird. So ist **33** die dritte Substanz (P-phenylphosphinoessigsäure) der Serie 3 (Phosphinoessigsäurederivate).

In dieser Arbeit wird ausschließlich über die Reinsubstanzen berichtet.

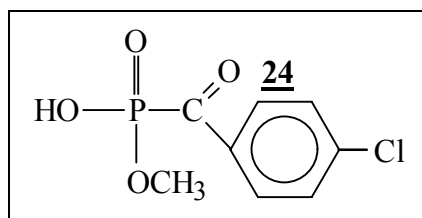
1-Oxo-Phosphonsäuren



Propionylphosphonsäure **21**

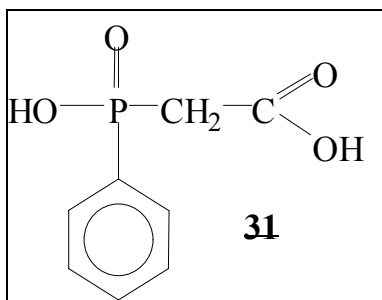


Benzoylphosphonsäure **23**

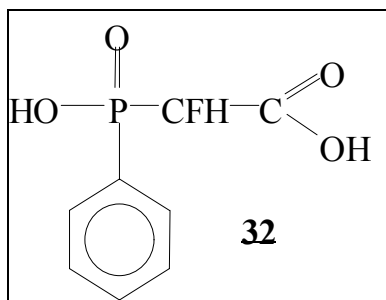


Parachlorobenzoylphosphonsäuremonomethylester **24**

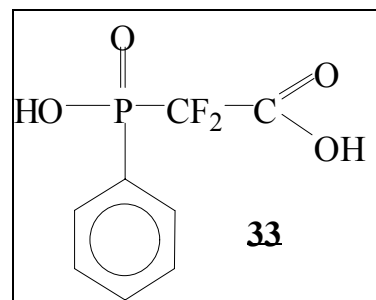
Phosphinoessigsäurederivate



P-phenylphosphinoessigsäure **31**

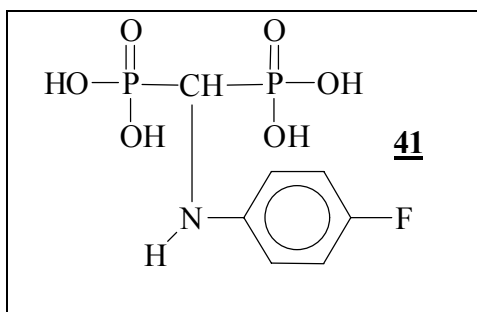


2-Fluor-P-phenylphosphinoessigsäure **32**

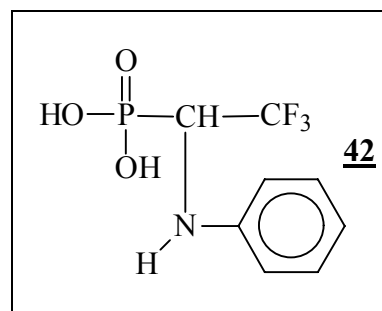


2,2-Difluor-P-phenylphosphinoessigsäure **33**

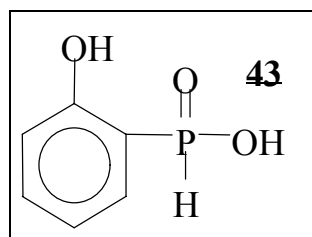
Weitere Phosphonsäurederivate



N-parafluorphenylaminomethan-
diphosphonsäure 41

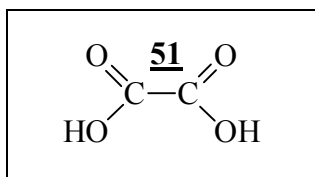


2,2,2-Trifluor-N-phenyl-
aminoethanphosphonsäure 42

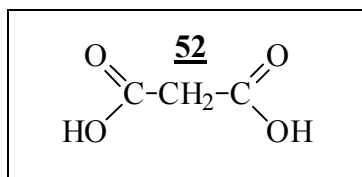


Phosphonosalicylsäure 43

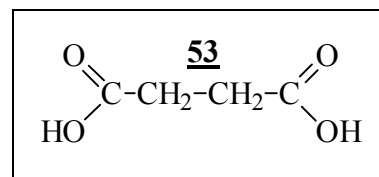
Di-Carbon-, Carbonophosphon- und Di-Phosphonsäuren



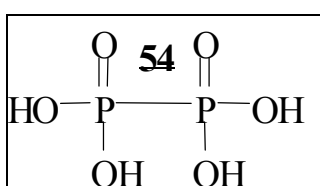
Dicarbonsäure
(Oxalsäure) 51



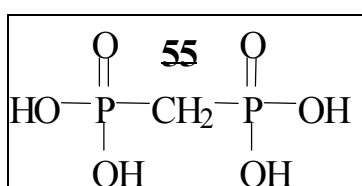
Methandicarbonsäure
(Malonsäure) 52



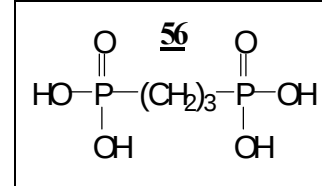
Ethan-1,2-dicarbonsäure
(Bernsteinsäure) 53



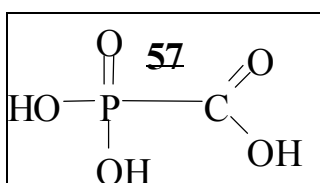
Hypo-
diphosphonsäure 54



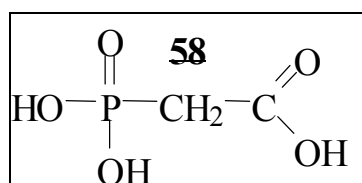
Methan-
diphosphonsäure 55



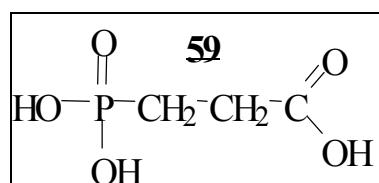
Propan-1,3-
diphosphonsäure 56



Phosphono-
ameisensäure 57



Phosphono-
essigsäure 58



Phosphono-
propionsäure 59

2.1 Versuchsaufbau (Titration)

Alle Titrationsen wurden in einem individuell entwickelten 250ml-Titrationsgefäß („Duran“-Glas) mit drei Schraubdichtungen und 2 Kegelnormschliffendurchgeführt (vgl. Abbildung 2.1). Die Temperaturkonstanz ($25 \pm 0,02^\circ\text{C}$) wurde durch ein 50-Liter-Temperierwasserbad (LEIBOLD) gewährleistet. Eine pH-Einstabmeßkette mit Ag|AgCl-Ableitung und Ag|AgCl-Referenz-System (N6280, SCHOTT¹), ein Temperaturfühler (PT1000, SCHOTT), ein Magnetrührer (TW125, SCHOTT) und ein teflongekapseltes Magnetrührstäbchen komplettierten das Titrationsgefäß. Das jeweilige Titratorvolumen (Zugabe) wurde durch eine automatische Kolbenbürette (T110, SCHOTT) über eine rückdiffusionsfreie Titrationsspitze (TZ1680, SCHOTT) zugegeben.

Die Titrationssteuerung (Bürette, Rührer, Meßwertaufnahmen, Aufruf des eigenständigen Programms PHOTO_T) erfolgte über ein TR250-Interface durch das PC-Programm TR600 (beide SCHOTT).

Bei UV-Vis-kontrollierten Messungen wurde zusätzlich die aus Quarzglas gefertigte Tauchsonde TS5 (Quarzfaserbündellichtleiter mit Transparenz im Bereich von 190 bis 1200nm und einer Probenlichtweglänge von 5mm von Carl-ZEISS, Jena) durch den NS29-Schliff in das Titrationsgefäß eingeführt.

Die TS5 war mit einer CLD300 Deuteriumlampe und dem Diodenarray-Spektrometer MCS320 (beide Carl-ZEISS, Jena), beide durch PHOTO_T über zwei spezielle Schnittstellenkarten im PC gesteuert, verbunden.

¹ Hersteller: SCHOTT-Geräte Hofheim am Taunus.

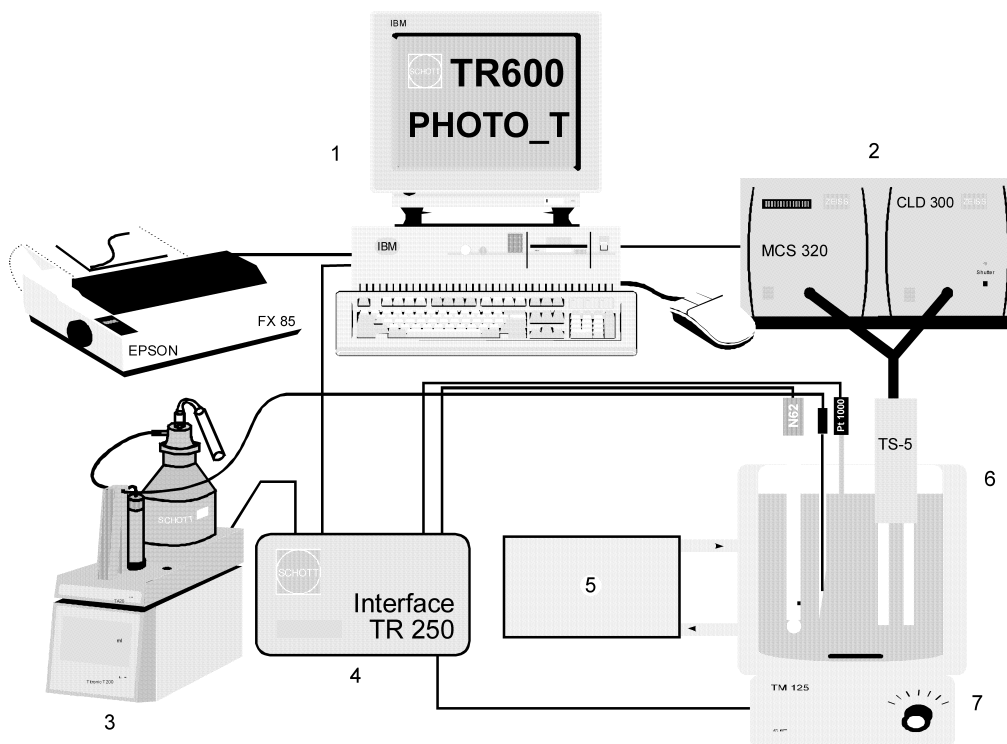


Abbildung 2.1: Versuchsaufbau zu den potentiometrisch (und UV-Vis-spektroskopisch) kontrollierten Titrationsen. **1** PC mit den Programmen TR600 (SCHOTT GERÄTE, Hofheim a. Ts.) und PHOTO_T (G. HÄGELE und H.J. MAJER [1, 2]), **2** UV-Vis-Spektrometer MCS 320 und Lampe CLD 300 (beide ZEISS, Jena), **3** automatische Motorkolbenburette T100 (SCHOTT) **4** Titrationsinterface TR250 (SCHOTT) **5** Thermostatisierbad (LEIBOLD) **6** Titrationsgefäß **7** Magnetrührer TR125 (SCHOTT) mit teflongekapseltem Rührstäbchen in Titrationsgefäß. Weitere Erläuterungen siehe Text.

2.2 Durchführung der Titrationen

Für alle Titrationen wurden die, mit Ausnahme der Probensubstanz, im Titrationsgefäß vereinigten Vorlagekomponenten zunächst bis zum Erreichen der Zieltemperatur ($25 \pm 0,02^\circ\text{C}$) gerührt und anschließend ein UV-Vis-Referenzspektrum aufgenommen. Dann wurde die Probensubstanz hinzugefügt, die erneute Temperatureinstellung abgewartet und die Titrationschleife gestartet. Die Schritte 1 bis 9 des Ablaufdiagramms in Abbildung 2.2 wurden ausgeführt, bis die Summe der äquidistanten Titratorzugaben (Schrittweite: ΔV_Z [ml]) das vorgegebene Gesamtzugabevolumen V_{Zg} [ml] überschritt.

-
- ```

graph TD
 a[a Eingabe der Kommentare (Probenbezeichnung etc.)] --> b[b Rührer einschalten; warten bis Temperatur konstant (25 ± 0,02°C)]
 b --> c[c Rührer ausschalten]
 c --> d[d Wartezeit 5 Sekunden (Beruhigung der Lösung)]
 d --> e[e PHOTO_T-Referenzmessung]
 e --> f[f Rührereinschalten]
 f --> g[g Probensubstanz zugeben]
 g --> h[h Warten bis Temperatur konstant (25 ± 0,02°C)]
 h --> 1[1. Rührereinschalten]
 1 --> 2[2. Titratorzugabe (äquidistante Volumenschrittweite) ΔV_Z]
 2 --> 3[3. Wartezeit 10 Sekunden (=> vollständige Durchmischung)]
 3 --> 4[4. Rührer ausschalten]
 4 --> 5[5. Wartezeit 5 Sekunden (=> Beruhigung der Lösung, strömungsbedingte Potentiale werden so ausgeschlossen, es treten aber noch keine Diffusionspotentiale auf)]
 5 --> 6[6. Meßwert aufnehmen: Potential der pH-Einstabmeßkette [mV]]
 6 --> 7[7. Meßwert aufnehmen: paH-Wert aus Potential berechnen]
 7 --> 8[8. Meßwert aufnehmen: Temperatur [°C]]
 8 --> 9[9. PHOTO_T-Probenmessung]
 9 --> 1[1. Rührereinschalten]
 9 --> 10["(Ist V_Z ≥ V_Zg? Wenn ja, dann Abbruch der Schleife!)"]
 10 --> 11[Dokumentation der Titrationsdaten in Datei und Druck.]

```
- a Eingabe der Kommentare (Probenbezeichnung etc.)
  - b Rührer einschalten; warten bis Temperatur konstant ( $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ )
  - c Rührer ausschalten
  - d Wartezeit 5 Sekunden (Beruhigung der Lösung)
  - e PHOTO\_T-Referenzmessung
  - f Rührereinschalten
  - g Probensubstanz zugeben
  - h Warten bis Temperatur konstant ( $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$ )
  1. Rührereinschalten
  2. Titratorzugabe (äquidistante Volumenschrittweite)  $\Delta V_Z$
  3. Wartezeit 10 Sekunden (=> vollständige Durchmischung)
  4. Rührer ausschalten
  5. Wartezeit 5 Sekunden (=> Beruhigung der Lösung, strömungsbedingte Potentiale werden so ausgeschlossen, es treten aber noch keine Diffusionspotentiale auf)
  6. Meßwert aufnehmen: Potential der pH-Einstabmeßkette [mV]
  7. Meßwert aufnehmen:  $p^a\text{H}$ -Wert aus Potential berechnen
  8. Meßwert aufnehmen: Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]
  9. PHOTO\_T-Probenmessung
  - (Ist  $V_Z \geq V_{Zg}$ ? Wenn ja, dann Abbruch der Schleife!)
  - Dokumentation der Titrationsdaten in Datei und Druck.

Abbildung 2.2: Ablaufdiagramm zu den Titrationen.

Die resultierende Titrationsdatei (ASCII-Textdatei) ist tabellarisch aufgebaut und enthält für jeden Titrationspunkt sein Zugabevolumen  $V_Z$  [ml], das Einstabmeßkettenpotential  $E$  [mV], den daraus berechneten pH-Wert und die Temperatur  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. Die Berechnung der pH-Werte erfolgt im Programm TR600 auf der Grundlage einer vor Titrationsbeginn durchgeführten Zweipunkt-Puffer-Kalibrierung und liefert daher aktivitätsbezogene pH-Werte, welche **nicht** bei der späteren Auswertung genutzt wurden! Die ersten 12 Zeilen der Titrationsdatei sind den durch den Benutzer und das Programm bestimmten Kommentarzeilen vorbehalten.

## 2.3 Chemikalien und Lösungen

### 2.3.1 Herkunft der Chemikalien

#### 2.3.1.1 Basischemikalien

**H<sub>2</sub>O**: Durch Ionentauscher vollentsalztes Trinkwasser wurde anschließend noch in einer Quarzapparatur 2-fach destilliert, Leitwert < 0,1 µS.

**NaCl**: Natriumchlorid p.a., zur Verwendung als Urtinger, Riedel-De-Haen.

**TmaCl**: Tetramethylammoniumchlorid 99,5%, Riedel-De-Haen.

**KH-Phthalat**: Kaliumhydrogenphthalat p.a., zur Verwendung als Urtinger, Merck.

**HCl**: Salzsäure p.a., Fixanal-Ampulle, Merck.

**NaOH**: Natronlauge p.a., Fixanal-Ampulle, Merck.

**TmaOH**: Tetramethylammoniumhydroxid 99,9%, Riedel-De-Haen.

#### 2.3.1.2 Untersuchte Substanzen

##### 1-Oxo-phosphonsäuren

**21**: Propionylphosphonsäure (1-oxopropanphosphonsäure), E. BREUER<sup>2</sup>.

**22**: Phenylacetylphosphonsäure (1-Oxo-2-phenylethanphosphonsäure), Aldrich.

**23**: Benzoylphosphonsäure (1-Oxo-1-phenylmethanphosphonsäure), E. BREUER<sup>2</sup>.

**24**: Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester (1-Oxo-1-parachlorphenylmethanphosphonsäuremonomethylester), E. BREUER<sup>2</sup>.

##### Phosphinoessigsäurederivate

**31**: P-phenylphosphinoessigsäure, R. CLASSEN [4].

**32**: 2-Fluor-P-phenylphosphinoessigsäure, R. CLASSEN [4].

**33**: 2,2-Difluor-P-phenylphosphinoessigsäure, R. CLASSEN [4].

---

<sup>2</sup> Diese Substanzen wurden uns freundlicherweise im Rahmen des GIF-Projektes durch Herrn Professor Dr. E. Breuer (The Hebrew University of Jerusalem, Israel) überlassen. Die German-Israel-Foundation förderte ab 1993 ein Kooperationsprojekt der Hebrew University of Jerusalem (E. BREUER), der Universität Dresden (E. GROßMANN) und der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (G. HÄGELE).

### Weitere Phosphonsäurederivate

41: N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure, R. CLASSEN [4].

42: 2,2,2-Trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure, R. CLASSEN [4].

43: Phosphonosalicylsäure wurde uns freundlicherweise durch Herrn Dr. Diemert, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, zur Verfügung gestellt.

### Di-carbon-, Carbonophosphon- und Di-phosphonsäuren

51 Oxalsäuredihydrat p.a., Merck.

52 Malonsäure p.a., Merck.

53 Bernsteinsäure p.a., Fluka.

54 Hypodiphosphorsäure wurde im Rahmen dieser Arbeit als Hexahydrat ihres Dinatriumsalzes,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , dargestellt. Das Darstellungsverfahren wird ausführlich in Kapitel 5.1.1 „Synthese von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat“ beschrieben.

55 Methandiphosphonsäure wurde uns von der Hoechst AG zu Verfügung gestellt.

56 Propandiphosphonsäure wurde uns von der Hoechst AG zu Verfügung gestellt.

57 Trinatriumphosphonoformiat-hexahydrat,  $\text{Na}_3\text{CO}_3\text{P} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  99%, Dr. Kleiner Pharmaka.

58 Phosphonoessigsäure p.a., Merck.

59 Phosphonopropionsäure p.a., Merck.

### 2.3.2 Lösungen

Bis auf die Lösungen von HCl, NaOH und kenntlich gemachte Ausnahmen wurden alle Lösungen durch Einwaage der Feststoffe und Auffüllung mit quarz.-dest- $\text{H}_2\text{O}$  erzeugt.

#### 2.3.2.1 Titratoren und Säure- bzw. Basenzusätze

Als Titratoren und Säure- bzw. Basenzusätze wurden Maßlösungen von HCl, NaOH und TmaOH (Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxid) mit definierten Nominalkonzentrationen, z.B. 0,1 mol/l, verwendet.

Deren tatsächliche Konzentration ist das Produkt aus Nominalkonzentration und einem Faktor. Dieser Faktor wurde aus Gehaltsbestimmungstitrationen berechnet. Für NaOH-Lösungen wurde eine bekannte Einwaage Urtiter (KH-Phthalat) vorgelegt und mit der unbekannten NaOH in dynamischer Zugabevolumenschrittweise titriert. Für HCl-Lösungen wurden definierte Volumina der unbekannten HCl vorgelegt und mit der zuvor faktorisierten NaOH titriert. In dieser Arbeit werden ausschließlich Faktormittelwerte aus mindestens je 3 Bestimmungen angegeben.

### 2.3.2.2 Vorlagelösungen

Die in den Titrationsparametertabellen (Seiten 45-100) beschriebenen Vorlagelösungen wurden direkt durch Einwaage der erforderlichen Feststoffe erzeugt.

Sofern die zur Untersuchung verwendeten Substanzen nicht mit eindeutigen Reinheitsangaben versehen waren, wurde bei der Einwaage von einer hypothetischen Reinheit von 100% und eindeutiger Stöchiometrie, z.B.  $\text{Na}_i\text{H}_{n-i}\text{L} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ , mit ganzzahligen  $n$ ,  $i$  und  $m$ , ausgegangen.

## 2.4 Titrationsparameter und Iterationsergebnisse

Da für jede Substanz mehrere Titrations und eine Vielzahl davon unabhängiger Iterationen durchgeführt wurden, entstand eine sehr große Anzahl relevanter Daten. In den Tabellen werden nur die Wichtigsten zusammengefasst. Der größte Teil der Parameter wurde bereits im theoretischen Teil definiert.

### 2.4.1 Anmerkungen zu den Titrationsparametertabellen

- **Ionenstärke.**  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit der stöchiometrischen Konzentration  $C_i$  und der Ionenladung  $Z_i$  des Ions Nummer  $i$ .
- **Titrationegrad.**  $\tau = (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Mol Probe})$ . Die vollprotonierte Neutralsäurespezies  $\text{H}_n\text{L}$  wird als  $\tau \equiv 0$  definiert. Probenlösungen mit Säurezusatz über die stöchiometrische Vollprotonierung hinaus bekommen negative  $\tau$ -Werte.
- **Stellengenauigkeit der Einwaage.** Im Zeitraum der Dissertation wurden zwei verschiedene Waagen benutzt. a) Sartorius Sar12s (Baujahr 1986): Genauigkeit  $\pm 0,0001 \text{ g} \Leftrightarrow \pm 0,1 \text{ mg}$ . b) Sartorius (Baujahr 1996): Genauigkeit  $\pm 0,00001 \text{ g} \Leftrightarrow \pm 0,01 \text{ mg}$ . Die maximale Genauigkeit bei einer Formelmasse  $\text{FW} = 1000 \text{ g/mol}$  und der Einwaage von  $1 \text{ g}$  ( $1 \text{ mmol}$ ) beträgt  $0,01\%$  bzw.  $0,001\%$ . Millimolmengen können daher mit 4, Molmengen mit 7 Dezimalen angegeben werden. Die reale Genauigkeit liegt niedriger, da die Formelmassen in dieser Arbeit zwischen  $80 \text{ g/mol}$  und  $400 \text{ g/mol}$  lagen und oft geringere Molmengen eingewogen wurden (typisch:  $1$ ,  $0,5$  und  $0,33 \text{ mmol}$ ). Bei  $\text{FW} = 100 \text{ g/mol}$  und  $0,0330 \text{ g}$  Einwaage ( $0,33 \text{ mmol}$ ) ist der relative Wägefehler  $0,30\%$  bzw.  $0,03\%$ . Millimolmengen haben also 3, Molmengen 6 valide Dezimale. Zur Vereinfachung werden grundsätzlich 4 Dezimalstellen (in  $\text{mmol}$ ) angegeben.

- **Stellengenauigkeit der Faktoren.** Es wurde jeweils ca. 1 mmol des Urtiters Kalium-Hydrogen-Phthalat der Formelmasse 204,23 g/mol eingewogen. Der relative Wägefehler von 0,05 % liefert die maximale Faktorgenaugkeit (Faktor  $\equiv$  Konzentration / Nominalkonzentration) von 4 Dezimalen. Da zumeist mit Nominalkonzentrationen von 0,1 mol/l gearbeitet wurde, sind Konzentrationen mit 5 Dezimalen angegeben.

## 2.4.2 Anmerkungen zu den Iterationsparametertabellen

- **Elektrodenparameter.** Die Elektrodenparameter wurden mit ITERAX aus den Daten einer zuvor durchgeführten Blanktitration bestimmt und entstammen der erweiterten Nernst-Gleichung  $E = E^\circ + G \cdot \text{pH} + j_{\text{H}} \cdot 10^{-\text{pH}} + j_{\text{OH}} \cdot 10^{-\text{pOH}}$  (vgl. Kapitel 1 Theoretische Grundlagen). Die Angabe 0 für  $j_{\text{H}}$  und  $j_{\text{OH}}$  besagt, daß diese Parameter nicht aus der Blanktitration übernommen, sondern auf 0 belassen wurden. Die zum Teil starken Schwankungen aller Parameter erklären sich dadurch, daß zwischen den Titrationsen unterschiedlich große Zeiträume liegen (Stunden bis Monate). Damit treten hier Elektrodenalterungsprozesse zu Tage. Der Wechsel zwischen verschiedenen Elektroden erklärt sprunghafte Wertschwankungen, da Elektroden in bezug auf die Kalibrierungsparameter Individuen darstellen.

- **Konzentration und Stabilitätskonstanten.** Aufgeführt sind die Konzentration der Probe (hier der iterativ korrigierte Wert (!), vgl. Tabelle 2., „Experimentelle Parameter“) und die Stabilitätskonstanten. ITERAX gibt iterierte Parameter mit großer Dezimalstellenanzahl aus. Die reale Bestimmungsgenauigkeit der Parameter schwankt zwar, beträgt jedoch maximal 2 Dezimale rechts vom Komma (vgl.  $\sigma_{n-1}$ -Werte). Die Angabe der jeweiligen Parameter ( $\lg \beta$ ,  $\text{pK}_s$ ) erfolgt hier (zur vereinfachten Trendabschätzung) immer mit 3 Dezimalen.

- **$\lg \beta$ .** Bruttokomplex- und Säurestabilitätskonstanten n-basier Neutralsäuren  $\text{H}_n\text{L}$  sind wie folgt definiert (vgl. Kapitel 1 Theoretische Grundlagen):

$$\lg \beta_{\text{mhl}} \equiv \frac{M_{\text{m}} \text{H}_h \text{L}_l^{((l \cdot n) - h - (m \cdot z)) -}}{c_{\text{M}}^m \cdot c_{\text{H}^+}^h \cdot c_{\text{L}}^{l \cdot n -}} \quad \lg \beta_i \equiv \frac{\text{H}_i \text{L}^{(n-i) -}}{c_{\text{H}^+}^i \cdot c_{\text{L}}^{n -}}$$

- **$\pm \omega$ .**  $\omega$  ist der durch ITERAX berechnete Fehlerparameter (dort als  $\pm \sigma$  [Sigma] bezeichnet).  $\omega$  stellt eine Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante bezogen auf die Einbeziehung aller Differenzen der experimentellen und simulierten Datenpunkte der jeweiligen Titration dar.

- **rms.** Der rms-Wert (root of mean squares) ist der durch ITERAX berechnete Iterationsgüteparameter. Er bewertet die Übereinstimmung experimenteller und simulierter Titrations-

daten. Der rms bezieht dabei alle  $n_{\text{exp}}$  Differenzen  $\Delta$  der  $n_{\text{exp}}$  experimentellen und  $n_{\text{exp}}$  simulierten Datenpunkte der jeweiligen Titration mit ein.

$$\text{Allgemein: } \text{rms} = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n_{\text{exp}} - p}}. \text{ Hier ist die Anzahl der Freiheitsgrade } p=1: \text{rms} = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n_{\text{exp}} - 1}}$$

Dieser Parameter zeigt sich in ITERAX u.a. stark abhängig von:

- a) der Art der gleichzeitig iterierten Parameter ( $\lg \beta$ , Konzentrationen...),
- b) der Anzahl der gleichzeitig iterierten Parameter (!) und
- c) dem Status der Datenwichtung (Ja/Nein).

Auf Grund dieser Abhängigkeiten wurde für die rms-Angabe jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse maximal freigebbare Anzahl der  $\lg \beta$ -Werte bei ausgeschalteter Datenwichtung zur Iteration freigegeben. Dies sind normalerweise alle  $\lg \beta$ -Werte mit Ausnahme des letzten, zahlenmäßig größten,  $\lg \beta_n$  (dieser korrespondiert zum kleinsten  $pK_{S1}$ -Wert).

- $\bar{X}$ . Einfache arithmetische Mittelwerte.
- $\sigma_{n-1}$ . Über die Meßwerte wurde unter Annahme einer der Gaußverteilung analogen Streuung und Berücksichtigung der Tatsache, daß nicht ausreichend viele Werte einbezogen wurden, die Stichprobenstandardabweichung  $\sigma_{n-1}$  berechnet.
- $p^c K_S$ . Die Werte wurden als Differenzen der Bruttostabilitätskonstanten berechnet. ITERAX benötigt für alle  $n+1$   $\lg \beta$ -Werte konkrete Start-Zahlenwerte. Die iterative Veränderung von  $\lg \beta_i$  hat auf den Wert der übergeordneten  $\lg \beta_{i+1}$  keinen Einfluß. Da bei kleinen Differenzen  $\Delta \lg \beta$  ( $\Leftrightarrow p^c K_S = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i < 1$ ) keine konvergente Iteration erzielbar ist, wurden die Zahlenwerte der  $\lg \beta_n$  nach Erfahrung vorgegeben. Entsprechendes gilt für die korrespondierenden  $p^c K_{S1}$ -Werte  $< 1$ . Siehe vor allem auch Anmerkung zu rms (oben)!

### 2.4.3 Anmerkung zu den Titrationskurven

Die  $pC_H$ -Werte der im folgenden dargestellten (exemplarischen) Titrationskurven wurden aus den Potential-Meßwerten [mV] berechnet. Dabei wurden die aus Blanktitrationsdaten mit ITERAX berechneten Parameter der erweiterten Nernstschen Gleichung verwendet.

#### **2.4.4 Anmerkung zu den Molenbruchdiagrammen**

Die Molenbrüche der im Dissoziationsgleichgewicht stehenden Spezies wurden unter Berücksichtigung der konzentrationsbezogenen Dissoziationskonstanten  $p^cK_s$  für experimentelle  $p_{cH}$ -Werte durch ITERAX berechnet und als ASCII-Datei ausgegeben. Die Darstellung der Diagramme erfolgte im Anschluß daran mit Hilfe des Microsoft-Programmes EXCEL.

## 2.4.5 Propionylphosphonsäure (1-Oxo-propanphosphonsäure) 21

| <u>21</u><br><b>a</b> | <b>Propionylphosphonsäure</b>                                   |             |                                       |       |                   |                                      |      |       |                  |       |                     |  |  |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------|-------|-------------------|--------------------------------------|------|-------|------------------|-------|---------------------|--|--|
|                       | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |             |                                       |       |                   |                                      |      |       |                  |       |                     |  |  |
|                       | $V_v$<br>ml                                                     | $V_v$<br>ml | Konz. u. Einwaage <u>21</u><br>mmol/l | mg    | mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |      |       | I <sup>e</sup>   |       | $\tau$ <sup>f</sup> |  |  |
|                       |                                                                 |             |                                       |       |                   | HCl                                  | NaOH | NaCl  | Ca <sup>2+</sup> |       |                     |  |  |
| 01                    | 100,00                                                          | 13,065      | 209,1                                 | 209,1 | 1,3065            | 1,4894                               |      | 9,001 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 02                    | 100,00                                                          | 13,084      | 209,4                                 | 209,4 | 1,3084            | 1,4894                               |      | 8,999 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 03                    | 100,00                                                          | 13,053      | 208,9                                 | 208,9 | 1,3053            | 1,4894                               |      | 9,004 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 04                    | 100,00                                                          | 13,109      | 209,8                                 | 209,8 | 1,3109            | 1,4894                               |      | 9,004 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 05                    | 100,00                                                          | 13,059      | 209,0                                 | 209,0 | 1,3059            | 1,4894                               |      | 9,002 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 06                    | 100,00                                                          | 13,078      | 209,3                                 | 209,3 | 1,3078            | 1,4894                               |      | 8,999 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 07                    | 100,00                                                          | 13,059      | 209,0                                 | 209,0 | 1,3059            | 1,4894                               |      | 9,001 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 08                    | 100,00                                                          | 13,072      | 209,2                                 | 209,2 | 1,3072            | 1,4894                               |      | 9,001 |                  | 0,092 | -0,14               |  |  |
| 09                    | 100,00                                                          | 5,549       | 88,8                                  | 88,8  | 0,5549            | 10,454                               |      |       |                  | 0,099 | -17,84              |  |  |
| 10                    | 100,00                                                          | 13,059      | 209,0                                 | 209,0 | 1,3059            | 1,4894                               |      | 9,001 | 1,7299           | 0,144 | -0,14               |  |  |

Tabelle 2.1: Parameter der Titrationen für Propionylphosphonsäure 21. Die Molmasse der Wägeform Mononatriumpropionylphosphonat beträgt  $FW[H_6C_3O_4PNa] = 160,04$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Titrationen 01 bis 08 und 10: Absolutenwaage  $\approx 210$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,05%. Titration 09: Absolutenwaage  $\approx 90$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,11%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_v$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| 21 | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |                |                 |        | Propionylphosphonsäure                       |                   |        |                   |        |                     |        |                     |     |      |                                | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |                                |                                |  |  |
|----|--------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|-----------------|--------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|-----|------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--|
|    |                                                                          |       |                |                 |        | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                     |        |                     |     |      |                                |                                     |                                |                                |  |  |
|    |                                                                          |       |                |                 |        |                                              |                   |        |                   |        |                     |        |                     |     |      |                                |                                     |                                |                                |  |  |
|    |                                                                          |       |                |                 |        |                                              |                   |        |                   |        |                     |        |                     |     |      |                                |                                     |                                |                                |  |  |
| a  | G                                                                        | E°    | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | mmol/l | 21                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>101</sub> | ± ω    | lg β <sub>111</sub> | ± ω | rms  | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub>      | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |  |  |
| 01 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,065                                       | 5,600             | 0,0024 | 6,629             | 0,0222 |                     |        |                     |     | 1,84 | 1,030                          | 5,600                               |                                |                                |  |  |
| 02 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,084                                       | 5,601             | 0,0024 | 6,518             | 0,0274 |                     |        |                     |     | 1,95 | 0,917                          | 5,601                               |                                |                                |  |  |
| 03 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,053                                       | 5,602             | 0,0024 | 6,601             | 0,0235 |                     |        |                     |     | 2,15 | 0,999                          | 5,602                               |                                |                                |  |  |
| 04 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,109                                       | 5,608             | 0,0024 | 6,544             | 0,0263 |                     |        |                     |     | 2,36 | 0,936                          | 5,608                               |                                |                                |  |  |
| 05 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,059                                       | 5,603             | 0,0024 | 6,559             | 0,0254 |                     |        |                     |     | 2,36 | 0,956                          | 5,603                               |                                |                                |  |  |
| 06 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,078                                       | 5,598             | 0,0024 | 6,531             | 0,0266 |                     |        |                     |     | 3,32 | 0,933                          | 5,598                               |                                |                                |  |  |
| 07 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,059                                       | 5,665             | 0,0024 | 6,567             | 0,0281 |                     |        |                     |     | 1,90 | 0,902                          | 5,665                               |                                |                                |  |  |
| 08 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,072                                       | 5,603             | 0,0024 | 6,553             | 0,0257 |                     |        |                     |     | 1,87 | 0,949                          | 5,603                               |                                |                                |  |  |
| 09 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 5,549                                        | 5,604             | 0,0074 | 6,540             | 0,0691 |                     |        |                     |     | 2,44 | 0,936                          | 5,604                               |                                |                                |  |  |
| 10 | 57,5                                                                     | 398,1 | 0              | 0               | 0      | 13,059                                       | 5,60 <sup>f</sup> |        | 6,54 <sup>f</sup> |        | 3,164               | 0,0365 |                     |     | 2,73 | 0,94 <sup>f</sup>              | 5,60 <sup>f</sup>                   |                                |                                |  |  |
|    |                                                                          |       |                |                 |        |                                              | 5,609             |        | 6,560             |        |                     |        |                     |     |      | 0,951                          | 5,609                               |                                |                                |  |  |
|    |                                                                          |       |                |                 |        |                                              | 0,021             |        | 0,035             |        |                     |        |                     |     |      | 0,040                          | 0,021                               |                                |                                |  |  |

Tabelle 2.2: Iterationsparameter der Titrationsen für Propionylphosphonsäure **21**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Probekonzentration und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^+]^i \cdot [L^n]\}$ ), ( $\beta_{mh} \equiv [M_m H_m L_i^{((i^*n)-h-(m^*z))}] / \{[M^{z+}]^m \cdot [H^+]^h \cdot [L^n]\}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lgß-Werte zur Iteration freigegeben (hier alle).

**d**  $p^c K_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$ : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte. **f** Dieser Wert wurde nicht iteriert, sondern als gegeben eingesetzt, er wird daher nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.

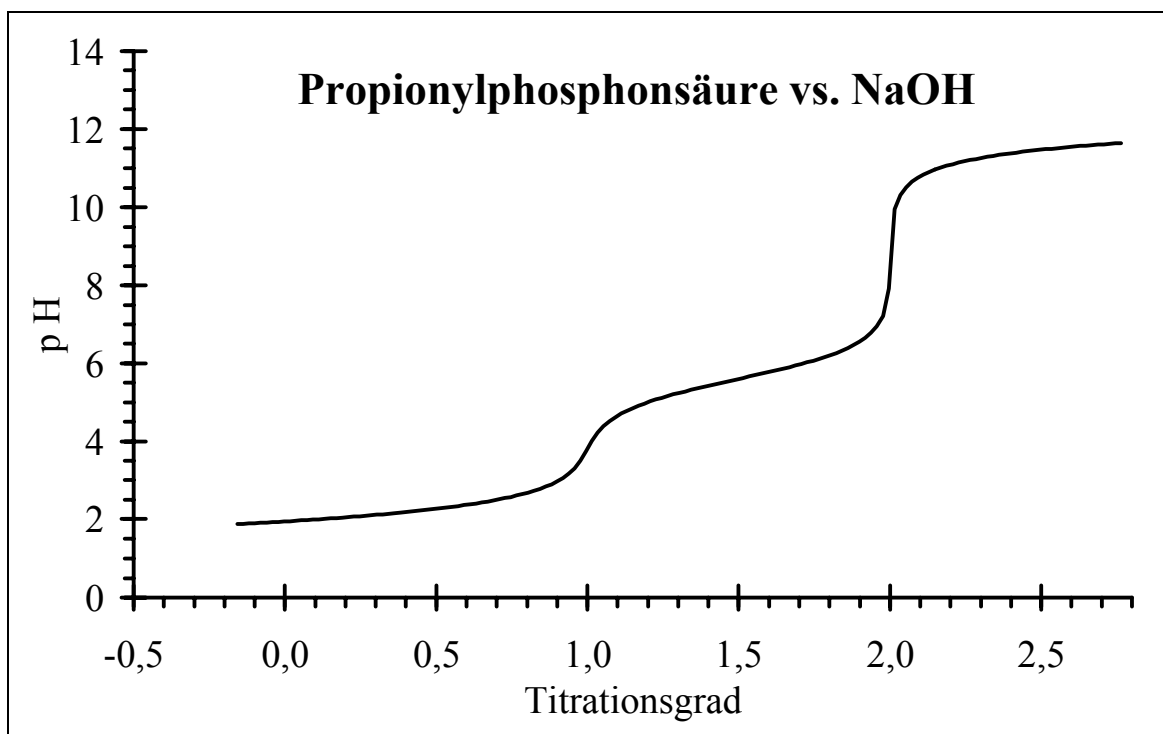


Abbildung 2.3:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Propionylphosphonsäure **21**.

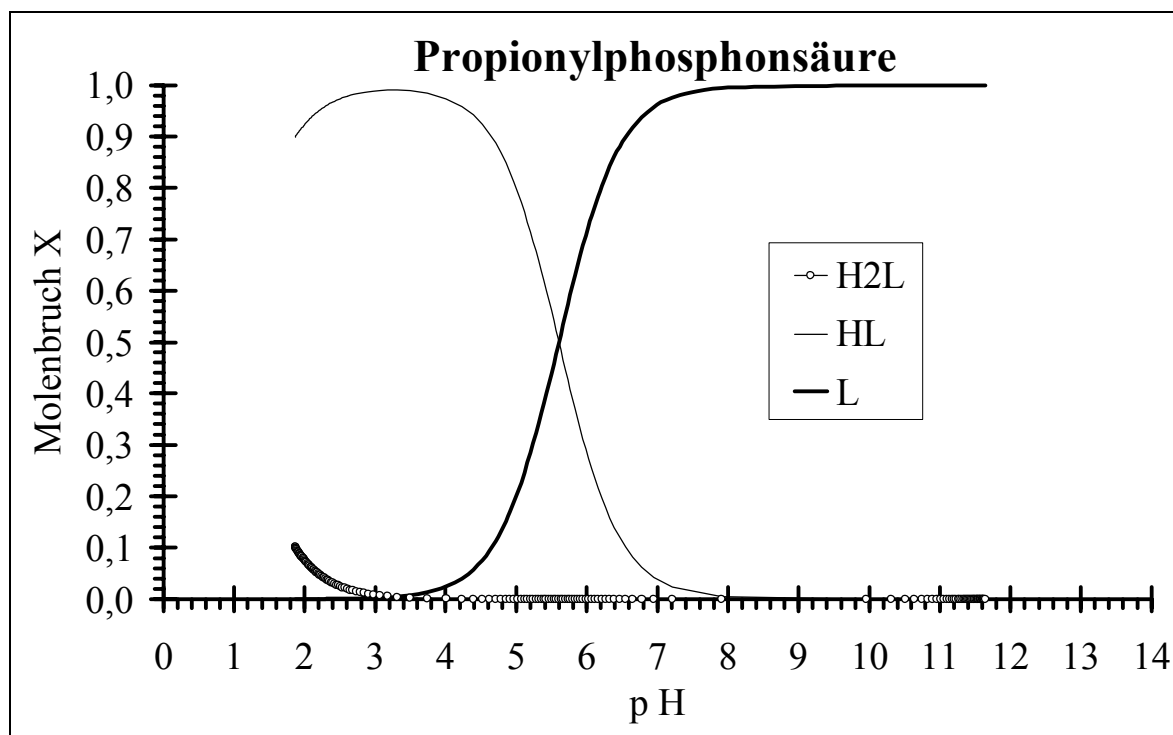


Abbildung 2.4: Molenbruch X gegen  $p_{cH}$  für Propionylphosphonsäure **21**.  $p^cK_{S1}=0,951$ ;  $p^cK_{S2}=5,609$ .  $H_2L \equiv H_5C_2-C(O)-PO_3H_2$ ;  $HL \equiv H_5C_2-C(O)-PO_3H^-$ ;  $L \equiv H_5C_2-C(O)-PO_3^{2-}$ .

| <u>23</u><br><b>a</b> | <b>Benzoylphosphonsäure</b>                                     |                                                               |                                      |       |       |                                    |                |                     |                                     |        |                    |        |                                    |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|------------------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------------|--------|--------------------|--------|------------------------------------|
|                       | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                                               |                                      |       |       |                                    |                |                     |                                     |        |                    |        |                                    |
|                       | $V_v$<br>ml                                                     | $b$<br>Konz. u. Einwaage<br>mmol/l    mg    mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |       |       | I <sup>e</sup> $\tau$ <sup>f</sup> |                |                     | Zugabekonzentrationen und -volumina |        |                    |        | Vorlage nach der Titration         |
|                       |                                                                 |                                                               | HCl                                  | TmaCl | NaCl  | M <sup>2+</sup>                    | I <sup>e</sup> | $\tau$ <sup>f</sup> | HCl                                 | NaOH   | ml<br>$\Delta V_z$ | $V_z$  | I <sup>e</sup> $\tau$ <sup>f</sup> |
| 01                    | 100,00                                                          | 5,172    10 ml    0,5172                                      | 1,027                                | 9,000 |       |                                    | 0,095          | -1,02               |                                     | 0,1120 | 0,50               | 30,001 | 0,129    5,48                      |
| 02                    | 100,00                                                          | 0,5172    1 ml    0,0517                                      | 0,103                                | 9,900 |       |                                    | 0,100          | -0,99               |                                     | 0,1120 | 0,05               | 3,001  | 0,104    5,51                      |
| 03                    | 100,00                                                          | 29,759    619,26    2,9759                                    |                                      |       | 9,000 |                                    | 0,120          | 1                   | 0,1046                              |        | 0,10               | 15,01  | 0,104    0,47                      |
| 04                    | 115,01                                                          | 25,876    619,26    2,9759                                    | 1,570                                |       | 9,000 |                                    | 0,104          | 0,47                |                                     | 0,0999 | 0,40               | 50,01  | 0,184    2,15                      |
| 05                    | 100,00                                                          | 14,534    302,44    1,4534                                    |                                      |       | 9,000 |                                    | 0,105          | 1                   | 0,1046                              |        | 0,08               | 20,01  | 0,096    -0,44                     |
| 06                    | 120,01                                                          | 12,111    302,44    1,4534                                    | 2,093                                |       | 9,000 |                                    | 0,096          | -0,44               |                                     | 0,0999 | 0,20               | 50,01  | 0,155    3,00                      |
| 07                    | 100,00                                                          | 29,606    616,08    2,9606                                    |                                      |       | 7,020 |                                    | 0,100          | 1                   | 1,2210                              |        | 0,01               | 3,001  | 0,077    -0,24                     |
| 08                    | 103,00                                                          | 28,741    616,08    2,9606                                    | 3,663                                |       | 7,020 |                                    | 0,077          | -0,24               |                                     | 1,2210 | 0,04               | 7,001  | 0,185    2,65                      |

Tabelle 2.3 (wird fortgesetzt): Parameter der Titrationen für Benzoylphosphonsäure 23. Die Molmasse der Wägeform Mononatriumbenzoylphosphonat beträgt  $FW[H_6C_7O_4PNa] = 208,09$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,01$  mg. Bei den Titrationen 01 & 02 wurden 10 ml bzw. 1 ml einer 100 ml-Stammlösung von 1076,20 mg 23 in Wasser verwendet. Absoluteinwaage 1076 mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,001%. Genauigkeit der Vollpipetten ( $\equiv$  VP). 10 ml-VP:  $\pm 0,02$  ml  $\Rightarrow$  rel. Fehler 0,2% & 1 ml-VP:  $\pm 0,004$  ml  $\Rightarrow$  rel. Fehler 0,4%. Titrationen 03, 04 und 07 bis 08: Absoluteinwaage  $\approx 620$  mg  $\Rightarrow$  rel. Fehler 0,002%. Titrationen 05 bis 06: Absoluteinwaage  $\approx 302$  mg  $\Rightarrow$  rel. Fehler 0,003%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_v$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_z$  ml zugegeben. Bei den Titrationen 01 und 07 wurde ein 1 ml-Bürettenaufsatz verwendet, wodurch die durch TR600 getätigte Initialzugabe hier 0,001 ml beträgt. Titration 05 war eine Langzeitmessung (Dauer 47 Stunden).



| 23                | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                | Benzoylphosphonsäure |        |                                              |                   |                    |                   |     |                   |     |                   | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub> |                    |       |       |     |     |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|----------------------|--------|----------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|-------|-----|-----|
|                   | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>      | mmol/l | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |                    |                   |     |                   |     |                   |                                                                                                                                                                          |                    |       |       |     |     |
|                   |                                                                          |       |    |                |                      |        | 23                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω                | lg β <sub>2</sub> | ± ω | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> |                                                                                                                                                                          |                    |       |       | ± ω | rms |
|                   |                                                                          |       |    |                |                      |        |                                              |                   |                    |                   |     |                   |     |                   |                                                                                                                                                                          |                    |       |       |     |     |
| 01                | 58,4                                                                     | 388,3 | 0  | 0              | 0                    | 5,391  | 5,810                                        | 0,0058            | 7,553              | 0,0244            |     |                   |     |                   | 5,30                                                                                                                                                                     | 1,743              | 5,810 |       |     |     |
| 02                | 58,4                                                                     | 380,2 | 0  | 0              | 0                    | 0,532  | 5,888                                        | 0,0056            | 8,244              | 0,0427            |     |                   |     |                   | 5,58                                                                                                                                                                     | 2,356              | 5,888 |       |     |     |
| 03                | 58,4                                                                     | 411,4 | 0  | 0              | 0                    | 30,257 | 5,785                                        | 0,0187            | 7,612              | 0,0182            |     |                   |     |                   | 2,42                                                                                                                                                                     | 1,827              | 5,785 |       |     |     |
| 04                | 58,4                                                                     | 411,4 | 0  | 0              | 0                    | 26,308 | 5,842                                        | 0,0020            | 7,330              | 0,0075            |     |                   |     |                   | 8,29                                                                                                                                                                     | 1,489              | 5,842 |       |     |     |
| 05                | 58,4                                                                     | 411,4 | 0  | 0              | 0                    | 14,777 | 5,785                                        | 0,0219            | 7,601              | 0,0214            |     |                   |     |                   | 2,83                                                                                                                                                                     | 1,827              | 5,785 |       |     |     |
| 06                | 58,4                                                                     | 411,4 | 0  | 0              | 0                    | 12,730 | 5,871                                        | 0,0028            | 7,677              | 0,0082            |     |                   |     |                   | 8,85                                                                                                                                                                     | 1,806              | 5,871 |       |     |     |
| 07                | 58,4                                                                     | 411,3 | 0  | 0              | 0                    | 29,961 | 5,794                                        | 0,0236            | 7,466              | 0,0232            |     |                   |     |                   | 2,65                                                                                                                                                                     | 1,672              | 5,794 |       |     |     |
| 08                | 58,4                                                                     | 411,3 | 0  | 0              | 0                    | 28,744 | 5,794                                        | 0,0022            | 7,572              | 0,0049            |     |                   |     |                   | 7,12                                                                                                                                                                     | 1,778              | 5,794 |       |     |     |
| X <sup>e</sup>    |                                                                          |       |    |                |                      |        | 5,821                                        |                   | 7,544 <sup>f</sup> |                   |     |                   |     |                   |                                                                                                                                                                          | 1,735 <sup>f</sup> | 5,821 |       |     |     |
| ±σ <sub>n-1</sub> |                                                                          |       |    |                |                      |        | 0,041                                        |                   | 0,114              |                   |     |                   |     |                   |                                                                                                                                                                          |                    | 0,121 | 0,041 |     |     |

Tabelle 2.4 (wird fortgesetzt): Iterationsparameter der Titrationsen für Benzoylphosphonsäure **23**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^+]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscyclus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>).

**d**  $p^C K_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$  : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

**f** Der Wert 8,244 für lg β<sub>2</sub> bzw. der Wert 2,356 für  $pK_{S1}^C$  bei Titration 02 wird als Ausreißer betrachtet und daher nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.

| 23                | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                |                 | Benzoylphosphonsäure |                   |        |                    |        |                     |        |                   |     |     | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |                    |       |  |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|-----------------|----------------------|-------------------|--------|--------------------|--------|---------------------|--------|-------------------|-----|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|--|
|                   | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | mmol/l               |                   |        |                    |        |                     |        |                   |     |     |                                                                                                                                                                          |                    |       |  |
|                   |                                                                          |       |    |                |                 | 23                   | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub>  | ± ω    | lg β <sub>101</sub> | ± ω    | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms |                                                                                                                                                                          |                    |       |  |
| 09                | 58,4                                                                     | 411,2 | 0  | 0              | 0               | 29,805               | 5,835             | 0,0179 | 7,438              | 0,0174 |                     |        |                   |     |     | 1,50                                                                                                                                                                     | 1,603              | 5,835 |  |
| 10                | 58,4                                                                     | 411,2 | 0  | 0              | 0               | 25,915               | 5,835             | 0,0464 | 7,544              | 0,0453 |                     |        |                   |     |     | 1,61                                                                                                                                                                     | 1,709              | 5,835 |  |
| 11                | 58,4                                                                     | 388,3 | 0  | 0              | 0               |                      | 5,801             |        | 7,566              |        | 9,534               | 0,0158 |                   |     |     | 0,49                                                                                                                                                                     | 1,774              | 5,801 |  |
| 12                | 58,4                                                                     | 393,8 | 0  | 0              | 0               |                      | 5,801             |        | 7,566              |        | 9,645               | 0,0210 |                   |     |     | 1,09                                                                                                                                                                     | 1,774              | 5,801 |  |
| 13                | 58,4                                                                     | 393,8 | 0  | 0              | 0               |                      | 5,801             |        | 7,566              |        | xx                  | xx     |                   |     |     | xx                                                                                                                                                                       | 1,774              | 5,801 |  |
| 14                | 58,4                                                                     | 401,2 | 0  | 0              | 0               | 29,534               | 5,699             | 0,0020 | 7,580              | 0,0152 |                     |        |                   |     |     | 3,18                                                                                                                                                                     | 1,881              | 5,699 |  |
| 15                | 58,4                                                                     | 401,2 | 0  | 0              | 0               | 19,518               | 5,763             | 0,0020 | 7,832              | 0,0116 |                     |        |                   |     |     | 5,30                                                                                                                                                                     | 2,069              | 5,763 |  |
| 16                | 58,4                                                                     | 401,2 | 0  | 0              | 0               | 29,916               | 5,714             | 0,0020 | 7,591              | 0,0150 |                     |        |                   |     |     | 3,34                                                                                                                                                                     | 1,878              | 5,714 |  |
| X̄ <sup>e</sup>   |                                                                          |       |    |                |                 |                      | 5,769             |        | 7,597              |        | 9,590               |        |                   |     |     |                                                                                                                                                                          | 1,828              | 5,769 |  |
| ±σ <sub>n-1</sub> |                                                                          |       |    |                |                 |                      | 0,065             |        | 0,144              |        | 0,078               |        |                   |     |     |                                                                                                                                                                          | 0,179              | 0,065 |  |
| X̄ <sup>z</sup>   |                                                                          |       |    |                |                 |                      | 5,801             |        | 7,566 <sup>f</sup> |        | 9,590               |        |                   |     |     |                                                                                                                                                                          | 1,774 <sup>f</sup> | 5,801 |  |
| ±σ <sub>n-1</sub> |                                                                          |       |    |                |                 |                      | 0,055             |        | 0,124              |        | 0,078               |        |                   |     |     |                                                                                                                                                                          | 0,148              | 0,055 |  |

Tabelle 2. (Fortsetzung): Iterationsparameter der Titrationsen für Benzoylphosphonsäure **23**. Es bedeuten (siehe auch ersten Tabellenteil): **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_iL^{(n-i)}]/\{[H^+]^i \cdot [L^{n-}]^i\}$ ), ( $\beta_{mhl} \equiv [M_mH_hL_l]^{((l^*n)-h-(m^*z))}/\{[M^{z+}]^m \cdot [H^+]^h \cdot [L^{n-}]^l\}$ ). **e** Mittelwerte und Stichprobenstandardabweichungen beziehen sich auf diese Tabellenfortsetzung. Mittelwerte nur aus Titration 09, 10 und 14 bis 16, da bei den Komplextitrationen (11 bis 13) Mittelwerte eingesetzt und konstant gehalten wurden. **f** Mittelwertbildung ohne den Wert bei Titration 02 (Ausreißer). **xx** Iteration nicht möglich, da Niederschlagsbildung. **Z** Mittelwerte und Stichprobenstandardabweichungen für alle Werte dieser Tabelle 2.(beide Teile)! Es wurden die Titrationsen 01 bis 10 und 14 bis 16 (also 12 Werte) in die Mittelwertbildung einbezogen, da bei den Komplextitrationen (11 bis 13) Mittelwerte eingesetzt und bei der Iteration konstant gehalten wurden.

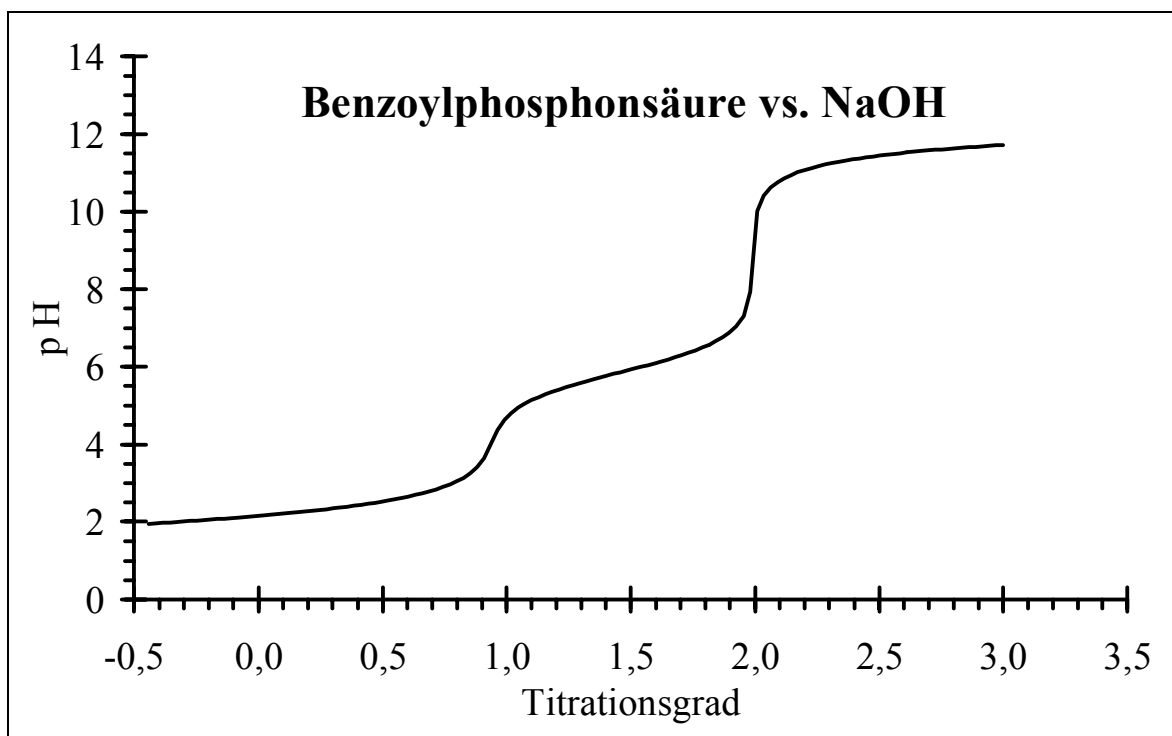


Abbildung 2.5:  $p_{\text{H}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Benzoylphosphonsäure **23**.

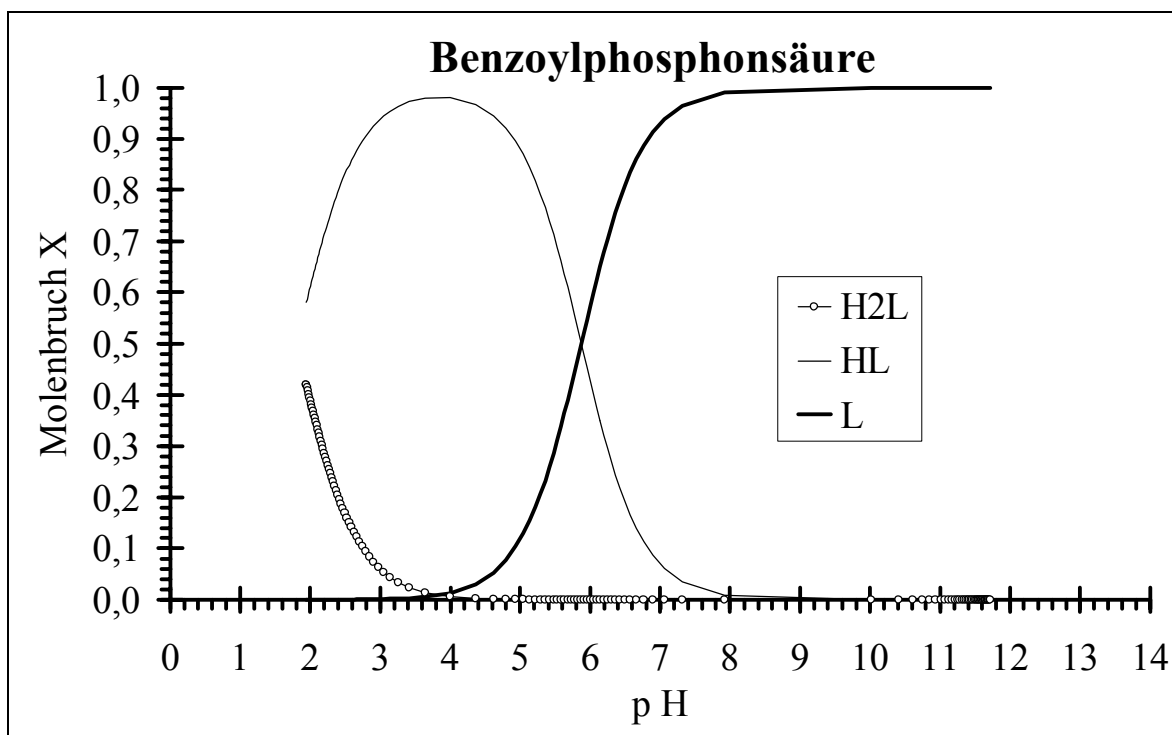


Abbildung 2.6: Molenbruch  $X$  gegen  $p_{\text{H}}$  für Benzoylphosphonsäure **23**.  $p^{\text{c}}K_{\text{S}1}=1,774$ ;  $p^{\text{c}}K_{\text{S}2}=5,801$ .  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_5\text{C}_6\text{-C}(\text{O})\text{-PO}_3\text{H}_2$ ;  $\text{HL} \equiv \text{H}_5\text{C}_6\text{-C}(\text{O})\text{-PO}_3\text{H}^-$ ;  $\text{L} \equiv \text{H}_5\text{C}_6\text{-C}(\text{O})\text{-PO}_3^{2-}$ .

#### 2.4.7 Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester (1-Oxo-1-parachlorphenyl-methanphosphonsäure-monomethylester) 24

| <u>24</u> | Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester |                                                                 |                                     |                                      |        |      |                 |                |                |       | Zugabekonzentrationen und –volumina |         |         |      | Vorlage nach der Titration |           |      |
|-----------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|------|-----------------|----------------|----------------|-------|-------------------------------------|---------|---------|------|----------------------------|-----------|------|
| a         | V <sub>V</sub><br>ml                         | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                     |                                      |        |      |                 |                |                |       |                                     | mol/l g |         | ml   | V <sub>Z</sub>             | Titration |      |
|           |                                              | Konz. u. Einwaage <u>24</u><br>mmol/l mg                        | c <sup>e</sup><br>mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |        |      |                 | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> |       |                                     |         |         |      |                            |           |      |
|           |                                              |                                                                 |                                     | HCl                                  | NaOH   | NaCl | M <sup>2+</sup> |                |                |       |                                     |         |         | HCl  | NaOH                       |           |      |
| 01        | 100,00                                       | 2,039                                                           | 52,3                                | 0,2039                               | 0,2126 |      | 9,0000          |                |                | 0,090 | -0,04                               |         | 0,09939 | 0,04 | 7,01                       | 0,097     | 2,37 |
| 02        | 100,00                                       | 2,035                                                           | 52,2                                | 0,2035                               | 0,2126 |      | 9,0000          |                |                | 0,090 | -0,05                               |         | 0,09939 | 0,04 | 7,01                       | 0,097     | 2,38 |
| 03        | 100,00                                       | 2,027                                                           | 52,0                                | 0,2027                               | 0,2126 |      | 9,0000          |                |                | 0,090 | -0,05                               |         | 0,09939 | 0,04 | 7,01                       | 0,097     | 2,39 |
| 04        | 100,00                                       | 2,042                                                           | 52,4                                | 0,2042                               | 0,2126 |      | 9,0000          |                |                | 0,090 | -0,04                               |         | 0,09939 | 0,04 | 7,01                       | 0,097     | 2,37 |
| 05        | 100,00                                       | 2,039                                                           | 52,3                                | 0,2039                               | 0,2126 |      | 9,0000          |                |                | 0,090 | -0,04                               |         | 0,09939 | 0,04 | 7,01                       | 0,097     | 2,37 |

Tabelle 2.5: Parameter der Titrationen für Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester **24**. Die Molmasse der Wägetform Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester-Dihydrat beträgt  $\text{FW}[\text{H}_6\text{C}_7\text{PO}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 256,58 \text{ g/mol}$ . Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1 \text{ mg}$ . Titrationen 01 bis 05: Absolutenwaage  $\approx 52 \text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,19%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (\text{C}_i \cdot \text{Z}_i^2)$  mit  $\text{C}_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $\text{Z}_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| 24 |  | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |                |                 | Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester |                   |        |                   |     |                   |     |                   |     |       | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub> |  |  |  |
|----|--|--------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|-----|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|
| a  |  | G                                                                        | E°    | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |     |                   |     |                   |     |       |                                                                                                                                                                          |  |  |  |
|    |  | mmol/l                                                                   |       |                |                 | 24                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms   |                                                                                                                                                                          |  |  |  |
| 01 |  | 58,4                                                                     | 388,3 | 0              | 0               | 2,039                                        | 2,377             | 0,0091 |                   |     |                   |     |                   |     | 8,633 | 2,377                                                                                                                                                                    |  |  |  |
| 02 |  | 58,4                                                                     | 388,3 | 0              | 0               | 2,035                                        | 2,337             | 0,0096 |                   |     |                   |     |                   |     | 9,825 | 2,337                                                                                                                                                                    |  |  |  |
| 03 |  | 58,4                                                                     | 388,3 | 0              | 0               | 2,027                                        | 2,330             | 0,0098 |                   |     |                   |     |                   |     | 8,743 | 2,330                                                                                                                                                                    |  |  |  |
| 04 |  | 58,4                                                                     | 388,3 | 0              | 0               | 2,042                                        | 2,317             | 0,0099 |                   |     |                   |     |                   |     | 8,771 | 2,317                                                                                                                                                                    |  |  |  |
| 05 |  | 58,4                                                                     | 388,3 | 0              | 0               | 2,039                                        | 2,361             | 0,0093 |                   |     |                   |     |                   |     | 9,340 | 2,361                                                                                                                                                                    |  |  |  |
|    |  |                                                                          |       |                |                 |                                              | 2,344             |        |                   |     |                   |     |                   |     |       | 2,344                                                                                                                                                                    |  |  |  |
|    |  | ±σ <sub>n-1</sub>                                                        |       |                |                 |                                              | 0,024             |        |                   |     |                   |     |                   |     |       | 0,024                                                                                                                                                                    |  |  |  |

Tabelle 2.6: Iterationsparameter der Titrations für Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester **24**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)-}] / \{ [H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-  
Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>).

**d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub> ⇔ Δ lg β = lg β<sub>i+1</sub> - lg β<sub>i</sub>. **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte. σ<sub>n-1</sub>: Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

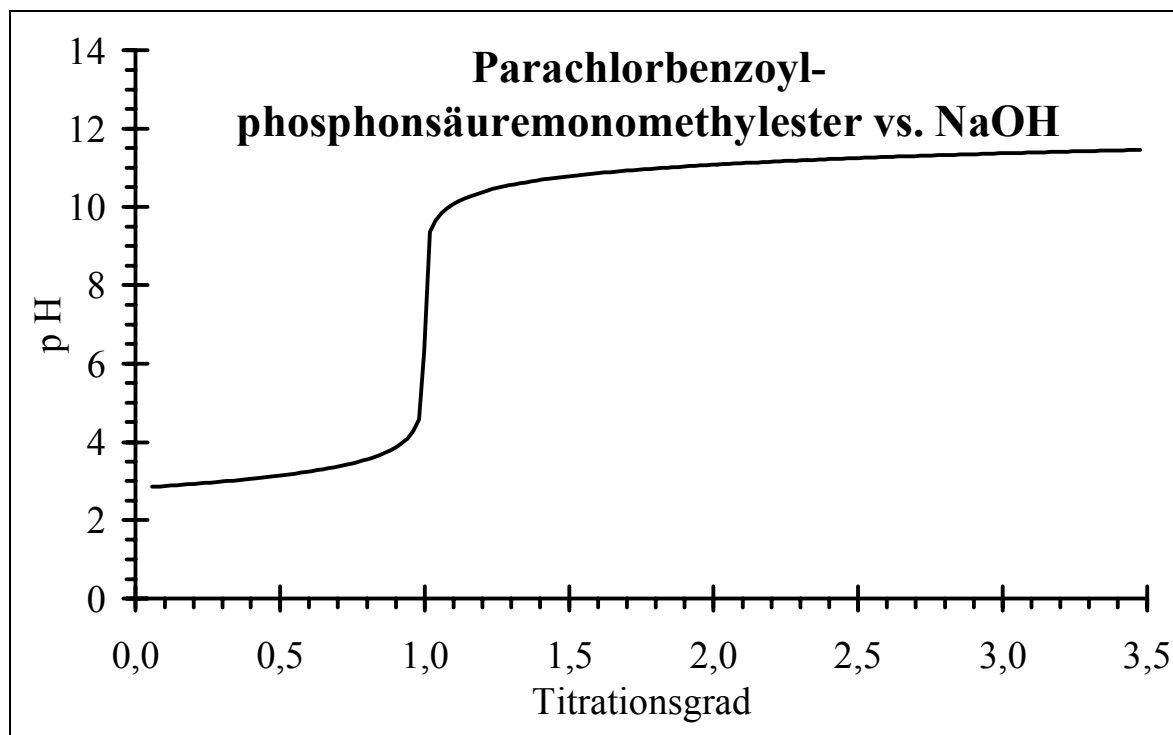


Abbildung 2.7:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester 24.

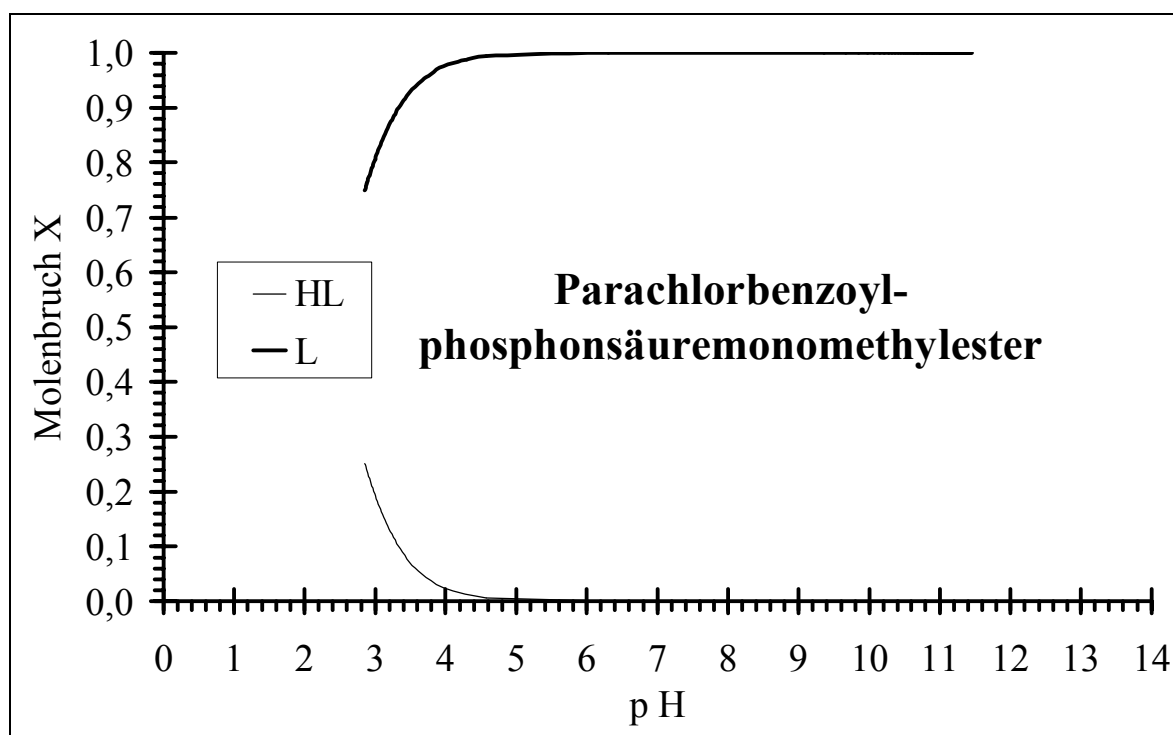


Abbildung 2.8: Molenbruch  $X$  gegen  $p_{cH}$  für Parachlorbenzoylphosphonsäuremonomethylester 24.  $p^c K_{S1} = 2,344$ .

$HL \equiv Cl-H_4C_6-C(O)-PO(OCH_3)O^-$ ;  $L \equiv Cl-H_4C_6-C(O)-PO_3^{2-}$ .

## 2.4.8 P-phenylphosphinoessigsäure 31

| <u>31</u> | P-phenylphosphinoessigsäure                                     |   |                      |       |                                      |        |      |        |                 |     |                |                |                                     |   |        |                            |                |                |      |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|---|----------------------|-------|--------------------------------------|--------|------|--------|-----------------|-----|----------------|----------------|-------------------------------------|---|--------|----------------------------|----------------|----------------|------|
|           | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |   |                      |       |                                      |        |      |        |                 |     |                |                |                                     |   |        |                            |                |                |      |
|           | V <sub>V</sub><br>ml                                            | b | Konz. u. Einwaage 31 |       | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |        |      |        | M <sup>2+</sup> |     | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> | Zugabekonzentrationen und -volumina |   |        | Vorlage nach der Titration |                |                |      |
| mmol/l    |                                                                 |   | ml                   | c     | mmol <sup>d</sup>                    | HCl    | NaOH | TmaCl  | M <sup>2+</sup> | HCl |                |                | TmaOH                               | g | ml     | h                          | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> |      |
| 01        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 02        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 03        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 04        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 05        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 06        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 07        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 08        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 09        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |
| 10        | 100,00                                                          |   | 1,100                | 10,00 | 0,1100                               | 0,1034 |      | 9,0000 |                 |     | 0,091          | -0,94          |                                     |   | 0,1026 | 0,03                       | 4,01           | 0,095          | 2,80 |

Tabelle 2.7: Parameter der Titrationen für P-phenylphosphinoessigsäure 31. Die Molmasse der Wägeform P-phenylphosphinoessigsäure beträgt  $FW[H_9C_8PO_4] = 200,13$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Bei den Titrationen 01 bis 10 wurden je 10ml einer 0,1100 molaren Stammlösung verwendet. Genauigkeit der 10ml-Vollpipette  $\pm 0,02$ ml  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,2%. **d** Probe, TmaCl (Tetramethylammoniumchlorid) und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorisierten Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrat}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| <b>31</b>             | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |                |                 | P-phenylphosphinoessigsäure                  |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |                                |                                |                                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                       | G                                                                        | E°    | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       | p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub>      | p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub> |
|                       | mmol/l                                                                   |       |                |                 | <b>31</b>                                    | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms   |                                     |                                |                                |                                |
| <b>a</b>              |                                                                          |       |                |                 |                                              |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       |                                     |                                |                                |                                |
| 01                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,062             | 0,0031 | 7,005             | 0,0292 |                   |     |                   |     | 4,188 | 1,943                               | 5,062                          |                                |                                |
| 02                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,035             | 0,0031 | 6,888             | 0,0341 |                   |     |                   |     | 3,678 | 1,854                               | 5,035                          |                                |                                |
| 03                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,026             | 0,0031 | 6,842             | 0,0366 |                   |     |                   |     | 3,772 | 1,816                               | 5,026                          |                                |                                |
| 04                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,021             | 0,0031 | 7,091             | 0,0230 |                   |     |                   |     | 4,784 | 2,070                               | 5,021                          |                                |                                |
| 05                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,022             | 0,0031 | 7,033             | 0,0250 |                   |     |                   |     | 6,196 | 2,012                               | 5,022                          |                                |                                |
| 06                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,090             | 0,0031 | 7,018             | 0,0295 |                   |     |                   |     | 3,306 | 1,928                               | 5,090                          |                                |                                |
| 07                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,020             | 0,0031 | 7,064             | 0,0243 |                   |     |                   |     | 3,864 | 2,044                               | 5,020                          |                                |                                |
| 08                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,028             | 0,0031 | 6,898             | 0,0333 |                   |     |                   |     | 3,636 | 1,870                               | 5,028                          |                                |                                |
| 09                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,046             | 0,0031 | 6,917             | 0,0332 |                   |     |                   |     | 3,453 | 1,871                               | 5,046                          |                                |                                |
| 10                    | 58,5                                                                     | 386,2 | 0              | 0               | 1,100                                        | 5,050             | 0,0031 | 6,913             | 0,0337 |                   |     |                   |     | 3,421 | 1,864                               | 5,050                          |                                |                                |
| <b>X</b> <sup>e</sup> |                                                                          |       |                |                 |                                              | 5,040             |        | 6,967             |        |                   |     |                   |     |       | 1,927                               | 5,040                          |                                |                                |
| ±σ <sub>n-1</sub>     |                                                                          |       |                |                 |                                              | 0,023             |        | 0,085             |        |                   |     |                   |     |       | 0,088                               | 0,023                          |                                |                                |

Tabelle 2.8: Iterationsparameter der Titrationsen für P-phenylphosphinoessigsäure **31**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{pH} + J_{OH} \cdot 10^{pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / ([H^+]^i \cdot [L^{n-}])$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>). **d** p<sup>C</sup>K<sub>S</sub>  $\Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte. σ<sub>n-1</sub>: Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

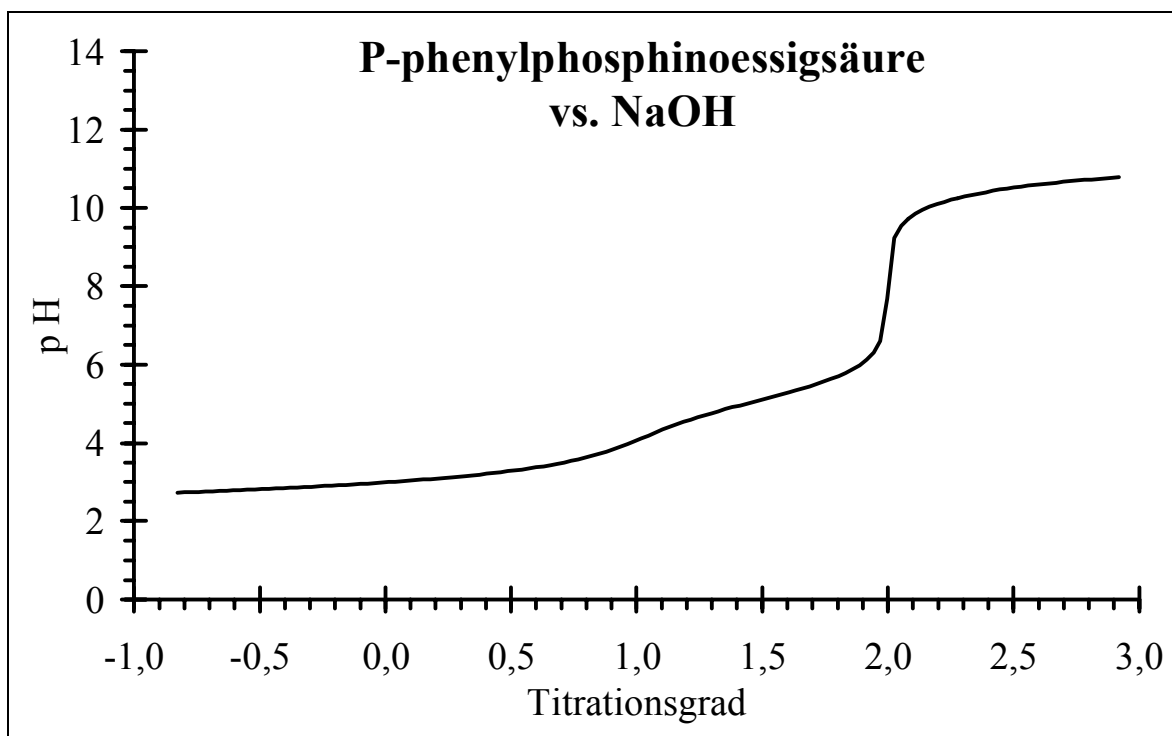


Abbildung 2.9:  $p c_H$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für P-phenylphosphinoessigsäure **31**.

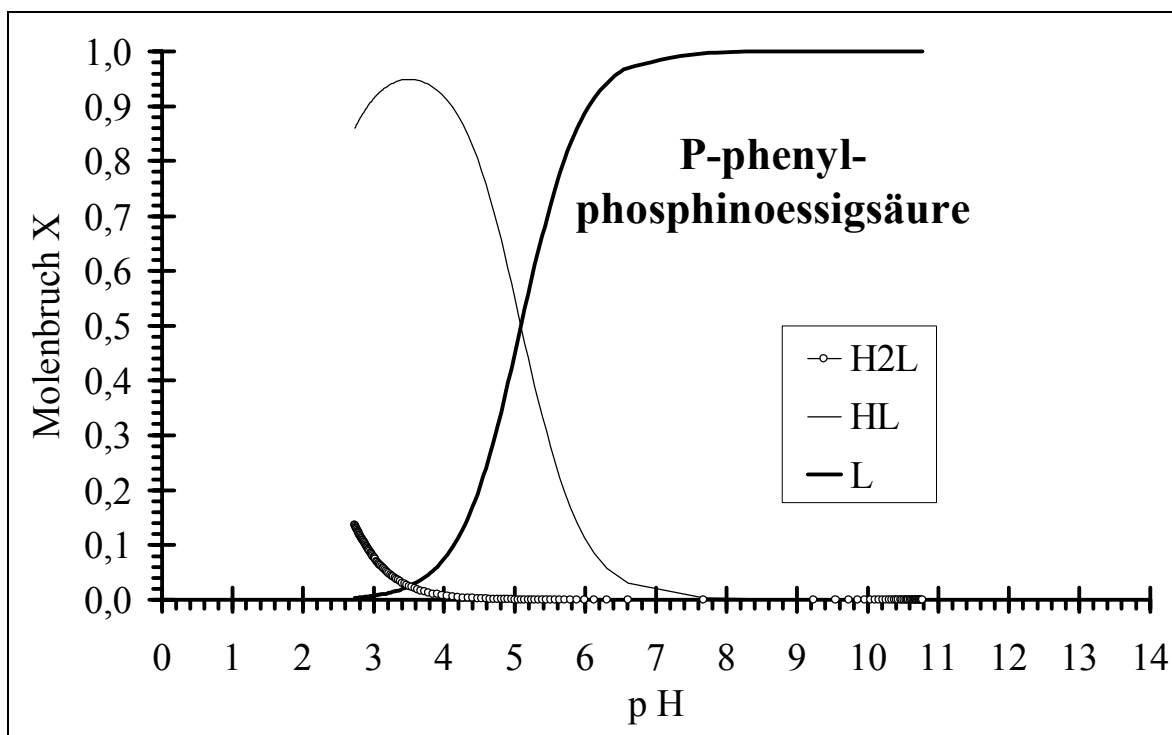


Abbildung 2.10: Molenbruch  $X$  gegen  $p c_H$  für P-phenylphosphinoessigsäure **31**.

$p^c K_{S1}=1,927$ ;  $p^c K_{S2}=5,040$ .  $H_2L \equiv HOOC-CH_2-P(O)(C_6H_5)OH$ ;  
 $HL \equiv H[OOC-CH_2-P(O)(C_6H_5)O^-]$ ;  $L \equiv ^-OOC-CH_2-P(O)(C_6H_5)O^-$ .

## 2.4.9 2-Fluor-P-phenylphosphinoessigsäure 32

| 2-Fluor-P-phenylphosphinoessigsäure                             |                      |   |                      |        |   |                                      |        |      |       |           |                 |                |                                     |       |        |                            |                |                |                |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------|---|----------------------|--------|---|--------------------------------------|--------|------|-------|-----------|-----------------|----------------|-------------------------------------|-------|--------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                      |   |                      |        |   |                                      |        |      |       |           |                 |                |                                     |       |        |                            |                |                |                |
| 32<br>a                                                         | V <sub>V</sub><br>ml | b | Konz. u. Einwaage 32 |        |   | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |        |      |       | Titration |                 |                | Zugabekonzentrationen und –volumina |       |        | Vorlage nach der Titration |                |                |                |
|                                                                 |                      |   | mmol/l               | mg     | c | mmol <sup>d</sup>                    | HCl    | NaOH | TmaOH | TmaCl     | M <sup>2+</sup> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup>                      | mol/l | g      | ml                         | V <sub>Z</sub> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> |
| 01                                                              | 108,00               |   | 4,594                | 108,22 |   | 0,4962                               | 1,0401 |      |       | 9,000     |                 | 0,104          | -2,10                               |       | 0,1052 | 0,2                        | 30,01          | 0,127          | 4,26           |
| 02                                                              | 100,00               |   | 5,694                | 124,20 |   | 0,5694                               | 1,0401 |      |       | 9,000     |                 | 0,104          | -1,83                               |       | 0,1052 | 0,2                        | 30,01          | 0,127          | 3,71           |

Tabelle 2.9: Parameter der Titrationen für 2-fluor-P-phenylphosphinoessigsäure 32. Die Molmasse der Wägeform 2-fluor-P-phenylphosphinoessigsäure beträgt  $FW[H_8C_8O_4FP] = 218,12$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,01$  mg. Titrationen 01 bis 02: Absoluteinwaage  $\approx 120$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,008%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorisierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv$  (Äquivalente Titritator) / (Äquivalente Probe).  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| <u>32</u> |      | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |   |    |       | 2-fluor-P-phenylphosphinoessigsäure |        |                 |                    |                                              |    |                   |     |                   |     | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |                    |       |  |                   |     |                   |     |
|-----------|------|--------------------------------------------------------------------------|---|----|-------|-------------------------------------|--------|-----------------|--------------------|----------------------------------------------|----|-------------------|-----|-------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|--|-------------------|-----|-------------------|-----|
| <b>a</b>  |      | G                                                                        |   | E° |       | J <sub>H</sub>                      |        | J <sub>OH</sub> |                    | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |    |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          |                    |       |  |                   |     |                   |     |
|           |      |                                                                          |   |    |       |                                     |        |                 |                    | mmol/l                                       | 32 | lg β <sub>1</sub> | ± ω | lg β <sub>2</sub> | ± ω |                                                                                                                                                                          |                    |       |  | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω |
| 01        | 58,4 | 388,3                                                                    | 0 | 0  | 5,150 | 3,232                               | 0,0049 | 4,000           | 0,1005             |                                              |    |                   |     |                   |     | 16,25                                                                                                                                                                    | 0,768              | 3,232 |  |                   |     |                   |     |
| 02        | 58,4 | 388,3                                                                    | 0 | 0  | 5,911 | 3,155                               | 0,0046 | 4,000           | 0,0688             |                                              |    |                   |     |                   |     | 16,83                                                                                                                                                                    | 0,845              | 3,155 |  |                   |     |                   |     |
|           |      | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                                                   |   |    |       |                                     | 3,194  |                 | 4,000 <sup>f</sup> |                                              |    |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          | 0,807 <sup>f</sup> | 3,194 |  |                   |     |                   |     |
|           |      | ±σ <sub>n-1</sub>                                                        |   |    |       |                                     | 0,054  |                 | 0,000 <sup>f</sup> |                                              |    |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          | 0,054 <sup>f</sup> | 0,054 |  |                   |     |                   |     |

Tabelle 2.10: Iterationsparameter der Titrationsen für 2-fluor-P-phenylphosphinoessigsäure 32. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer.  
**b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte  
Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ )  
der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten  
Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur  
Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>).

**d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub>  $\Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$  : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

**f** Die Werte für lgβ<sub>2</sub> wurden willkürlich festgesetzt, da die Iteration nicht konvergierte!

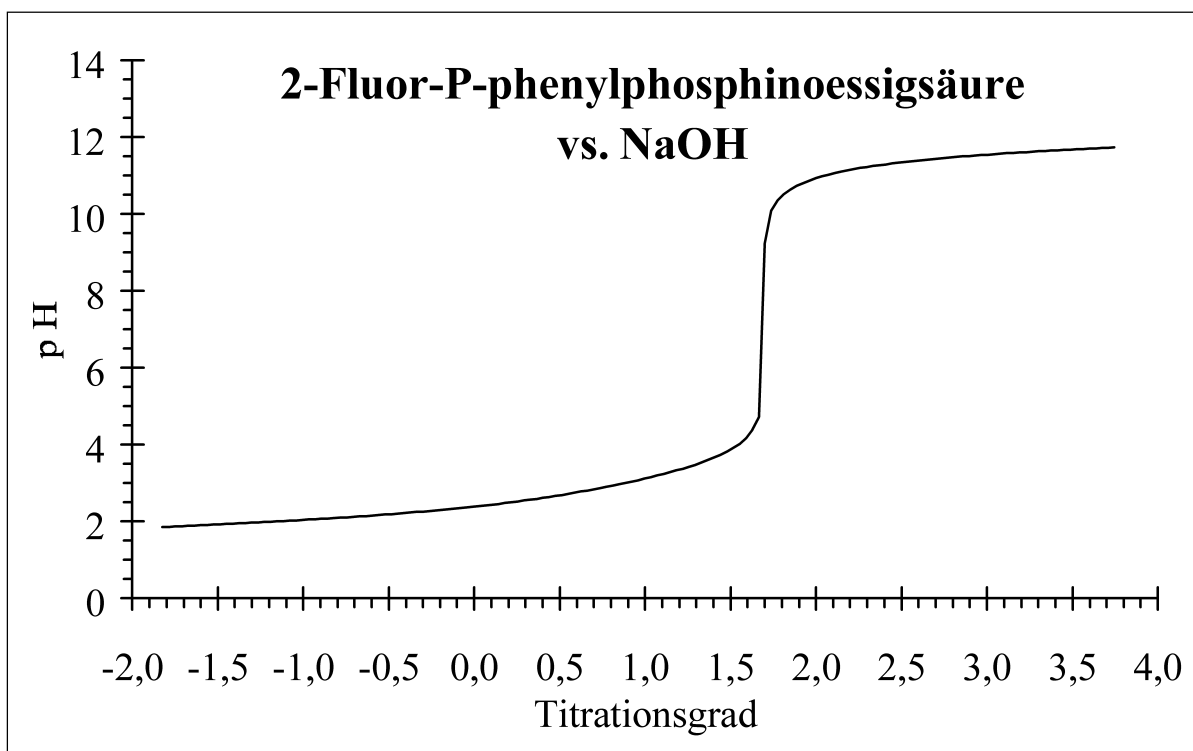


Abbildung 2.11:  $p_{\text{H}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für 2-fluor-P-phenylphosphinoessigsäure **32**.

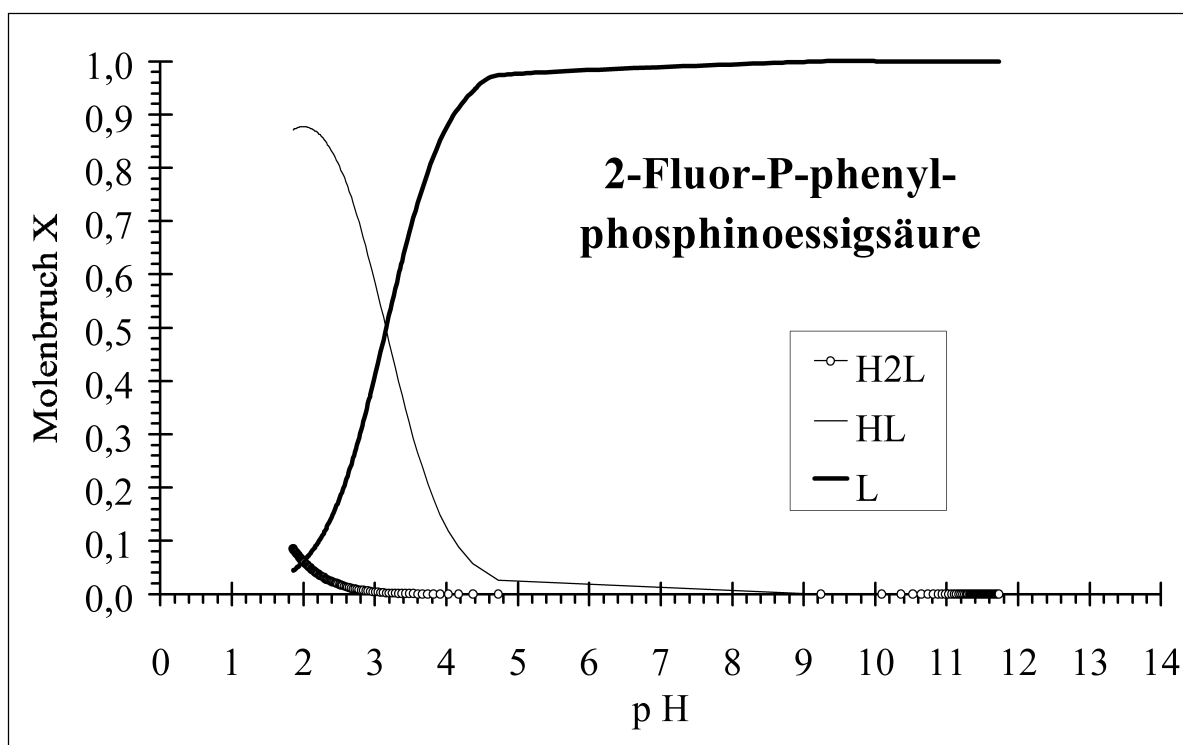


Abbildung 2.12: Molenbruch  $X$  gegen  $p_{\text{H}}$  für 2-fluor-P-phenylphosphinoessigsäure **32**.

$p^{\text{c}}K_{\text{S}1} < 1$ ;  $p^{\text{c}}K_{\text{S}2} = 3,194$ .  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{HOOC-CHF-P(O)(C}_6\text{H}_5\text{)OH}$ ;

$\text{HL} \equiv \text{H}[\text{OOC-CHF-P(O)(C}_6\text{H}_5\text{)O}]^-$ ;  $\text{L} \equiv ^-\text{OOC-CHF-P(O)(C}_6\text{H}_5\text{)O}^-$ .

| <u>33</u><br><b>a</b> | 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure                         |                                                             |                                      |        |       |           |       |          |                                     |        |                    |                            |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------|-------|-----------|-------|----------|-------------------------------------|--------|--------------------|----------------------------|
|                       | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                                             |                                      |        |       |           |       |          |                                     |        |                    |                            |
|                       | $V_V$<br>ml                                                     | $b$<br>Konz. u. Einwaage<br>mmol/l   mg   mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |        |       | Titration |       |          | Zugabekonzentrationen und -volumina |        |                    | Vorlage nach der Titration |
|                       |                                                                 |                                                             | HCl                                  | TmaOH  | TmaCl | $M^{2+}$  | $I^e$ | $\tau^f$ | HCl                                 | TmaOH  | ml<br>$\Delta V_Z$ | $V_Z$                      |
| 01                    | 110,00                                                          | 4,5827   118,96   0,5041                                    |                                      |        | 9,000 |           | 0,090 | 0,00     |                                     | 0,1056 | 0,40               | 20,01                      |
| 02                    | 130,01                                                          | 3,8774   118,96   0,5041                                    |                                      | 2,1131 | 9,000 |           | 0,121 | 4,19     | 1,0320                              |        | 0,05               | 5,001                      |

Tabelle 2.11: Parameter der Titrationen für 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure 33. Die Molmasse der Wägeform 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure beträgt  $FW[H_7C_8O_4F_2P] = 236,005$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,01$  mg. Titrationen 01 bis 02: Absoluteinwaage  $\approx 118$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,008%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv$  (Äquivalente Titrator) / (Äquivalente Probe).  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urtiler Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| 33 | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                |                        | 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure |                                              |                   |                    |                   |     |                   |     |                   |     | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |                    |       |  |
|----|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------|--|
|    | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>        | mmol/l                                  | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |                    |                   |     |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          |                    |       |  |
|    |                                                                          |       |    |                |                        |                                         | 33                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω                | lg β <sub>2</sub> | ± ω | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms                                                                                                                                                                      |                    |       |  |
|    |                                                                          |       |    |                |                        |                                         |                                              |                   |                    |                   |     |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          |                    |       |  |
| 01 | 58,4                                                                     | 388,3 | 0  | 0              | 0                      | 4,5827                                  | 2,481                                        | 0,0134            | 3,000              | 0,6555            |     |                   |     |                   |     | 11,65                                                                                                                                                                    | 0,519              | 2,481 |  |
| 02 | 58,4                                                                     | 388,3 | 0  | 0              | 0                      | 3,8774                                  | 2,658                                        | 0,0108            | 3,000              | 0,3070            |     |                   |     |                   |     | 20,48                                                                                                                                                                    | 0,342              | 2,658 |  |
|    |                                                                          |       |    |                | $\bar{X}$ <sup>e</sup> |                                         | 2,570                                        |                   | 3,000 <sup>f</sup> |                   |     |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          | 0,431 <sup>f</sup> | 2,570 |  |
|    |                                                                          |       |    |                | $\pm\sigma_{n-1}$      |                                         | 0,125                                        |                   | 0,000 <sup>f</sup> |                   |     |                   |     |                   |     |                                                                                                                                                                          | 0,125 <sup>f</sup> | 0,125 |  |

Tabelle 2.12: Iterationsparameter der Titrations für 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure **33**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^+]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>).

**d** p<sup>c</sup>K<sub>S1</sub>  $\Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$  : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

**f** Die Werte für lg β<sub>2</sub> wurden willkürlich festgesetzt, da die Iteration nicht konvergierte!

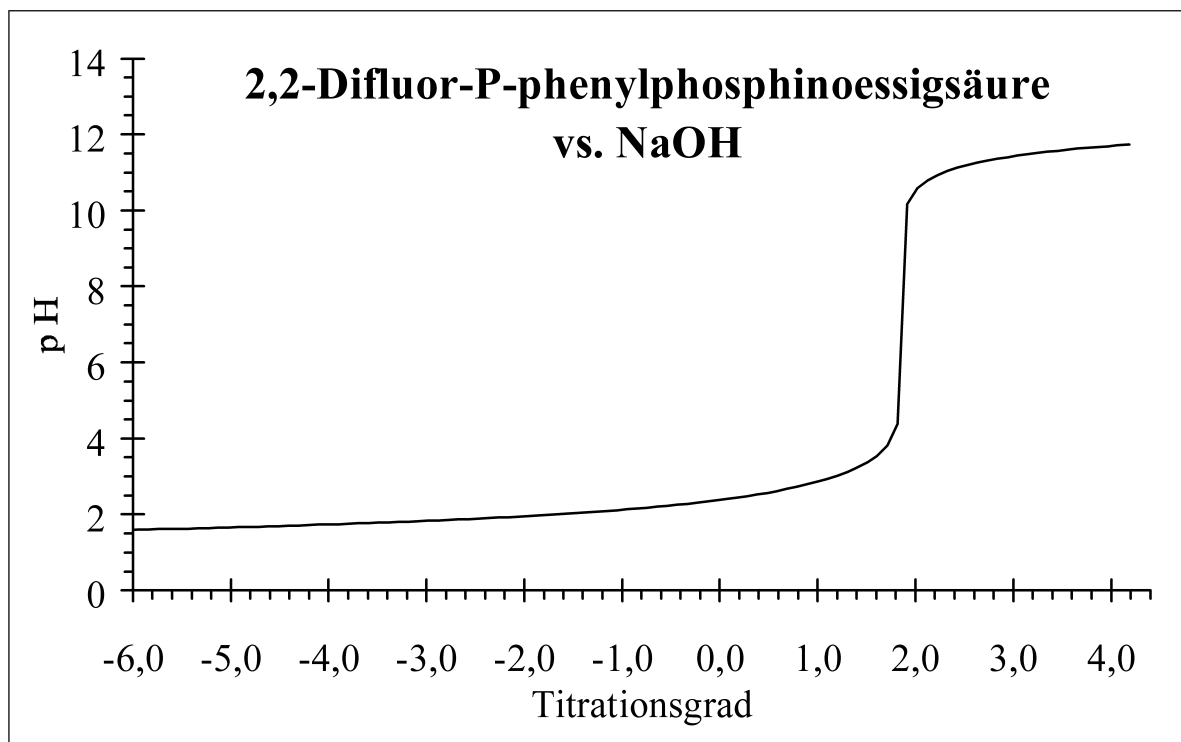


Abbildung 2.13:  $p_{\text{CH}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure **33**.

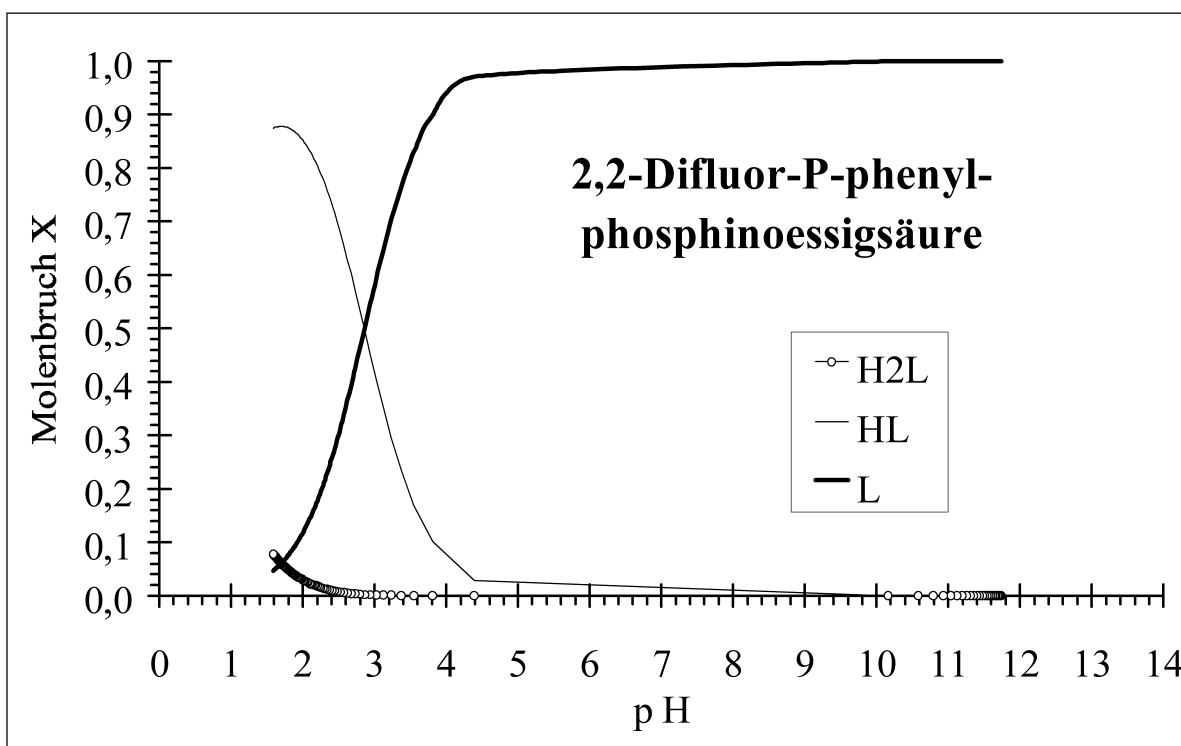


Abbildung 2.14: Molenbruch  $X$  gegen experimentelle  $p_{\text{CH}}$  für 2,2-difluor-P-phenylphosphinoessigsäure **33**.  $p^{\text{C}}K_{\text{S1}} < 1$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S2}} = 2,570$ .  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{HOOC-CF}_2\text{-P(O)(C}_6\text{H}_5\text{)OH}$ ;  $\text{HL} \equiv \text{H}[\text{OOC-CF}_2\text{-P(O)(C}_6\text{H}_5\text{)O}]^-$ ;  $\text{L} \equiv ^-\text{OOC-CF}_2\text{-P(O)(C}_6\text{H}_5\text{)O}^-$ .

## 2.4.11 N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure 41

| <u>41</u><br><b>a</b> | N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure                     |                                       |       |                                 |                                      |      |          |  |       |            |        |            | Zugabekonzentrationen<br>und –volumina |        |              |       | Vorlage nach<br>der<br>Titration |            |        |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------|---------------------------------|--------------------------------------|------|----------|--|-------|------------|--------|------------|----------------------------------------|--------|--------------|-------|----------------------------------|------------|--------|
|                       | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                       |       |                                 |                                      |      |          |  |       |            |        |            |                                        |        |              |       |                                  |            |        |
|                       | <b>b</b><br>$V_V$<br>ml                                         | Konz. u. Einwaage <u>41</u><br>mmol/l | mg    | $\epsilon$<br>mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |      |          |  | $I$   | $\epsilon$ | $\tau$ | $\epsilon$ | mol/l                                  | g      | ml           | $V_Z$ | $I$                              | $\epsilon$ | $\tau$ |
|                       |                                                                 |                                       |       | HCl                             | NaOH                                 | NaCl | $M^{2+}$ |  |       |            |        |            | HCl                                    | NaOH   | $\Delta V_Z$ | $V_Z$ |                                  |            |        |
| 01                    | 100,50                                                          | 0,5025                                | 14,39 | 0,0505                          | 0,2653                               |      | 9,000    |  | 0,093 |            | -5,25  |            |                                        | 0,0994 | 0,04         | 7,001 | 0,100                            | 8,53       |        |
| 02                    | 100,00                                                          | 0,5044                                | 14,38 | 0,0504                          | 0,2653                               |      | 9,000    |  | 0,093 |            | -5,25  |            |                                        | 0,0994 | 0,04         | 7,001 | 0,100                            | 8,53       |        |
| 03                    | 100,50                                                          | 0,5025                                | 14,4  | 0,0505                          | 0,2653                               |      | 9,000    |  | 0,093 |            | -5,25  |            |                                        | 0,0994 | 0,04         | 7,001 | 0,100                            | 8,53       |        |
| 04                    | 100,50                                                          | 0,5025                                | 14,4  | 0,0505                          | 0,2653                               |      | 9,000    |  | 0,093 |            | -5,25  |            |                                        | 0,0994 | 0,04         | 7,001 | 0,100                            | 8,53       |        |
| 05                    | 100,50                                                          | 0,5025                                | 14,4  | 0,0505                          | 0,2653                               |      | 9,000    |  | 0,093 |            | -5,25  |            |                                        | 0,0994 | 0,04         | 7,001 | 0,100                            | 8,53       |        |

Tabelle 2.13: Parameter der Titrationskurven für N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure 41. Die Molmasse der Wägeform N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure beträgt  $FW[H_{10}C_7NO_6FP_2] = 285,11$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Titrationsbeginn. **d** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Absolutenwaage  $\approx 14,4$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,07%. Titrationskurven 03 bis 05: Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Absolutenwaage  $\approx 14,4$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,07%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente i,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente i. **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Ursubstanz Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| <b>41</b>              | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst- |       | N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure  |                |                 |              |             |              |             |              |             |              |             |        | Willkürlich wurde<br>$\lg\beta_5 - \lg\beta_4 = p^cK_{S1} \approx 0,500$<br>definiert (Anmerkung g)! |             |             |             |
|------------------------|-------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|----------------|-----------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                        | Gleichung [mV] <sup>b</sup>               |       | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                |                 |              |             |              |             |              |             |              |             |        | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup>                                                                  |             |             |             |
|                        | mmol/l                                    |       | 41                                           |                |                 |              |             |              |             |              |             |              |             |        | $p^cK_{S2}$ $p^cK_{S3}$ $p^cK_{S4}$ $p^cK_{S5}$                                                      |             |             |             |
|                        | a                                         | G     | E°                                           | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | $\lg\beta_1$ | $\pm\omega$ | $\lg\beta_2$ | $\pm\omega$ | $\lg\beta_3$ | $\pm\omega$ | $\lg\beta_4$ | $\pm\omega$ | rms    | $p^cK_{S2}$                                                                                          | $p^cK_{S3}$ | $p^cK_{S4}$ | $p^cK_{S5}$ |
| 01                     | 58,0                                      | 398,4 | 0                                            | 0              | 0               | 0,5133       | 9,934       | 0,0076       | 16,496      | 0,0089       | 19,057      | 0,0433       | 20,100      | 3,2030 | 1,043                                                                                                | 2,561       | 6,562       | 9,934       |
| 02                     | 58,0                                      | 398,4 | 0                                            | 0              | 0               | 0,5159       | 9,933       | 0,0076       | 16,492      | 0,0089       | 19,036      | 0,0446       | 20,000      | 3,9284 | 0,964                                                                                                | 2,544       | 6,560       | 9,933       |
| 03                     | 58,0                                      | 398,4 | 0                                            | 0              | 0               | 0,5133       | 9,934       | 0,0076       | 16,494      | 0,0089       | 19,048      | 0,0438       | 20,100      | 3,1719 | 1,052                                                                                                | 2,554       | 6,561       | 9,934       |
| 04                     | 58,0                                      | 398,4 | 0                                            | 0              | 0               | 0,5133       | 9,933       | 0,0076       | 16,493      | 0,0089       | 19,040      | 0,0444       | 20,000      | 3,9427 | 0,960                                                                                                | 2,547       | 6,560       | 9,933       |
| 05                     | 58,0                                      | 398,4 | 0                                            | 0              | 0               | 0,5133       | 9,931       | 0,0075       | 16,491      | 0,0089       | 19,066      | 0,0421       | 20,000      | 3,9868 | 0,934                                                                                                | 2,575       | 6,561       | 9,931       |
| $\bar{X}$ <sup>e</sup> |                                           |       |                                              |                |                 |              | 9,933       |              | 16,493      |              | 19,049      |              | 20,040      |        | 0,991                                                                                                | 2,556       | 6,561       | 9,933       |
| $\pm\sigma_{n-1}$      |                                           |       |                                              |                |                 |              | 0,001       |              | 0,002       |              | 0,012       |              | 0,055       |        | 0,053                                                                                                | 0,012       | 0,001       | 0,001       |

Tabelle 2.14: Iterationsparameter der Titrations für N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure **41**.

Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}]^i\}$ ), ohne die Werte für  $\lg\beta_5$  (siehe Anmerkung g).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyclus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der  $\lg\beta$ -Werte zur Iteration freigegeben (alle außer  $\lg\beta_4$  und  $\lg\beta_5$ ).

**d**  $p^cK_S \Leftrightarrow \Delta \lg\beta = \lg\beta_{i+1} - \lg\beta_i$ . **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$ : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte. **g** Keine Konvergenz der Iteration der Stabilitätskonstanten  $\lg\beta_4$  &  $\lg\beta_5$ ! Die Differenz  $\lg\beta_5 - \lg\beta_4$  wurde willkürlich auf den Wert 0,500 und  $\lg\beta_4$  auf Fixwerte gesetzt (vgl.  $\omega$ -Spalten). ITERAX gibt für alle  $\omega$ -Werte zu  $\lg\beta_5$   $\omega=100,0$  an. Bei den abgeleiteten Ergebnissen ist dann  $p^cK_{S1}=0,500$ . Auf die Angabe der Zahlenwerte für  $p^cK_{S1}$  und  $\lg\beta_5$  wurde verzichtet. Die Werte ( $\lg\beta_5$ [Titrationsnummer]):  $\lg\beta_5$ [01]=20,600 &  $\lg\beta_5$ [02]=20,500 &  $\lg\beta_5$ [03]=20,600 &  $\lg\beta_5$ [04]=20,500 &  $\lg\beta_5$ [05]=20,500 (Mittelwert 20,540  $\pm\sigma_{n-1}=0,055$ ) und  $p^cK_{S1}$ [01 bis 05]=0,500.

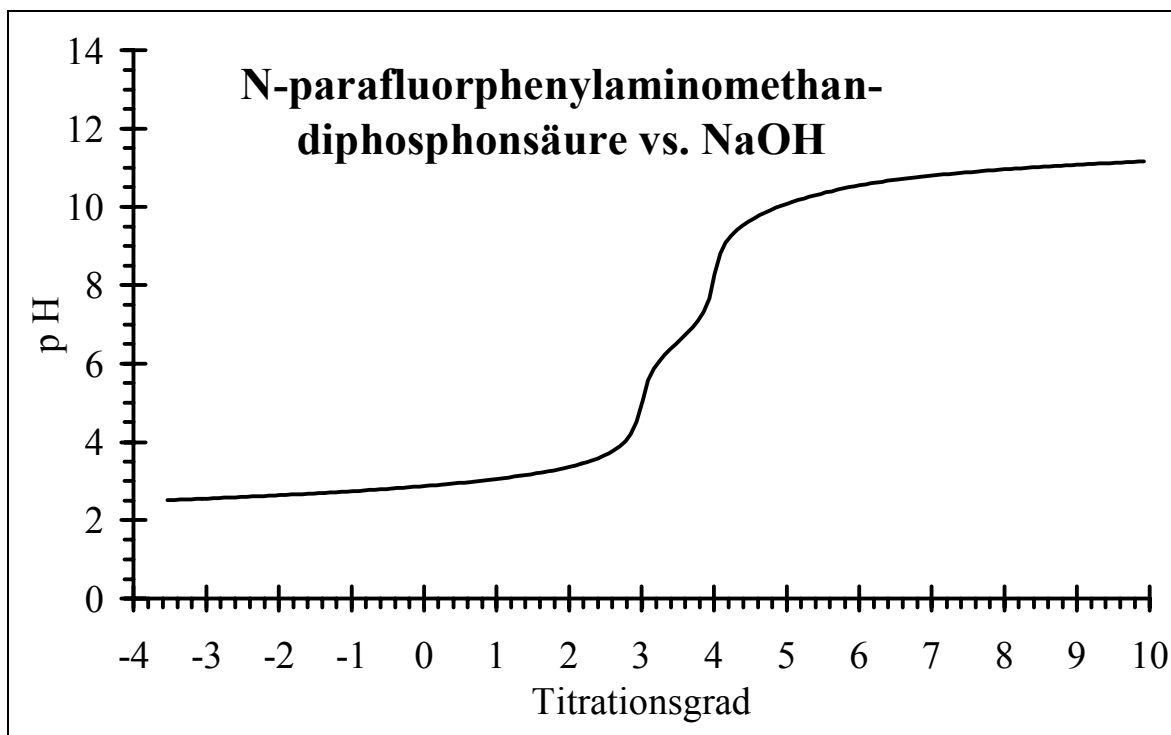


Abbildung 2.15:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure **41**.

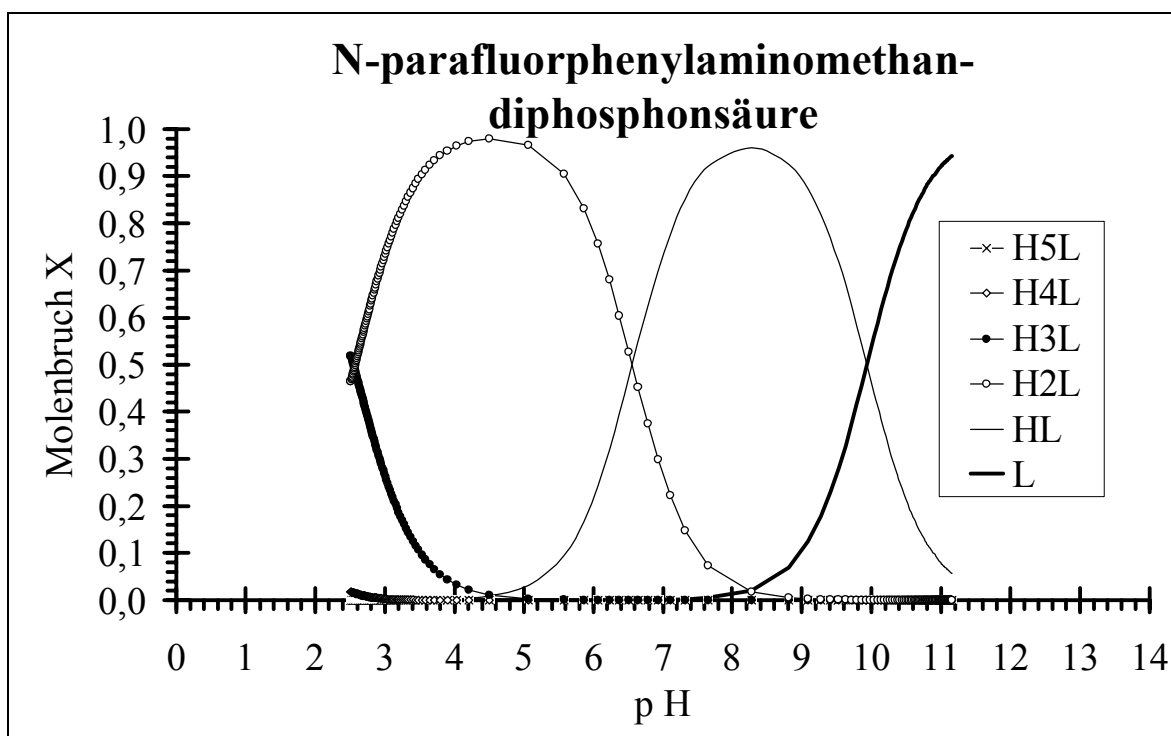


Abbildung 2.16: Molenbruch  $X$  gegen  $p_{cH}$  für N-parafluorphenylaminomethandiphosphonsäure **41**.  $p^cK_{S1} < 1$ ;  $p^cK_{S2} < 1$ ;  $p^cK_{S3} = 2,556$ ;  $p^cK_{S4} = 6,561$ ;  $p^cK_{S5} = 9,933$ .  $H_5L$  ist die vollprotonierte Kationsäure  $F-C_6H_4-NH_2^+-CH(PO_3H_2)_2$ .

| 42 | 2,2,2-Trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure                  |                                |      |                   |        |      |       |                 |                |                |                                     |                |
|----|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|--------|------|-------|-----------------|----------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
|    | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                |      |                   |        |      |       |                 |                |                |                                     |                |
|    | V <sub>V</sub> <sup>b</sup><br>ml                               | Konz. u. Einwaage 42<br>mmol/l | mg   | mmol <sup>d</sup> | HCl    | NaOH | NaCl  | M <sup>2+</sup> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> | Zugabekonzentrationen und -volumina |                |
| a  |                                                                 |                                |      |                   |        |      |       |                 |                |                | mol/l                               | g              |
| 01 | 100,00                                                          | 0,3613                         | 12,8 | 0,0361            |        |      | 9,000 |                 | 0,090          | 0              | HCl                                 | NaOH           |
| 02 | 100,00                                                          | 0,3556                         | 12,6 | 0,0356            | 1,0154 |      | 9,000 |                 | 0,100          | -28,52         | ΔV <sub>Z</sub>                     | ml             |
|    |                                                                 |                                |      |                   |        |      |       |                 |                |                | V <sub>Z</sub>                      | V <sub>Z</sub> |

Tabelle 2.15: Parameter der Titrationen für 2,2,2-trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure 42. Die Molmasse der Wägeform Monocyclohexylammonium-2,2,2,2,2,2-trifluor-N-phenylaminoethanphosphonat beträgt  $FW[H_9C_8NO_3F_3P \cdot H_{13}C_6N] = (255,13 + 99,18) \text{ g/mol} = 354,31 \text{ g/mol}$ . Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1 \text{ mg}$ . Titrationen 01 bis 02: Absoluteinwaage  $\approx 13 \text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,78%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in V<sub>V</sub> berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit C<sub>i</sub> Konzentration der Komponente i, Z<sub>i</sub> Ionenladung der Komponente i. **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe V<sub>Z</sub> wurde in Schritten von ΔV<sub>Z</sub> ml zugegeben.

| 42 | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                | 2,2,2-Trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure |                   |        |                   |        |                   |        |                     |     |      | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |                                |                                |                                |  |  |  |  |
|----|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|------------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|---------------------|-----|------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|--|--|--|
|    |                                                                          |       |    |                | mmol/l                                         |                   |        |                   |        |                   |        |                     |     |      |                                     |                                |                                |                                |  |  |  |  |
|    |                                                                          |       |    |                | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup>   |                   |        |                   |        |                   |        |                     |     |      |                                     |                                |                                |                                |  |  |  |  |
|    | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>                                | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω    | lg β <sub>Cyc</sub> | ± ω | rms  | p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub>      | p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub> |  |  |  |  |
| 01 | 57,6                                                                     | 379,3 | 0  | 0              | f                                              | f                 | f      | f                 | f      | f                 | f      | f                   | f   | f    | f                                   | f                              | f                              | f                              |  |  |  |  |
| 02 | 57,6                                                                     | 379,3 | 0  | 0              | 0,356                                          | 8,681             | 0,0113 | 14,248            | 0,0149 | 15,000            | 0,9386 | 9,789               |     | 3,71 | 0,752                               | 5,567                          | 8,681                          | 9,789                          |  |  |  |  |
|    |                                                                          |       |    |                |                                                | 8,681             |        | 14,248            |        | 15,000            |        |                     |     |      | 0,752                               | 5,567                          | 8,681                          |                                |  |  |  |  |
|    |                                                                          |       |    |                |                                                |                   |        |                   |        |                   |        |                     |     |      |                                     |                                |                                |                                |  |  |  |  |
|    |                                                                          |       |    |                |                                                | g                 | g      | g                 | g      | g                 |        |                     |     |      | g                                   | g                              | g                              | g                              |  |  |  |  |

Tabelle 2.16: Iterationsparameter der Titrationen für 2,2,2-trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure 42.

Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E=E^{\circ}+G\cdot pH+J_H\cdot 10^{-pH}+J_{OH}\cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_iL^{(n-i)}]/\{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamttheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamttheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscycluss. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>).

**d**  $p^C K_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$  : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

**f** Die Titrationsdaten der Titration 01 konnten nicht mit ITERAX ausgewertet werden, da ITERAX die Simulationsfunktion nicht finden konnte. Dieser spezielle Programmfehler trat erstmalig bei dieser Messung auf und wird in zukünftigen Versionen nicht mehr vorliegen. Leider waren weitere Messungen nicht möglich, da keine weitere Probensubstanz zur Verfügung stand.

**g** Da hier nur je ein Wert berechnet werden konnte, kann keine Standardabweichung angegeben werden.

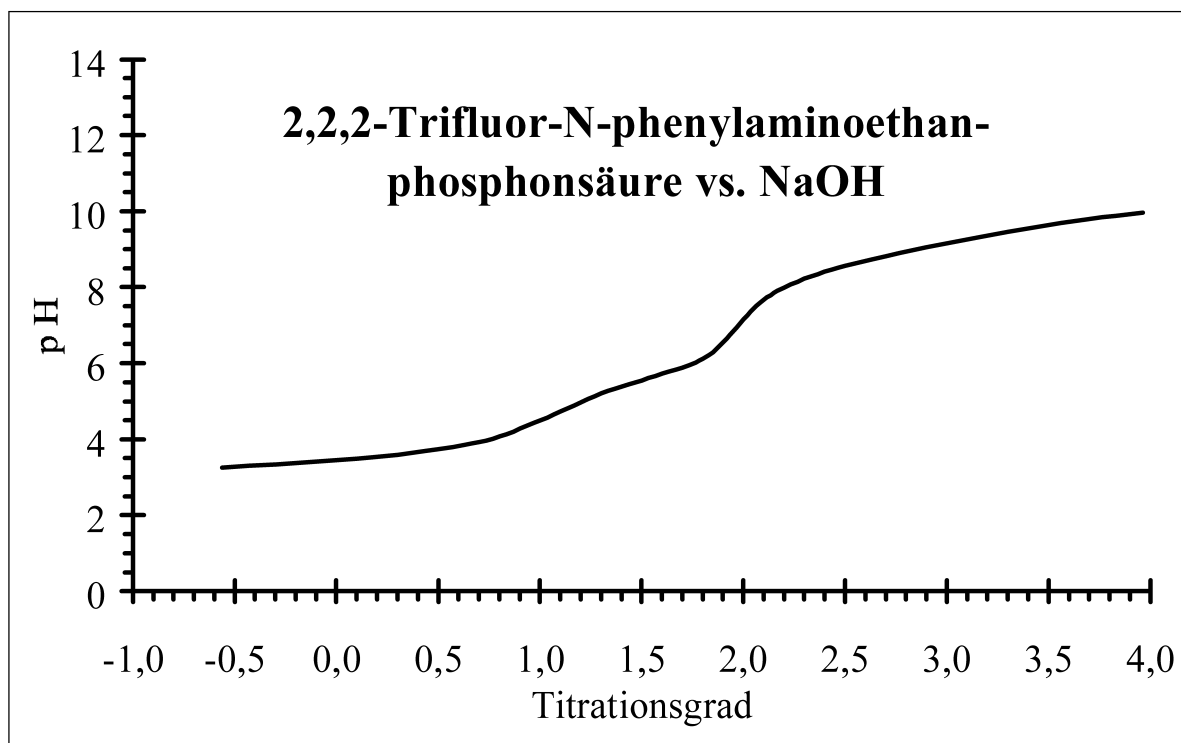


Abbildung 2.17:  $p_{\text{CH}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für das Cyclohexylammoniumsalz der 2,2,2-trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure **42**.

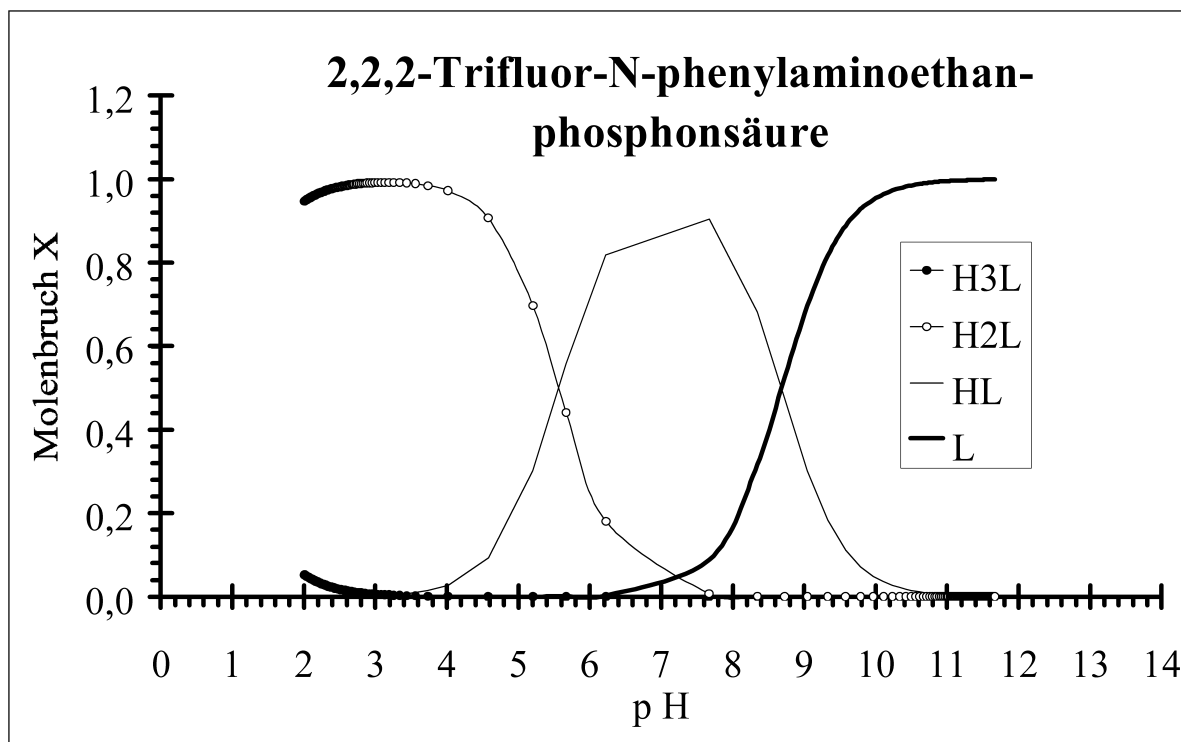


Abbildung 2.18: Molenbruch  $X$  gegen experimentelle  $p_{\text{CH}}$  für das Cyclohexylammoniumsalz der 2,2,2-trifluor-N-phenylaminoethanphosphonsäure **42**.  $p^{\text{C}}K_{\text{S}1} < 1$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S}2} = 5,567$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S}3} = 8,681$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S}}(\text{Cyhex}) = 9,789$ . Cyhex  $\equiv$  Cyclohexylammonium. Als vollprotonierte Spezies wird definiert:  $\text{H}_3\text{L} \equiv \text{F}_3\text{C}-\text{CH}(-\text{NH}_2^+-\text{C}_6\text{H}_5)(-\text{PO}_3\text{H}_2)$ .

| 43 | Phosphinosalicylsäure                                           |                                   |        |        |                      |                      |     |       |       |                 |       |              |                   | Zugabekonzentrationen und –volumina |        |         | Vorlage nach der Titration |                |       |              |
|----|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------|--------|----------------------|----------------------|-----|-------|-------|-----------------|-------|--------------|-------------------|-------------------------------------|--------|---------|----------------------------|----------------|-------|--------------|
|    | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                   |        |        |                      |                      |     |       |       |                 |       |              |                   |                                     |        |         |                            |                |       |              |
|    | V <sub>V</sub><br>ml                                            | <sup>b</sup><br>Konz. u. Einwaage | mmol/l | ml     | <sup>c</sup><br>mmol | <sup>d</sup><br>mmol | HCl | NaOH  | TmaCl | M <sup>2+</sup> | I     | <sup>e</sup> | <sup>f</sup><br>τ | HCl                                 | TmaOH  | g<br>ml | ΔV <sub>Z</sub>            | V <sub>Z</sub> | I     | <sup>e</sup> |
| 01 | 150,00                                                          | 2,5000                            | 50,00  | 0,250  |                      |                      |     | 9,000 |       |                 | 0,090 | 0            |                   |                                     | 0,1051 | 0,1     | 15,01                      | 0,106          | 6,31  |              |
| 02 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      |                      |     | 9,000 |       |                 | 0,090 | 0            |                   |                                     | 0,1048 | 0,02    | 1,501                      | 0,092          | 6,29  |              |
| 03 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      |                      |     | 9,000 |       |                 | 0,090 | 0            |                   |                                     | 0,1048 | 0,02    | 1,501                      | 0,092          | 6,29  |              |
| 04 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      |                      |     | 9,900 |       |                 | 0,099 | 0            |                   |                                     | 0,1048 | 0,02    | 1,501                      | 0,101          | 6,29  |              |
| 05 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      |                      |     | 9,900 |       |                 | 0,099 | 0            |                   |                                     | 0,1048 | 0,01    | 1,501                      | 0,101          | 6,29  |              |
| 06 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      | 1,0320               |     | 9,000 |       |                 | 0,100 | -41,3        |                   |                                     | 0,1056 | 0,15    | 25,051                     | 0,116          | 64,52 |              |
| 07 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      | 1,0320               |     | 9,000 |       |                 | 0,100 | -41,3        |                   |                                     | 0,1056 | 0,15    | 25,051                     | 0,116          | 64,52 |              |
| 08 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      | 1,0320               |     | 9,000 |       |                 | 0,100 | -41,3        |                   |                                     | 0,1056 | 0,15    | 25,051                     | 0,116          | 64,52 |              |
| 09 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      | 1,0320               |     | 9,000 |       |                 | 0,100 | -41,3        |                   |                                     | 0,1056 | 0,15    | 25,051                     | 0,116          | 64,52 |              |
| 10 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      | 1,0320               |     | 9,000 |       |                 | 0,100 | -41,3        |                   |                                     | 0,1056 | 0,15    | 25,051                     | 0,116          | 64,52 |              |
| 11 | 100,00                                                          | 0,2500                            | 5,000  | 0,0250 |                      | 1,0320               |     | 9,000 |       |                 | 0,100 | -41,3        |                   |                                     | 0,1056 | 0,15    | 25,051                     | 0,116          | 64,52 |              |

Tabelle 2.17: Parameter der Titrationen für Phosphinosalicylsäure **43**. Die Molmasse der Wägeform Phosphinosalicylsäure beträgt  $FW[H_7C_6O_3P] = 158,09$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Die 0,005 molaren Stammlösungen (jeweils exakt 79,05mg in 100ml) wurden mittels der Automatikbürette T100 (SCHOTT Geräte, Hofheim a.Ts) dosiert. Der Dosierfehler mit 20ml Aufsatz beträgt  $\pm 0,2\%$ . Titrationen 01 bis 05 und 06 bis 11 verwendeten verschiedene Chargen des Produktes. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urtiter Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |      |       |                |                 | Phosphinosalicylsäure                        |                   |        |                   |        |                      |                  |                  |                  |       | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br><div><math>\overline{X}</math> und <math>\pm\sigma_{n-1}</math><br/>für <math>p^cK_{S1}</math><br/>über die<br/>Titrationen<br/><b>02-05</b> 06-11<br/><b>4,505</b> 4,580<br/><b>0,165</b> 0,073<br/><math>\overline{X}</math> und <math>\pm\sigma_{n-1}</math><br/>für <math>p^cK_{S2}</math><br/>über die<br/>Titrationen<br/><b>02-05</b> 06-11</div> |                                |       |  |  |  |
|--------------------------------------------------------------------------|------|-------|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------|--|--|--|
| a                                                                        | G    | E°    | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                      |                  |                  |                  |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                |       |  |  |  |
| mmol/l                                                                   |      |       |                |                 | 43                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    |                      |                  |                  |                  | rms   | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> |       |  |  |  |
| 01                                                                       | 57,6 | 379,4 | 0              | 0               | 3,75                                         | 7,547             | 0,0100 | 11,213            | 0,0213 |                      |                  |                  |                  | 26,61 | 3,666                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 7,547                          |       |  |  |  |
| 02                                                                       | 57,6 | 379,4 | 0              | 0               | 0,55                                         | 6,577             | 0,0128 | 10,917            | 0,0249 |                      |                  |                  |                  | 10,52 | 4,341                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 6,577                          |       |  |  |  |
| 03                                                                       | 57,6 | 379,4 | 0              | 0               | 0,55                                         | 6,439             | 0,0131 | 10,902            | 0,0234 |                      |                  |                  |                  | 11,77 | 4,463                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 6,439                          |       |  |  |  |
| 04                                                                       | 57,6 | 379,4 | 0              | 0               | 0,55                                         | 6,828             | 0,0128 | 11,563            | 0,0207 |                      |                  |                  |                  | 10,52 | 4,734                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 6,828                          |       |  |  |  |
| 05                                                                       | 57,6 | 379,4 | 0              | 0               | 0,55                                         | 6,558             | 0,0086 | 11,041            | 0,0163 |                      |                  |                  |                  | 12,73 | 4,483                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 6,558                          |       |  |  |  |
| 06                                                                       | 58,4 | 387,5 | 0              | 0               | 2,50                                         | 8,983             | 0,0146 | 13,527            | 0,0268 |                      |                  |                  |                  | 4,24  | 4,543                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 8,983                          |       |  |  |  |
| 07                                                                       | 58,4 | 387,5 | 0              | 0               | 2,41                                         | 8,972             | 0,0148 | 13,607            | 0,0268 |                      |                  |                  |                  | 4,26  | 4,635                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 8,972                          |       |  |  |  |
| 08                                                                       | 58,4 | 387,5 | 0              | 0               | 2,43                                         | 8,979             | 0,0148 | 13,606            | 0,0268 | Mittelwerte über die |                  |                  |                  | 4,26  | 4,623                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 8,979                          |       |  |  |  |
| 09                                                                       | 58,4 | 387,5 | 0              | 0               | 2,43                                         | 8,979             | 0,0148 | 13,606            | 0,0268 | Titrationennummern   |                  |                  |                  | 4,26  | 4,623                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 8,979                          |       |  |  |  |
| 10                                                                       | 58,4 | 387,5 | 0              | 0               | 2,66                                         | 9,032             | 0,0143 | 13,479            | 0,0262 | 02-05                |                  | 06-11            |                  | 4,49  | 4,448                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 9,032                          |       |  |  |  |
| 11                                                                       | 58,4 | 387,5 | 0              | 0               | 2,46                                         | 8,992             | 0,0147 | 13,600            | 0,0266 | lgβ <sub>1</sub>     | lgβ <sub>2</sub> | lgβ <sub>1</sub> | lgβ <sub>2</sub> | 4,24  | 4,609                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 8,992                          |       |  |  |  |
|                                                                          |      |       |                |                 |                                              |                   |        |                   |        |                      |                  |                  |                  |       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                |       |  |  |  |
| $\overline{X}$ <sup>e</sup>                                              |      |       |                |                 |                                              | 7,990             |        | 12,460            |        | 6,601                | 11,106           | 8,990            | 13,571           |       | 4,470                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 7,990                          | 8,990 |  |  |  |
| $\pm\sigma_{n-1}$                                                        |      |       |                |                 |                                              | 1,183             |        | 1,288             |        | 0,164                | 0,311            | 0,022            | 0,055            |       | 0,288                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1,183                          | 0,022 |  |  |  |

Tabelle 2.18: Iterationsparameter für Phosphinosalicylsäure **43**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigegebene Anzahl der lg  $\beta$ -Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg  $\beta_n$ ). **d**  $p^{c}K_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e** arithmetische Mittelwerte  $\bar{X}$  und Stichprobenstandardabweichung  $\sigma_{n-1}$  über 11 (01-11) bzw. 4 (02-05) bzw. 6 (06-11) Meßwerte (vgl. Kästen in der Tabelle). Anmerkung: Für die Titrationen 06 bis 10 wurde ein starker Überschuß an HCl zugesetzt. Dieser Überschuß „überdeckt“ die **43** bewußt so stark, daß eine Iteration mit ITERAX zu falschen Ergebnissen führt. Siehe Diskussion der Methode!

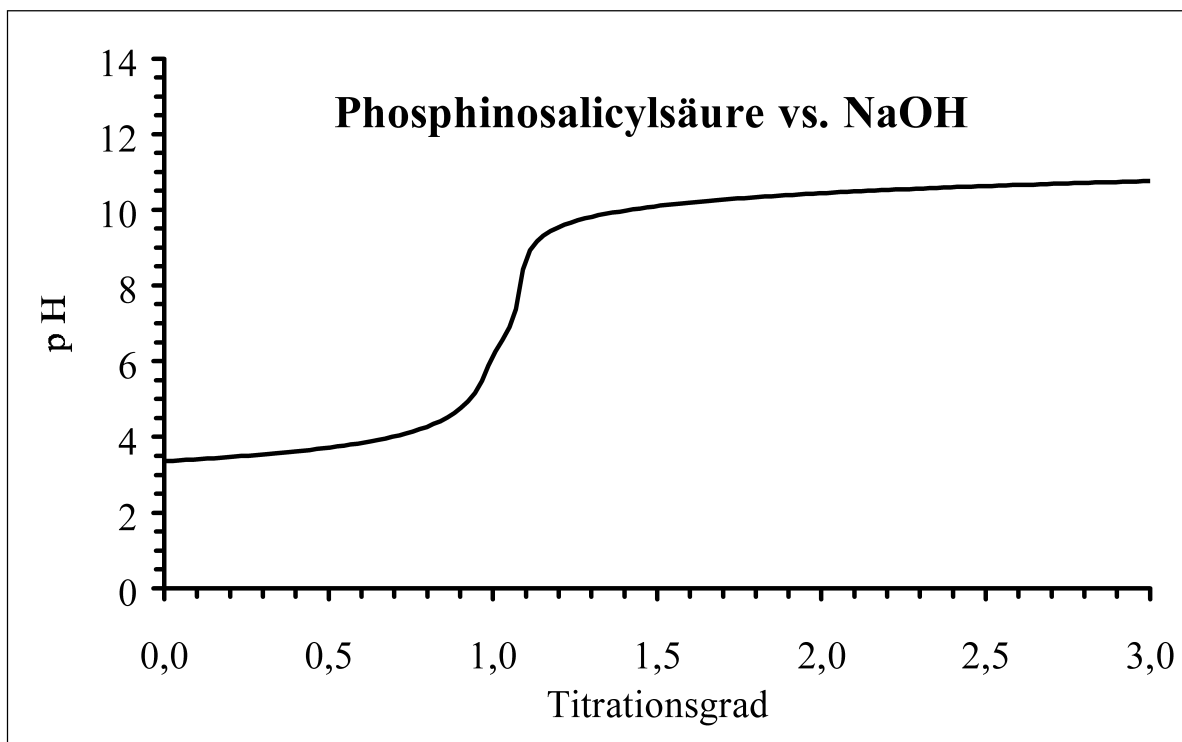


Abbildung 2.19:  $p c_H$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Phosphinosalicylsäure **43**.

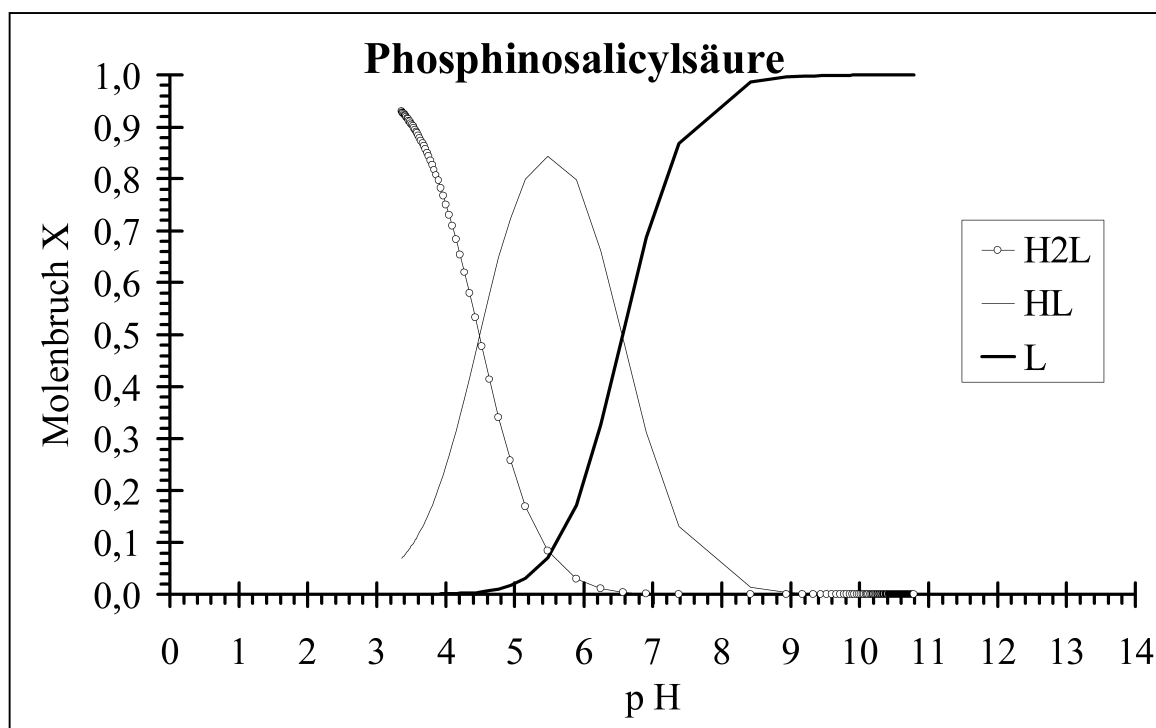


Abbildung 2.20: Molenbruch  $X$  gegen  $p c_H$  für Phosphinosalicylsäure **43**  $p^c K_{S1}=4,505$ ;  $p^c K_{S2}=6,601$ .  $HO-C_6H_4-P(O)(H)OH$  wird als vollprotonierte Spezies  $H_2L$  definiert.

| <u>51</u><br><b>a</b> | <b>Oxalsäure</b>                                                |                                                        |        |        |        |                 |                |                     |                                        |         |       |              |       |                                    |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------|--------|--------|-----------------|----------------|---------------------|----------------------------------------|---------|-------|--------------|-------|------------------------------------|
|                       | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                                        |        |        |        |                 |                |                     |                                        |         |       |              |       |                                    |
|                       | ml<br>$V_v$ <sup>b</sup>                                        | Konz. u. Einwaage<br>mmol/l    mg    mmol <sup>d</sup> | HCl    | NaOH   | NaCl   | M <sup>2+</sup> | I <sup>e</sup> | $\tau$ <sup>f</sup> | Zugabekonzentrationen<br>und -volumina |         |       |              |       | Vorlage nach<br>der<br>Titration   |
|                       |                                                                 |                                                        |        |        |        |                 |                |                     | mol/l                                  | g       | ml    | $\Delta V_z$ | $V_z$ | I <sup>e</sup> $\tau$ <sup>f</sup> |
| 01                    | 100,00                                                          | 2,654    33,5    0,2654                                |        | 0,2070 |        |                 | 0,002          | 0,78                | 0,09345                                |         | 0,1   | 15,01        | 0,011 | -4,07                              |
| 02                    | 126,01                                                          | 2,047    33,5    0,2622                                | 0,2706 |        | 1,2991 |                 | 0,016          | -1,03               |                                        | 0,09993 | 0,1   | 15,01        | 0,031 | 4,70                               |
| 03                    | 104,00                                                          | 2,513    33,1    0,2614                                |        | 0,5975 |        |                 | 0,016          | 2,29                | 1,02972                                |         | 0,1   | 15,01        | 0,148 | -56,8                              |
| 04                    | 100,00                                                          | 2,614    33,0    0,2614                                |        | 1,1315 |        |                 | 0,022          | 4,33                | 1,07025                                |         | 0,1   | 15,01        | 0,031 | -11,7                              |
| 05                    | 100,00                                                          | 5,393    68,0    0,5393                                | 9,9560 |        | 9,0000 |                 | 0,190          | -18,5               |                                        | 0,99701 | 0,05  | 12,01        | 0,215 | 3,74                               |
| 06                    | 40,00                                                           | 16,828    60,6    0,6731                               |        |        | 4,0001 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,08  | 24,01        | 0,112 | 3,68                               |
| 07                    | 40,00                                                           | 14,938    53,8    0,5975                               |        |        | 4,0001 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,05  | 15,01        | 0,112 | 2,61                               |
| 08                    | 50,00                                                           | 10,218    46,0    0,5109                               |        |        | 5,0010 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,075 | 15,00        | 0,129 | 3,04                               |
| 09                    | 50,00                                                           | 14,750    66,4    0,7375                               |        |        | 5,0010 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,075 | 20,00        | 0,130 | 2,81                               |
| 10                    | 50,00                                                           | 10,108    45,5    0,5054                               |        |        | 5,0010 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,075 | 15,00        | 0,128 | 3,08                               |
| 11                    | 50,00                                                           | 10,108    45,5    0,5054                               |        |        | 5,0010 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,075 | 15,00        | 0,128 | 3,08                               |
| 12                    | 50,00                                                           | 10,086    45,4    0,5043                               |        |        | 5,0010 |                 | 0,100          | 0,00                |                                        | 0,10327 | 0,075 | 15,00        | 0,128 | 3,08                               |

Tabelle 2.19: Parameter der Titrationen für Oxalsäure 51. Die Molmasse der Wägetform Oxalsäuredihydrat beträgt  $FW[H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O] = 126,07$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Titrationsen 01 bis 04: Genauigkeit der Waage  $\pm 0,01$  mg. Absolutenwaage 33 mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,03%. Titrationsen 05 bis 13: Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Absolutenwaage  $\approx 70$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,14%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_v$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_z$  ml zugegeben.

| 51                                    | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                |                 | Oxalsäure                                    |       |                   |       |                   |     |                   |     |     |                                |                                |                                | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |       |  |  |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-----|-------------------|-----|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|--|--|
|                                       |                                                                          |       |    |                |                 | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |       |                   |       |                   |     |                   |     |     |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |
|                                       | mmol/l                                                                   |       |    |                |                 | lg β <sub>1</sub>                            | ± ω   | lg β <sub>2</sub> | ± ω   | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms | p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub>      |       |  |  |
|                                       | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | 51                                           |       |                   |       |                   |     |                   |     |     |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |
| 01                                    | 58,9                                                                     | 404,9 | 0  | 0              | 0               | 2,654                                        | 4,186 | 0,0414            | 5,409 | 0,0466            |     |                   |     |     |                                | 0,228                          | 1,223                          | 4,186                               |       |  |  |
| 02                                    | 58,5                                                                     | 400,7 | 0  | 0              | 0               | 2,579                                        | 4,296 | 0,0039            | 5,570 | 0,0759            |     |                   |     |     |                                | 14,537                         | 1,274                          | 4,296                               |       |  |  |
| 03                                    | 58,8                                                                     | 402,7 | 0  | 0              | 0               | 2,614                                        | 4,275 | 0,0039            | 5,621 | 0,0399            |     |                   |     |     |                                | 8,740                          | 1,346                          | 4,275                               |       |  |  |
| 04                                    | 58,8                                                                     | 402,7 | 0  | 0              | 0               | 2,614                                        | 4,040 | 0,0041            | 5,492 | 0,0406            |     |                   |     |     |                                | 4,359                          | 1,452                          | 4,040                               |       |  |  |
| 05                                    | 58,0                                                                     | 398,4 | 0  | 0              | 0               | 5,393                                        | 4,000 | 0,0084            | 4,487 | 0,1411            |     |                   |     |     |                                | 3,097                          | 0,487                          | 4,000                               |       |  |  |
| 06                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 16,828                                       | 3,802 | 0,0030            | 4,538 | 0,0390            |     |                   |     |     |                                | 3,290                          | 0,736                          | 3,802                               |       |  |  |
| 07                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 14,938                                       | 3,801 | 0,0025            | 4,765 | 0,0235            |     |                   |     |     |                                | 0,698                          | 0,964                          | 3,801                               |       |  |  |
| 08                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 10,218                                       | 3,804 | 0,0024            | 4,222 | 0,0952            |     |                   |     |     |                                | 1,156                          | 0,412                          | 3,804                               |       |  |  |
| 09                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 14,750                                       | 3,804 | 0,0027            | 4,665 | 0,0595            |     |                   |     |     |                                | 0,446                          | 0,861                          | 3,804                               |       |  |  |
| 10                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 10,108                                       | 3,789 | 0,0024            | 4,434 | 0,0918            |     |                   |     |     |                                | 1,392                          | 0,645                          | 3,789                               |       |  |  |
| 11                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 10,108                                       | 3,800 | 0,0024            | 4,500 | 0,0318            |     |                   |     |     |                                | 2,145                          | 0,700                          | 3,800                               |       |  |  |
| 12                                    | 58,4                                                                     | 399,6 | 0  | 0              | 0               | 10,086                                       | 3,802 | 0,0029            | 4,725 | 0,0485            |     |                   |     |     |                                | 8,258                          | 0,923                          | 3,802                               |       |  |  |
| $\bar{X}$ <sup>e</sup> aus TitNr 1-12 |                                                                          |       |    |                |                 |                                              | 3,950 |                   |       | 4,869             |     |                   |     |     |                                |                                |                                | 0,919                               | 3,950 |  |  |
| $\pm\sigma_{n-1}$                     |                                                                          |       |    |                |                 |                                              | 0,202 |                   |       | 0,505             |     |                   |     |     |                                |                                |                                | 0,343                               | 0,202 |  |  |
| $\bar{X}$ <sup>e</sup> aus TitNr 6-12 |                                                                          |       |    |                |                 |                                              | 3,825 |                   |       | 4,542             |     |                   |     |     |                                |                                |                                | 0,716                               | 3,825 |  |  |
| $\pm\sigma_{n-1}$                     |                                                                          |       |    |                |                 |                                              | 0,071 |                   |       | 0,176             |     |                   |     |     |                                |                                |                                | 0,199                               | 0,071 |  |  |

Tabelle 2.20: Iterationsparameter der Titrationen für Oxalsäure 51. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{ [H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscycluss. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigegebene Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>). **d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub>  $\Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$ : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

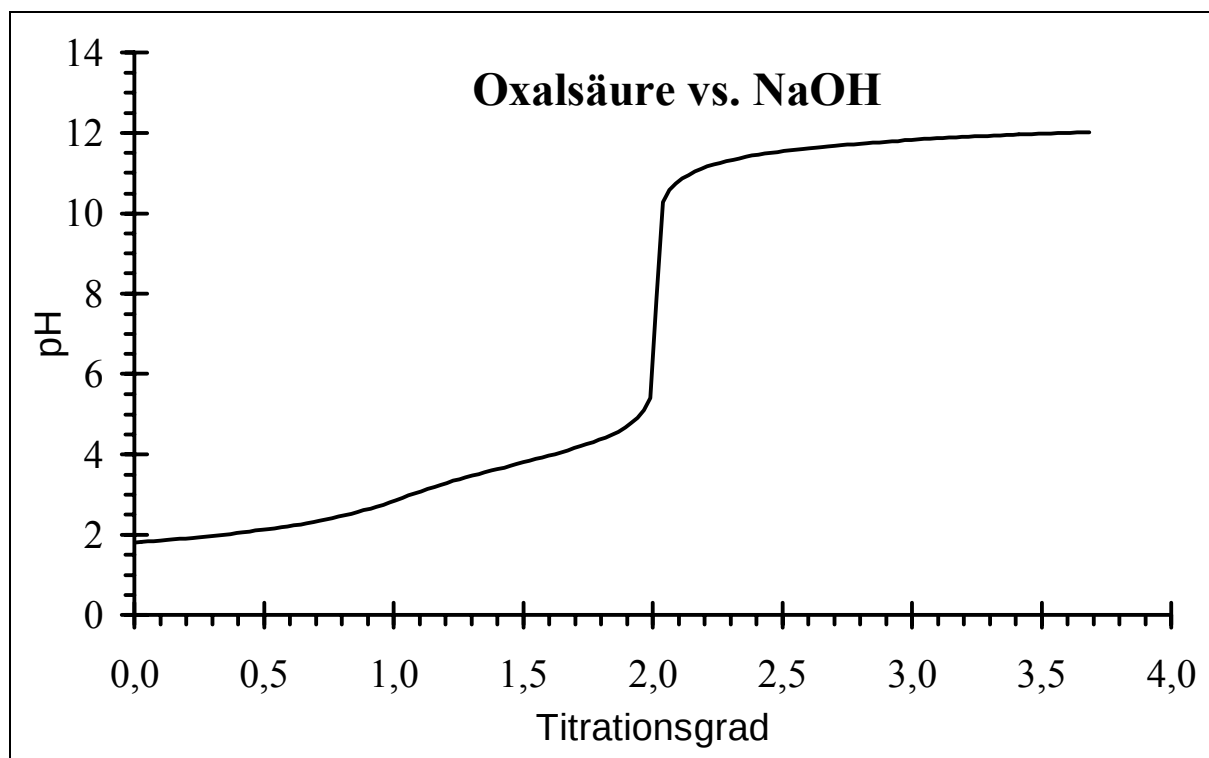


Abbildung 2.21:  $p_{\text{cH}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Oxalsäure 51.

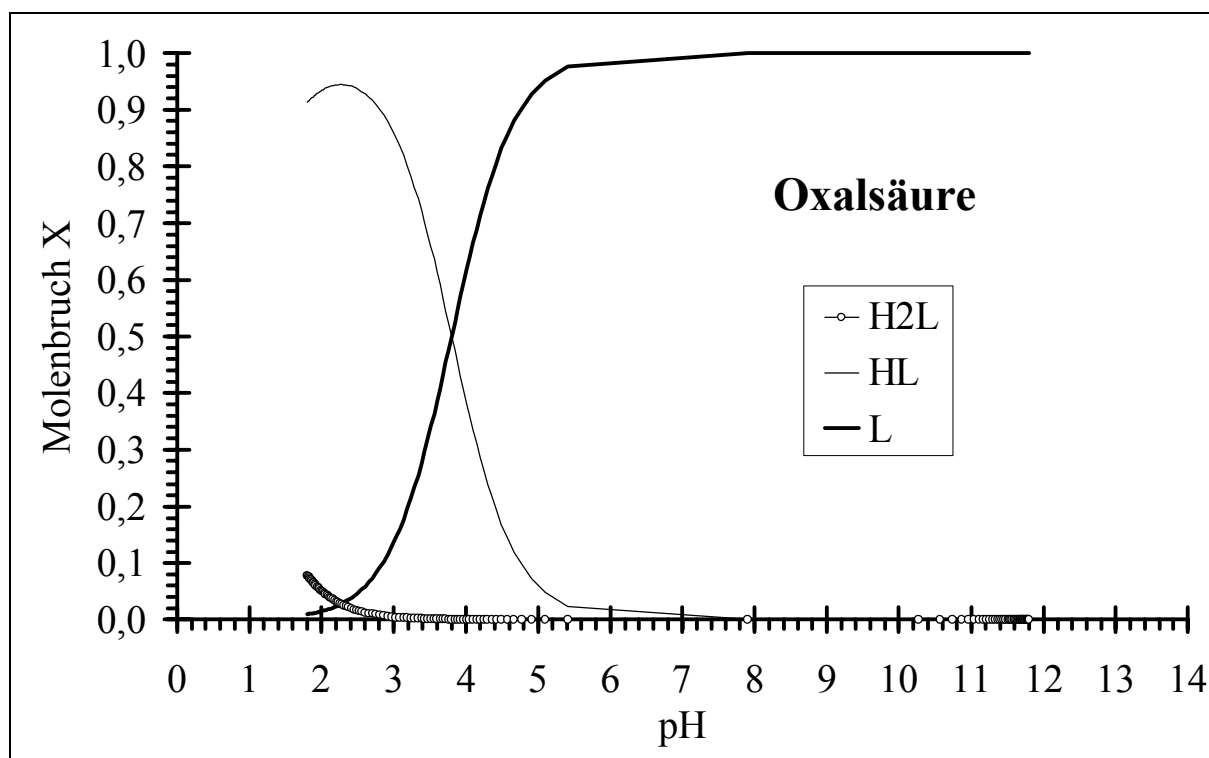


Abbildung 2.22: Molenbruch  $X$  gegen  $p_{\text{cH}}$  für Oxalsäure 51.  $p^{\text{c}}K_{\text{S}1}=0,716$ ;  $p^{\text{c}}K_{\text{S}2}=4,542$ .  
 $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $\text{HL} \equiv \text{HC}_2\text{O}_4^-$ ;  $\text{L} \equiv \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

| Malonsäure                                                      |        |   |                      |       |   |                                      |        |      |        |                 |                |                |        |                                                  |  |         |      |                            |       |      |
|-----------------------------------------------------------------|--------|---|----------------------|-------|---|--------------------------------------|--------|------|--------|-----------------|----------------|----------------|--------|--------------------------------------------------|--|---------|------|----------------------------|-------|------|
| Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |        |   |                      |       |   |                                      |        |      |        |                 |                |                |        |                                                  |  |         |      |                            |       |      |
| V <sub>V</sub><br>ml                                            |        | b | Konz. u. Einwaage 52 |       |   | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |        |      |        | I <sup>e</sup>  |                | τ <sup>f</sup> |        | Zugabekonzentrationen und –volumina <sup>h</sup> |  |         |      | Vorlage nach der Titration |       |      |
|                                                                 |        |   | mmol/l               | mg    | c | mmol <sup>d</sup>                    | HCl    | NaOH | NaCl   | M <sup>2+</sup> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> |        |                                                  |  |         |      |                            |       |      |
| a                                                               |        |   |                      |       |   |                                      |        |      |        |                 |                |                |        |                                                  |  |         |      |                            |       |      |
| 01                                                              | 100,00 |   | 5,208                | 54,2  |   | 0,5208                               | 9,9560 |      |        |                 |                | 0,100          | -19,12 |                                                  |  | 0,9970  | 0,05 | 12,01                      | 0,15  | 3,87 |
| 02                                                              | 100,00 |   | 10,157               | 105,7 |   | 1,0157                               | 0,5044 |      | 10,000 |                 |                | 0,105          | -0,50  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 40,02                      | 0,156 | 3,94 |
| 03                                                              | 100,00 |   | 5,014                | 52,7  |   | 0,5014                               | 0,5044 |      | 10,000 |                 |                | 0,105          | -1,01  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,99 |
| 04                                                              | 100,00 |   | 5,146                | 54,1  |   | 0,5146                               | 0,4985 |      | 10,005 |                 |                | 0,105          | -0,98  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,89 |
| 05                                                              | 100,00 |   | 5,147                | 54,1  |   | 0,5147                               | 0,4985 |      | 10,000 |                 |                | 0,105          | -0,97  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,89 |
| 06                                                              | 100,00 |   | 5,176                | 54,4  |   | 0,5176                               | 0,4985 |      | 10,000 |                 |                | 0,105          | -0,96  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,87 |
| 07                                                              | 100,00 |   | 5,166                | 54,3  |   | 0,5166                               | 0,4985 |      | 9,9983 |                 |                | 0,105          | -0,96  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,87 |
| 08                                                              | 100,00 |   | 5,147                | 54,1  |   | 0,5147                               | 0,4985 |      | 10,034 |                 |                | 0,105          | -0,97  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,89 |
| 09                                                              | 100,00 |   | 5,156                | 54,2  |   | 0,5156                               | 0,4985 |      | 10,000 |                 |                | 0,105          | -0,97  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,89 |
| 10                                                              | 100,00 |   | 5,137                | 54,0  |   | 0,5137                               | 0,4985 |      | 10,002 |                 |                | 0,105          | -0,97  |                                                  |  | 0,10001 | 0,1  | 20,01                      | 0,130 | 3,90 |

Tabelle 2.21: Parameter der Titrationen für Malonsäure 52. Die Molmasse der Wägeform Malonsäure beträgt  $FW[H_4C_3O_4] = 104,06$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$ mg. Absolutenwaage  $\approx 54$ mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,19%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| 52                | Elektrodenparameter                               |       |    |                |                 | Malonsäure                                   |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       |                                |                                |                                |                                | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |  |  |  |
|-------------------|---------------------------------------------------|-------|----|----------------|-----------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|--|--|
|                   | erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                |                 | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       |                                |                                |                                |                                |                                     |  |  |  |
|                   |                                                   |       |    |                |                 | mmol/l                                       |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       |                                |                                |                                |                                |                                     |  |  |  |
|                   | a                                                 | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | 52                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms   | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |                                     |  |  |  |
| 01                | 58,3                                              | 396,0 | 0  | 0              | 0               | 5,208                                        | 5,266             | 0,0055 | 7,796             | 0,0125 |                   |     |                   |     | 2,675 | 2,530                          | 5,266                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 02                | 58,3                                              | 400,1 | 0  | 0              | 0               | 10,157                                       | 5,253             | 0,0031 | 7,810             | 0,0056 |                   |     |                   |     | 1,250 | 2,558                          | 5,253                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 03                | 58,3                                              | 400,1 | 0  | 0              | 0               | 5,014                                        | 5,227             | 0,0025 | 7,692             | 0,0054 |                   |     |                   |     | 1,702 | 2,465                          | 5,227                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 04                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,146                                        | 5,244             | 0,0025 | 7,727             | 0,0053 |                   |     |                   |     | 0,537 | 2,483                          | 5,244                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 05                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,147                                        | 5,265             | 0,0025 | 7,826             | 0,0051 |                   |     |                   |     | 1,238 | 2,561                          | 5,265                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 06                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,176                                        | 5,291             | 0,0025 | 7,952             | 0,0048 |                   |     |                   |     | 1,398 | 2,661                          | 5,291                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 07                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,166                                        | 5,294             | 0,0025 | 7,962             | 0,0048 |                   |     |                   |     | 1,332 | 2,669                          | 5,294                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 08                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,147                                        | 5,299             | 0,0025 | 7,979             | 0,0048 |                   |     |                   |     | 1,190 | 2,681                          | 5,299                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 09                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,156                                        | 5,297             | 0,0025 | 7,971             | 0,0048 |                   |     |                   |     | 1,257 | 2,675                          | 5,297                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| 10                | 58,6                                              | 402,9 | 0  | 0              | 0               | 5,137                                        | 5,302             | 0,0025 | 7,990             | 0,0048 |                   |     |                   |     | 1,115 | 2,688                          | 5,302                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
|                   |                                                   |       |    |                |                 |                                              |                   |        |                   |        |                   |     |                   |     |       |                                |                                |                                |                                |                                     |  |  |  |
| X̄ <sup>e</sup>   |                                                   |       |    |                |                 |                                              | 5,274             |        | 7,871             |        |                   |     |                   |     |       | 2,597                          | 5,274                          |                                |                                |                                     |  |  |  |
| ±σ <sub>n-1</sub> |                                                   |       |    |                |                 |                                              | 0,027             |        | 0,113             |        |                   |     |                   |     |       | 0,087                          | 0,027                          |                                |                                |                                     |  |  |  |

Tabelle 2.22: Iterationsparameter der Titrationen für Malonsäure 52. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E=E^{\circ}+G\cdot pH+J_H\cdot 10^{-pH}+J_{OH}\cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_iL^{(n-i)-}]/\{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}]\}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscycluss. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (hier alle). **d**  $p^cK_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$ : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

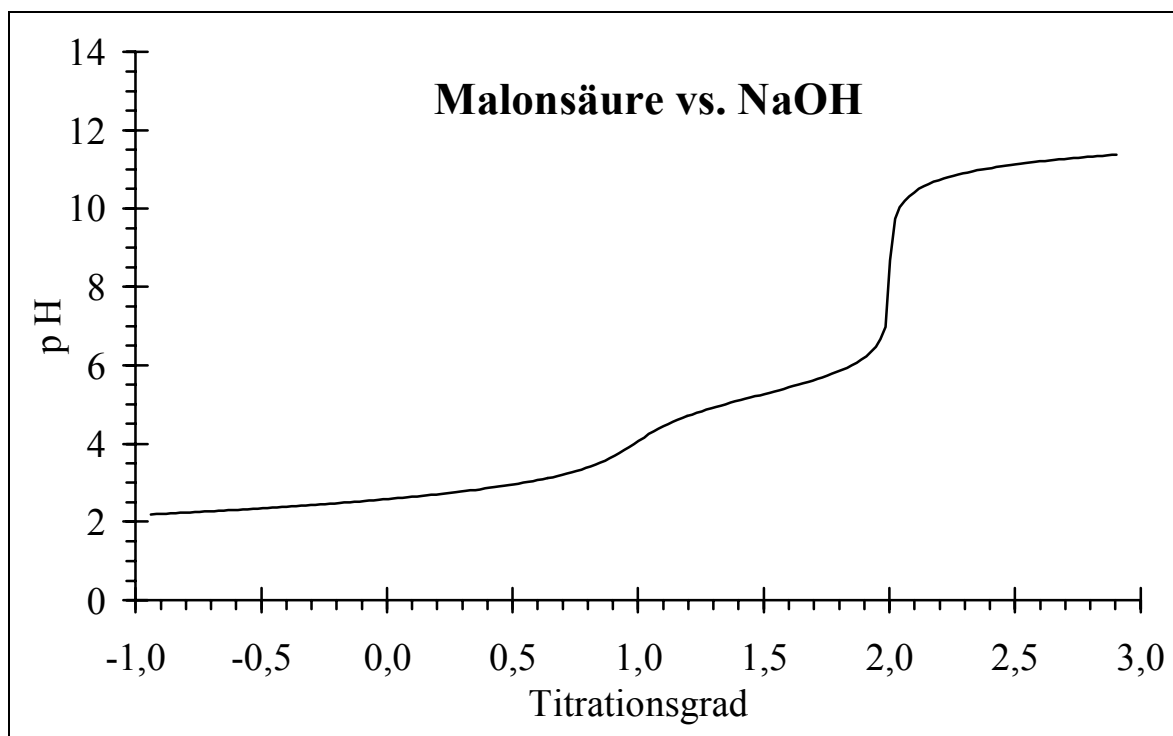


Abbildung 2.23:  $p_{\text{H}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Malonsäure 52.

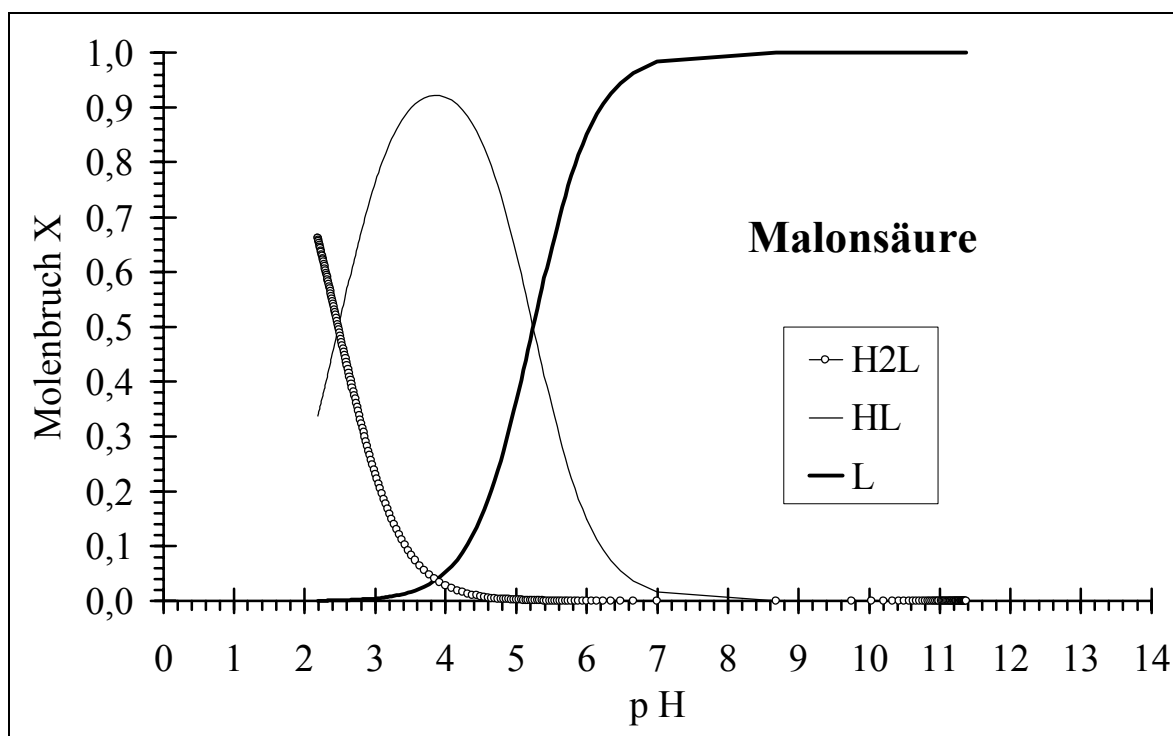


Abbildung 2.24: Molenbruch X gegen experimentelle  $p_{\text{H}}$  für Malonsäure 52.  
 $p^{\text{c}}K_{\text{S1}}=2,597$ ;  $p^{\text{c}}K_{\text{S2}}=5,274$ ;  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$ ;  $\text{HL} \equiv \text{H}_3\text{C}_3\text{O}_4^-$ ;  $\text{L} \equiv \text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4^{2-}$ .

| 53<br>a | Bernsteinsäure                                                  |   |                 |      |   |                   |        |      |        |                 |                |                |                                                         |
|---------|-----------------------------------------------------------------|---|-----------------|------|---|-------------------|--------|------|--------|-----------------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------|
|         | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |   |                 |      |   |                   |        |      |        |                 |                |                |                                                         |
|         | V <sub>V</sub><br>ml                                            | b | Konz.<br>mmol/l | mg   | c | mmol <sup>d</sup> | HCl    | NaOH | NaCl   | M <sup>2+</sup> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> | Zugabekonzentrationen<br>und -volumina<br>mol/l      ml |
|         |                                                                 |   |                 |      |   |                   |        |      |        |                 |                |                | ΔV <sub>Z</sub> V <sub>Z</sub>                          |
| 01a     | 100,00                                                          |   | 5,140           | 60,7 |   | 0,5140            | 11,315 |      |        |                 | 0,113          | -22,01         | 0,9970      17,01                                       |
| 02a     | 100,00                                                          |   | 4,310           | 50,9 |   | 0,4310            | 0,496  |      | 10,005 |                 | 0,105          | -1,15          | 0,10001      0,1                                        |
| 03a     | 100,00                                                          |   | 5,013           | 59,2 |   | 0,5013            | 0,496  |      | 10,005 |                 | 0,105          | -0,99          | 0,10001      0,1                                        |
| 04a     | 100,00                                                          |   | 5,157           | 60,9 |   | 0,5157            | 0,496  |      | 9,997  |                 | 0,105          | -0,96          | 0,10001      0,1                                        |
| 05a     | 100,00                                                          |   | 5,166           | 61,0 |   | 0,5166            | 0,496  |      | 9,997  |                 | 0,105          | -0,96          | 0,10001      0,1                                        |
| 06a     | 100,00                                                          |   | 4,996           | 59,0 |   | 0,4996            | 0,496  |      | 10,000 |                 | 0,105          | -0,99          | 0,10001      0,1                                        |
| 07a     | 100,00                                                          |   | 5,022           | 59,3 |   | 0,5022            | 0,496  |      | 10,000 |                 | 0,105          | -0,99          | 0,10001      0,1                                        |
| 08a     | 100,00                                                          |   | 4,302           | 50,8 |   | 0,4302            | 0,496  |      | 10,002 |                 | 0,105          | -1,15          | 0,10001      0,1                                        |
| 09a     | 100,00                                                          |   | 4,302           | 50,8 |   | 0,4302            | 0,496  |      | 10,005 |                 | 0,105          | -1,15          | 0,10001      0,1                                        |
| 10a     | 100,00                                                          |   | 4,319           | 51,0 |   | 0,4319            | 0,496  |      | 10,000 |                 | 0,105          | -1,15          | 0,10001      0,1                                        |

Tabelle 2.23: Parameter der Titrationen für Bernsteinsäure **53**. Die Molmasse der Wägeform Bernsteinsäure beträgt  $\text{FW}[\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4] = 118,09 \text{ g/mol}$ . Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1 \text{ mg}$ . Absolutenwaage  $\approx 60 \text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,17%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in V<sub>V</sub> berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit C<sub>i</sub> Konzentration der Komponente i, Z<sub>i</sub> Ionenladung der Komponente i. **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe V<sub>Z</sub> wurde in Schritten von ΔV<sub>Z</sub> ml zugegeben.

| 53                     | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                |                 | Bernsteinsäure |                                              |                   |       |                   |     |                   |     |                   |     |     | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |                                |                                |                                |                                |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|-----------------|----------------|----------------------------------------------|-------------------|-------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|-----|-----|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                        | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | mmol/l         | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |       |                   |     |                   |     |                   |     |     |                                     |                                |                                |                                |                                |
|                        |                                                                          |       |    |                |                 |                | 53                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω   | lg β <sub>2</sub> | ± ω | lg β <sub>3</sub> | ± ω | lg β <sub>4</sub> | ± ω | rms |                                     |                                |                                |                                |                                |
|                        |                                                                          |       |    |                |                 |                |                                              |                   |       |                   |     |                   |     |                   |     |     |                                     | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |
| 01                     | 58,3                                                                     | 396,3 | 0  | 0              | 0               | 5,140          | 5,409                                        | 0,0063            | 9,222 | 0,0083            |     |                   |     |                   |     |     | 3,385                               | 3,814                          | 5,409                          |                                |                                |
| 02                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 4,310          | 5,270                                        | 0,0031            | 9,248 | 0,0040            |     |                   |     |                   |     |     | 1,139                               | 3,978                          | 5,270                          |                                |                                |
| 03                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 5,013          | 5,254                                        | 0,0029            | 9,227 | 0,0037            |     |                   |     |                   |     |     | 1,354                               | 3,973                          | 5,254                          |                                |                                |
| 04                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 5,157          | 5,266                                        | 0,0029            | 9,246 | 0,0036            |     |                   |     |                   |     |     | 1,816                               | 3,980                          | 5,266                          |                                |                                |
| 05                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 5,166          | 5,266                                        | 0,0028            | 9,239 | 0,0036            |     |                   |     |                   |     |     | 1,806                               | 3,973                          | 5,266                          |                                |                                |
| 06                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 4,996          | 5,255                                        | 0,0029            | 9,238 | 0,0037            |     |                   |     |                   |     |     | 1,375                               | 3,983                          | 5,255                          |                                |                                |
| 07                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 5,022          | 5,255                                        | 0,0029            | 9,222 | 0,0037            |     |                   |     |                   |     |     | 1,508                               | 3,966                          | 5,255                          |                                |                                |
| 08                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 4,302          | 5,269                                        | 0,0031            | 9,250 | 0,0040            |     |                   |     |                   |     |     | 1,167                               | 3,981                          | 5,269                          |                                |                                |
| 09                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 4,302          | 5,271                                        | 0,0031            | 9,255 | 0,0040            |     |                   |     |                   |     |     | 1,121                               | 3,984                          | 5,271                          |                                |                                |
| 10                     | 58,6                                                                     | 402,8 | 0  | 0              | 0               | 4,319          | 5,268                                        | 0,0031            | 9,237 | 0,0040            |     |                   |     |                   |     |     | 1,261                               | 3,969                          | 5,268                          |                                |                                |
| $\bar{X}$ <sup>e</sup> |                                                                          |       |    |                |                 |                | 5,278                                        |                   |       | 9,238             |     |                   |     |                   |     |     |                                     | 3,960                          | 5,278                          |                                |                                |
| ±σ <sub>n-1</sub>      |                                                                          |       |    |                |                 |                | 0,046                                        |                   |       | 0,012             |     |                   |     |                   |     |     |                                     | 0,052                          | 0,046                          |                                |                                |

Tabelle 2.24: Iterationsparameter der Titrations für Bernsteinsäure **53**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)-}] / \{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscyclus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>). **d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub> ⇌ Δ lg β = lg β<sub>i+1</sub> - lg β<sub>i</sub>. **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte. σ<sub>n-1</sub>: Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

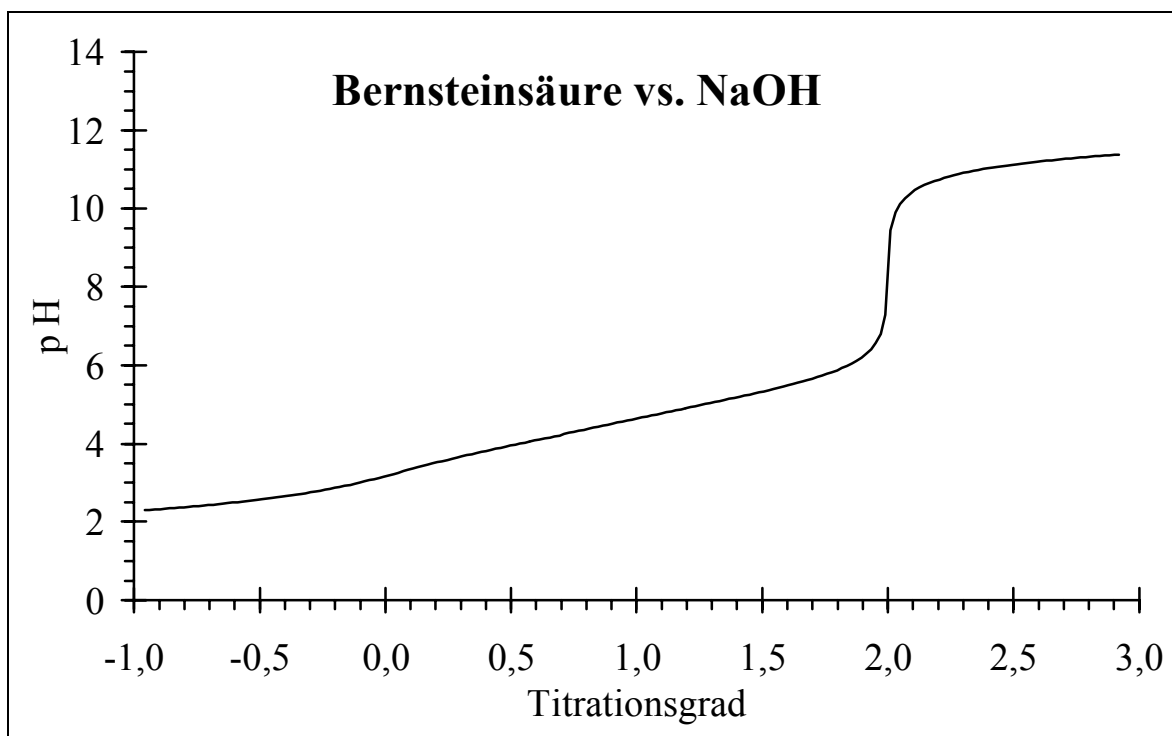


Abbildung 2.25:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Bernsteinsäure **53**.

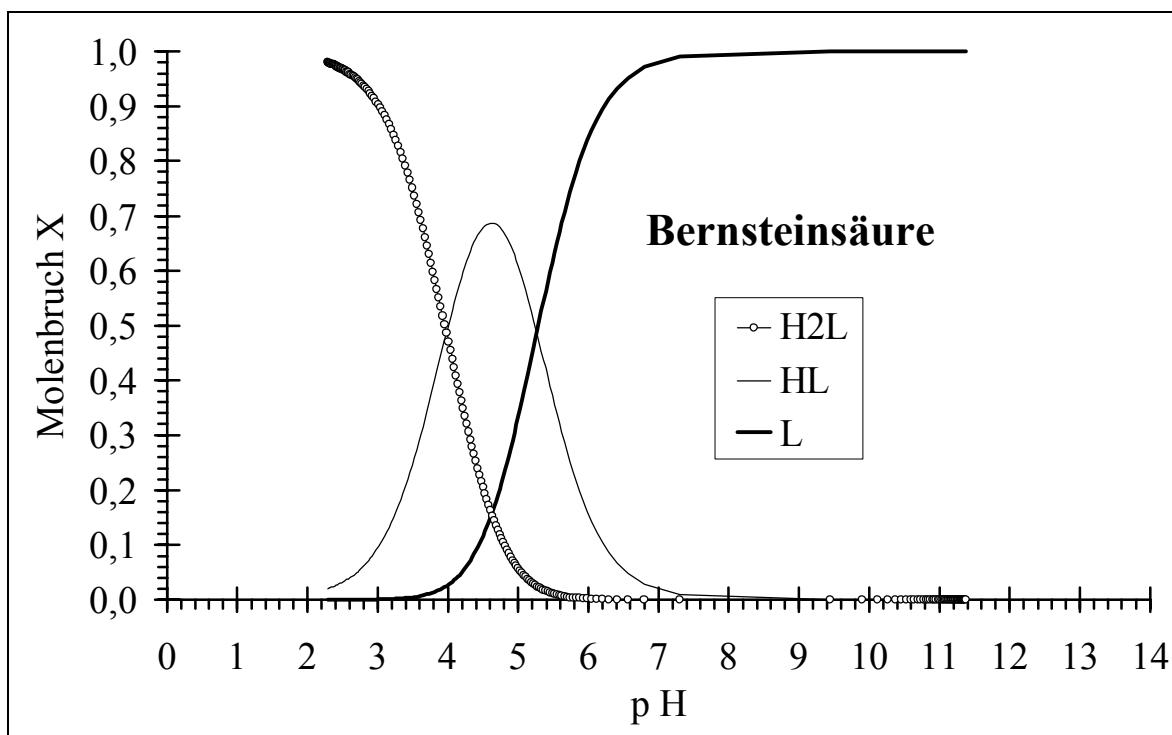


Abbildung 2.26: Molenbruch  $X$  gegen experimentelle  $p_{cH}$  für Bernsteinsäure **53**.  
 $p^cK_{S1}=3,960$ ;  $p^cK_{S2}=5,278$ .  $H_2L \equiv H_6C_4O_4$ ;  $HL \equiv H_5C_4O_4^-$ ;  $L \equiv H_4C_4O_4^{2-}$ .

| 54     | Hypodiphosphorsäure                                             |                      |       |                      |        |                                      |         |      |      |                 |       |                |                |       |       | Zugabekonzentrationen<br>und –volumina |      |                |                | Vorlage nach<br>der<br>Titration |  |
|--------|-----------------------------------------------------------------|----------------------|-------|----------------------|--------|--------------------------------------|---------|------|------|-----------------|-------|----------------|----------------|-------|-------|----------------------------------------|------|----------------|----------------|----------------------------------|--|
|        | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                      |       |                      |        |                                      |         |      |      |                 |       |                |                |       |       |                                        |      |                |                |                                  |  |
|        | a                                                               | V <sub>V</sub><br>ml | b     | Konz. u. Einwaage 54 |        | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |         |      |      |                 |       | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> | mol/l |       | ml                                     | h    | V <sub>Z</sub> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup>                   |  |
| mmol/l |                                                                 |                      |       | mg                   | c      | mmol <sup>d</sup>                    | HCl     | NaOH | NaCl | M <sup>2+</sup> | HCl   |                |                | NaOH  |       |                                        |      |                |                |                                  |  |
| 01     | 100,00                                                          | 10,046               | 315,5 | 1,0047               | 1,9912 |                                      | 1,0000  |      |      | 0,030           | -1,98 |                | 0,1006         | 0,4   | 50,01 | 0,121                                  | 3,03 |                |                |                                  |  |
| 02     | 100,00                                                          | 5,031                | 158,0 | 0,5031               | 1,434  |                                      | 10,0787 |      |      | 0,115           | -2,85 |                | 0,1010         | 0,2   | 30,01 | 0,161                                  | 3,17 |                |                |                                  |  |
| 03     | 100,00                                                          | 2,532                | 79,5  | 0,2532               | 0,7476 |                                      | 1,0010  |      |      | 0,017           | -2,95 |                | 0,1003         | 0,1   | 15,01 | 0,040                                  | 2,99 |                |                |                                  |  |
| 04     | 100,00                                                          | 2,509                | 78,8  | 0,2509               | 0,7476 |                                      | 10,0205 |      |      | 0,108           | -2,98 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,130                                  | 3,05 |                |                |                                  |  |
| 05     | 100,00                                                          | 2,503                | 78,6  | 0,2503               | 0,7476 |                                      |         |      |      | 0,007           | -2,99 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,030                                  | 3,06 |                |                |                                  |  |
| 06     | 100,00                                                          | 2,560                | 80,4  | 0,2560               | 0,7476 |                                      | 10,0017 |      |      | 0,107           | -2,92 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,131                                  | 2,99 |                |                |                                  |  |
| 07     | 100,00                                                          | 2,503                | 78,6  | 0,2503               | 0,7476 |                                      | 9,9932  |      |      | 0,107           | -2,99 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,130                                  | 3,06 |                |                |                                  |  |
| 08     | 100,00                                                          | 2,563                | 80,5  | 0,2563               | 0,7476 |                                      | 10,0000 |      |      | 0,107           | -2,92 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,131                                  | 2,99 |                |                |                                  |  |
| 09     | 100,00                                                          | 2,509                | 78,8  | 0,2509               | 0,7476 |                                      | 10,0000 |      |      | 0,107           | -2,98 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,130                                  | 3,05 |                |                |                                  |  |
| 10     | 100,00                                                          | 2,576                | 80,9  | 0,2576               | 0,7476 |                                      | 10,0017 |      |      | 0,107           | -2,90 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,131                                  | 2,97 |                |                |                                  |  |
| 11     | 100,00                                                          | 2,503                | 78,6  | 0,2503               | 0,7476 |                                      | 10,0068 |      |      | 0,108           | -2,99 |                | 0,1008         | 0,1   | 15,01 | 0,130                                  | 3,06 |                |                |                                  |  |

Tabelle 2.25: Parameter der Titrationen für Hypodiphosphorsäure **54**. Die Molmasse der Wägetform Dinatriumhypodiphosphorsäure-Hexahydrat beträgt  $FW[Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O] = 314,03$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Titration 01: Absolutenwaage  $\approx 315$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,03%. Titrationen 02 bis 10: Absolutenwaage  $\approx 160$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,06%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in V<sub>V</sub> berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit C<sub>i</sub> Konzentration der Komponente i, Z<sub>i</sub> Ionenladung der Komponente i. **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe V<sub>Z</sub> wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| 54                                                   | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                |                 | Hypodiphosphorsäure |                                              |                   |        |                   |        |                   |        |                   |      |       | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |       |       |       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|----|----------------|-----------------|---------------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
|                                                      | a                                                                        | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> | mmol/l              | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                   |        |                   |      |       |                                                                                                                                                                          |       |       |       |
|                                                      |                                                                          |       |    |                |                 |                     | 54                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω    | lg β <sub>4</sub> | ± ω  | rms   |                                                                                                                                                                          |       |       |       |
|                                                      |                                                                          |       |    |                |                 |                     |                                              |                   |        |                   |        |                   |        |                   |      |       |                                                                                                                                                                          |       |       |       |
| 01                                                   | 58,4                                                                     | 401,9 | 0  | 0              | 0               | 9,945               | 9,842                                        | 0,0040            | 16,910 | 0,0051            | 19,422 | 0,0090            | 21,013 | 0,0230            | 3,55 | 1,591 | 2,512                                                                                                                                                                    | 7,068 | 9,842 |       |
| 02                                                   | 58,3                                                                     | 394,8 | 0  | 0              | 0               | 5,090               | 9,413                                        | 0,0039            | 16,184 | 0,0051            | 18,395 | 0,0125            | 19,500 | 0,0862            | 1,68 | 1,105 | 2,211                                                                                                                                                                    | 6,771 | 9,413 |       |
| 03                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,541               | 9,877                                        | 0,0043            | 16,925 | 0,0054            | 19,219 | 0,0157            | 19,929 | 0,4596            | 0,86 | 0,710 | 2,294                                                                                                                                                                    | 7,048 | 9,877 |       |
| 04                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,518               | 9,457                                        | 0,0040            | 16,206 | 0,0052            | 18,341 | 0,0196            | 19,000 | 0,6269            | 1,18 | 0,659 | 2,135                                                                                                                                                                    | 6,749 | 9,457 |       |
| 05                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,503               | 9,431                                        | 0,0040            | 16,171 | 0,0052            | 18,223 | 0,0224            | 19,000 | 0,5349            | 0,86 | 0,777 | 2,052                                                                                                                                                                    | 6,74  | 9,431 |       |
| 06                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,569               | 9,423                                        | 0,0040            | 16,161 | 0,0051            | 18,331 | 0,0184            | 19,000 | 0,5778            | 0,80 | 0,669 | 2,170                                                                                                                                                                    | 6,738 | 9,423 |       |
| 07                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,465               | 9,491                                        | 0,0041            | 16,259 | 0,0053            | 18,371 | 0,0207            | 19,000 | 0,6937            | 1,09 | 0,629 | 2,112                                                                                                                                                                    | 6,768 | 9,491 |       |
| 08                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,563               | 9,404                                        | 0,0041            | 16,143 | 0,0051            | 18,338 | 0,0178            | 19,000 | 0,5685            | 1,11 | 0,662 | 2,195                                                                                                                                                                    | 6,739 | 9,404 |       |
| 09                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,503               | 9,536                                        | 0,0041            | 16,306 | 0,0052            | 18,364 | 0,0222            | 19,000 | 0,7239            | 1,58 | 0,636 | 2,058                                                                                                                                                                    | 6,770 | 9,536 |       |
| 10                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,584               | 9,431                                        | 0,0040            | 16,176 | 0,0051            | 18,364 | 0,0178            | 19,000 | 0,6041            | 0,76 | 0,636 | 2,188                                                                                                                                                                    | 6,745 | 9,431 |       |
| 11                                                   | 58,1                                                                     | 380,5 | 0  | 0              | 0               | 2,533               | 9,458                                        | 0,0040            | 16,211 | 0,0052            | 18,373 | 0,0189            | 19,000 | 0,6516            | 0,80 | 0,627 | 2,162                                                                                                                                                                    | 6,753 | 9,458 |       |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub><br>über Titr. 01-11: |                                                                          |       |    |                |                 |                     | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                       | 9,524             |        | 16,332            |        | 18,522            |        | 19,310            |      |       | 0,791                                                                                                                                                                    | 2,190 | 6,808 | 9,524 |
|                                                      |                                                                          |       |    |                |                 |                     | ±σ <sub>n-1</sub>                            | 0,170             |        | 0,293             |        | 0,400             |        | 0,639             |      |       | 0,299                                                                                                                                                                    | 0,127 | 0,124 | 0,170 |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub><br>über Titr. 04-11: |                                                                          |       |    |                |                 |                     | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                       | 9,454             |        | 16,204            |        | 18,338            |        | 19,000            |      |       | 0,662                                                                                                                                                                    | 2,134 | 6,750 | 9,454 |
|                                                      |                                                                          |       |    |                |                 |                     | ±σ <sub>n-1</sub>                            | 0,042             |        | 0,055             |        | 0,049             |        | 0,000             |      |       | 0,049                                                                                                                                                                    | 0,056 | 0,013 | 0,043 |

Tabelle 2.26: Iterationsparameter für Hypodiphosphorsäure **54**. **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erw. Nernst-Gleichung ( $E=E^\circ+G \cdot pH+J_H \cdot 10^{pH}+J_{OH} \cdot 10^{pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korr. Konz. der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)-}]/\{[H^+]^i [L^{n-}]\}$ ).  $\omega$  = Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der Stabilitätskonstante. rms = Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des letzten Iterationszyclus. Jeweils wurde die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>). **d** pK<sup>c</sup><sub>S</sub> ⇔ Δ lg β = lg β<sub>n+1</sub> - lg β<sub>n</sub>. **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte. σ<sub>n-1</sub>: Stichprobenstandardabweichung über (11 bzw. 8) Meßwerte.

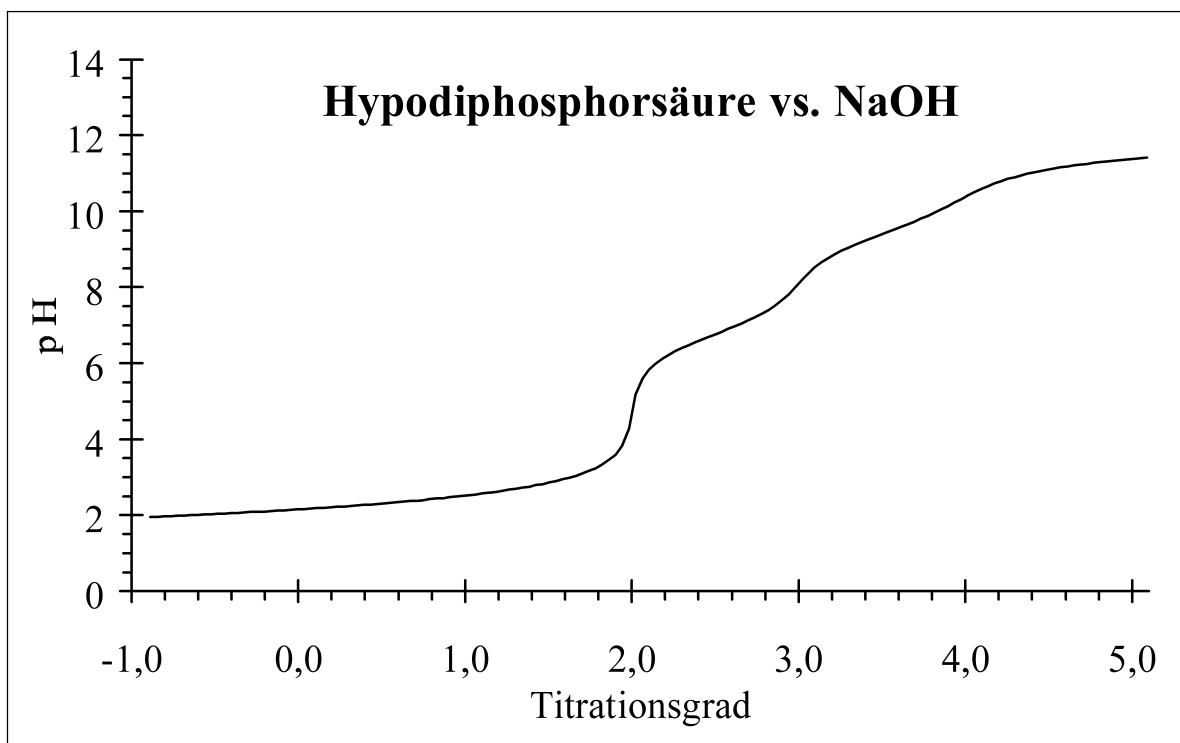


Abbildung 2.27:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Hypodiphosphorsäure **54**.

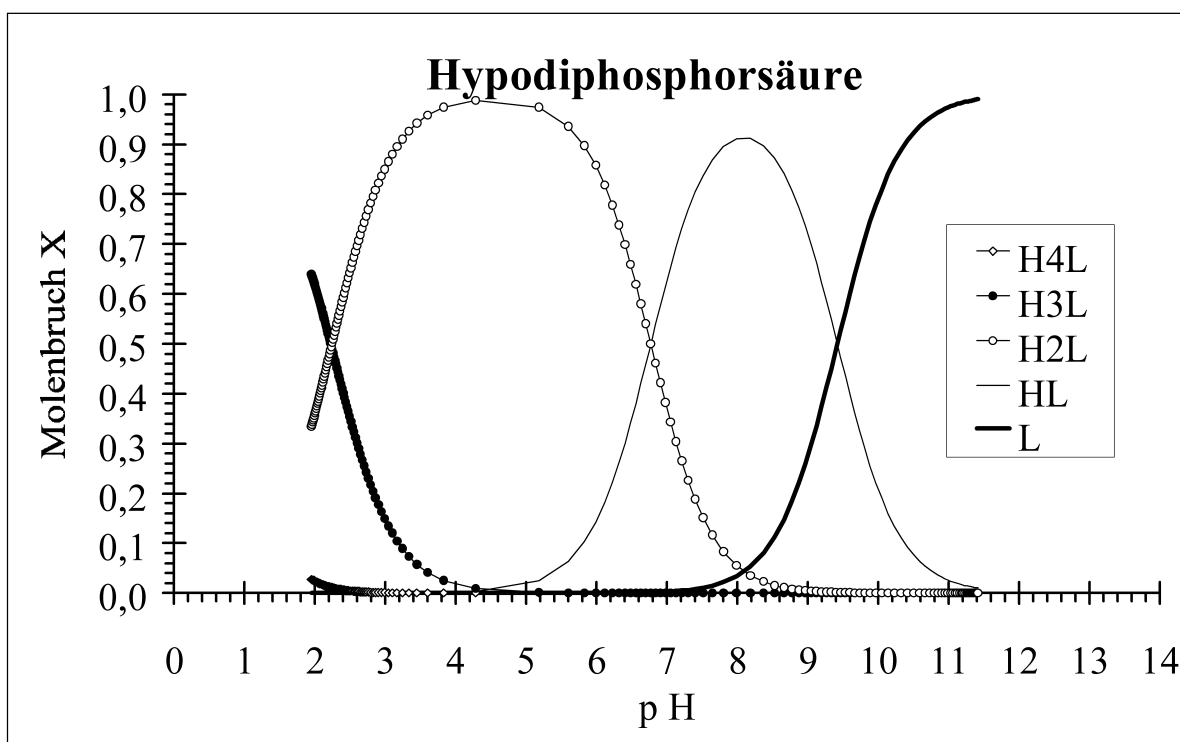


Abbildung 2.28: Molenbruch X gegen experimentelle  $p_{cH}$  für Hypodiphosphorsäure **54**.  
 $p^cK_{S1} < 1$ ;  $p^cK_{S2} = 2,134$ ;  $p^cK_{S3} = 6,750$ ;  $p^cK_{S4} = 9,454$ .  $H_4L \equiv H_2O_3P-PO_3H_2$ ;  $H_3L \equiv H_2O_3P-PO_3H^-$ ;  $H_2L \equiv ^-HO_3P-PO_3H^-$ ;  $HL \equiv ^-HO_3P-PO_3^{2-}$ ;  $L \equiv ^{2-}O_3P-PO_3^{2-}$ .

| 55 | Methandiphosphonsäure                                           |   |                                |       |   |                   |                                      |      |         |                 |                |                |       |  |
|----|-----------------------------------------------------------------|---|--------------------------------|-------|---|-------------------|--------------------------------------|------|---------|-----------------|----------------|----------------|-------|--|
|    | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |   |                                |       |   |                   |                                      |      |         |                 |                |                |       |  |
|    | V <sub>V</sub><br>ml                                            | b | Konz. u. Einwaage 55<br>mmol/l | mg    | c | mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |      |         |                 | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> |       |  |
| a  |                                                                 |   |                                |       |   |                   | HCl                                  | NaOH | NaCl    | M <sup>2+</sup> |                |                |       |  |
| 01 | 100,00                                                          |   | 5,670                          | 99,8  |   | 0,5670            | 1,5020                               |      |         |                 |                | 0,015          | -2,65 |  |
| 02 | 100,00                                                          |   | 6,699                          | 117,9 |   | 0,6699            | 1,5020                               |      |         |                 |                | 0,015          | -2,24 |  |
| 03 | 100,00                                                          |   | 5,670                          | 99,8  |   | 0,5670            | 1,5020                               |      |         |                 |                | 0,015          | -2,65 |  |
| 04 | 100,00                                                          |   | 6,137                          | 108,0 |   | 0,6137            | 1,5020                               |      | 1,0000  |                 |                | 0,025          | -2,45 |  |
| 05 | 100,00                                                          |   | 6,705                          | 118,0 |   | 0,6705            | 1,5020                               |      |         |                 |                | 0,015          | -2,24 |  |
| 06 | 100,00                                                          |   | 6,688                          | 117,7 |   | 0,6688            | 1,5020                               |      |         |                 |                | 0,015          | -2,25 |  |
| 07 | 100,00                                                          |   | 6,705                          | 118,0 |   | 0,6705            | 1,5020                               |      | 10,0000 |                 |                | 0,115          | -2,24 |  |
| 08 | 100,00                                                          |   | 6,131                          | 107,9 |   | 0,6131            | 1,5020                               |      | 10,0000 |                 |                | 0,115          | -2,45 |  |
| 09 | 100,00                                                          |   | 6,142                          | 108,1 |   | 0,6142            | 1,5020                               |      | 10,0000 |                 |                | 0,115          | -2,45 |  |
| 10 | 100,00                                                          |   | 6,137                          | 118,0 |   | 0,6137            | 1,5020                               |      | 10,0000 |                 |                | 0,115          | -2,45 |  |

| Zugabekonzentrationen<br>und -volumina |        |                 |                | Vorlage nach<br>der<br>Titration |                |
|----------------------------------------|--------|-----------------|----------------|----------------------------------|----------------|
| mol/l                                  | g      | ml              |                | I <sup>e</sup>                   | τ <sup>f</sup> |
| HCl                                    | NaOH   | ΔV <sub>Z</sub> | V <sub>Z</sub> |                                  |                |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 30,01          | 0,013                            | 2,73           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 45,01          | 0,015                            | 4,58           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 60,01          | 0,015                            | 8,10           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 60,01          | 0,026                            | 7,48           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 45,01          | 0,015                            | 4,58           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 45,01          | 0,015                            | 4,59           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 45,01          | 0,115                            | 4,58           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 60,01          | 0,116                            | 7,49           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 60,01          | 0,116                            | 7,48           |
|                                        | 0,1016 | 0,20            | 60,01          | 0,116                            | 7,48           |

Tabelle 2.27: Parameter der Titrationen für Methandiphosphonsäure **55**. Die Molmasse der Wägetform Methandiphosphonsäure beträgt  $\text{FW}[\text{H}_6\text{CO}_6\text{P}_2]=176,00\text{g/mol}$ . Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1\text{mg}$ . Titration 01: Absoluteinwaage  $\approx 315\text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,03%. Titrationen 02 bis 10: Absoluteinwaage  $\approx 160\text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,06%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterter Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| 55                                                          |      | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |                |                 |  | Methandiphosphonsäure                        |                   |        |                   |        |                   |        |                   |        |       |       |                                | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |                                |                                |  |
|-------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|--|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| mmol/l                                                      |      |                                                                          |                |                 |  | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                   |        |                   |        |       |       |                                |                                     |                                |                                |  |
|                                                             |      |                                                                          |                |                 |  | 55                                           | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω    | lg β <sub>4</sub> | ± ω    | rms   |       |                                |                                     |                                |                                |  |
| a                                                           | G    | E°                                                                       | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub> |  | 5,670                                        | 9,702             | 0,7916 | 16,809            | 0,7875 | 19,613            | 0,7867 | 20,603            | 0,789  | 0,572 | 0,991 | p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub>      | p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub> |  |
| 01                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,699                                        | 10,024            | 0,0050 | 16,852            | 0,0065 | 19,525            | 0,0101 | 20,723            | 0,0411 | 1,29  | 1,197 | 2,674                          | 6,828                               | 10,024                         |                                |  |
| 02                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 5,670                                        | 10,412            | 0,0060 | 17,455            | 0,0075 | 20,219            | 0,0110 | 21,111            | 0,0830 | 3,56  | 0,892 | 2,779                          | 7,053                               | 10,412                         |                                |  |
| 03                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,137                                        | 10,049            | 0,0053 | 16,902            | 0,0068 | 19,512            | 0,0110 | 20,477            | 0,0693 | 2,15  | 0,965 | 2,610                          | 6,853                               | 10,049                         |                                |  |
| 04                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,705                                        | 10,018            | 0,0050 | 16,844            | 0,0065 | 19,516            | 0,0101 | 20,689            | 0,0427 | 1,28  | 0,670 | 2,645                          | 6,826                               | 10,018                         |                                |  |
| 05                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,688                                        | 10,033            | 0,0050 | 16,862            | 0,0065 | 19,526            | 0,0101 | 20,691            | 0,0433 | 1,09  | 0,673 | 2,651                          | 6,829                               | 10,033                         |                                |  |
| 06                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,705                                        | 10,048            | 0,0050 | 16,889            | 0,0065 | 19,568            | 0,0100 | 20,722            | 0,0439 | 1,10  | 0,673 | 2,655                          | 6,842                               | 10,048                         |                                |  |
| 07                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,131                                        | 10,054            | 0,0053 | 16,907            | 0,0068 | 19,514            | 0,0110 | 20,457            | 0,0723 | 2,12  | 0,614 | 2,400                          | 6,853                               | 10,054                         |                                |  |
| 08                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,142                                        | 10,054            | 0,0053 | 16,904            | 0,0068 | 19,508            | 0,0110 | 20,466            | 0,0703 | 2,15  | 0,614 | 2,400                          | 6,850                               | 10,054                         |                                |  |
| 09                                                          | 58,6 | 404,6                                                                    | 0              | 0               |  | 6,137                                        | 10,056            | 0,0053 | 16,917            | 0,0068 | 19,537            | 0,0109 | 20,459            | 0,0751 | 2,08  | 0,613 | 2,400                          | 6,861                               | 10,056                         |                                |  |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub><br>über Titr. 02-10:        |      |                                                                          |                |                 |  | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                       | 10,083            |        | 16,948            |        | 19,603            |        | 20,644            |        |       | 0,768 | 2,579                          | 6,866                               | 10,083                         |                                |  |
|                                                             |      |                                                                          |                |                 |  | ±σ <sub>n-1</sub>                            | 0,124             |        | 0,192             |        | 0,232             |        | 0,213             |        |       | 0,205 | 0,142                          | 0,071                               | 0,124                          |                                |  |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub><br>über Titr. 02 und 04-10: |      |                                                                          |                |                 |  | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                       | 10,042            |        | 16,885            |        | 19,526            |        | 20,586            |        |       | 0,752 | 2,554                          | 6,843                               | 10,042                         |                                |  |
|                                                             |      |                                                                          |                |                 |  | ±σ <sub>n-1</sub>                            | 0,015             |        | 0,028             |        | 0,019             |        | 0,130             |        |       | 0,214 | 0,129                          | 0,014                               | 0,015                          |                                |  |

Tabelle 2.28: Iterationsparameter der Titrations für Methandiphosphonsäure **55**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^+]^i \cdot [L^n]\}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigegebene Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (hier alle lg β). **d**  $p^c K_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$ : Stichprobenstandardabweichung über 8 bzw. 9 Meßwerte. Titration 03 stellt einen Ausreißer dar.

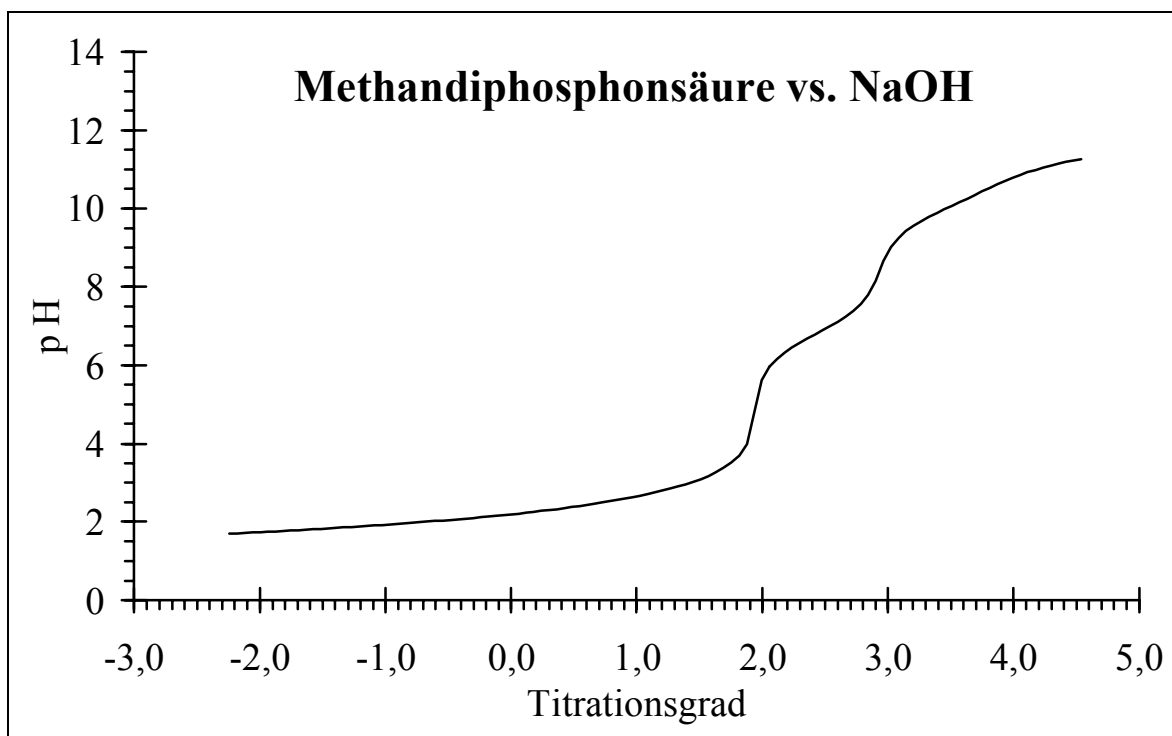


Abbildung 2.29:  $p_{\text{CH}}$  gegen  $\tau$  für Methandiphosphonsäure 55.

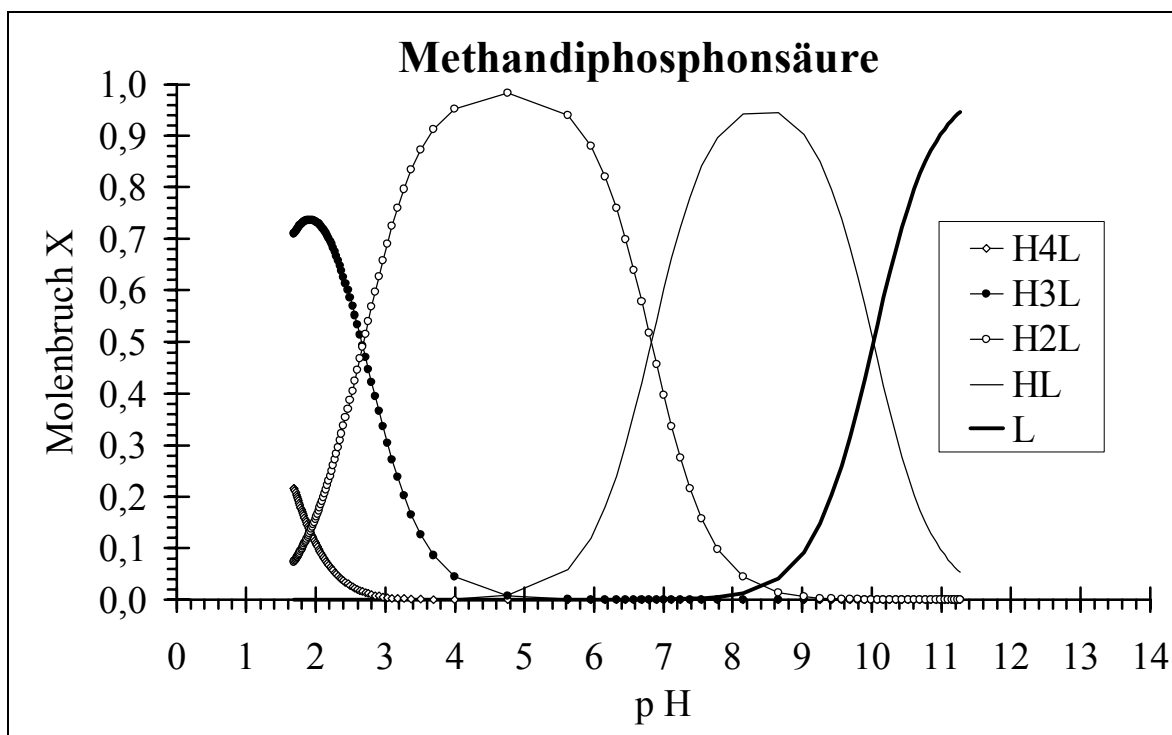


Abbildung 2.30: Molenbruch X gegen  $p_{\text{CH}}$  für Methandiphosphonsäure 55.  $p^{\text{C}}K_{\text{S}1}=0,752$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S}2}=2,554$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S}3}=6,843$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S}4}=10,042$ .  $\text{H}_4\text{L} \equiv \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2$ ;  $\text{H}_3\text{L} \equiv \text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}^-$ ;  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}^-$ ;  $\text{HL} \equiv \text{HO}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{2-}$ ;  $\text{L} \equiv {}^{2-}\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{PO}_3^{2-}$ .

| <u>56</u> | Propan-1,3-diphosphonsäure                                      |   |                      |       |                                      |                   |        |      |                 |                 |       |   |       |       |         |     | Zugabekonzentrationen<br>und -volumina |       |   |      | Vorlage nach<br>der<br>Titration |  |  |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|---|----------------------|-------|--------------------------------------|-------------------|--------|------|-----------------|-----------------|-------|---|-------|-------|---------|-----|----------------------------------------|-------|---|------|----------------------------------|--|--|
|           | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |   |                      |       |                                      |                   |        |      |                 |                 |       |   |       |       |         |     |                                        |       |   |      |                                  |  |  |
|           | V <sub>V</sub><br>ml                                            | b | Konz. u. Einwaage 56 |       | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |                   |        |      | M <sup>2+</sup> |                 | I     | e | τ     | mol/l |         | ml  | V <sub>Z</sub>                         | I     | e | τ    |                                  |  |  |
|           |                                                                 |   | mmol/l               | mg    | c                                    | mmol <sup>d</sup> | HCl    | NaOH | NaCl            | M <sup>2+</sup> |       |   |       | HCl   | NaOH    |     |                                        |       |   |      |                                  |  |  |
| 01        | 100,00                                                          |   | 5,003                | 102,1 |                                      | 0,5003            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,00 |       | 0,10159 | 0,8 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,12 |                                  |  |  |
| 02        | 100,00                                                          |   | 4,994                | 101,9 |                                      | 0,4994            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,01 |       | 0,10159 | 0,2 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,13 |                                  |  |  |
| 03        | 100,00                                                          |   | 4,994                | 101,9 |                                      | 0,4994            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,01 |       | 0,10159 | 0,2 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,13 |                                  |  |  |
| 04        | 100,00                                                          |   | 5,003                | 102,1 |                                      | 0,5003            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,00 |       | 0,10159 | 0,2 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,12 |                                  |  |  |
| 05        | 100,00                                                          |   | 4,999                | 102,0 |                                      | 0,4999            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,00 |       | 0,10159 | 0,2 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,13 |                                  |  |  |
| 06        | 100,00                                                          |   | 4,994                | 101,9 |                                      | 0,4994            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,00 |       | 0,10159 | 0,2 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,14 |                                  |  |  |
| 07        | 100,00                                                          |   | 4,999                | 102,0 |                                      | 0,4999            | 1,0013 |      | 1,0000          |                 | 0,020 |   | -2,00 |       | 0,10159 | 0,2 | 40,01                                  | 0,022 |   | 6,13 |                                  |  |  |

Tabelle 2.29: Parameter der Titrationen für Propandiphosphonsäure 56. Die Molmasse der Wägeform Propandiphosphonsäure beträgt  $FW[H_{10}C_3O_6P_2] = 204,06$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Titration 01: Absoluteinwaage  $\approx 315$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,03%. Titrationen 02 bis 10: Absoluteinwaage  $\approx 160$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,06%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_V$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterter Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

| <u>56</u>                       | Elektrodenparameter                           |       |    |                | Propan-1,3-diphosphonsäure                   |           |                   |        |                   |        |                   |        |                   |        |      |                                |                                |                                |                                |  | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |  |  |  |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|-------|----|----------------|----------------------------------------------|-----------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|--|--|--|
|                                 | erweiterte Nernst-Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |    |                | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |           |                   |        |                   |        |                   |        |                   |        |      |                                |                                |                                |                                |  |                                     |  |  |  |
|                                 | mmol/l                                        |       |    |                |                                              |           |                   |        |                   |        |                   |        |                   |        |      |                                |                                |                                |                                |  |                                     |  |  |  |
|                                 | a                                             | G     | E° | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>                              | <u>56</u> | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω    | lg β <sub>4</sub> | ± ω    | rms  | p <sup>C</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>C</sup> K <sub>S4</sub> |  |                                     |  |  |  |
| 01                              | 58,9                                          | 405,8 | 0  | 0              | 0                                            | 5,003     | 8,468             | 0,0088 | 15,824            | 0,0099 | 18,464            | 0,0171 | 19,965            | 0,0517 | 0,90 | 1,501                          | 2,640                          | 7,356                          | 8,468                          |  |                                     |  |  |  |
| 02                              | 58,9                                          | 405,8 | 0  | 0              | 0                                            | 4,994     | 8,415             | 0,0044 | 15,720            | 0,0049 | 18,332            | 0,0090 | 19,963            | 0,0224 | 0,76 | 1,631                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,415                          |  |                                     |  |  |  |
| 03                              | 59,0                                          | 405,8 | 0  | 0              | 0                                            | 4,994     | 8,401             | 0,0044 | 15,698            | 0,0049 | 18,304            | 0,0090 | 19,896            | 0,0237 | 0,73 | 1,592                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,401                          |  |                                     |  |  |  |
| 04                              | 59,0                                          | 405,8 | 0  | 0              | 0                                            | 5,003     | 8,405             | 0,0044 | 15,696            | 0,0049 | 18,295            | 0,0091 | 19,894            | 0,0235 | 0,74 | 1,599                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,405                          |  |                                     |  |  |  |
| 05                              | 58,7                                          | 405,3 | 0  | 0              | 0                                            | 4,999     | 8,419             | 0,0044 | 15,728            | 0,0049 | 18,346            | 0,0090 | 19,950            | 0,0232 | 0,84 | 1,604                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,419                          |  |                                     |  |  |  |
| 06                              | 59,0                                          | 405,8 | 0  | 0              | 0                                            | 4,994     | 8,394             | 0,0044 | 15,681            | 0,0049 | 18,273            | 0,0091 | 19,886            | 0,0231 | 0,75 | 1,613                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,394                          |  |                                     |  |  |  |
| 07                              | 58,9                                          | 405,8 | 0  | 0              | 0                                            | 4,999     | 8,401             | 0,0044 | 15,695            | 0,0049 | 18,296            | 0,0090 | 19,895            | 0,0235 | 0,72 | 1,599                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,401                          |  |                                     |  |  |  |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub> |                                               |       |    |                | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                       | 8,415     |                   | 15,720 |                   | 18,330 |                   |        | 19,921            |        |      | 1,591                          | 2,616                          | 7,313                          | 8,415                          |  |                                     |  |  |  |
| über Titr. 01-07:               |                                               |       |    |                | ±σ <sub>n-1</sub>                            | 0,025     |                   | 0,048  |                   | 0,064  |                   |        | 0,036             |        |      | 0,042                          | 0,010                          | 0,019                          | 0,025                          |  |                                     |  |  |  |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub> |                                               |       |    |                | $\bar{X}$ <sup>e</sup>                       | 8,406     |                   | 15,703 |                   | 18,308 |                   |        | 19,914            |        |      | 1,606                          | 2,612                          | 7,306                          | 8,406                          |  |                                     |  |  |  |
| über Titr. 02-07:               |                                               |       |    |                | ±σ <sub>n-1</sub>                            | 0,009     |                   | 0,018  |                   | 0,027  |                   |        | 0,033             |        |      | 0,014                          | 0,000                          | 0,000                          | 0,009                          |  |                                     |  |  |  |

Tabelle 2.30: Iterationsparameter der Titrations für Propandiphosphonsäure **56**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E=E^{\circ}+G \cdot pH+J_H \cdot 10^{-pH}+J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^+]^i \cdot [L^n]\}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscyclus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle lg β). **d**  $p^c K_S \Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$ : Stichprobenstandardabweichung über 7 bzw. 6 Meßwerte. Die Titration 01 stellt einen Ausreißer dar.

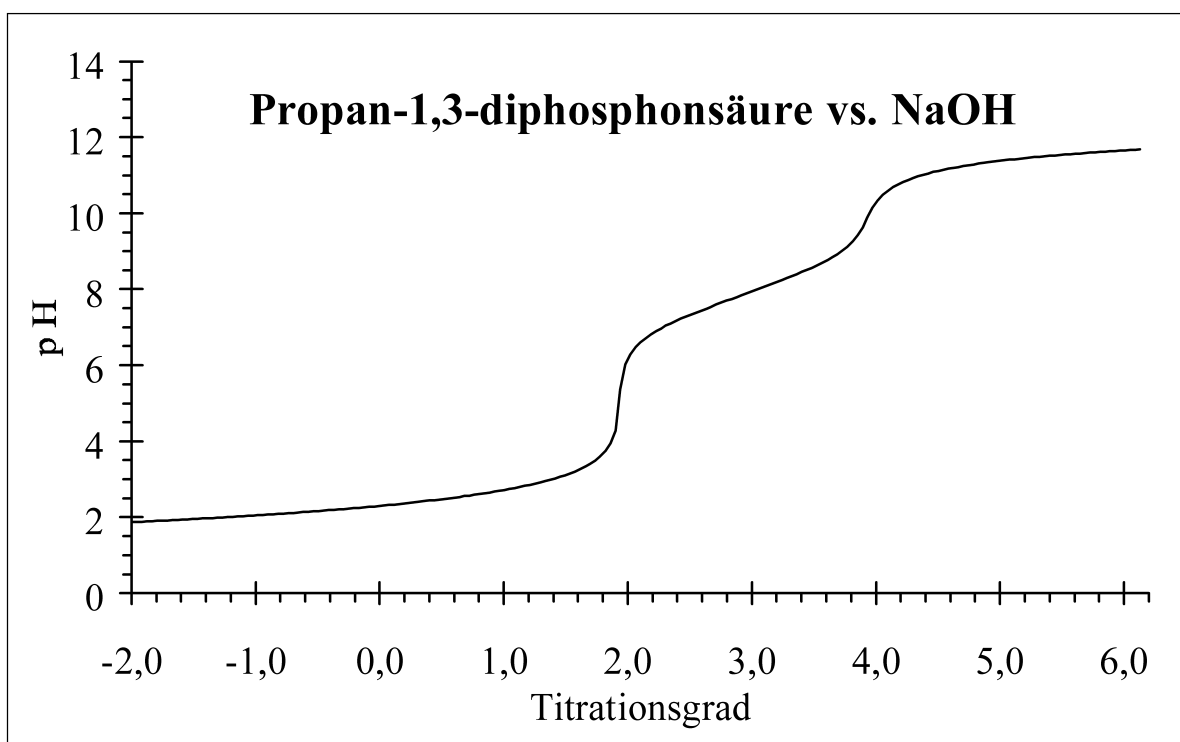


Abbildung 2.31:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Propan-1,3-diphosphonsäure **56**.

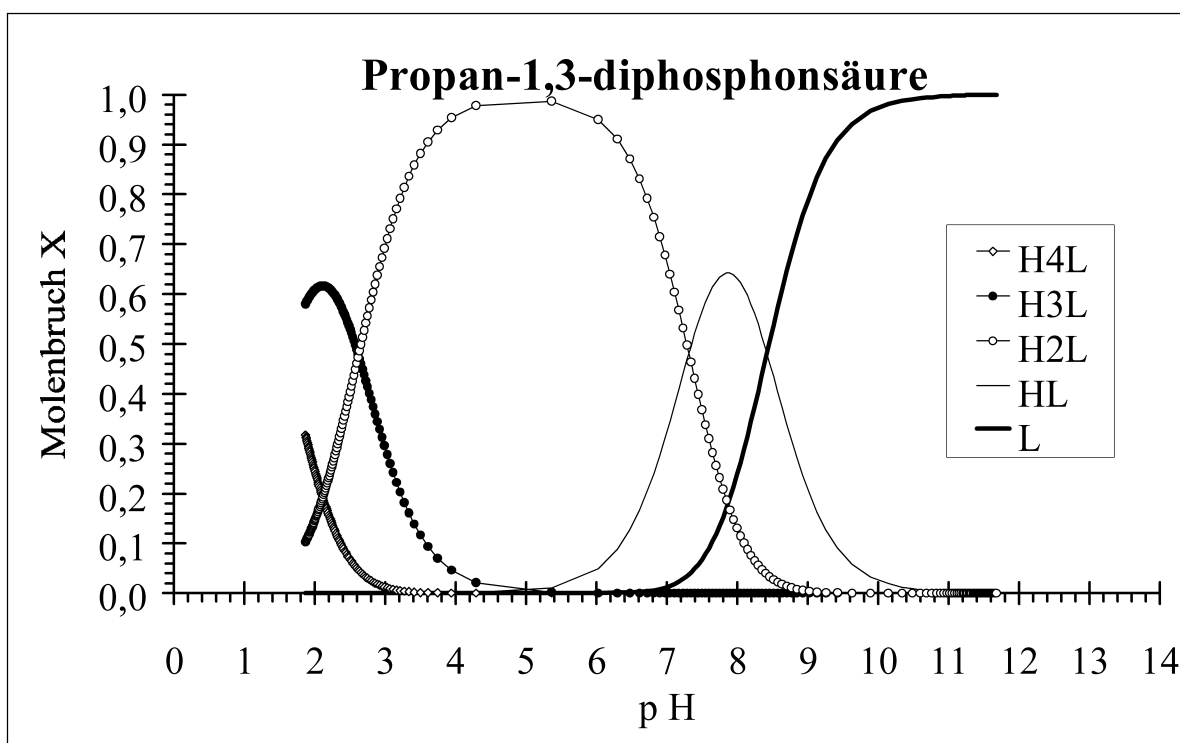


Abbildung 2.32: Molenbruch  $X$  gegen  $p_{cH}$  für Propan-1,3-diphosphonsäure **56**.  
 $p^cK_{S1}=1,606$ ;  $p^cK_{S2}=2,612$ ;  $p^cK_{S3}=7,306$ ;  $p^cK_{S4}=8,406$ .  $H_4L \equiv H_2O_3P-(CH_2)_2-PO_3H_2$ ;  
 $H_3L \equiv H_2O_3P-(CH_2)_2-PO_3H$ ;  $H_2L \equiv HO_3P-(CH_2)_2-PO_3H$ ;  $HL \equiv HO_3P-(CH_2)_2-PO_3^{2-}$ ;  $L \equiv ^{2-}O_3P-(CH_2)_2-PO_3^{2-}$ .

| <u>57</u><br><b>a</b> | Phosphonoameisensäure                                           |                                                                |     |      |        |          |         |            |                                        |   |     |       |                                  |            |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----|------|--------|----------|---------|------------|----------------------------------------|---|-----|-------|----------------------------------|------------|
|                       | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |                                                                |     |      |        |          |         |            |                                        |   |     |       |                                  |            |
|                       | $V_V$<br>ml                                                     | $b$<br>Konz. u. Einwaage<br>mmol/l    mg $c$ mmol <sup>d</sup> | HCl | NaOH | NaCl   | $M^{2+}$ | $I$ $e$ | $\tau$ $f$ | Zugabekonzentrationen<br>und -volumina |   |     |       | Vorlage nach<br>der<br>Titration |            |
|                       |                                                                 |                                                                |     |      |        |          |         |            | mol/l                                  | g | ml  | $V_Z$ | $I$ $e$                          | $\tau$ $f$ |
| 01                    | 100,00                                                          | 29,075    899,4    2,9075                                      |     |      | 9,0000 |          | 0,264   | 3          | 0,10035                                |   | 0,1 | 15,01 | 0,553                            | 2,48       |
| 02                    | 100,00                                                          | 29,839    925,7    2,9839                                      |     |      |        |          | 0,179   | 3          | 0,97518                                |   | 0,1 | 15,01 | 0,057                            | -1,91      |
|                       | 100,00                                                          | 31,852    925,7    3,1852                                      |     |      |        |          | 0,191   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 10,01 | 0,008                            | -0,24      |
| 03                    | 100,00                                                          | 31,301    932,3    3,1301                                      |     |      |        |          | 0,188   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 15,01 | 0,061                            | -1,94      |
|                       | 100,00                                                          | 32,051    932,3    3,2051                                      |     |      |        |          | 0,192   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 10,01 | 0,007                            | -0,22      |
| 04                    | 150,00                                                          | 25,022    903,1    3,7533                                      |     |      |        |          | 0,225   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 15,01 | 0,042                            | -1,12      |
|                       | 150,00                                                          | 25,022    1096,2    3,7533                                     |     |      |        |          | 0,225   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 10,01 | 0,009                            | 0,25       |
| 05                    | 150,00                                                          | 20,065    903,1    3,0097                                      |     |      |        |          | 0,181   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 15,01 | 0,064                            | -2,14      |
|                       | 150,00                                                          | 20,065    903,1    3,0097                                      |     |      |        |          | 0,181   | 3          | 1,03035                                |   | 0,1 | 12,01 | 0,033                            | -1,11      |

Tabelle 2.31 (erster Teil): Parameter der Titrationen für Phosphonoameisensäure 57. Die Molmasse der Wäageform Trinatriumphosphonoformat  $\Leftrightarrow$  „Foscarnet“<sup>1</sup> beträgt  $FW[Na_3CO_3 \cdot P \cdot 6H_2O] = 300,04$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. Titrationen 02 bis 05 und 07: Die jeweils zweite Zeile wurde mit verkürztem Datensatz iteriert, wodurch eine bessere Iteration der ersten beiden pKs-Werte erreicht wurde. Titrationen 02 und 03: Die Werte der jeweils ersten Zeile gehen von der durch den Hersteller mit 99% angegebenen Reinheit der Wäageform aus. Die zweite Zeile bezieht sich auf eine alternative Berechnung bezüglich einer im Experiment beobachteten Reinheit von 100%. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$ mg. Titrationen 01 bis 05: Absoluteinwaage  $\approx 1000$  mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,01%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_Z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_Z$  ml zugegeben.

<sup>1</sup> Handelsname der Firma Dr. Kleiner

Fortsetzung der Tabelle 2.

| <u>57</u><br>a | Phosphonoameisensäure                                           |   |                                       |         |        |                   |                                      |      |        |                 |                                     |  |                |                 |                |
|----------------|-----------------------------------------------------------------|---|---------------------------------------|---------|--------|-------------------|--------------------------------------|------|--------|-----------------|-------------------------------------|--|----------------|-----------------|----------------|
|                | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |   |                                       |         |        |                   |                                      |      |        |                 | Zugabekonzentrationen und -volumina |  |                |                 |                |
|                | V <sub>V</sub><br>ml                                            | b | Konz. u. Einwaage <u>57</u><br>mmol/l | mg      | c      | mmol <sup>d</sup> | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |      |        | d               | I <sup>e</sup>                      |  | τ <sup>f</sup> | h               |                |
|                |                                                                 |   |                                       |         |        |                   | HCl                                  | NaOH | NaCl   | M <sup>2+</sup> |                                     |  |                | ΔV <sub>Z</sub> | V <sub>Z</sub> |
| 06             | 100,00                                                          |   | 3,020                                 | 90,6    | 0,3020 | 0,3020            | 1,5688                               |      | 9,0000 |                 | 0,096                               |  | -2,2           | 0,2             | 25,01          |
| 07             | 100,00                                                          |   | 3,363                                 | 100,9   | 0,3363 | 0,3363            |                                      |      | 9,0000 | Ca 0,3761       | 0,121                               |  | 3              | 0,1             | 15,01          |
|                | 100,00                                                          |   | 3,363                                 | 100,9   | 0,3363 | 0,3363            |                                      |      | 9,0000 | Ca 0,3761       | 0,121                               |  | 3              | 0,1             | 9,01           |
| 08             | 100,00                                                          |   | 3,560                                 | 106,8   | 0,3560 | 0,3560            |                                      |      | 9,0000 | Zn 0,3357       | 0,121                               |  | 3              | 0,1             | 15,01          |
| 09             | 100,00                                                          |   | 4,916                                 | 147,5   | 0,4916 | 0,4916            | 11,4494                              |      | 9,0000 |                 | 0,190                               |  | -20,3          | 0,05            | 12,01          |
| 10             | 100,00                                                          |   | 31,071                                | 932,26  | 3,1071 | 3,1071            |                                      |      |        |                 | 0,186                               |  | 3              | 0,1             | 15,01          |
| 11             | 150,00                                                          |   | 24,355                                | 1096,15 | 3,6533 | 3,6533            |                                      |      |        |                 | 0,146                               |  | 3              | 0,1             | 15,01          |
| 12             | 150,00                                                          |   | 20,065                                | 903,04  | 3,0097 | 3,0097            |                                      |      |        |                 | 0,120                               |  | 3              | 0,1             | 15,01          |
| 13             | 100,00                                                          |   | 30,770                                | 923,22  | 3,0770 | 3,0770            |                                      |      |        |                 | 0,185                               |  | 3              | 0,1             | 15,01          |

Tabelle 2.31 (Fortsetzung): Parameter der Titrationen für Phosphonoameisensäure 57. Es bedeuten (siehe auch ersten Tabellenteil): **a** Titrationsnummer. Titrationen 02 bis 05 und 07: Die jeweils zweite Zeile wurde mit verkürztem Datensatz iteriert, wodurch eine bessere Iteration der ersten beiden p<sup>c</sup>K<sub>S</sub>-Werte erreicht wurde. Titrationen 02 und 03: Die Werte der jeweils ersten Zeile gehen von der durch den Hersteller mit 99% angegebenen Reinheit der Wäageform aus. Die zweite Zeile bezieht sich auf eine alternative Berechnung bezüglich einer im Experiment beobachteten Reinheit von 100%. **c** Genauigkeit der Waage ±0,1mg. Titrationen 06 bis 08: Absolutenwaage ≈100mg ⇒ relativer Fehler ist 0,1%. Titration 09: Absolutenwaage ≈150 mg ⇒ relativer Fehler ist 0,07%. Titrationen 10, 12 und 13: Genauigkeit der Waage ±0,01mg. Absolutenwaage ≈900 mg ⇒ relativer Fehler ist 0,001%. Titration 11: Genauigkeit der Waage ±0,01mg. Absolutenwaage ≈1096 mg ⇒ relativer Fehler ist 0,0009%.

| 57                | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |        |                |                   | Phosphonoameisensäure                        |                   |        |                   |        |                   |        |     |                                |                                |                                |                                | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |  |  |  |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------|----------------|-------------------|----------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|--|--|
|                   | G                                                                        | E°     | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>   | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                   |        |                   |        |                   |        |     |                                |                                |                                |                                |                                     |  |  |  |
|                   | a                                                                        | mmol/l | 57             | lg β <sub>1</sub> | ± ω                                          | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω    | lg β <sub>4</sub> | ± ω    | rms | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |                                     |  |  |  |
| 01                | 58,5                                                                     | 380,6  | 0              | 0                 | 29,075                                       | 7,561             | 0,0023 | 13,557            | 0,0669 | 14,000            | 100    |     |                                | 0,22                           | 0,443 <sup>f</sup>             | 5,996 <sup>f</sup>             | 7,561 <sup>f</sup>                  |  |  |  |
| 02                | 59,3                                                                     | 388,7  | 0              | 0                 | 29,839                                       | 7,631             | 0,0031 | 11,435            | 0,0045 | 12,000            | 0,0309 |     |                                | 1,70                           | 0,565                          | 3,804                          | 7,631                               |  |  |  |
|                   | 58,0                                                                     | 384,3  | 0              | 0                 | 31,852                                       | 7,713             | 0,0031 | 11,483            | 0,0045 | 12,000            | 0,0365 |     |                                | 2,45                           | 0,517                          | 3,770                          | 7,713                               |  |  |  |
| 03                | 58,0                                                                     | 381,4  | 0              | 0                 | 31,301                                       | 7,686             | 0,0032 | 11,477            | 0,0046 | 12,000            | 0,0266 |     |                                | 3,60                           | 0,523                          | 3,791                          | 7,686                               |  |  |  |
|                   | 58,0                                                                     | 381,4  | 0              | 0                 | 32,051                                       | 7,656             | 0,0031 | 11,373            | 0,0046 | 12,000            | 0,0296 |     |                                | 3,07                           | 0,627                          | 3,717                          | 7,656                               |  |  |  |
| 04                | 58,0                                                                     | 381,4  | 0              | 0                 | 25,022                                       | 7,674             | 0,0029 | 11,432            | 0,0042 | 12,000            | 0,0296 |     |                                | 2,65                           | 0,568                          | 3,758                          | 7,674                               |  |  |  |
|                   | 58,0                                                                     | 381,4  | 0              | 0                 | 25,022                                       | 7,669             | 0,0029 | 11,421            | 0,0042 | 12,000            | 0,0462 |     |                                | 2,20                           | 0,579                          | 3,752                          | 7,669                               |  |  |  |
| 05                | 57,9                                                                     | 383,3  | 0              | 0                 | 20,065                                       | 7,833             | 0,0032 | 11,837            | 0,0047 | 12,000            | 0,0744 |     |                                | 3,62                           | 0,163                          | 4,004                          | 7,833                               |  |  |  |
|                   | 57,9                                                                     | 383,3  | 0              | 0                 | 20,715                                       | 7,803             | 0,0032 | 11,679            | 0,0046 | 12,000            | 0,0076 |     |                                | 1,45                           | 0,321                          | 3,876                          | 7,803                               |  |  |  |
| X <sup>e</sup>    |                                                                          |        |                |                   | 7,692                                        |                   | 11,744 |                   |        | 12,222            |        |     |                                |                                | 0,478 <sup>f</sup>             | 3,809 <sup>f</sup>             | 7,708 <sup>f</sup>                  |  |  |  |
| ±σ <sub>n-1</sub> |                                                                          |        |                |                   | 0,083                                        |                   | 0,696  |                   |        | 0,667             |        |     |                                |                                | 0,149                          | 0,092                          | 0,072                               |  |  |  |

Tabelle 2.32 (erster Teil): Iterationsparameter der Titrations für Phosphonoameisensäure 57. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{ [H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscycluss. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>). **d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub> ⇔ Δ lg β = lg β<sub>i+1</sub> - lg β<sub>i</sub>. **e** X̄ : arithmetische Mittelwerte. σ<sub>n-1</sub>: Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte (siehe auch Anmerkung zu **f**). **f** Die Werte der Messung 01 wurden als Ausreißer betrachtet und daher nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.

| 57                     | Elektrodenparameter                           |       |      |                | Phosphonoameisensäure                        |       |                   |        |                   |                     |                   |                     |                   |        |       |                                |                                |                                | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |       |  |  |  |  |  |  |
|------------------------|-----------------------------------------------|-------|------|----------------|----------------------------------------------|-------|-------------------|--------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|--------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|--|--|--|--|--|--|
|                        | erweiterte Nernst-Gleichung [mV] <sup>b</sup> |       |      |                | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |       |                   |        |                   |                     |                   |                     |                   |        |       |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
|                        | a                                             | G     | E°   | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>                              | 57    | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω                 | lg β <sub>3</sub> | ± ω                 | lg β <sub>4</sub> | ± ω    | rms   | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub>      |       |  |  |  |  |  |  |
|                        |                                               | 06    | 58,2 | 400,9          | 0                                            |       | 0                 | 3,445  | 7,684             | 0,0042              | 11,206            | 0,0069              | 12,000            | 0,1503 |       |                                | 4,26                           | 0,794                          | 3,522                               | 7,684 |  |  |  |  |  |  |
| 09                     | 57,6                                          | 396,8 | 0    | 0              | 4,916                                        | 7,654 | 0,0562            | 11,410 | 0,0723            | 12,000              | 0,0989            |                     |                   | 2,43   | 0,590 | 3,756                          | 7,654                          |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| 10                     | 58,0                                          | 381,4 | 0    | 0              | 31,331                                       | 7,684 | 0,0032            | 11,470 | 0,0046            | 12,000              | 0,0263            |                     |                   | 3,59   | 0,530 | 3,786                          | 7,684                          |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| 11                     | 58,0                                          | 381,4 | 0    | 0              | 37,531                                       | 7,674 | 0,0029            | 11,432 | 0,0042            | 12,000              | 0,0296            |                     |                   | 2,66   | 0,568 | 3,758                          | 7,674                          |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| 12                     | 58,0                                          | 381,4 | 0    | 0              | 30,097                                       | 7,830 | 0,0032            | 11,834 | 0,0047            | 12,000              | 0,0741            |                     |                   | 3,60   | 0,166 | 4,004                          | 7,830                          |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| 13                     | 58,0                                          | 381,4 | 0    | 0              | 31,311                                       | 7,685 | 0,0032            | 11,474 | 0,0046            | 12,000              | 0,0265            |                     |                   | 3,64   | 0,526 | 3,789                          | 7,685                          |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| $\bar{X}$ <sup>e</sup> |                                               |       |      |                |                                              | 7,702 |                   | 11,471 |                   | 12,000              |                   |                     |                   |        |       | 0,529                          | 3,769                          | 7,702                          |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| ±σ <sub>n-1</sub>      |                                               |       |      |                |                                              | 0,064 |                   | 0,204  |                   | 0,000               |                   |                     |                   |        |       | 0,204                          | 0,153                          | 0,064                          |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| $\bar{X}$ <sup>z</sup> |                                               |       |      |                |                                              | 7,696 |                   | 11,635 |                   | 12,133              |                   |                     |                   |        |       | 0,499                          | 3,792                          | 7,705                          |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| ±σ <sub>n-1</sub>      |                                               |       |      |                |                                              | 0,074 |                   | 0,557  |                   | 0,516               |                   |                     |                   |        |       | 0,168                          | 0,118                          | 0,066                          |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
|                        |                                               |       |      |                |                                              |       |                   |        |                   | lg β <sub>101</sub> | ± ω               | lg β <sub>111</sub> | ± ω               | rms    |       |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| 07                     | 58,3                                          | 400,5 | -2,8 | -45,9          | 3,361                                        |       |                   |        |                   | 4,188               | 0,0056            | 10,411              | 0,0084            | 2,19   |       |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
|                        | 58,3                                          | 400,5 | 0    | 0              | 3,393                                        |       |                   |        |                   | 4,237               | 0,0056            | 10,474              | 0,0081            | 2,85   |       |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |
| 08                     | 58,3                                          | 400,5 | 0    | 0              | 3,590                                        |       |                   |        |                   | 5,738               | 0,0054            | 10,481              | 0,0100            | 3,84   |       |                                |                                |                                |                                     |       |  |  |  |  |  |  |

Tabelle 2.32 (Fortsetzung): Iterationsparameter zu den Titrationen für Phosphonoameisensäure **57**. Es bedeuten (siehe auch ersten Tabellenteil): **e** Die oberen Mittelwerte und deren Stichprobenstandardabweichungen beziehen sich auf die in dieser Tabellenfortsetzung befindlichen Angaben. Bei Komplextitrationen 07 und 08 wurden Mittelwerte für lgβ eingesetzt und konstant gehalten, daher werden diese nicht in die Mittelwertbildung einbezogen und zur Verdeutlichung kursiv dargestellten **Z** Die weiter unten stehenden Mittelwerte und deren Stichprobenstandardabweichungen beziehen sich auf alle Werte dieser Tabelle 2.(also beider Teile), mit Ausnahme der lgβ und pK zu den Titrationen 07 und 08! Außerdem wurden die Werte der Titration 01 als Ausreißer betrachtet und nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.

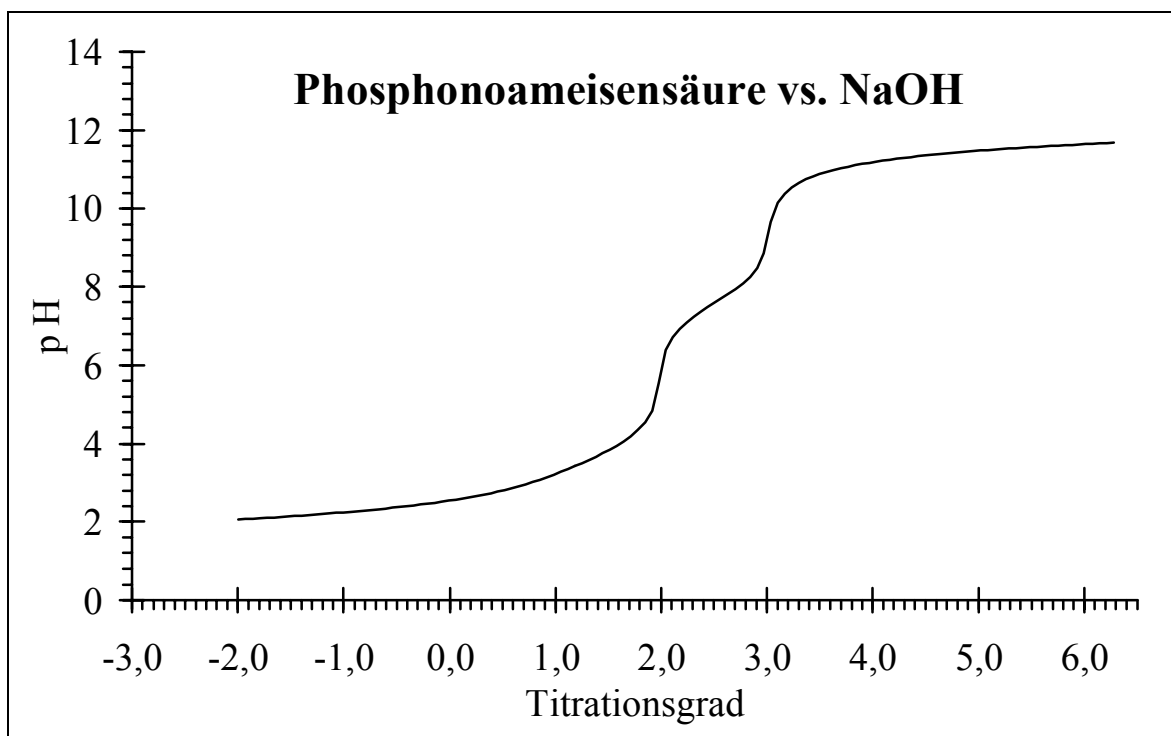


Abbildung 2.33:  $p_{cH}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Phosphonoameisensäure 57.

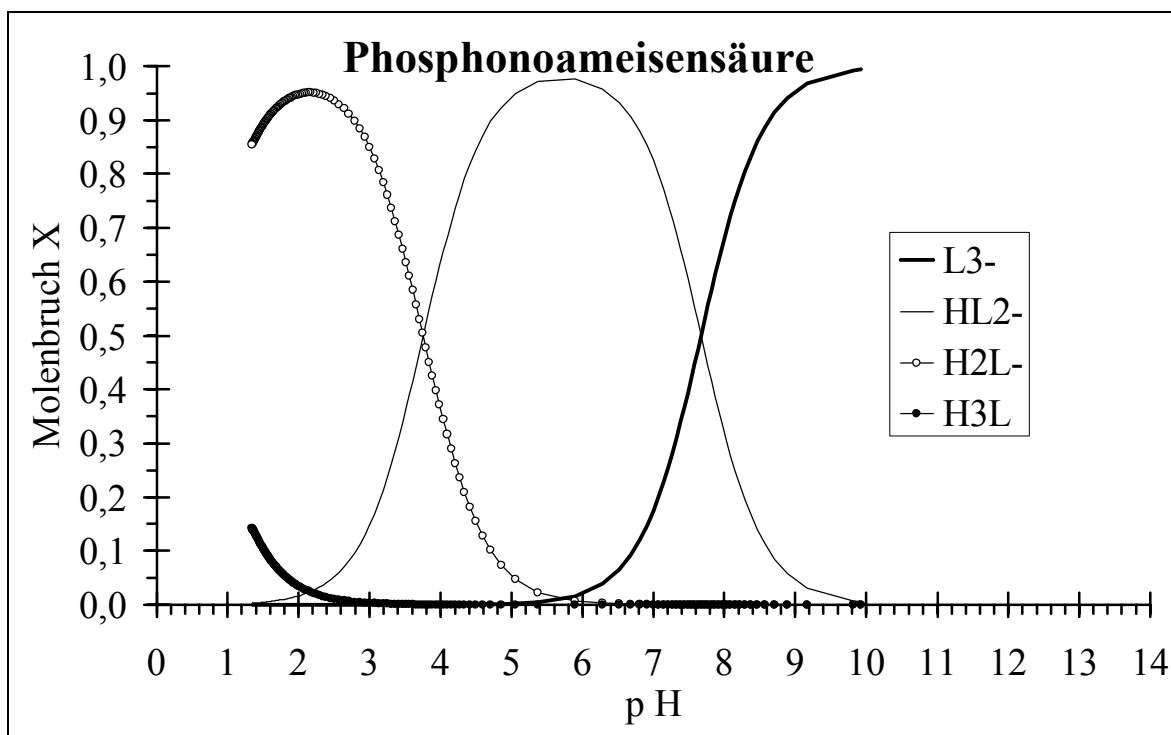


Abbildung 2.34: Molenbruch  $X$  gegen experimentelle  $p_{cH}$  für Phosphonoameisensäure 57.  $p^cK_{S1} < 1$ ;  $p^cK_{S2} = 3,939$ ;  $p^cK_{S3} = 7,696$ .  $H_3L \equiv H_3CO_5P$ ;  $H_2L \equiv H_2CO_5P^-$ ;  $HL \equiv HCO_5P^{2-}$ ;  $L \equiv CO_5P^{3-}$ .

| Phosphonoessigsäure                                             |    |                                   |                      |       |                                      |                   |     |        |                |                 |                |                                     |      |       |                 |                            |                |
|-----------------------------------------------------------------|----|-----------------------------------|----------------------|-------|--------------------------------------|-------------------|-----|--------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------------------|------|-------|-----------------|----------------------------|----------------|
| Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |    |                                   |                      |       |                                      |                   |     |        |                |                 |                |                                     |      |       |                 |                            |                |
| 58                                                              | a  | ml<br>V <sub>V</sub> <sup>b</sup> | Konz. u. Einwaage 58 |       | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |                   |     |        | I <sup>e</sup> |                 | τ <sup>f</sup> | Zugabekonzentrationen und -volumina |      |       |                 | Vorlage nach der Titration |                |
|                                                                 |    |                                   | mmol/l               | mg    | mmol <sup>c</sup>                    | mmol <sup>d</sup> | HCl | NaOH   | NaCl           | M <sup>2+</sup> |                | HCl                                 | NaOH | ml    | ΔV <sub>Z</sub> | V <sub>Z</sub>             | I <sup>e</sup> |
|                                                                 | 01 | 100,00                            | 5,056                | 70,8  | 0,5056                               | 9,956             |     |        | 0,100          | -19,7           |                | 0,9970                              | 0,05 | 15,01 | 0,165           | 9,90                       |                |
|                                                                 | 02 | 100,00                            | 9,954                | 140,8 | 0,9954                               | 1,0087            |     | 10,012 | 0,110          | -1,01           |                | 0,10001                             | 0,4  | 50,01 | 0,180           | 4,01                       |                |
|                                                                 | 03 | 100,00                            | 4,997                | 70,7  | 0,4997                               | 0,5044            |     | 9,997  | 0,105          | -1,01           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 4,00                       |                |
|                                                                 | 04 | 100,00                            | 4,997                | 70,7  | 0,4997                               | 0,5044            |     | 10,000 | 0,105          | -1,01           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 4,00                       |                |
|                                                                 | 05 | 100,00                            | 4,997                | 70,7  | 0,4997                               | 0,5044            |     | 10,000 | 0,105          | -1,01           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 4,00                       |                |
|                                                                 | 06 | 100,00                            | 5,042                | 70,6  | 0,5042                               | 0,5044            |     | 10,002 | 0,105          | -1,00           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 3,96                       |                |
|                                                                 | 07 | 100,00                            | 5,056                | 70,8  | 0,5056                               | 0,5044            |     | 10,000 | 0,105          | -1,00           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 3,95                       |                |
|                                                                 | 08 | 100,00                            | 5,063                | 70,9  | 0,5063                               | 0,5044            |     | 9,998  | 0,105          | -1,00           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 3,94                       |                |
|                                                                 | 09 | 100,00                            | 4,997                | 70,7  | 0,4997                               | 0,5044            |     | 10,000 | 0,105          | -1,01           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 4,00                       |                |
|                                                                 | 10 | 100,00                            | 5,070                | 71,0  | 0,5070                               | 0,5044            |     | 10,002 | 0,105          | -0,99           |                | 0,10001                             | 0,2  | 25,01 | 0,140           | 3,94                       |                |

Tabelle 2.33: Parameter der Titrationen für Phosphonoessigsäure **58**. Die Molmasse der Wägestoff xx beträgt  $FW[H_5C_2O_5P]=140,03\text{g/mol}$ . Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1\text{mg}$ . Titrationen 01, 03, 04: Absolutenwaage  $\approx 70\text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,14%. Titrationen 02, 05 bis 10: Absolutenwaage  $\approx 140\text{ mg} \Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,07%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in  $V_v$  berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I=\frac{1}{2}\sum(C_i \cdot Z_i^2)$  mit  $C_i$  Konzentration der Komponente  $i$ ,  $Z_i$  Ionenladung der Komponente  $i$ . **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urter Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbekannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe  $V_z$  wurde in Schritten von  $\Delta V_z$  ml zugegeben.

| Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |    |      |       |                | Phosphonoessigsäure                          |                        |           |                   |        |                   |        |                   |        |                   | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup> |      |                                |                                |                                |                                |
|--------------------------------------------------------------------------|----|------|-------|----------------|----------------------------------------------|------------------------|-----------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|-------------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Gleichung [mV] <sup>b</sup>                                              |    |      |       |                | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |                        |           |                   |        |                   |        |                   |        |                   |                                     |      |                                |                                |                                |                                |
| <u>58</u>                                                                | a  | G    | E°    | J <sub>H</sub> | J <sub>OH</sub>                              | mmol/l                 | <u>58</u> | lg β <sub>1</sub> | ± ω    | lg β <sub>2</sub> | ± ω    | lg β <sub>3</sub> | ± ω    | lg β <sub>4</sub> | ± ω                                 | rms  | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |
|                                                                          | 01 | 58,3 | 401,1 | 0              | 0                                            | 0                      | 4,9464    | 7,571             | 0,0078 | 12,106            | 0,0112 | 12,435            | 0,2046 |                   |                                     | 5,92 | 0,329                          | 4,535                          | 7,571                          |                                |
|                                                                          | 02 | 58,4 | 401,8 | 0              | 0                                            | 0                      | 9,8831    | 7,903             | 0,0036 | 12,699            | 0,0050 | 13,826            | 0,0276 |                   |                                     | 0,70 | 1,127                          | 4,796                          | 7,903                          |                                |
|                                                                          | 03 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0436    | 7,862             | 0,0035 | 12,626            | 0,0050 | 13,500            | 0,0754 |                   |                                     | 0,98 | 0,874                          | 4,764                          | 7,862                          |                                |
|                                                                          | 04 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0050    | 7,886             | 0,0035 | 12,656            | 0,0050 | 13,118            | 0,1840 |                   |                                     | 0,47 | 0,462                          | 4,770                          | 7,886                          |                                |
|                                                                          | 05 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0486    | 7,860             | 0,0035 | 12,619            | 0,0050 | 13,429            | 0,0862 |                   |                                     | 1,01 | 0,810                          | 4,759                          | 7,860                          |                                |
|                                                                          | 06 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0140    | 7,883             | 0,0035 | 12,644            | 0,0050 | 12,770            | 0,3899 |                   |                                     | 0,54 | 0,126                          | 4,761                          | 7,883                          |                                |
|                                                                          | 07 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0430    | 7,861             | 0,0035 | 12,624            | 0,0050 | 13,464            | 0,0809 |                   |                                     | 1,00 | 0,840                          | 4,763                          | 7,861                          |                                |
|                                                                          | 08 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0490    | 7,860             | 0,0035 | 12,619            | 0,0050 | 13,434            | 0,0852 |                   |                                     | 1,01 | 0,815                          | 4,759                          | 7,860                          |                                |
|                                                                          | 09 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0150    | 7,888             | 0,0035 | 12,655            | 0,0050 | 13,859            | 0,3266 |                   |                                     | 0,59 | 1,204                          | 4,767                          | 7,888                          |                                |
|                                                                          | 10 | 58,5 | 401,6 | 0              | 0                                            | 0                      | 5,0468    | 7,866             | 0,0035 | 12,630            | 0,0050 | 13,480            | 0,0791 |                   |                                     | 0,98 | 0,850                          | 4,764                          | 7,866                          |                                |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub><br>über Tit. 01-10:                      |    |      |       |                |                                              | $\bar{X}$ <sup>e</sup> | 7,844     |                   |        | 12,588            |        | 13,332            |        |                   |                                     |      | 0,744                          | 4,744                          | 7,844                          |                                |
|                                                                          |    |      |       |                |                                              | ±σ <sub>n-1</sub>      | 0,097     |                   |        | 0,171             |        | 0,444             |        |                   |                                     |      |                                |                                |                                |                                |
| Mittelwert und σ <sub>n-1</sub><br>über Tit. 03-10:                      |    |      |       |                |                                              | $\bar{X}$ <sup>e</sup> | 7,871     |                   |        | 12,634            |        | 13,382            |        |                   |                                     |      | 0,748                          | 4,763                          | 7,871                          |                                |
|                                                                          |    |      |       |                |                                              | ±σ <sub>n-1</sub>      | 0,013     |                   |        | 0,015             |        | 0,318             |        |                   |                                     |      |                                |                                |                                |                                |

Tabelle 2.34: Iterationsparameter der Titrationsen für Phosphonoessigsäure **58**. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E = E^\circ + G \cdot pH + J_H \cdot 10^{-pH} + J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^{+}]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationszyklus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (alle außer lg β<sub>n</sub>). **d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub> ⇌ Δ lg β = lg β<sub>i+1</sub> - lg β<sub>i</sub>. **e**  $\bar{X}$ : arithmetische Mittelwerte. σ<sub>n-1</sub>: Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

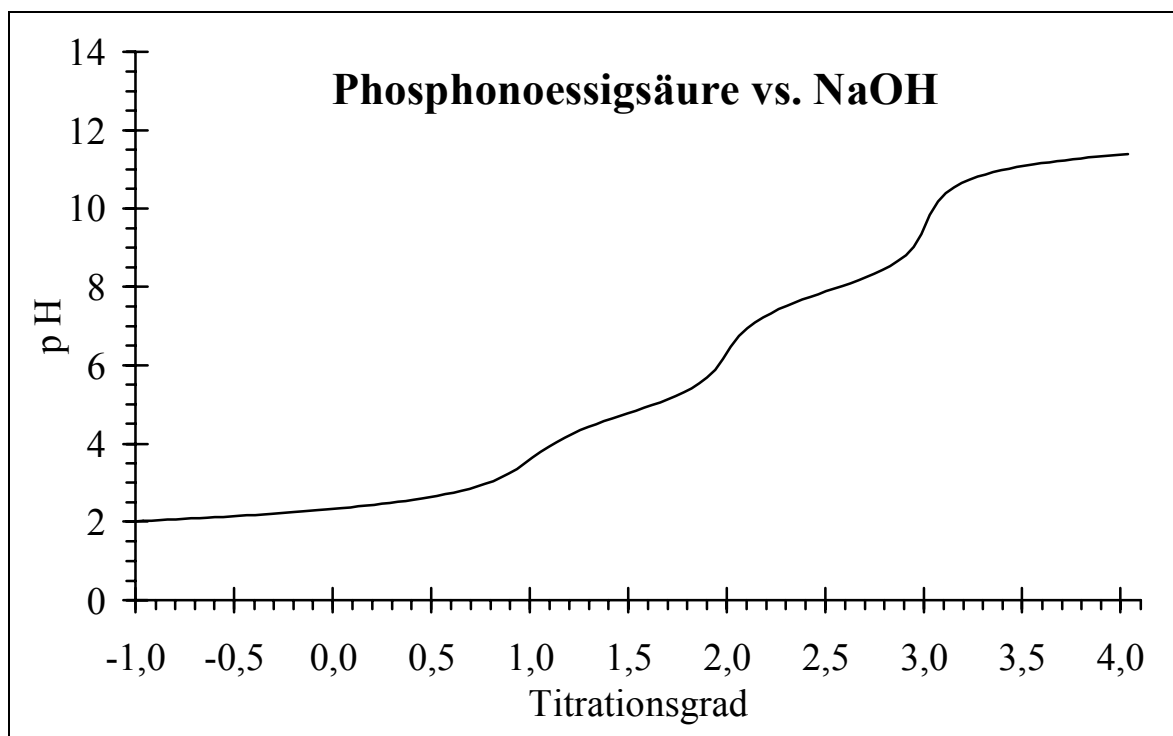


Abbildung 2.35:  $p_{\text{H}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Phosphonoessigsäure **58**.

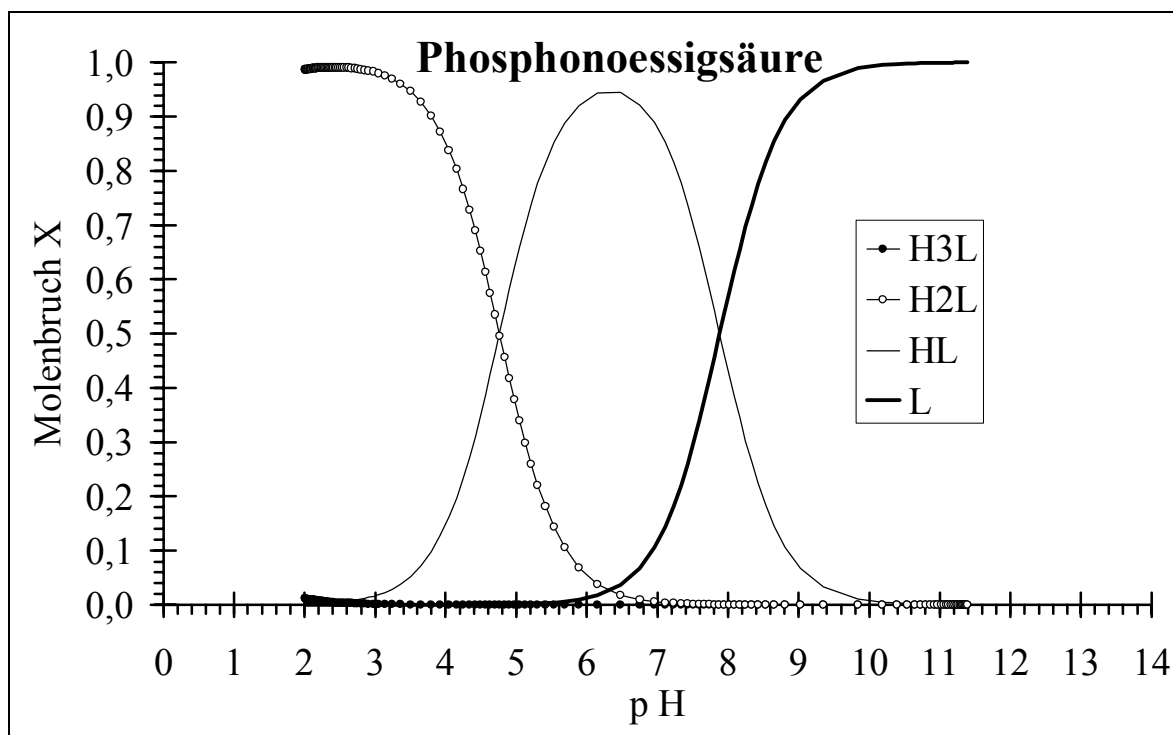


Abbildung 2.36: Molenbruch X gegen experimentelle  $p_{\text{H}}$  für Phosphonoessigsäure **58**.  
 $p^{\text{c}}K_{\text{S}1} < 1$ ;  $p^{\text{c}}K_{\text{S}2} = 4,763$ ;  $p^{\text{c}}K_{\text{S}3} = 7,871$ .  $\text{H}_3\text{L} \equiv \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_5\text{P}$ ;  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_4\text{C}_2\text{O}_5\text{P}^-$ ;  $\text{HL} \equiv \text{H}_3\text{C}_2\text{O}_5\text{P}^{2-}$ ;  $\text{L} \equiv \text{H}_2\text{CPO}_5^{3-}$ .

| <u>59</u><br><br><b>a</b> | Phosphonopropionsäure                                           |   |                             |      |                                      |                   |     |      |                 |                |                |       | Zugabekonzentrationen<br>und -volumina |      |       |       | Vorlage nach<br>der<br>Titration |  |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|---|-----------------------------|------|--------------------------------------|-------------------|-----|------|-----------------|----------------|----------------|-------|----------------------------------------|------|-------|-------|----------------------------------|--|
|                           | Zusammensetzung und Eigenschaften der Vorlage vor der Titration |   |                             |      |                                      |                   |     |      |                 |                |                |       |                                        |      |       |       |                                  |  |
|                           | V <sub>V</sub><br>ml                                            | b | Konz. u. Einwaage <b>59</b> |      | Weitere Zusätze in mmol <sup>d</sup> |                   |     |      | M <sup>2+</sup> | I <sup>e</sup> | τ <sup>f</sup> | mol/l |                                        | g    | ml    | h     |                                  |  |
|                           |                                                                 |   | mmol/l                      | mg   | c                                    | mmol <sup>d</sup> | HCl | NaOH |                 |                |                | NaCl  | HCl                                    |      |       |       |                                  |  |
| 01                        | 100,00                                                          |   | 5,582                       | 86,0 | 0,5582                               | 9,956             |     |      |                 | 0,099          | -17,8          |       | 0,9970                                 | 0,05 | 15,01 | 0,166 | 9,0                              |  |
| 02                        | 100,00                                                          |   | 5,589                       | 86,1 | 0,5589                               | 9,956             |     |      |                 | 0,099          | -17,8          |       | 0,9970                                 | 0,05 | 15,01 | 0,167 | 9,0                              |  |
| 03                        | 100,00                                                          |   | 5,576                       | 85,9 | 0,5576                               | 9,956             |     |      |                 | 0,099          | -17,8          |       | 0,9970                                 | 0,05 | 15,01 | 0,166 | 9,0                              |  |

Tabelle 2.35: Parameter der Titrationen für Phosphonopropionsäure **59**. Die Molmasse der Wägeform Phosphonopropionsäure beträgt  $FW[H_7C_3O_5P] = 154,06$  g/mol. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Vorlagevolumen vor Titrationsbeginn. **c** Genauigkeit der Waage  $\pm 0,1$  mg. Titrationen 01 bis 03: Absoluteinwaage 86 mg  $\Rightarrow$  relativer Fehler ist 0,12%. **d** Probe, NaCl und Metallsalze wurden eingewogen. HCl bzw. NaOH wurden in Form faktorierter Lösungen zugesetzt (Volumina in V<sub>V</sub> berücksichtigt). **e** Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot Z_i^2)$  mit C<sub>i</sub> Konzentration der Komponente i, Z<sub>i</sub> Ionenladung der Komponente i. **f** Titrationsgrad  $\tau \equiv (\text{Äquivalente Titrator}) / (\text{Äquivalente Probe})$ .  $\tau=0 \Leftrightarrow$  vollprotonierte Neutralsäurespezies. **g** Faktorbestimmungen Urterer Kalium-Hydrogen-Phthalat gegen unbee- kannte NaOH bzw. HCl gegen bekannte NaOH. Faktor  $\equiv$  Nominalkonzentration / Konzentration. **h** Die Gesamtzugabe V<sub>Z</sub> wurde in Schritten von ΔV<sub>Z</sub> ml zugegeben.

| 59                     | Elektrodenparameter<br>erweiterte Nernst-<br>Gleichung [mV] <sup>b</sup> |        |   |   |   | Phosphonopropionsäure                        |       |        |        |        |        |        |  |  |      | Abgeleitete Ergebnisse <sup>d</sup><br>p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub>   p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> |       |       |  |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------|---|---|---|----------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--|
|                        | G   E°   J <sub>H</sub>   J <sub>OH</sub>                                |        |   |   |   | Iterationsergebnisse aus ITERAX <sup>c</sup> |       |        |        |        |        |        |  |  |      |                                                                                                                                                                          |       |       |  |
|                        |                                                                          |        |   |   |   |                                              |       |        |        |        |        |        |  |  |      |                                                                                                                                                                          |       |       |  |
|                        | a                                                                        | mmol/l |   |   |   |                                              | rms   |        |        |        |        |        |  |  |      |                                                                                                                                                                          |       |       |  |
| 01                     | 58,0                                                                     | 393,4  | 0 | 0 | 0 | 5,482                                        | 7,924 | 0,0074 | 12,691 | 0,0107 | 14,730 | 0,0226 |  |  | 2,78 | 2,039                                                                                                                                                                    | 4,767 | 7,924 |  |
| 02                     | 58,0                                                                     | 393,4  | 0 | 0 | 0 | 5,489                                        | 7,923 | 0,0074 | 12,688 | 0,0107 | 14,715 | 0,0228 |  |  | 2,77 | 2,026                                                                                                                                                                    | 4,765 | 7,923 |  |
| 03                     | 58,0                                                                     | 393,4  | 0 | 0 | 0 | 5,476                                        | 7,924 | 0,0075 | 12,692 | 0,0107 | 14,729 | 0,0227 |  |  | 2,78 | 2,036                                                                                                                                                                    | 4,768 | 7,924 |  |
| $\bar{X}$ <sup>e</sup> |                                                                          |        |   |   |   | 7,924                                        |       | 12,690 |        | 14,725 |        |        |  |  |      | 2,034                                                                                                                                                                    | 4,767 | 7,924 |  |
| $\pm\sigma_{n-1}$      |                                                                          |        |   |   |   | 0,001                                        |       | 0,002  |        | 0,008  |        |        |  |  |      | 0,007                                                                                                                                                                    | 0,002 | 0,001 |  |

Tabelle 2.36: Iterationsparameter der Titrations für Phosphonopropionsäure 59. Es bedeuten: **a** Titrationsnummer. **b** Elektrodenparameter der erweiterten Nernst-Gleichung ( $E=E^{\circ}+G \cdot pH+J_H \cdot 10^{-pH}+J_{OH} \cdot 10^{-pOH}$ ) aus Blanktitration. **c** Iterativ korrigierte Konzentration der Probe und Stabilitätskonstanten ( $\beta_i \equiv [H_i L^{(n-i)}] / \{[H^+]^i \cdot [L^{n-}] \}$ ).  $\omega$  ist die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) der jeweiligen Stabilitätskonstante und rms (root of mean squares) die Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscyclus. Es wurde jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse freigebbare Anzahl der lg β-Werte zur Iteration freigegeben (hier alle). **d** p<sup>c</sup>K<sub>S</sub>  $\Leftrightarrow \Delta \lg \beta = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i$ . **e**  $\bar{X}$  : arithmetische Mittelwerte.  $\sigma_{n-1}$  : Stichprobenstandardabweichung über die Meßwerte.

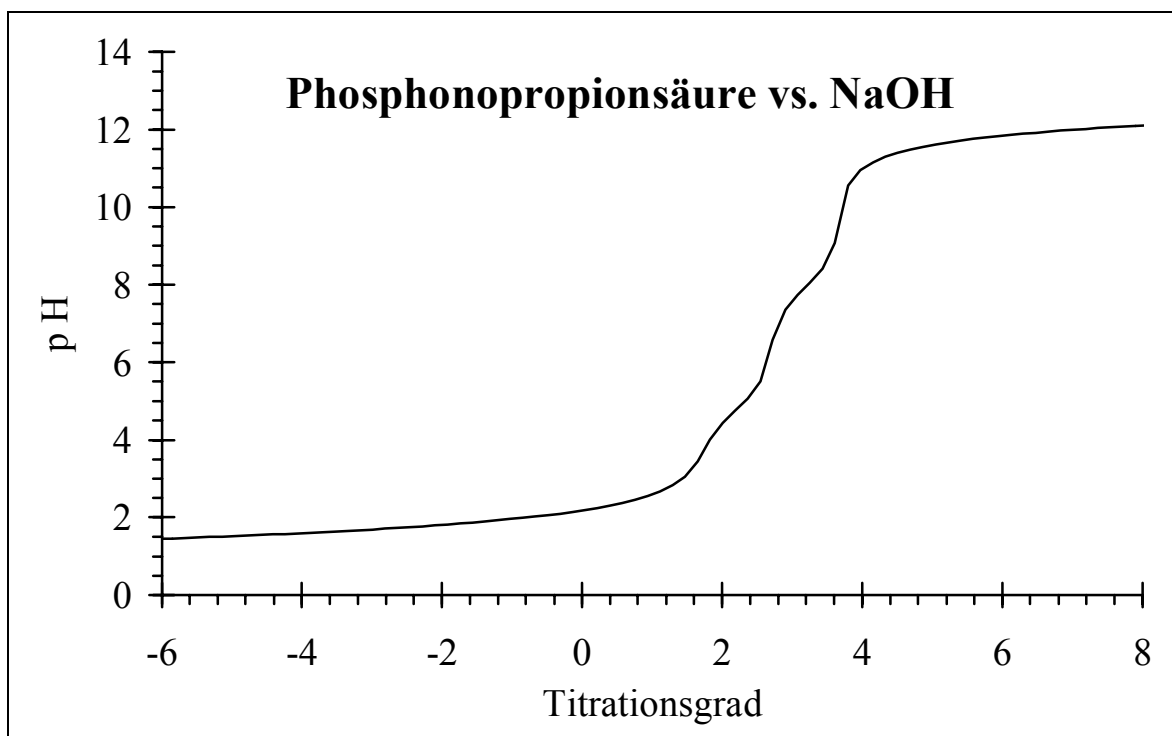


Abbildung 2.37:  $p_{\text{CH}}$  gegen Titrationsgrad  $\tau$  für Phosphonopropionsäure **59**.

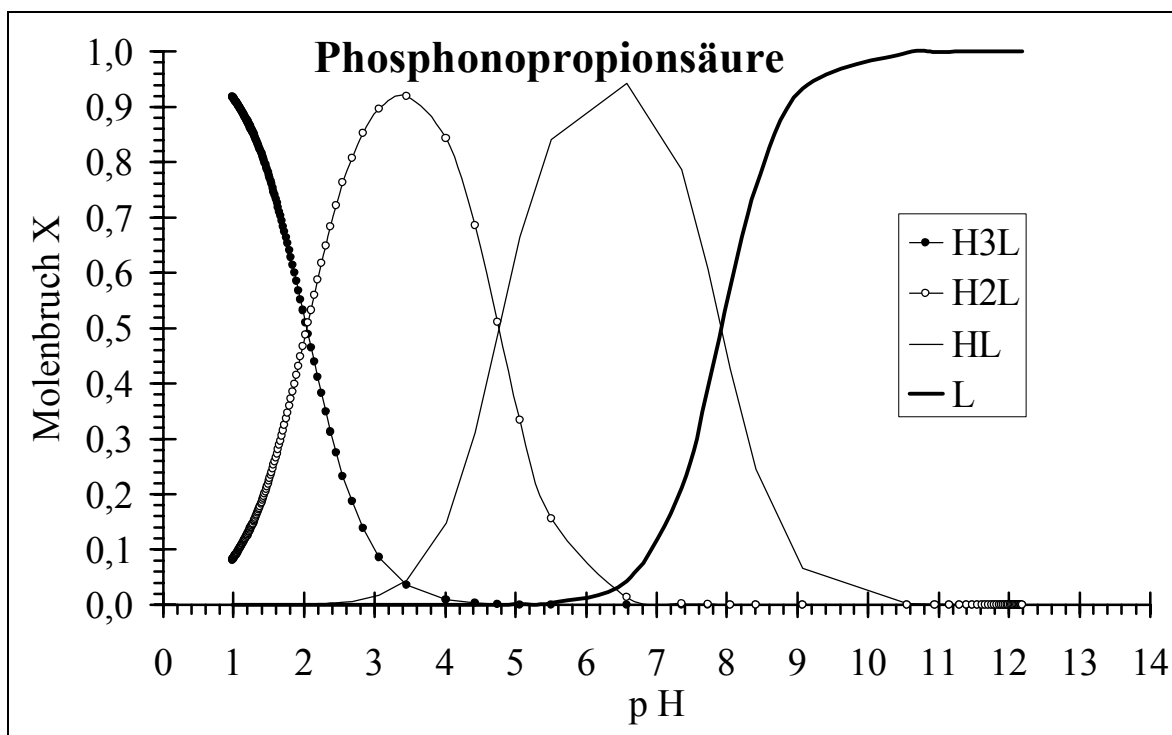


Abbildung 2.38: Molenbruch X gegen experimentelle  $p_{\text{CH}}$  für Phosphonopropionsäure **59**.  $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}=2,034$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S2}}=4,767$ ;  $p^{\text{C}}K_{\text{S3}}=7,924$ .

$\text{H}_3\text{L} \equiv \text{H}_7\text{C}_3\text{O}_5\text{P}$ ;  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_6\text{C}_3\text{O}_5\text{P}^-$ ;  $\text{HL} \equiv \text{H}_5\text{C}_3\text{O}_5\text{P}^{2-}$ ;  $\text{L} \equiv \text{H}_4\text{C}_3\text{O}_5\text{P}^{3-}$ .

## 2.5 Ergebnisse im Literaturvergleich

Die in dieser Arbeit bestimmten makroskopischen Dissoziationskonstanten ( $p^cK_S$ -Werte!) werden hier noch einmal in Tabellenform zusammengefaßt und den Angaben der Literatur gegenübergestellt. Für die Substanzen **21-43** wurden bisher keine Literaturwerte für Dissoziationskonstanten (bzw. Stabilitätskonstanten mit  $H^+$ ) veröffentlicht. Für die Literaturangaben zu **51-59** ist zu beachten, daß in der Literatur meistens nur die  $p^{mix}K_S$ -Werte, nicht aber rein aktivitäts- bzw. rein konzentrationsbezogene Werte bestimmt wurden! Aus diesem Grunde werden dort auch Ionenstärke und Konzentrationen angegeben, sofern diese in der Literatur dokumentiert waren. Sofern Angaben zu Bestimmungsverfahren und Bestimmungsgenauigkeiten gemacht wurden, wurden auch diese übernommen.

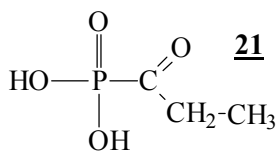
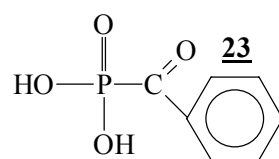
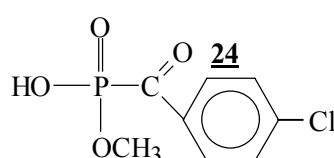
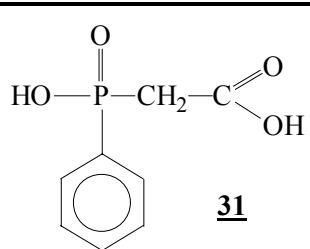
|           |                                                                                     |                            | Diese Arbeit                           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|
| <b>21</b> |   | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$ | $0,951 \pm 0,040$<br>$5,609 \pm 0,021$ |
| <b>23</b> |  | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$ | $1,774 \pm 0,148$<br>$5,801 \pm 0,055$ |
| <b>24</b> |  | $p^cK_{S1}$                | $2,344 \pm 0,024$                      |
| <b>31</b> |  | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$ | $1,927 \pm 0,088$<br>$5,040 \pm 0,023$ |

Tabelle 2.39: (Teil 1) Dissoziationskonstanten. I: Ionenstärke c: Konzentration bei der Messung. Angabe der Bestimmungsgenauigkeit als: **S1** Stichprobenstandardabweichung  $\pm\sigma_{n-1}$ ; **S** Grundgesamtheitsstandardabweichung  $\pm\sigma_n$ ; **G** beobachteter Größtfehler; **?**  $\pm$ -Angabe vorhanden aber nicht erläutert; **nn** keine Angabe.

## Fortsetzung der Tabelle 2.39

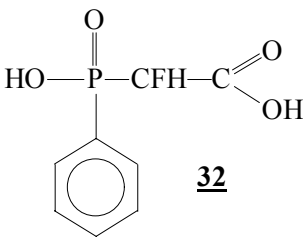
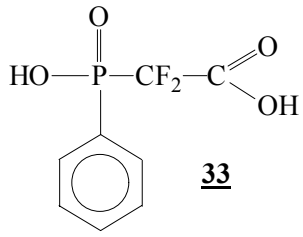
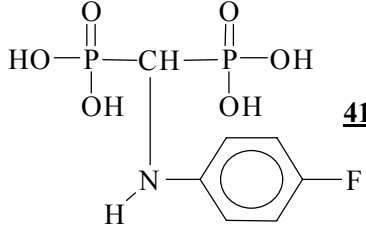
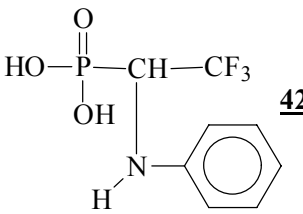
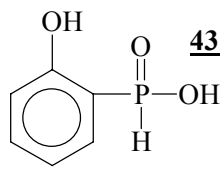
|           |                                                                                                  |                                                                         | Diese Arbeit                                                                                                                            |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>32</b> | <br><b>32</b>   | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$                                              | $0,807 \pm 0,054$ <sup>&lt;1</sup><br>$3,194 \pm 0,054$                                                                                 |
| <b>33</b> | <br><b>33</b>   | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$                                              | $0,431 \pm 0,125$ <sup>&lt;1</sup><br>$2,570 \pm 0,125$                                                                                 |
| <b>41</b> | <br><b>41</b>  | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$<br>$p^cK_{S3}$<br>$p^cK_{S4}$<br>$p^cK_{S5}$ | $0,500 \pm 0,055$ <sup>&lt;1</sup><br>$0,991 \pm 0,053$ <sup>&lt;1</sup><br>$2,556 \pm 0,012$<br>$6,561 \pm 0,001$<br>$9,933 \pm 0,001$ |
| <b>42</b> | <br><b>42</b> | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$<br>$p^cK_{S3}$                               | $0,752 \pm 0,924$ <sup>&lt;1</sup><br>$5,567 \pm 0,004$<br>$8,681 \pm 0,011$                                                            |
| <b>43</b> | <br><b>43</b> | $p^cK_{S1}$<br>$p^cK_{S2}$                                              | $4,505 \pm 0,165$<br>$6,601 \pm 0,164$                                                                                                  |

Tabelle 2.39: (Teil 2) Dissoziationskonstanten. Angabe der Bestimmungsgenauigkeit als **S1** (Stichprobenstandardabweichung  $\pm\sigma_{n-1}$ ) oder **S** (Grundgesamtheitsstandardabweichung  $\pm\sigma_n$ ) oder **G** (beobachteter Größtfehler). ?  $\pm$ -Angabe vorhanden aber nicht erläutert **nn** keine Angabe **I** Ionenstärke **c** Konzentration bei der Messung. <sup><1</sup> Die Iteration für  $\lg \beta_n$  konvergierte nicht. Die Angaben beruhen auf sinnvollen Abschätzungen für  $\lg \beta_n$ .

Fortsetzung der Tabelle 2.39

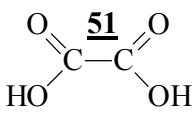
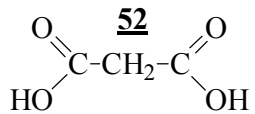
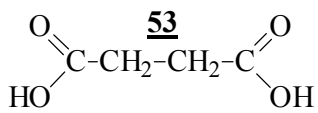
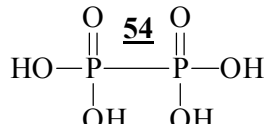
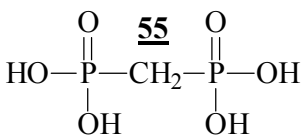
|           | Diese Arbeit                                                                                                             |                                                                                                                                                        | Ergebnisse aus der Literatur zum Vergleich                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                       |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>51</b> | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$                                                               | 0,716 ±0,199<br>3,825 ±0,071<br>                                      | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}}$                                                                   | 1,271 ±nn [6]<br>4,266 ±nn [6]<br>I=nn nn°C<br>c=nn mol/l                                                                                                                                                                                   | 1,04 ±0,10 <b>G</b> [7]<br>3,82 ±0,04 <b>G</b> [7]<br>I=0,1 25°C<br>c=nn mol/l                        |
| <b>52</b> | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$                                                               | 2,597 ±0,087<br>5,274 ±0,027<br>                                      | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}}$                                                                   | 2,847 ±nn [6]<br>5,696 ±nn [6]<br>I=nn nn°C<br>c=nn mol/l                                                                                                                                                                                   | 2,65 ±0,05 <b>G</b> [7]<br>5,28 ±0,05 <b>G</b> [7]<br>I=0,1 25°C<br>c=nn mol/l                        |
| <b>53</b> | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$                                                               | 3,960 ±0,052<br>5,278 ±0,046<br>                                     | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}}$                                                                   | 4,207 ±nn [6]<br>5,638 ±nn [6]<br>I=nn nn°C<br>c=nn mol/l                                                                                                                                                                                   | 4,00 ±0,02 <b>G</b> [7]<br>5,24 ±0,04 <b>G</b> [7]<br>I=0,1 25°C<br>c=nn mol/l                        |
| <b>54</b> | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S4}}$ | 0,662 ±0,049 <1<br>2,134 ±0,056<br>6,750 ±0,013<br>9,454 ±0,043<br> | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S3}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S4}}$ | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}=2,2 \pm\text{nn}$ [9]<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}=2,81 \pm\text{nn}$ [9]<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}=7,27 \pm\text{nn}$ [9]<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S4}}=10,03 \pm\text{nn}$ [9]<br>I=nn 25°C<br>c=nn mol/l | << 2 ±nn [10]<br>2,1 ±nn? [10]<br>6,77 ±0,01? [10]<br>9,48 ±0,01? [10]<br>I=0,1 20°C<br>c=0,001 mol/l |
| <b>55</b> | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S4}}$ | 0,752 ±0,214<br>2,554 ±0,129<br>6,843 ±0,014<br>10,042 ±0,015<br>   | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S3}}$<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S4}}$ | 1,7 ±nn [11]<br>2,72 ±nn [11]<br>7,38±nn [11]<br>10,42 ±nn [11]<br>I=0,1 25°C<br>c=nn mol/l                                                                                                                                                 | << 2 ±nn [10]<br>2,5 ±nn [10]<br>6,87 ±0,01? [10]<br>10,33 ±nn [10]<br>I=0,1 20°C<br>c=0,001 mol/l    |

Tabelle 2.39: (Teil 3) Dissoziationskonstanten. Vergleich eigener Ergebnisse mit solchen der Literatur. Angabe der Bestimmungsgenauigkeit als **S1** (Stichprobenstandardabweichung ±σ<sub>n-1</sub>) oder **S** (Grundgesamtheitsstandardabweichung ±σ<sub>n</sub>) oder **G** (beobachteter Größtfehler). ? ±-Angabe vorhanden aber nicht erläutert **nn** keine Angabe **I** Ionenstärke **c** Konzentration bei der Messung. <1 Die Iteration für lg β<sub>n</sub> konvergierte nicht. Die Angaben beruhen auf willkürlichen Festlegungen für lg β<sub>n</sub>.

Fortsetzung der Tabelle 2.39

|           |                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                          | Diese Arbeit                                                                     | Literaturergebnisse                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>56</b> | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{56} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$ | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S4}}$ | $1,606 \pm 0,014$<br>$2,612 \pm 0,000$<br>$7,306 \pm 0,000$<br>$8,406 \pm 0,009$ | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}} \ll 2 \pm \text{nn}$ [10]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}} = 2,6 \pm \text{nn}$ [10]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S3}} = 7,34 \pm \text{nn}$ [10]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S4}} = 8,35 \pm \text{nn}$ [10]<br>$I = 0,1 \quad 20^\circ\text{C}$<br>$c = 0,001 \text{ mol/l}$ |
| <b>57</b> | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{57} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$                           | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}$                                | $0,499 \pm 0,168$ <sup>&lt;1</sup><br>$3,792 \pm 0,118$<br>$7,705 \pm 0,066$     | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}} = \text{nn} \pm \text{nn}$ [12]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}} = 3,47 \pm 0,017?$ [12]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S3}} = 6,99 \pm 0,25?$ [12]<br>$I = 0,2 \quad 25^\circ\text{C}$<br>$c = 0,003 \text{ mol/l}$                                                            |
| <b>58</b> | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{58} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$               | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}$                                | $0,748 \pm 0,321$ <sup>&lt;1</sup><br>$4,763 \pm 0,004$<br>$7,871 \pm 0,013$     | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}} = \text{nn} \pm \text{nn}$ [12]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}} = 4,86 \pm 0,06?$ [12]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S3}} = 7,46 \pm 0,08?$ [12]<br>$I = 0,2 \quad 25^\circ\text{C}$<br>$c = 0,003 \text{ mol/l}$                                                             |
| <b>59</b> | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{59} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$   | $p^{\text{C}}K_{\text{S1}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S2}}$<br>$p^{\text{C}}K_{\text{S3}}$                                | $2,034 \pm 0,007$<br>$4,767 \pm 0,002$<br>$7,924 \pm 0,001$                      | $p^{\text{mix}}K_{\text{S1}} = 1,63 \pm 0,07?$ [12]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S2}} = 4,52 \pm 0,25?$ [12]<br>$p^{\text{mix}}K_{\text{S3}} = 7,51 \pm 0,09?$ [12]<br>$I = 0,2 \quad 25^\circ\text{C}$<br>$c = 0,003 \text{ mol/l}$                                                                      |

Tabelle 2.39: (Teil 4) Dissoziationskonstanten. Vergleich eigener Ergebnisse mit solchen der Literatur. Angabe der Bestimmungsgenauigkeit als **S1** (Stichprobenstandardabweichung  $\pm\sigma_{n-1}$ ) oder **S** (Grundgesamtheitsstandardabweichung  $\pm\sigma_n$ ) oder **G** (beobachteter Größtfehler). ?  $\pm$ -Angabe vorhanden aber nicht erläutert **nn** keine Angabe **I** Ionenstärke **c** Konzentration bei der Messung. <sup><1</sup> Die Iteration für  $\lg \beta_n$  konvergierte nicht. Die Angaben beruhen auf willkürlichen Festlegungen für  $\lg \beta_n$ .

## 2.6 Diskussion der Ergebnisse

Bei den Messungen zu den Serien 2, 3 und 4 (Substanzen 21 bis 43) handelte es sich um genuine Erstmessungen. Die Literatur bietet daher nur für die Substanzen 51-59 Vergleichswerte. Den gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmenden Literaturwerten wurden Literaturzitate mit großen Abweichungen gegenübergestellt.

Bei den symmetrischen Säuren 51-56 bestätigt diese Arbeit die in der Literatur publizierten Ergebnisse. Die in dieser Arbeit ermittelten Abweichungen sind meist geringer als die in der jeweiligen Literatur angegebenen Werte für die Größtfehler.

Bei Hypodiphosphorsäure 54 erstaunen jedoch die Abweichungen zu den durch TREADWELL und SCHWARZENBACH 1950 [9] publizierten Werten. Die  $p^{\circ}K$ -Werte liegen dort um etwas mehr als 0,5 Einheiten höher als die  $p^{\circ}K$ -Werte dieser Arbeit, obwohl es sich laut den Literaturangaben ebenfalls um  $p^{\circ}K$ -Werte handelt. Leider wird bei [9] nicht auf experimentelle Bedingungen wie Ionenstärke und Konzentration eingegangen. Abweichungen können somit nur aus dem Bestimmungsverfahren (graphische Ableitung der vierstufigen Titrationskurve) gefolgert werden.

Für die Phosphonocarbonsäuren 57 bis 59 liegen nur die 1991 von ROBITAILLE [12] bestimmten Vergleichswerte vor (das verwendete Bestimmungsverfahren liefert  $p^{\text{mix}}K$ -Werte). Die Werte für  $p^{\text{mix}}K_{S2}$  (bzw.  $p^{\circ}K_{S2}$ ) der Alkylphosphonsäuren liegen nah, die für  $p^{\text{mix}}K_{S3}$  (bzw.  $p^{\circ}K_{S2}$ ) liegen um mehr als 0,5 Einheiten niedriger.

Robitaille bestimmte die  $p^{\text{mix}}K$ -Werte jedoch nicht als primäres Ziel seiner Arbeiten. Auf das Ziel chemische Verschiebungen durch NMR zu bestimmen konzentriert wurden die Dissoziationskonstanten offensichtlich nur mit geringer Sorgfalt bestimmt. Die Konzentrationen und Ionenstärken liegen, wie für NMR-Messungen üblich, relativ hoch. Die titrierten Volumina sind gering. Ebenfalls ist die Anzahl der Titrationspunkte der dreistufigen Titrationskurven als gering anzunehmen. Die Resultate und Fehlerangaben von ROBITAILLE [12] müssen daher in Hinblick auf das unsichere Bestimmungsverfahren als unklar bzw. zweifelhaft angesehen werden.

## 2.7 Diskussion der Methode

Die in dieser Arbeit verwendete Bestimmungsmethode für Stabilitätskonstanten beinhaltet sowohl Standardverfahren, als auch eigens in unserem Arbeitskreis entwickelte Verfahren.

Zu den allgemein anerkannten Verfahrensschritten gehören Wägung, Volumenmessung über Meßkolben, Volumendosierung mittels automatischer Bürette, potentiometrische pH-Messung mittels Glaselektrode (Einstabmeßkette) und rechnergestützte Registrierung der Meßdaten, Titration mit dynamischer Zugabevolumenschrittweite zur Gehaltsbestimmung, Titration mit konstanter Zugabevolumenschrittweite zur Dissoziationskonstantenbestimmung und rechnergestützte Registrierung von UV-Vis-Spektren mittels Simultanspektrometer über Tauchsonde.

### *Rechnergestützte Auswertung*

Die rechnergestützte Auswertung bedarf der Diskussion.

Das Programm ITERAX berechnet die jeweiligen Parameter durch iterative Variation der Parameter der Simulationsgleichung. Dabei wird der rms-Wert (root of mean squares) als Iterationsgüteparameter verwendet. Er bewertet die Übereinstimmung experimenteller und simulierter Titrationsdaten und wird schrittweise minimiert.

Der hier verwendete rms ist eine Grundgesamtheitsstandardabweichung ( $\sigma_n$ ) des jeweils letzten Iterationscyclus, da alle zur Simulation genutzten Werte einfließen [5]. Er wird unter Einbeziehung aller Differenzen zwischen simulierten und experimentellen Datenpunkten der jeweiligen Titration bestimmt.

Dieser Parameter zeigte sich unter anderem stark abhängig von:

- a) dem Status der Datenwichtung (Ja/Nein),
- b) der Art der gleichzeitig iterierten Parameter (Bruttostabilitätskonstanten, Konzentrationen, Elektrodenparameter...) und
- c) der Anzahl der gleichzeitig iterierten Parameter (!).

### Datenwichtung

Die Datenwichtung wichtet Abweichungen in „flachen“ Kurventeilen stärker. Der Terminus „flach“ bezieht sich dabei auf Bereiche geringerer Steigung der Auftragung des Potentials [mV] gegen das Zugabevolumen [ml]. Naturgemäß wird dadurch der absolute rms-Wert beeinflusst.

*Blanktitrationen:* Die Wichtung wurde bei der Iteration von „Blanktitrationen“ eingeschaltet. Damit konnte eine schnellere Konvergenz erreicht werden. Überprüfungen ergaben die

gleichen Iterationsergebnisse für Blanktitrationen, wenn die Datenwichtung nicht benutzt wurde.

*Mehrbasige Säuren:* Die Äquivalenzpunkte liegen hier so nahe beieinander, daß die Bereiche um die Pufferpunkte nicht „flach“ sind. Hinzu kommt, daß bei der in dieser Arbeit gewählten Verfahrensweise für die Titrations mehrbasiger Säuren zum Teil weite Bereiche sehr geringer Steigung auftreten. Dies sind vor allem die Bereiche von  $\tau < 0$  bis  $\tau \approx 0,5$  und  $\tau > (n+0,5)$  bis zum Titrationsende ( $n$  = Basigkeit der Säure  $H_nL$ ). Bei eingeschalteter Datenwichtung erfolgte daher eine Konvergenz auf diese Bereiche und es traten starke Abweichungen im Bereich der Pufferpunkte auf. Bei der Iteration mehrbasiger Säuren wurde die Datenwichtung daher abgeschaltet.

Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt, wenn ein sehr großer Mineralsäureüberschuß die zu analysierende Titrationskurve „überdeckt“. Der Effekt konnte bei den Titrations 06 bis 10 für die Phosphonosalicylsäure **43** demonstriert werden. Die Iteration mit ITERAX führte hier erwartungsgemäß, zu falschen Ergebnissen.

#### Art der Parameter

Je nach Art der Parameter ergaben sich stark unterschiedliche rms-Werte. Dies folgt direkt aus dem unterschiedlichen Einfluß dieser Parameter ( $\lg \beta$ , Konzentration etc) auf Simulationsfunktion und Fehlerfunktion.

#### Anzahl der Parameter

Je mehr Parameter gleichzeitig iteriert werden, desto geringer liegt der durch ITERAX ausgegebene rms-Wert. Damit können die rms-Werte von Titrations verschiedenen Aufbaus nicht miteinander verglichen werden!

Auf Grund dieser Abhängigkeiten wurde für die rms-Angabe in den Tabellen jeweils die ohne signifikante Änderung der Iterationsergebnisse maximal freigebbare Anzahl der  $\lg \beta$ -Werte bei ausgeschalteter Datenwichtung zur Iteration freigegeben. Dies sind normalerweise alle  $\lg \beta$ -Werte mit Ausnahme des letzten, zahlenmäßig größten,  $\lg \beta_n$  (dieser korrespondiert zum kleinsten  $pK_{S1}$ -Wert).

### *Stabilitätskonstante $\lg \beta_n$*

Da die Konzentration der Proben kleiner oder gleich  $10^{-2}$  mol/l gewählt wurde, haben  $pK_S$ -Werte die wesentlich kleiner als 2 sind auch kaum Einfluß auf den Potentialverlauf der Titrationskurve. Dies erklärt sich durch die Natur der Gleichgewichtskonstante.

Je kleiner der reale  $pK_S$ -Wert ist, desto geringer ist auch sein Einfluß auf die Konzentration (Aktivität) der  $H^+$ -Ionen ( $\Leftrightarrow$  Meßgröße). Die Größe des Iterationsgütekriteriums rms wird damit zusehends vom Zahlenwert des Parameters entkoppelt. Die Iteration des entsprechenden  $\lg \beta$ -Wertes wird genau dann unmöglich, wenn eine beliebige Veränderung des Zahlenwertes nur noch zu Potentialveränderungen im Bereich des Meßwertrauschens führt.

Da ITERAX außerdem die Iteration nach einer vordefinierbaren maximalen Anzahl von Iterationscyclen abbricht, resultieren zwei mögliche Ergebnisse der Iteration (bei  $pK_S < 1$ ).

- a) Die Iteration konvergiert nicht und ITERAX bricht nach der Höchstcyclenanzahl ab. Der, zum unterhalb Eins liegenden  $pK_S$ -Wert korrespondierende,  $\lg \beta$ -Wert wird von ITERAX mit beliebigen Werten versehen. Eine Fortsetzung der Iteration liefert jeweils das gleiche Resultat (Abbruch nach der Höchstcyclenanzahl), aber einen anderen zufälligen  $\lg \beta$ -Wert.
- b) Die Iteration endet in einer zufälligen Konvergenz auf ein lokales Minimum des Meßwertrauschens. Dies ist eine Schwäche des in ITERAX verwendeten Iterators (Newton-Raphson).

Dementsprechende steigen die von ITERAX ausgegebenen rms-Werte auch stark an. Dies wird jedoch bei einer höheren Anzahl gleichzeitig iterierter Werte nicht immer deutlich.

Die von ITERAX ausgegebenen Standardabweichungen der Einzelparameter ( $\sigma$ -Werte) zeigen sich leider ebenfalls abhängig von der Anzahl der iterierten Parameter, womit auch diese nicht als absolute Güteparameter verstanden werden können.

### *Verwertbarkeit der ITERAX-Gütekriterien*

Trotz der oben genannten Einschränkungen ist es legitim die ITERAX-Standardabweichungen (rms und  $\sigma$ ) als Güteparameter heranzuziehen. Diese dürfen aber nur als relativ wahrgenommen werden. Je kleiner ihr Zahlenwert ist, desto besser ist auch die Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. Eine Diskussion der absoluten Werte der Standardabweichungen ist jedoch illegitim und unterbleibt daher auch!

### *Verwertbarkeit der ITERAX-Ergebnisse*

Der iterativen Bestimmung der  $p^cK_S$ -Werte sind nicht nur die oben genannten mathematischen Grenzen gesetzt. So benötigt ITERAX für alle  $n+1$   $\lg \beta$ -Werte einer  $n$ -basigen Säure konkrete Start-Zahlenwerte. Die iterative Veränderung einer  $\lg \beta_i$  hat auf den Wert der übergeordneten  $\lg \beta_{i+1}$  keinen Einfluß (vgl. Diskussion der Methode). Da bei kleinen Differenzen  $\Delta \lg \beta$  ( $\Leftrightarrow p^cK_S = \lg \beta_{i+1} - \lg \beta_i < 1$ ) keine konvergente Iteration erzielbar ist, mußten die Zahlenwerte der  $\lg \beta_n$  willkürlich vorgegeben werden. Korrespondierende  $p^cK_S$ -Werte  $< 1$  sind dementsprechend willkürlich.

Betrachten wir die Ergebnisse jedoch im Rahmen der einschränkenden Rahmenbedingungen ( $p^cK_S > -\lg C_T$ ), so wird erkennbar, daß das Bestimmungsverfahren jeder Kritik stand hält und den klassischen graphischen und mathematischen Verfahren in Geschwindigkeit und Akurazität überlegen ist.

## 2.8 Literatur

- [1] H.J. MAJER; „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsverfahren - Das PHOTO\_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [2] G. HÄGELE, H.J. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren -V Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO\_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 9 (1992) 922-929
- [3] Ich danke Herrn Professor Dr. Paolo Finocchiaro und seinem Arbeitskreis am Instituto Chimico Facoltà Ingegneria Università di Catania, Italien, für die Überlassung der Substanzen.
- [4] Ich danke Herrn Ralf Classen für die Überlassung ausreichender Substanzmengen. Er synthetisierte diese Substanzen im Rahmen seiner Diplomarbeit (1992) und Dissertation (1996) im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Arbeitskreis Prof. Dr. G. Hägele.
- [5] A.W. BIER; „Präzisions-pH-Messung und computerunterstützte Auswertung in der analytischen Chemie“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1990)
- [6] G.W.C. KAYE [Hrsg.]; Longman; Harlow, Essex; „Tables of physical and chemical constants“, XI (1995) 335
- [7] A.E. MARTELL und R.M. SMITH; Plenum Press; New York; „critical stability constants“, 3 (1977) 92-95
- [8] A.E. MARTELL und R.M. SMITH; Plenum Press; New York; „critical stability constants“, 4 (1976) 73
- [9] W.D. TREADWELL und G. SCHWARZENBACH; „Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure“, *Helvetica Chimica Acta* 11 (1928) 405-416
- [10] G. SCHWARZENBACH und J. ZURE; „Die Pyro- und die Unterphosphorsäure im Vergleich mit organischen Diphosphonsäuren“, *Monatshefte für Chemie* 81 (1950) 202-212
- [11] V.A. PALM; „Tables of rate and equilibrium constants of heterolytic organic reactions“, Moscow (1975), zitiert in [www.Chemweb.com](http://www.Chemweb.com).
- [12] L. ROBITAILLE; „An Analysis Of The pH-Dependent Chemical-Shift Behavior Of Phosphorus-Containing Metabolites“, *Journal of magnetic resonance* 92 (1991) 73-84

|         |                                                   |     |
|---------|---------------------------------------------------|-----|
| 3       | WinMikro der Mikro-Iterator und Mikro-Simulator   | 114 |
| 3.1     | Das PHOTO_T-Konzept                               | 114 |
| 3.2     | Erweiterung des Konzeptes - das Programm WinMikro | 114 |
| 3.2.1   | Motivation                                        | 114 |
| 3.2.2   | Was ist WinMikro?                                 | 114 |
| 3.2.3   | Iteration                                         | 115 |
| 3.2.4   | Simplex-Simulated-Annealing [5, 6]                | 117 |
| 3.2.4.1 | Pools - Parametersätze - Fehlerpunkte             | 117 |
| 3.2.4.2 | Parameterpool - Fehlerpool                        | 117 |
| 3.2.4.3 | Reflektion                                        | 118 |
| 3.2.4.4 | Iterationsprozess                                 | 119 |
| 3.2.4.5 | Parametrierung des Iterators - Nebenminima        | 120 |
| 3.2.5   | Benutzeroberfläche                                | 121 |
| 3.3     | Literatur                                         | 141 |

### 3 WinMikro der Mikro-Iterator und Mikro-Simulator

#### 3.1 *Das PHOTO\_T-Konzept*

H.J. MAJER und G. HÄGELE stellten 1992 das PHOTO\_T-Konzept vor [1, 2]. Primäres Ziel dieses Konzeptes war es, die für biorelevante Prozesse wichtigen mikroskopischen Stabilitätskonstanten zu bestimmen. H.J. MAJER [1] und C. ARENDT [3] konnten die Funktionalität in parallel durchgeführten Untersuchungen an verschiedenen Substanzen zeigen.

Im PHOTO\_T-Konzept übernehmen eine Reihe von unabhängigen DOS-Programmspezielle Funktionen. PHOTO\_T selbst registriert UV-Vis-Spektren im Titrationsablauf und korreliert (offline) Absorption, Wellenlänge und Zugabevolumen. MIKRO\_IT iteriert mikroskopische Dissoziationskonstanten zweibasiger Fälle. Es benutzt dazu einen einfachen „steepest descent“ Iterator. Mikroskopische Molenbrüche wurden mit dem von Klaus Wuscher entwickelten MS-DOS-Programm MS („Mikrosimulator“; K. WUSCHER und G. HÄGELE [4]) veranschaulicht.

#### 3.2 *Erweiterung des Konzeptes - das Programm WinMikro*

##### 3.2.1 Motivation

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der erweiterten Anwendung des PHOTO\_T-Konzeptes (vgl. folgende Kapitel). Dabei erwies es sich als notwendig die wissenschaftlichen Kernprogramme MIKRO\_IT und MS einer Revision zu unterziehen. Zum einen werden diese DOS-Programme unter modernen Betriebssystemen nicht mehr lange lauffähig sein, zum anderen weisen sie DOS-typische Limitierungen, insbesondere im Feld des „Data-Interchange“, auf. Darüber hinaus ist MIKRO\_IT auf Grund seines Iterationsalgorithmus sehr anfällig für Nebenminima.

##### 3.2.2 Was ist WinMikro?

Unter dem Namen WINMIKRO wurden die Funktionalitäten der wissenschaftlichen Kernprogramme des PHOTO\_T-Konzeptes, MIKRO\_IT und MS, vereinigt und ein Satz optionaler Iteratoren implementiert. WINMIKRO beherrscht daher sowohl die Simulation von Titrationsen bis zu vierbasiger Säuren, als auch die Iteration von Titrationsen zweibasiger Säuren unter Berücksichtigung des mikroskopischen Dissoziationskonzeptes.

Die Iteration mikroskopischer Dissoziationskonstanten (pk-Werte) beruht im PHOTO\_T-Konzept auf der Nutzung zusätzlicher physikalischer Messgrößen, wie UV-Vis-Absorption oder chemischer Verschiebung (NMR). Diese Summenparameter können auch bei den Simulationen berücksichtigt werden.

Zur Iteration der mikroskopischen pk-Werte benötigt WINMIKRO die klassischen makroskopischen Dissoziationskonstanten, die „Titrationskurve“ ( $p_{cH}$  gegen  $V_Z$ ; berechnet aus pH gegen  $V_Z$ ) und mindestens einen „Scan“. Der Scan kann beliebige spektroskopische Daten (UV, Vis, IR, NMR...) <sup>1</sup> mit dem notwendigen Informationsgehalt (Deprotonierung oder Protonierung einer Gruppierung im Titrationsverlauf) beinhalten. Zusätzlich muss einer der zur Verfügung stehenden Iteratoren ausgewählt und parametrisiert (oder die Defaulteinstellungen akzeptiert) werden.

Alle Simulations- bzw. Iterationsergebnisse können sowohl tabellarisch und graphisch angezeigt, als auch ganz oder teilweise gespeichert und gedruckt werden.

Zugabevolumen ( $V_Z$ ), Titrationsgrad ( $\tau$ ),  $p_{cH}$  (bzw. pH), Molenbrüche ( $X$ ) und ionenspezifische Summenparameter (Absorption, chemische Verschiebung...) können beliebig gegeneinander aufgetragen werden.

Das Programm WINMIKRO ist selbsterklärend verfaßt. Zu allen Dialog-Komponenten werden in der Statuszeile bzw. in einem Floating-Panel kurze Hilfetexte angeboten. Daher erfolgt hier nur eine Kurzbeschreibung des Programms.

Da das Programm mit Hilfe der Visual-Pascal-Programmiersprache Borland-Delphi (Version 1.0) als 16-Bit-Code erstellt wurde, ist es kompatibel zu den Microsoft-DOS-Betriebssystemen DOS 5.0 (und höher, damit auch zu Windows 3.x) sowie zu den Microsoft-Windows-Betriebssystemen 95, 98, ME, NT 3.5x, NT 4.0, 2000 und XP.

### 3.2.3 Iteration

Die Iteration erfolgt auf die Funktion „ $\alpha$  vs  $p_{cH}$ “ (Gleichungen 2 und 3; vgl. auch Kapitel 1 „Theoretische Grundlagen“). Diese stellt den direkten Zusammenhang zwischen einer der mikroskopischen Konstanten und der  $H^+$ -Konzentration her. Die experimentellen Absorptionswerte  $E_{exp}$  müssen daher in „experimentelle“ Alpha-Werte,  $\alpha_{exp}$ , umgerechnet werden.

$$\alpha_{exp} = a + b \cdot E_{exp} \quad (1)$$

---

<sup>1</sup> WINMIKRO benötigt nicht zwingend spektroskopische Daten. Prinzipiell kann jede Messgröße verwendet werden, die den notwendigen Informationsgehalt liefert.

Bei gegebenem experimentellem  $pc_H$  bestimmen nur die drei Parameter, Alpha\_Start, Alpha\_End und die erste Mikrokonstante (mik) die Funktion „ $\alpha$  gegen  $pc_H$ “ und werden daher zur Iteration freigegeben.

Im zweibasigen Fall werden vier  $\alpha$ -Formeln unterschieden (vgl. Kapitel 1). Diese Anzahl ergibt sich aus der Unterscheidbarkeit zweier Zustände (protoniert und deprotoniert) und zweier Protolysezentren. Dabei gelten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  für Absorptionen durch protonierte Zentren (Absorptionsabnahme bei zunehmendem  $pc_H$ ) und  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  für Absorptionen durch deprotonierte Zentren (Absorptionszunahme bei zunehmendem  $pc_H$ ). Die Formeln für  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  unterscheiden sich daher nur in der Zuordnung der mikroskopischen Dissoziationskonstante ( $k_{AA}^{AB}$  oder  $k_{AA}^{BA}$ ). Das Gleiche gilt für die Formeln für  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$ .

Da bei der Simulation zur Iteration konkrete Zahlen für die mikroskopische Dissoziationskonstante, mik, in die Simulationsformel eingesetzt werden, ergeben sich nicht vier, sondern nur zwei unterschiedliche Simulationsfunktionen „ $\alpha_{sim}$  gegen  $pc_H$ “. Funktion (I) gilt zunächst für die protonierten, Funktion (II) für die deprotonierten Spezies.

$$\text{Simulationsfunktion I:} \quad \alpha_{sim} = \frac{mik \cdot C_H + (C_H)^2}{(C_H)^2 + K_1 \cdot C_H + K_1 \cdot K_2} \quad (2)$$

$$\text{Simulationsfunktion II:} \quad \alpha_{sim} = \frac{mik \cdot C_H + K_1 \cdot K_2}{(C_H)^2 + K_1 \cdot C_H + K_1 \cdot K_2} \quad (3)$$

mik: Aktuelle Schätzung der mikroskopischen Dissoziationskonstante im Verlauf der Iteration. mik entspricht dabei, je nach Zuordnung der Absorption zu einer Gruppierung im Molekül, entweder  $k_{AA}^{AB}$  oder  $k_{AA}^{BA}$ .

Die dem jeweiligen Iterationsprozeß zu Grunde liegende Simulationsformel (I oder II) wird passend zum durch den Scan beobachteten Zustand - protoniert oder deprotoniert - gewählt. WINMIKRO prüft dazu die Steigung S des Scans ( $S = \Delta E / \Delta pc_H$ ) vor der Iteration. Ist sie negativ (*also*  $S < 0$ ), so nimmt die Absorption mit steigendem  $pc_H$  ab. Dies entspricht der Abnahme der Molenbrüche der protonierten Zentren der mikroskopisch dissoziierten Spezies. In diesem Fall benutzt WINMIKRO die Simulationsformel I, da diese sich auf protonierte Spezies bezieht. Ist die Steigung hingegen positiv (*also*  $S > 0$ ), steigt also die Absorption mit steigendem  $pc_H$ , so entspricht dies der Zunahme der Molenbrüche der deprotonierten Spezies und WINMIKRO wählt die Simulationsformel II.

### 3.2.4 Simplex-Simulated-Annealing [5, 6]

#### 3.2.4.1 Pools - Parametersätze - Fehlerpunkte

Dem Iterationsprozess ist ein Prozess zur Vorauswahl geeigneter Suchumgebungen vorge-schaltet. Dazu werden aus den Benutzerangaben zu den Iterationsgrenzen mehrere Gruppen („Pools“) von zufällig bestimmten Parametersätzen erzeugt.

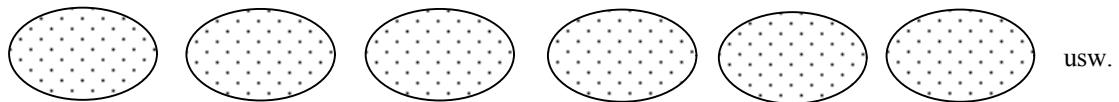


Abbildung 1: Jeder Pool (symbolisiert durch Ovale) enthält Pool\_Size zufällig gewählte Parametersätze (symbolisiert durch Punkte). Es können bis zu 100 Pools mit jeweils bis zu 1000 Parametersätzen erzeugt werden.

Mit diesen „Pool\_size“ Parametersätzen pro „Pool“ werden durch Vergleich von Simulation und Experiment Punkte der Fehlerhyperfläche berechnet. Als Fehlerwert pro Parametersatz dient dabei die Summe der natürlichen Logarithmen aller Einzeldifferenzen zwischen den Punkten der simulierten „ $\alpha$  vs  $C_H$ “ (Gleichung 2 bzw. 3) und der experimentellen Funktion („Scan“ Absorption gegen  $pc_H$ ). Für jeden Parametersatz gibt es daher genau einen Punkt auf der Fehlerhyperfläche. Diese Anzahl wird auch nicht durch den Iterationsprozess vermindert.

#### 3.2.4.2 Parameterpool - Fehlerpool

Jeder Parametersatzpool enthält Pool\_Size Parametersätze (vgl. Abbildung 1). Daraus resultieren ebenso viele Fehlerwerte (Abbildung 2 links).

Aus diesen werden zufällig genauso viele Fehlerwerte ausgewählt wie der Größe des Simplex entsprechen (Größe des Simplex = Simplex\_Size; in Abbildung 2 ist Simplex\_Size = 5).

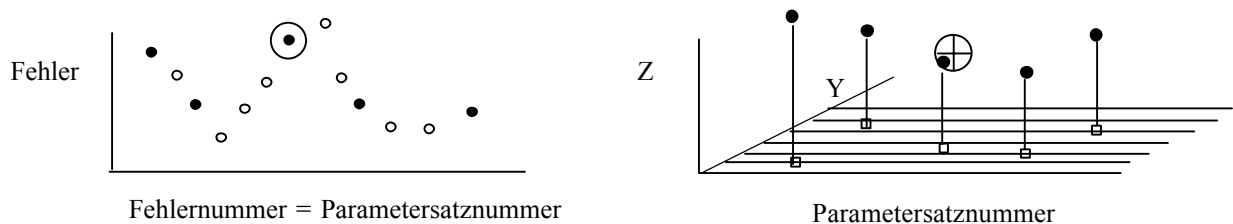


Abbildung 2 (links): Fehlerwert gegen laufende Nummer des Parametersatzes.

Ausgefüllte Kreise (= Punkte) symbolisieren zufällig gewählte Werte. Es werden „Größe-des-Simplex“ (= Simplex\_Size) viele Punkte gewählt (hier Simplex\_Size = 5). Der Punkt im größeren Kreis repräsentiert den größten Fehlerwert der gewählten Punkte.

Abbildung 2 (rechts): Der Parametersatz des größten Fehlers wird ersetzt. Dazu wird der Mittelwert (Kreis mit Fadenkreuz) aus den verbleibenden Simplex\_Size minus eins (hier vier) Parametersätzen (hier Y,Z) gebildet. In dessen Nähe wird zufällig ein neuer Parametersatz (Punkt) erzeugt.

Der Parametersatz des maximalen Fehlers (Abbildung 2 links; eingekreister Punkt) wird durch einen zufällig gewählten Parametersatz in der Nähe des Mittelwertes der verbleibenden Parametersätze (Abbildung 2 rechts; Kreis mit Fadenkreuz) ersetzt.

Gleichung 4 zeigt die Ermittlung der neuen Koordinaten (Parameterwerte) des neuen Parametersatzes. Jeder Einzelparameter wird für sich behandelt.

$$Parameter(Neu) = \alpha * Parameter(Mittel) + (1-\alpha) * Parameter(Alt) \quad (4)$$

$$\alpha = 2,0 + 0,5 * \ln ( \text{random}/(1-\text{random}) )$$

*random* ist eine reelle Zahl mit zufälligem Wert von 0 bis 1.

*Parameter* entspricht einem Zahlenwert für Parameter. Ein Parametersatz wird aus mehreren Werten für mehrere Parameter gebildet.

*Parameter(Neu)* ist der Wert für Parameter im neuen Parametersatz.

*Parameter(Mittel)* ist der Mittelwert für Parameter (aus dem Mittelwert-Parametersatz).

*Parameter(Alt)* ist der Wert für Parameter im alten Parametersatz. Als alter Parametersatz wird der zufällig gewählte Parametersatz mit dem höchsten Fehlerwert verstanden.

### 3.2.4.3 Reflektion

Liegt einer der Parameter des auf diese Weise (s.o.) erzeugten Parametersatzes außerhalb seines vorgegebenen Wertebereiches (Iterationsgrenzen), so wird der Parametersatz an der Grenze „reflektiert“. Wenn der Parameter gleich einer seiner Iterationsgrenzen ist, wird er um die Hälfte der Spannweite des Wertebereiches vergrößert bzw. verkleinert und damit in die Mitte seines Wertebereiches hineingezogen. Es entsteht ein neuer Parametersatz (und ein neuer Punkt auf der Fehlerhyperfläche).

Reflexion für  $Parameter(Neu) < Parameter(Min)$ :

$$Parameter(Neu') = 2 * Parameter(Min) - Parameter(Neu) \quad (5)$$

Reflexion für  $Parameter(Neu) > Parameter(Max)$ :

$$Parameter(Neu') = 2 * Parameter(Max) - Parameter(Neu) \quad (6)$$

Reflexion für  $Parameter(Neu) = Parameter(Min)$ :

$$Parameter(Neu') = Parameter(Min) + ( Parameter(Max) - Parameter(Min) ) / 2 \quad (7)$$

Reflexion für  $Parameter(Neu) = Parameter(Max)$ :

$$Parameter(Neu') = Parameter(Neu) - (Parameter(Max) - Parameter(Min)) / 2 \quad (8)$$

#### 3.2.4.4 Iterationsprozess

Bei jedem Schritt der Iteration werden die geschilderten Vorgänge pro Parametersatz des Pool und für jeden der Pools durchgeführt. Es erfolgen also insgesamt Anzahl-der-Pools mal Pool-Größe Aktionen.

Jede dieser Aktionen entspricht dem zufälligen Entfernen von Parametersätzen mit großem Fehlerwert. Daher werden die Parametersätze - und damit auch die Punkte auf der Fehlerhyperfläche - „zusammengezogen“ bzw. in den niedrigeren Stellen (Mulden) der Fehlerhyperfläche „konzentriert“.

Dies ist dem „Zusammenlaufen“ von Wassertropfen auf einer mit vielen Mulden versehenen schwach wasserdurchlässigen Fläche vergleichbar. Am Anfang landen die Tropfen zufällig auf der gesamten unebenen Fläche. Die Tropfen fließen zu Pfützen, die nicht mehr miteinander in Kontakt stehen, zusammen (Prozess der *Reflexion*; Simplex). Schließlich läuft das Wasser langsam in das Erdreich ab. Dabei verbleibt zum Schluss nur noch eine Pfütze.

Die Schrittweite der „Temperatursenkung“ und die „Abbruchtemperatur“ bestimmen die Maximalanzahl der Iterationszyklen. Dabei ist die Schrittweite der Temperatursenkung durch die Strecke um die ein Parametersatz verlagert wird (vgl. Gleichung 4) gegeben.

$$Temperatur = alpha * Temperatur \quad (9)$$

$$alpha = 2,0 + 0,5 * \ln ( random / (1 - random) )$$

random ist eine reelle Zahl mit zufälligem Wert von 0 bis 1.  
Vergleiche hierzu Gleichung 4 und Text.

Ist die Differenz zwischen maximalem und minimalem Fehler eines Pools kleiner als der vorgegebene Iterationszielwert „Sigma“, so wird die Temperatur = 0 gesetzt und damit die Iteration beendet.

### 3.2.4.5 *Parametrierung des Iterators - Nebenminima*

Da jeder „Fehlerpool“ für sich behandelt wird, besteht die Gefahr, daß der Iterator in das nächstgelegene Minimum läuft. Zufällige Austauschungen („Exchange“) von Parametersätzen zwischen den „Pools“ sorgen daher dafür, daß der Iterator einem Nebenminimum entkommen kann.

Ist die Fehlerhyperfläche stark strukturiert, so muss die Parametrisierung des Iterators mit bedacht gewählt werden. Einstellungen für eine schnelle Iteration (wenige kleine Pools) machen den Iterator nämlich anfällig für Nebenminima, da (unter Anderem) die Anzahl der zufälligen Austauschungen sinkt.

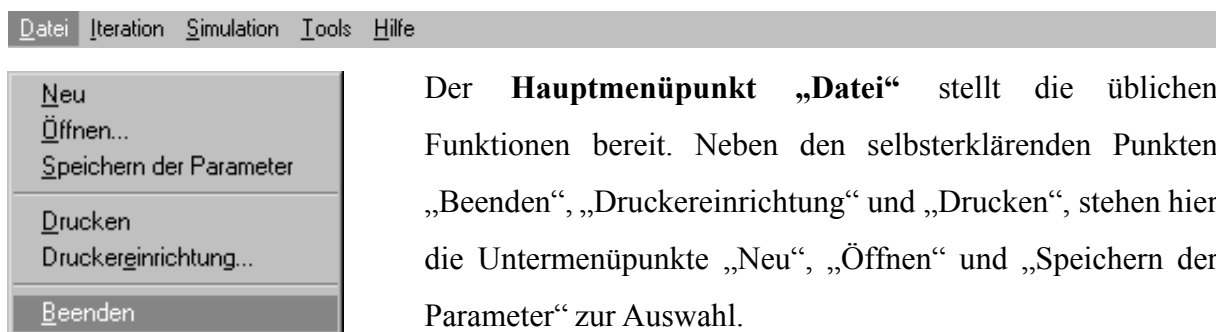
Die Einstellparameter beeinflussen das Iteratorverhalten wie folgt:

- Die Anzahl der Pools bestimmt, wie sicher der Iterator einem Nebenminimum entkommt.
- Die Anzahl der Parametersätze pro Pool bestimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, kleinere Mulden in größeren Mulden zu finden.
- Die Gesamtanzahl der Parametersätze, also die Anzahl der Parametersätze pro Pool mal der Anzahl der Pools ( $\text{Pool\_size} * N_{\text{Pool}}$ ), bestimmt wie „dicht“ die Punkte der ersten Prüfung der Fehlerhyperfläche liegen. Ist die Anzahl der Punkte gegenüber der Anzahl der „Mulden“ der Hyperfläche nicht groß, so besteht die Gefahr, daß keiner der Zufallstreffer im Bereich der Mulde des Absoluten Minimums liegt.

### 3.2.5 Benutzeroberfläche



Das **Hauptmenü** bietet die Punkte „Datei“, „Iteration“, „Simulation“, „Tools“ und „Hilfe“ auf die im Folgenden eingegangen wird.

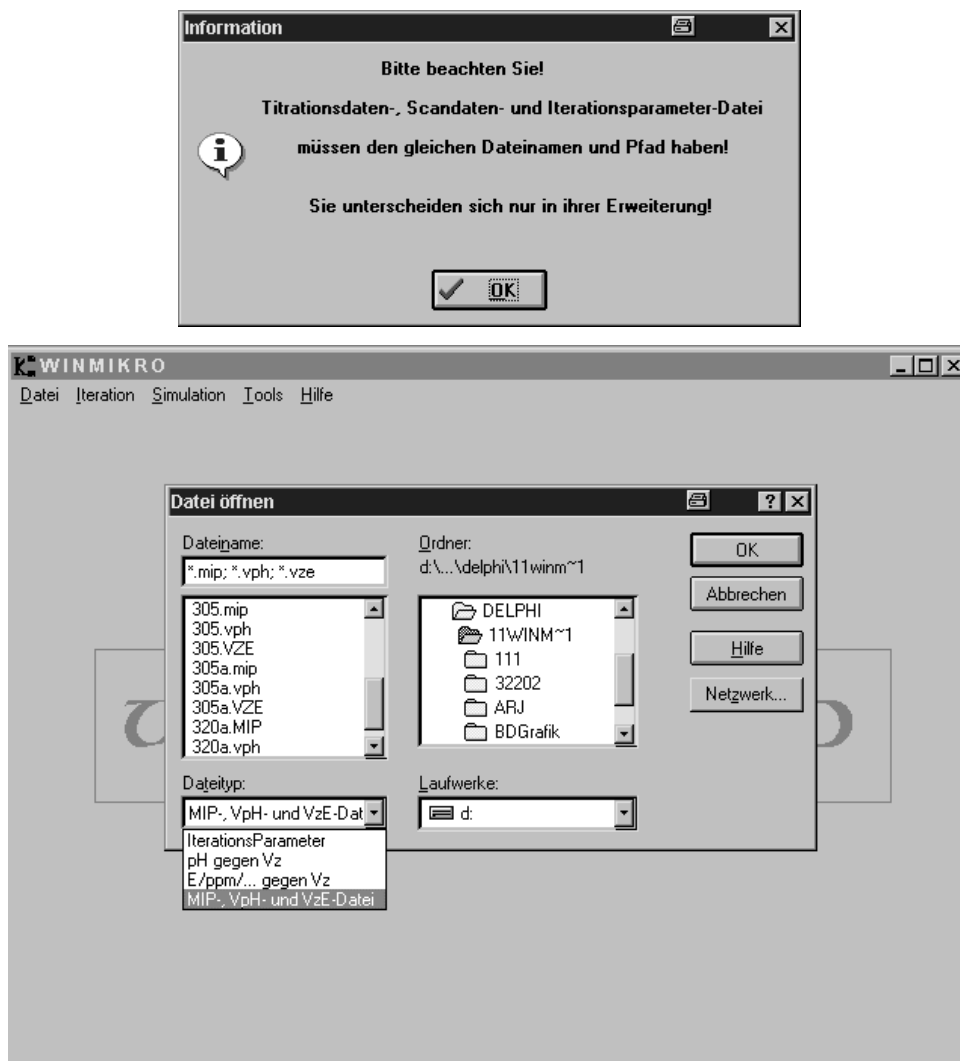


Der **Hauptmenüpunkt „Datei“** stellt die üblichen Funktionen bereit. Neben den selbsterklärenden Punkten „Beenden“, „Druckereinrichtung“ und „Drucken“, stehen hier die Untermenüpunkte „Neu“, „Öffnen“ und „Speichern der Parameter“ zur Auswahl.

## Datei \ Öffnen

Die zur Iteration benötigten Daten „Titrationskurve“ (pH gegen  $V_Z$ ) und „Scan“ (UV, Vis, IR, NMR... gegen  $V_Z$ ) werden geladen. Das Programm liest alle notwendigen Daten aus ASCII / ANSI-Dateien ein, die es zum Teil auch selbst erzeugen kann.

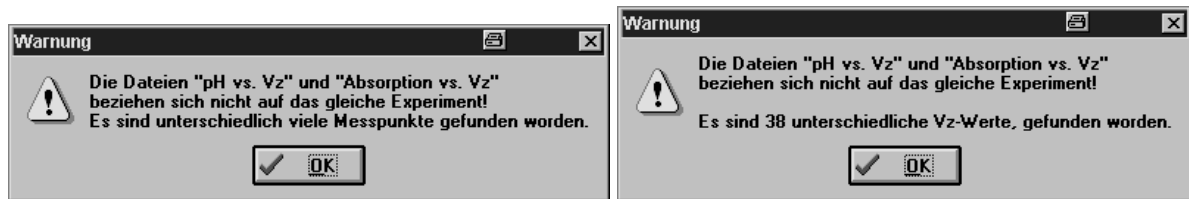
Dabei gilt, daß alle Dateien den gleichen Namen, aber, je nach Datei-Typ, eine andere Erweiterung tragen. Der Öffnendialog erlaubt den Einsatz verschiedener Filter.



*Öffnen-Dialog: Trotz der vier Filter wird immer der ganze Satz Inputfiles geladen.*

Unabhängig von der Verwendung der Filter öffnet das Programm immer einen kompletten Satz gleichnamiger Dateien.

Alle Eingabedaten werden auf Verwendbarkeit und Konsistenz geprüft, Abweichungen werden in detaillierten Fehlermeldungen spezifiziert.



*Zwei Beispiele für Fehlermeldungen beim Öffnen.*

*Die Dateitypen und ihre Endungen lauten:*

INPUT (nur lesen)

- \*.VzE      Absorption,  $E = \log(I^0/I)$ , gegen Zugabevolumen  $V_Z$  (= Scan) {X-Y-Datenliste}
- \*.VpH       $p^aH$  oder  $p_{cH}$  gegen Zugabevolumen  $V_Z$  {X-Y-Datenliste}

INPUT/OUTPUT (lesen und schreiben)

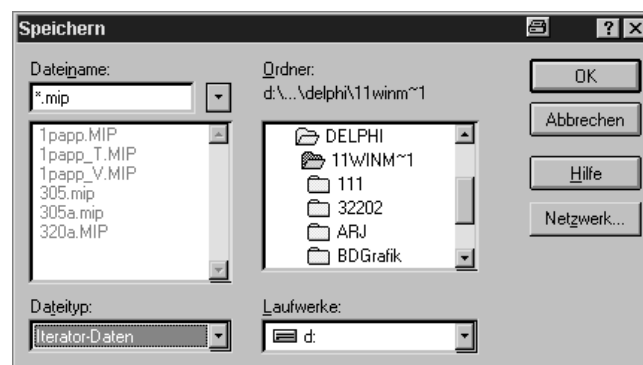
- \*.mip      Iteratorparameter (Iteratornummer, Einstellparameter, Iterationsgrenzen)
- \*.chf      Chart-kompatible-Outputgraphik (Graphik auch über Clipboard exportierbar)

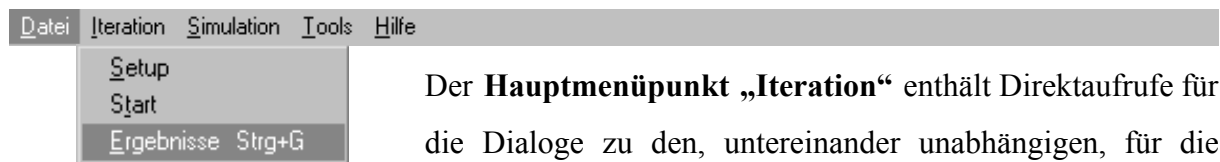
OUTPUT (nur schreiben)

- \*.res      Ergebnisse
- \*.tab      Tabellen (beliebige Parameter sind tabellierbar) {kommentierte X-Y-Datenliste}

### **Datei \ Speichern der Parameter**

Hier können nur die Iterator-Parameter (\*.MIP) gespeichert werden.





Der **Hauptmenüpunkt „Iteration“** enthält Direktaufrufe für die Dialoge zu den, untereinander unabhängigen, für die Iteration jedoch insgesamt notwendigen Angaben, sowie den Aufruf der Iterationsmaske.

### Iteration \ Setup

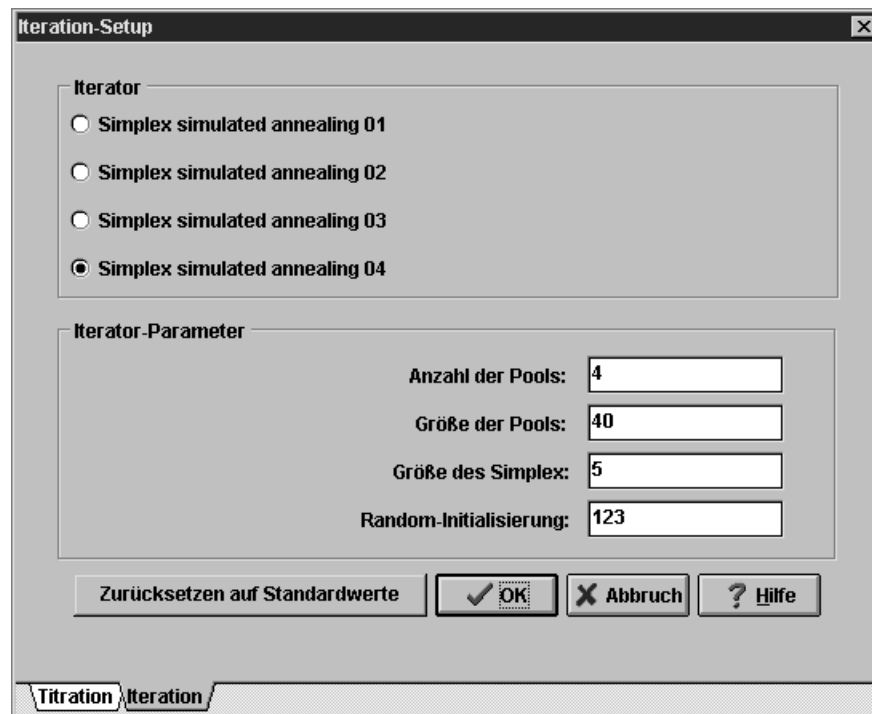
Auf den beiden Notebookseiten des Dialoges wird der Inhalt der **Mikroiteratorparameterdatei** (\*.MIP) angezeigt. Alle Parameter können den Notwendigkeiten angepasst und, über „Datei \ Speichern der Parameter“, unter beliebigem Namen abgelegt werden (ansonsten wird er geladene Satz \*.MIP überschrieben).

*Das Notebook „Titration“*

- Totalkonzentration des Protolyten.
- Makroskopische Dissoziationskonstanten pKs.
- Iterationsgrenzen für die zu iterierende mikroskopische Dissoziationskonstante pk.
- Iterationsgrenzen für die zu iterierenden Start- und Endwerte von Alpha. Alpha ist die Molenbruchsumme der linksdeprotonierten, der rechtsdeprotonierten, der linksprotonierten oder der rechtprotonierten mikroskopisch dissoziierten Spezies (siehe Abschnitt 3.2.3!!).

*Das Notebook „Iteration“*

WINMIKRO bietet dem Benutzer zum Zweck der Iteration mikroskopischer Dissoziationskonstanten eine Auswahl von vier Iteratoren an, die alle auf dem Simplex-Algorithmus beruhen [5], jedoch einige Verbesserungen erfahren haben (annealing = Tempering) [6].



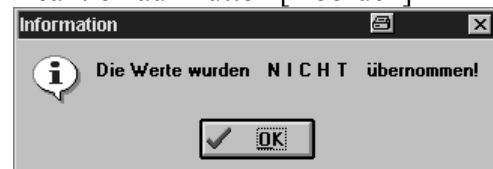
Die Beschreibung der Parameter erfolgt im Kapitel Simplex-Simulated-Annealing [5, 6] (Seite 117).

Der Benutzer kann die Vorgaben für die Iterator-Parameter akzeptieren oder eigene Vorgaben treffen. Fehleingaben werden automatisch erkannt, gemeldet und, wo möglich, durch Standardwerte ersetzt. Jederzeit kann der Notebookinhalt auf Standardwerte zurückgesetzt werden (Button).

Reaktion auf Button [OK]



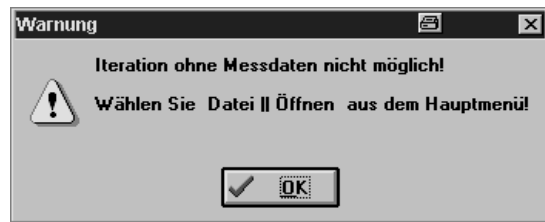
Reaktion auf Button [Abbruch]



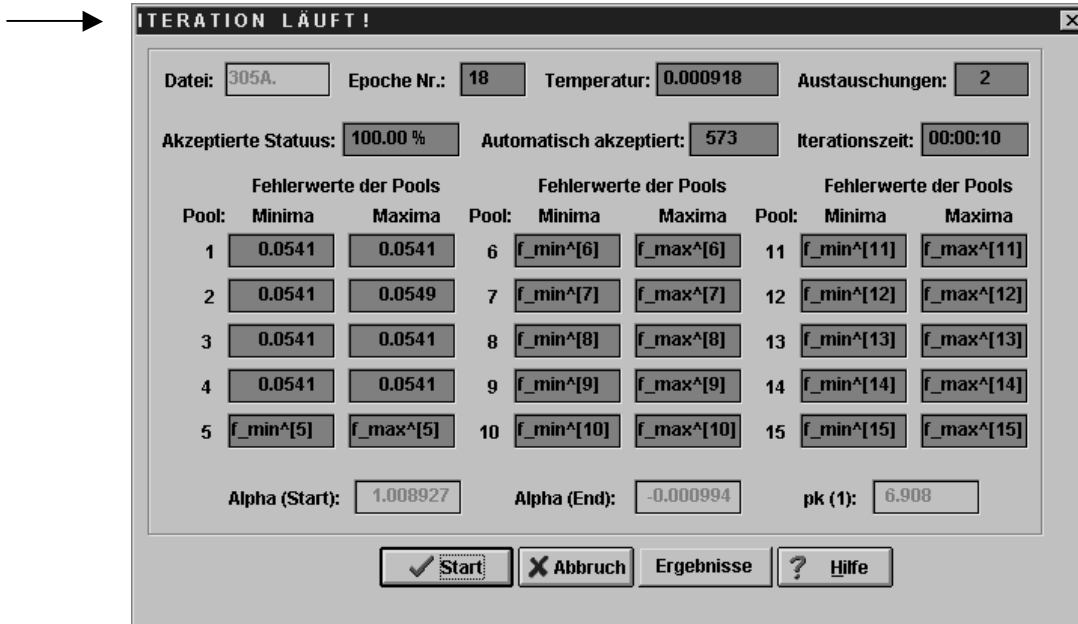
Die gewählten Parameter können natürlich gespeichert werden („Datei \ Speichern der Parameter“). Nach Festlegung der Parameter kann die Iteration gestartet werden.

## Iteration \ Start

Der Aufruf dieser Maske ist erst nach dem Laden der experimentellen Dateien \*.VzE und \*.VpH möglich.

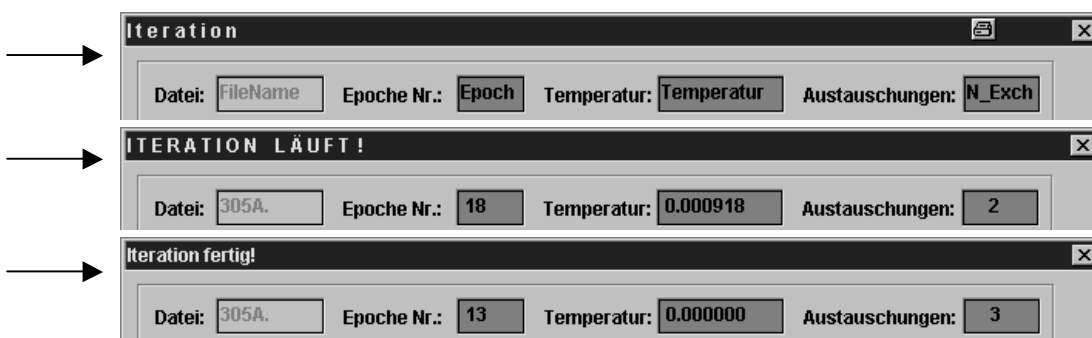


Die Iteration wird durch [Start] gestartet und kann mittels [Abbruch] abgebrochen werden.



Iterationsdialog während des Iterationslaufes. Hier wurden vier Pools zur Iteration gewählt. Die Parameterbeschreibung erfolgt im Unterkapitel zu Simplex-Simulated-Annealing [5, 6] (Seite 117).

Während der Iteration wird mit jeder Epoche (= Iterationsschleife) die Akzeptanzschwelle (annealing-Temperatur) erniedrigt. Die in den Pools beobachteten Fehlerminima und Fehlermaxima, die aktuell besten Parameter und weitere Iteratorparameter wie die Anzahl der zufälligen Austauschungen von Parametersätzen zwischen den Parameterpools und die Anzahl der akzeptierten Status werden zusätzlich angezeigt.

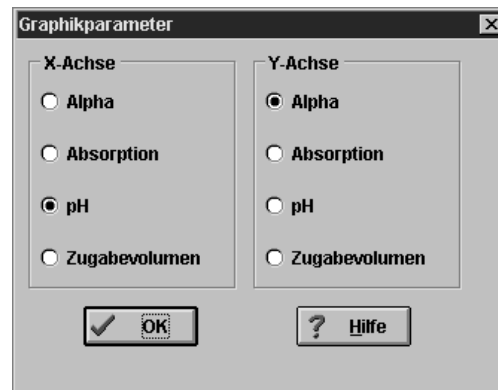


Die Dialogkopfzeile zeigt den Iterationszustand an.

Der Button [Ergebnisse] verzweigt erst nach abgeschlossener (nicht abgebrochener) Iteration zum Dialog Ergebnisse (alternativ: „Iteration \ Ergebnisse“).

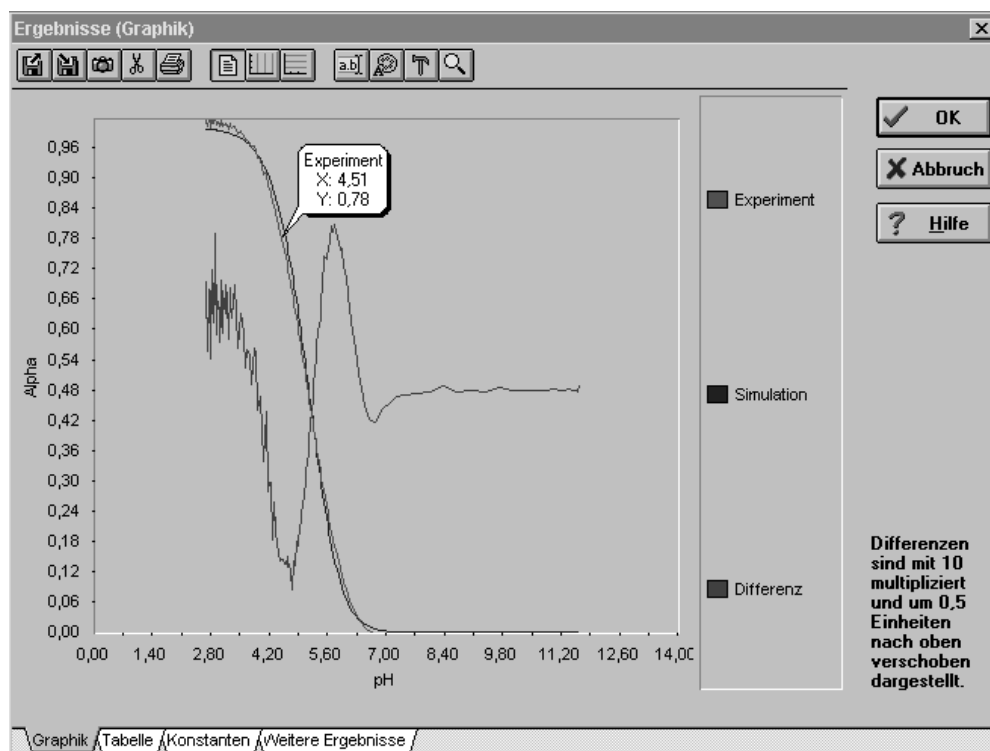
## Iteration \ Ergebnisse

Nach der Iteration können die primären und sekundären Iterationsergebnisse in Form von Tabellen und Graphiken auf dem Bildschirm dargestellt und separat oder gemeinsam gedruckt bzw. als ASCII/ANSI-Dateien gespeichert werden. Für die graphische und tabellarische Repräsentation der Ergebnisse kann eine Vielzahl von Achsenkombinationen gewählt werden.



### Das Notebook „Graphik“

Die selbst skalierende Graphik wird im Chartformat angezeigt. Sie kann den Dokumentationsanfordernissen angepasst werden.



Ergebnisgraphik zur iterierten Funktion Alpha gegen pH. Durch Mausklick auf einen Kurvenpunkt werden dessen XY-Koordinaten angezeigt.

Die Toolbar erlaubt diverse Systemoperationen, wie Speichern (\*.chf), Öffnen (\*.chf), kopieren ins Clipboard, Ausschneiden, Drucken etc..

Typische Darstellungsoptionen wie Zoom, Achsenbeschriftung, horizontale und vertikale Gitternetzlinien, Legende etc. können ein- und ausgeblendet werden.

Die graphisch dargestellten Werte können auf dem Notebook „Tabelle“ eingesehen werden.

#### *Das Notebook „Tabelle“*

Der Inhalt der Wertetabelle ist von der gewählten graphischen Darstellung abhängig. Die Tabelle kann als Ganzes, oder als beliebiger Teilausschnitt gedruckt bzw. gespeichert werden.

| pH       | Exp. Alpha | Sim. Alpha | Delta Alpha *10 |
|----------|------------|------------|-----------------|
| 2.702900 | 1.008928   | 0.996582   | 0.123456        |
| 2.712900 | 1.015781   | 0.996503   | 0.192788        |
| 2.722800 | 1.002068   | 0.996422   | 0.056456        |
| 2.733500 | 1.008298   | 0.996333   | 0.119648        |
| 2.743800 | 1.005616   | 0.996246   | 0.093708        |
| 2.754800 | 1.009051   | 0.996150   | 0.129012        |
| 2.766000 | 1.014092   | 0.996049   | 0.180426        |
| 2.777600 | 1.013131   | 0.995943   | 0.171881        |
| 2.788800 | 1.003003   | 0.995837   | 0.071660        |
| 2.800700 | 0.999960   | 0.995722   | 0.042383        |
| 2.812600 | 1.013156   | 0.995604   | 0.175525        |
| 2.825500 | 1.008893   | 0.995472   | 0.134211        |
| 2.838400 | 1.017062   | 0.995336   | 0.217265        |
| 2.850800 | 1.008330   | 0.995201   | 0.131295        |

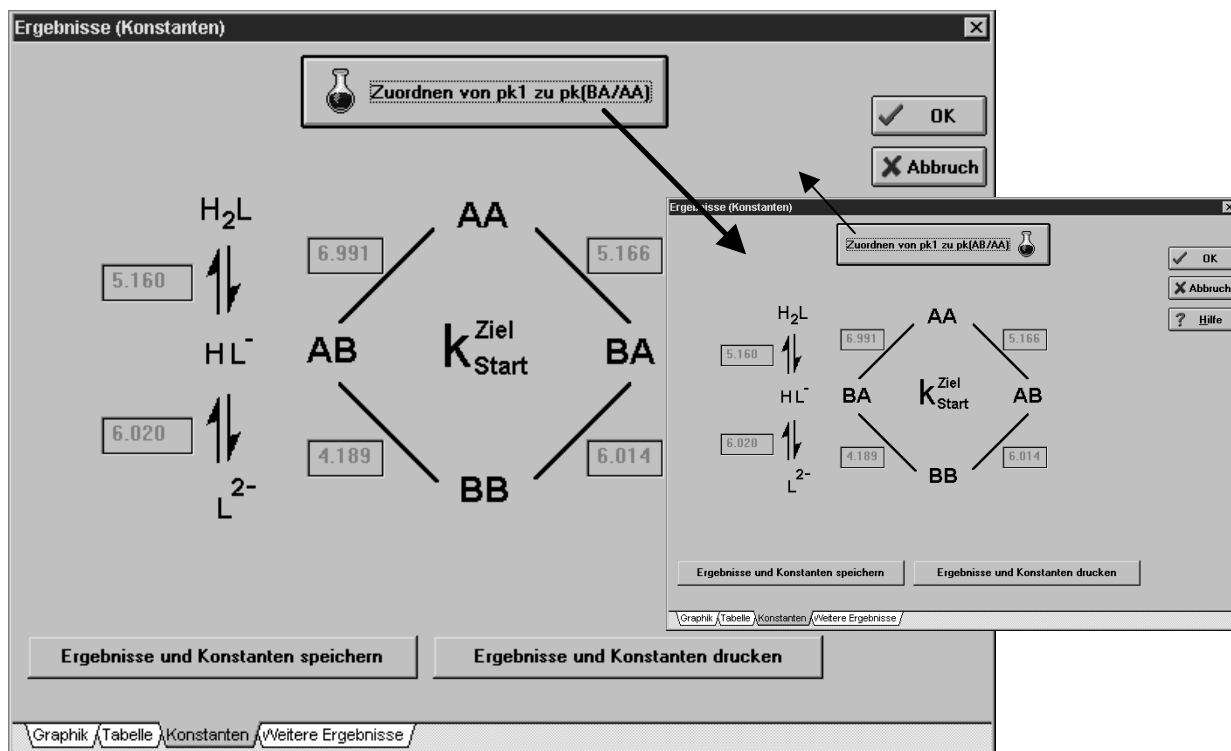
Speichern der Tabelle als ASCII-Datei      Tabelle bzw. Tabellenausschnitt drucken

Graphik   Tabelle   Konstanten   Weitere Ergebnisse

Ergebnistabelle zur iterierten Funktion Alpha gegen pH. Die ganze Tabelle oder nur markierte Bereiche können als ASCII-Datei gespeichert oder auf einen Drucker ausgegeben werden.

### Das Notebook „Konstanten“

Das Karteiblatt „Konstanten“ zeigt die primären Iterationsergebnisse an. Dabei werden die Zusammenhänge zwischen den makroskopischen und mikroskopischen Dissoziationskonstanten graphisch veranschaulicht. Die Ergebnisse und Konstanten können selbstverständlich gespeichert und gedruckt werden.



Die Ergebnisse für die mikroskopischen Dissoziationskonstanten in Gegenüberstellung mit den Makrokonstanten. Die Bezeichnungen der Spezies (AA, AB, BA und BB) folgen der HaegAr-Nomenklatur. Der Button „Zuordnen von pk1 zu...“ ordnet das Iterationsergebnis manuell den mikroskopisch betrachteten chemischen Dissoziationsgleichgewichten mittels der eindeutigen HaegAr-Nomenklatur zu.

### Das Notebook „Weitere Ergebnisse“

Als weitere Ergebnisse werden statistische Größen zu den iterierten Parametern und zur Umrechnungsfunktion der experimentellen Absorption in die experimentellen  $\alpha$ -Werte aufgeführt.

Auch der dem Scan (Absorption gegen Zugabevolumen) zu Grunde liegende molare dekadische Absorptionskoeffizient Epsilon (bzw. allgemeiner formuliert: der der jeweiligen physikalischen Messgröße zu Grunde liegende Proportionalitätsfaktor) wird mit seiner Standardabweichung dargestellt.

**Weitere Ergebnisse**

Die Umrechnung experimenteller Absorptionen in experimentelle Alpha-Werte erfolgte nach:  $\text{Alpha} := a + b \cdot \text{Absorption}$

Die Steigung b ist dann :  $\frac{\text{Alpha}[\text{Start}] - \text{Alpha}[\text{Ende}]}{\text{Absorption}[\text{Anfang}] - \text{Absorption}[\text{Ende}]} = 0.58658608$

Der Y-Achsenabschnitt a ist:  $\text{Alpha}[\text{Start}] - b \cdot \text{Absorption} = -0.29964448$

Dessen Grundgesamtheitsstandardabweichung Sigma(n) beträgt: 0.00036044702504

Dessen Stichprobenstandardabweichung Sigma(n-1) beträgt: 0.00036044702504

Der molare dekadische Absorptionskoeffizient epsilon beträgt: 3627.251

Die Werte schwanken dabei zwischen 3627.5020138025 und 3627.9382170178

Dessen Grundgesamtheitsstandardabweichung Sigma(n) beträgt: 0.41162187382861

Dessen Stichprobenstandardabweichung Sigma(n-1) beträgt: 0.41230620183342

Ergebnisse und Konstanten speichern      Ergebnisse und Konstanten drucken

Graphik / Tabelle / Konstanten / Weitere Ergebnisse

Molarer dekadischer Absorptionskoeffizient des Scans und statistische Größen zu den iterierten Werten.

Da WINMIKRO die ionenspezifischen molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten,  $\epsilon$  (Epsilon), der beobachteten mikroskopisch dissoziierten Spezies bestimmt, ist es möglich die Funktion „ $\epsilon$  gegen pH“ für diese zu erhalten. Dank dieser Eigenschaft von WINMIKRO offenbart sich bei zukünftiger Erweiterung des Programms die Möglichkeit der Simulation pH-abhängiger UV-Vis-Spektren. Dies war bisher zumindest für mikroskopisch dissoziierte Substanzen nicht möglich.

Da WINMIKRO prinzipiell jede zur Funktion „Absorption gegen pH“ analoge gleichgewichtsbasierte Funktion auswerten kann, ist es auch möglich den beobachteten Summenparameter (UV/Vis/IR-Absorption, NMR-Verschiebung etc) gegen eine zweite Messgröße (pH, pc etc) zu Grunde zu legen, womit diverse ionenspezifische Eigenschaften (molarer dekadischer Absorptionskoeffizient, spezifische Verschiebung etc) zugänglich werden.

Die serienmäßige Bestimmbarkeit weiterer Naturkonstanten zeigt sehr schön, daß das Potential des PHOTO\_T-Konzeptes weitaus weiter reicht, als anfangs durch die Autoren geplant wurde.

Der **Hauptmenüpunkt „Simulation“** enthält keine Untermenüpunkte. Er startet die Reihe derjenigen Dialoge, die die für die Simulation notwendigen Angaben abfragen. Die Wahl [OK] öffnet den nächsten Dialog, [Abbruch] beendet den Ablauf.

Zunächst werden Titrationsparameter, wie Basigkeit, Volumina, Konzentrationen und pH-Schrittweite für die Simulation (äquidistante pH-Schritte in der Simulation!) abgefragt.

*Der höchste Wert für die Basigkeit ist 4 (vier).*

Die Anzahl der zu berücksichtigenden Gleichgewichtskonstanten für eine n-basige Säure ist „n mal Zwei hoch n minus Eins“ ( $n \cdot 2^{n-1}$ ). Daher gibt der Eingabe-Dialog auch nur die aus der Basigkeit resultierende Anzahl von Eingabefeldern, also 1, 4, 12 oder alle 32, frei.

*Eingabemaske für die zur Simulation zu verwendenden mikroskopischen Dissoziationskonstanten für eine n-basige Säure (abgebildet ist das Aussehen der Maske für n=2 und n=3). Es gibt „Zwei hoch n“ ( $2^n$ ) Spezies (also 2, 4, 8, 16...). Zwischen diesen bestehen „n mal Zwei hoch n minus Eins“ ( $n \cdot 2^{n-1}$ ) Gleichgewichte (also 1, 4, 12, 32...).*

Für jede der „Zwei hoch n“ ( $2^n$ ) mikroskopisch dissoziierten Spezies können ionenspezifische Parameter angegeben werden. Auch hier gibt der Eingabe-Dialog nur die aus der Basigkeit resultierende Anzahl von Eingabefeldern, also 1, 4, 8 oder alle 16, frei.

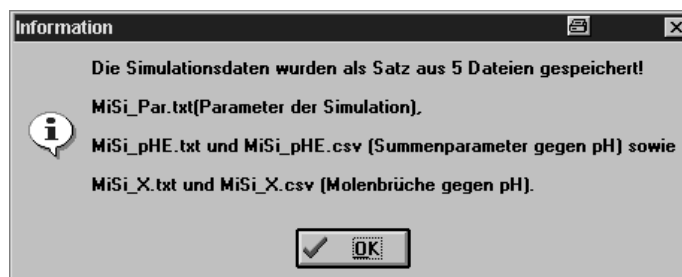
The figure shows four instances of the 'Ionenspezifische Parameter' dialog box, each with a title bar and standard window controls. The dialog contains a table of input fields for ion-specific parameters, with columns for parameter number, value, and label. The labels are combinations of 'A' and 'B' characters, representing different ion species. The dialog also includes 'OK', 'Abbruch' (Cancel), and 'Hilfe' (Help) buttons.

| Parameter | Wert     | Label |
|-----------|----------|-------|
| 1         | 13000.00 | A     |
| 2         | 0.000    | B     |
| 3         | 13000.00 |       |
| 4         | 13000.00 |       |
| 5         | 13000.00 |       |
| 6         | 0.0000   |       |
| 7         | 0.000    |       |
| 8         | 0.0000   |       |
| 9         | 13000.00 |       |
| 10        | 13000.00 |       |
| 11        | 13000.00 |       |
| 12        | 13000.00 |       |
| 13        | 0.0000   |       |
| 14        | 0.0000   |       |
| 15        | 0.0000   |       |
| 16        | 0.0000   |       |

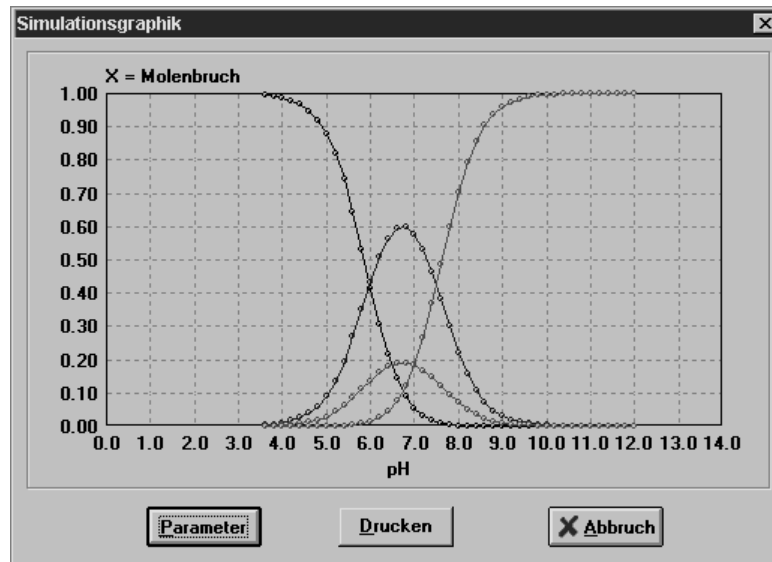
*Den mikroskopischen Spezies, können ionenspezifische Parameter, wie z.B. molare dekadische Absorptionskoeffizienten, zugeordnet werden.*

Bei Simulationen zu der im PHOTO\_T-Konzept grundlegenden spektroskopischen Verfolgung der Dissoziation sollten die Werte dem grundlegenden Paradigma entsprechend gewählt werden. Die Grundforderung für die Verwendbarkeit spektroskopischer Daten für die Mikro-pk-Bestimmung ist die Beobachtung spektroskopisch isolierter Gruppen. Daher sollten die ionenspezifischen Parameter z.B. bei zweibasigen Mikrospiezies paarweise identisch sein (siehe Abbildung oben).

[OK] führt zunächst zu einer Hinweismeldung, die auf die automatische Speicherung der Gesamtheit der Simulationsdaten hinweist. Diese werden, wie weiter oben erläutert, in einem Dateisatz gespeichert (vgl. auch Text in der folgenden Abbildung).



*Hinweismeldung zur automatischen Speicherung der Simulationsergebnisse. Nach [OK] erscheint der Graphikdialog.*



*Graphische Darstellung der Simulationsergebnisse. Der Button Parameter erlaubt das Anpassen der Graphik.*

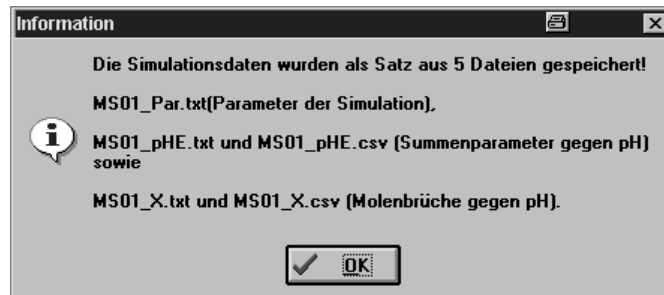
Die Graphik wird zunächst in der Darstellung „Molenbruch (x) gegen pH“ geöffnet. Der Button [Abbruch] schließt den Dialog, [Drucken] druckt die gerade angezeigte Graphik. Der dritte Button [Parameter] wechselt von der Graphikanzeige zu deren Darstellungsoptionen. Der dort erscheinende Button [Graphik] wechselt wieder zurück zur (veränderten) Graphik.

*Hier können die Werte für die graphische Darstellung angepasst werden. Für Achsentyp sind Vz, pH, X und E/ppm/... wählbar. Der Button Graphik zeigt die veränderte Graphik an. Abbrechen führt zum vorherigen Dialog zurück.*

Beide Achsen können jede der simulierten Datenreihen aufnehmen. Ebenso können kleinster und größter Achsenwert, Anzahl der beschrifteten Achsenunterteilungen und Anzahl der Nachkommastellen für die, an den Achsen angezeigten, Werte festgelegt werden.

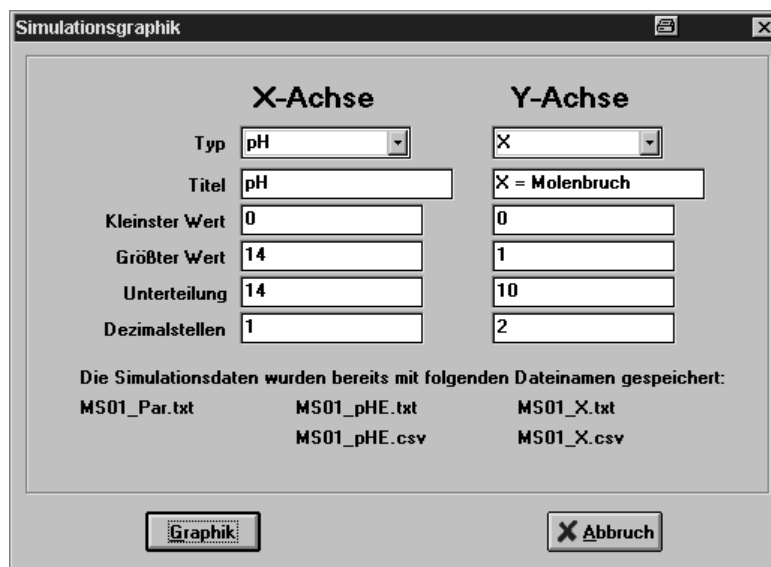
Darüber hinaus werden auch die Namen der Dateien des zuletzt gespeicherten Simulationsdatensatzes aufgeführt.

Eine erneute Simulation liefert immer einen neuen Satz Simulationsdaten. Diese werden alle in das aktuelle Verzeichnis gespeichert. Daher findet eine automatische Nummerierung der Sätze statt (dritte und vierte Stelle des Namens; vgl. nachfolgende Abbildung).

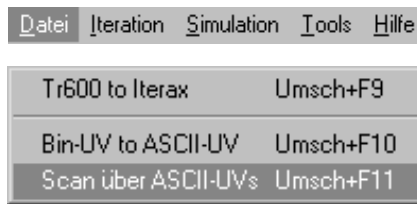


*Erneutes Simulieren erzeugt weitere Dateien. Da jeweils ein Satz aus 5 Dateien erzeugt wird, werden im selben Verzeichnis abgelegte Sätze fortlaufend nummeriert.*

Der Graphikoptionendialog wird entsprechend aktualisiert. Werden sehr viele Sätze von Simulationsdaten in gleichen Verzeichnis gespeichert, erscheint ein grün (>50), gelb (>70) oder rot (>90) hinterlegter Hinweistext. Die aktuellen Simulationsdaten werden jedoch auch bei 100 und mehr Sätzen noch gespeichert. Jedoch geht dann der vorletzte Satz verloren.



*Hier wurde die zweite Simulation als „MS01...“ gespeichert. Sind mehr als 50 Sätze in einem Verzeichnis vorhanden, so erscheint ein Hinweis auf der Maske. Bei über 70 Sätzen wird dieser Hinweis gelb hinterlegt. Ab 90 Sätzen wird der Hinweis rot hinterlegt und erscheint auch in der Graphik. Trotzdem speichert das System weiterhin die jeweils letzte Simulation mit dem Namen „Over...“, womit die vorletzte Simulation verloren geht.*

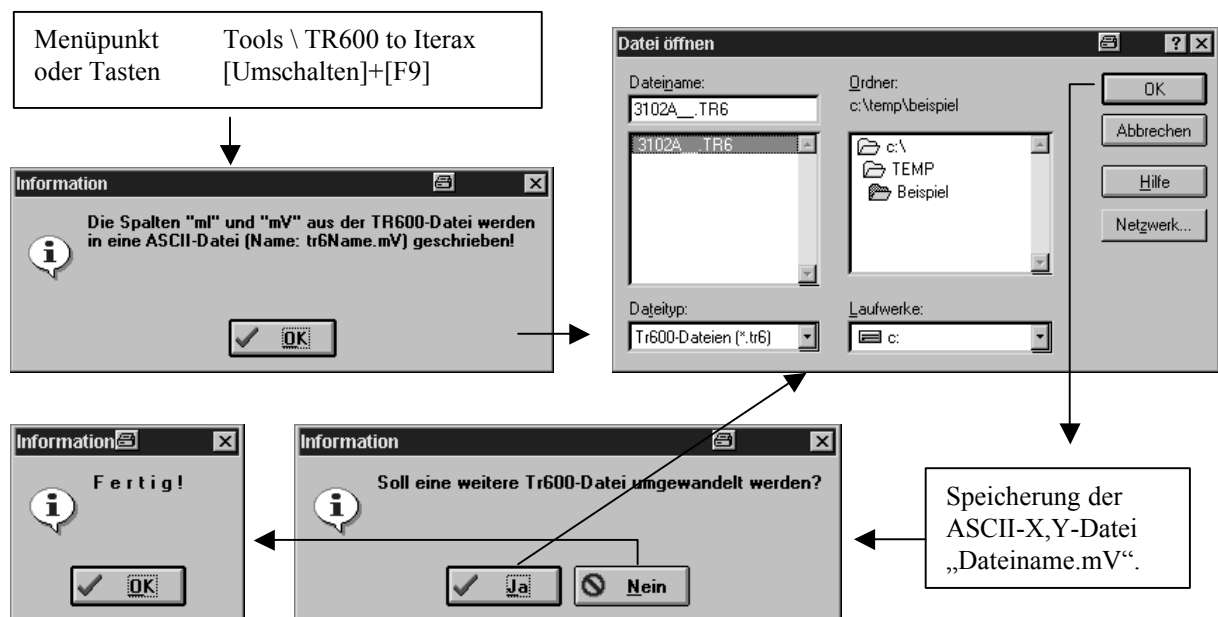


Der **Hauptmenüpunkt „Tools“** stellt einige einfache Werkzeuge zur Verarbeitung von ITERAX-Dateien und UV-Vis-Spektren zur Verfügung.

### Tools \ TR600 to Iterax

Viele Titrationsen wurden mit TR600, dem Titrationssteuerungsprogramm der Firma Schott Geräte, durchgeführt. Makroskopische Iterationen wurden nach dem PHOTO\_T-Konzept (MAJER & HÄGELE) [1,2,7] mit ITERAX (BIER & HÄGELE) [8] durchgeführt.

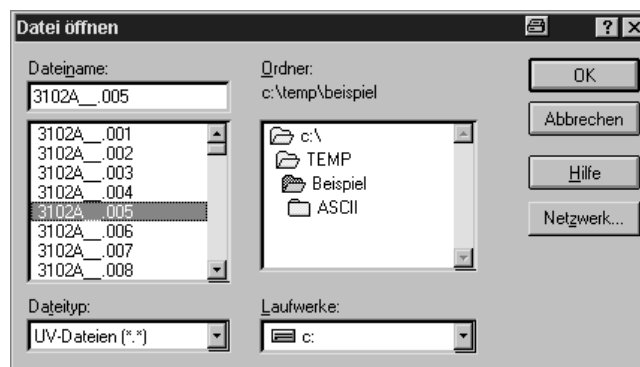
Der Menüpunkt wandelt daher die versionsabhängigen TR600-Datenformate in das Inputformat von ITERAX um (ASCII-X,Y-Datei mit dem Namen Dateiname.mV).



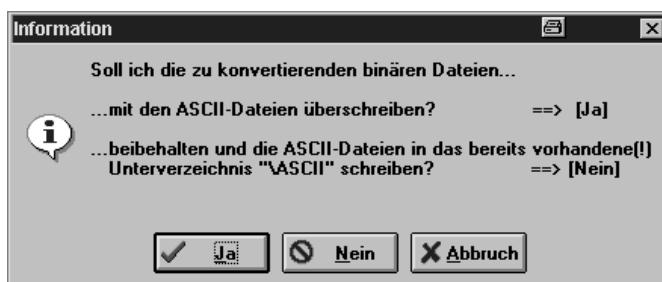
### Tools \ Bin-UV to ASCII-UV

Das Programm PHOTO\_T speichert die UV-Vis-Spektren in einem speziellen Zeiss-Format. Diese binäre Kodierung reduziert zwar den Speicherplatzbedarf der Spektren auf ca. 2/3 gegenüber dem einer ASCII-Datei, jedoch können die meisten Anwendungsprogramme diese Spektren nicht lesen.

Der Menüpunkt wandelt daher alle fortlaufend nummerierten Spektren, des im folgenden Dialog angegebenen Pfades und Dateinamens, vom binären Format in das ASCII-Format um.



Irgendeines der Spektren wird ausgewählt.

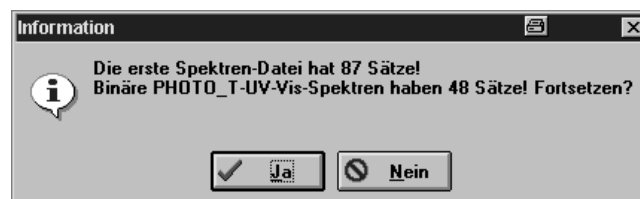


Sollen die binären Spektren überschrieben, oder die ASCII-Spektren in das Unterverzeichnis ASCII gespeichert werden?



Anzahl Konvertierungen.

Werden bereits konvertierte Spektren oder inkompatible Dateitypen ausgewählt, so erfolgt eine entsprechende Meldung.



Meldung für bereits konvertierte Spektren.

### Tools \ Scan über ASCII-UVs

WINMIKRO benötigt für die iterative Ermittlung mikroskopischer Dissoziationskonstanten unter anderem sogenannte Scans („Absorption gegen Zugabevolumen“). Diese können durch PHOTO\_T erzeugt werden. *PHOTO\_T erfüllt dabei aber leider die folgenden Punkte nicht.*

Dieses WINMIKRO-Tool macht alle vier Punkte möglich.

1. „Herausschneiden“ interessanter Bereiche (z.B. ohne „Vorlauf“) aus dem Scan im Interesse eines schonenden Umganges mit nicht in beliebiger Menge verfügbaren Substanzen.
2. Erzeugung aller möglichen Scans auf einmal. Bei dem für diese Arbeit genutzten Spektrometer ergeben sich so im Bereich 190nm bis 620nm maximal 512 Scans (ein Scan pro Diode [= Wellenlänge]). Besonders interessant für die Funktion „ $\epsilon$  gegen pH“!
3. Automatisierte Auswahl von Spektren nach deren Maximalabsorption.
4. Export der Funktion „Absorption gegen pH“ für alle ausgewählten Wellenlängen.

Wurden die Titrationsdaten bereits geladen, so erscheinen sieben zusätzliche Felder und ein Button auf der WINMIKRO-Hauptmaske.

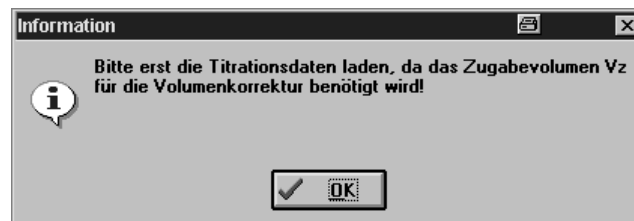


Hauptmaske mit Feldern für den Scan. Die Felder werden im folgenden Text erläutert.

Die Bedeutung der zusätzlichen Felder wird durch Hinweise erläutert. Diese Meldungen erscheinen direkt auf der Hauptmaske. Sie sind unten aufgeführt.

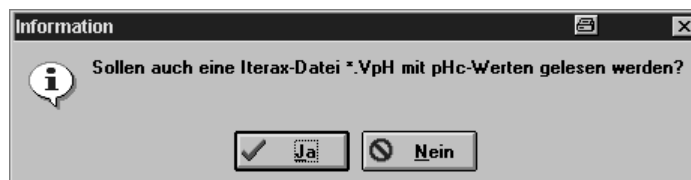
| Feld            | Hinweismeldung / Erläuterung                                                                      |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Start_Diode:    | Diodennummer [1..512] ab der gescannt werden soll.                                                |
| End_Diode:      | Diodennummer [1..512] bis zu der gescannt werden soll.                                            |
| Start_UV:       | Der Scan startet beim angegebenen Titrationspunkt (Nr 1..Anzahl Titrationspunkte).                |
| End_UV:         | Der Scan endet beim angegebenen Titrationspunkt (Nr). "0" heißt beim Letzten!                     |
| Vorlagevolumen: | Vorlagevolumen in ml.                                                                             |
| MindestEmax:    | Mindestabsorption, die das Scanabsorptionsmaximum aufweisen muß, damit dieser akzeptiert wird.    |
| MaximalEmax:    | Maximalabsorption, die das Scanabsorptionsmaximum aufweisen darf, damit der Scan akzeptiert wird. |

Wurden die Titrationsdaten zuvor nicht geladen, so erscheint ein Hinweis.



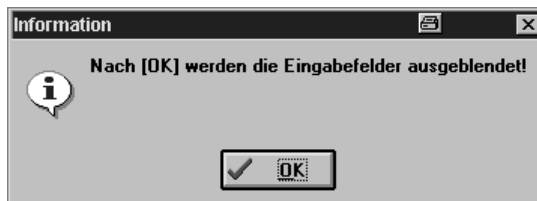
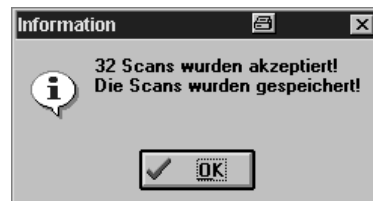
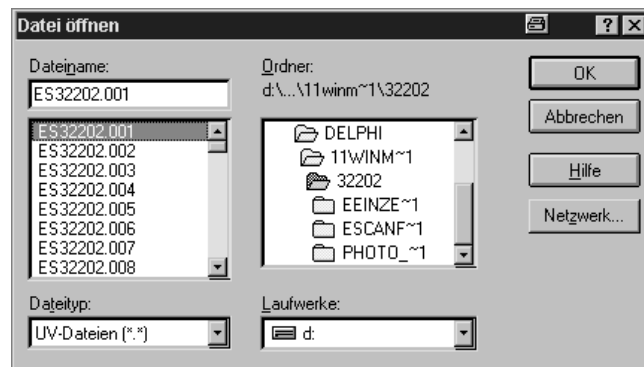
Für die notwendige Volumenkorrektur muss die Titrationsdatei vorher über „Datei \ Öffnen“ geladen werden.

Nach dem Ausfüllen der Felder wird der Button [Scannen] geklickt. Ein [Ja] bei der nachfolgenden Frage erzeugt gegebenenfalls auch Auftragsungen „Absorption gegen  $p_{\text{cH}}$ “!

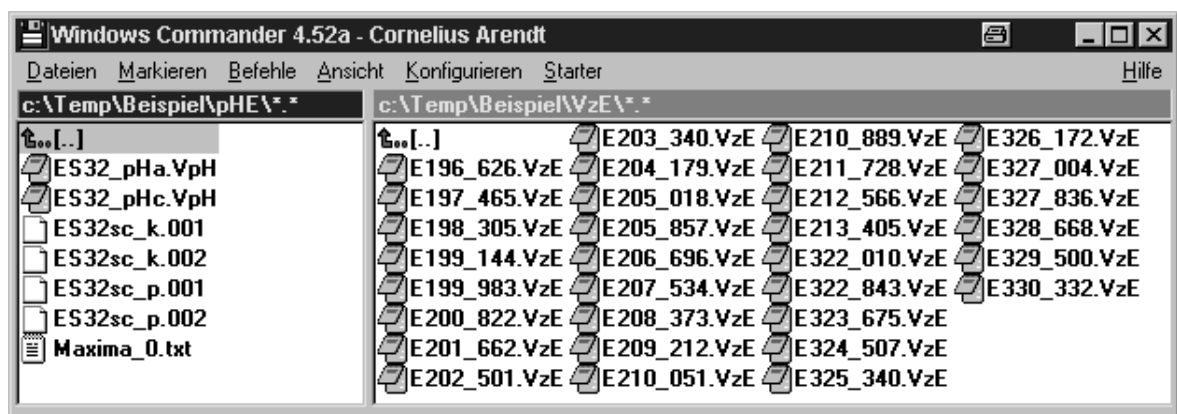


$p_{\text{cH}}$ -Werte einlesen? [Ja] verlangt eine ITERAX-Datei (ASCII-X,Y-Datei  $X=V_{\text{Z}}$ ,  $Y=p_{\text{cH}}$ ).  
[Nein] nutzt die  $p^{\text{aH}}$ -Werte der Titrationsdatei.

Dann werden Pfad und Dateiname der Spektren abgefragt. Dabei sollen Spektren und Referenz sich im letzten (achten) Zeichen unterscheiden (Spektrum 12345678.\*; Referenz 1234567r.001).



Windowsstandarddialog Dateiöffnen und folgende Meldungen nach Auswahl eines Spektrums und [OK].



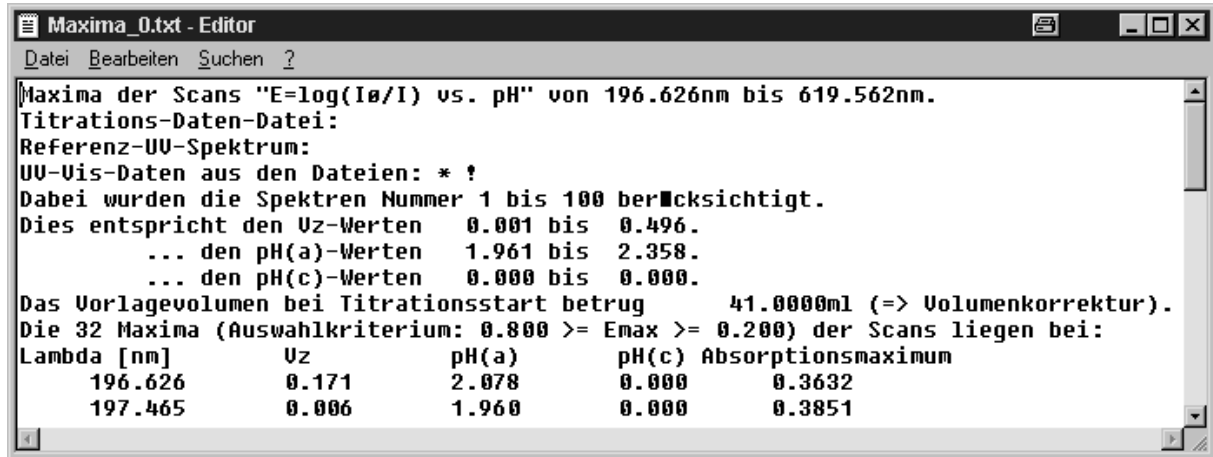
Es resultieren diverse Dateien. *Links*: Titrationskurven „pH gegen Vz“ (\*.VpH), Dateien „Absorption gegen pH“ (mit Komma und mit Punkt als Dezimaltrennzeichen) sowie die Liste der akzeptierten Scans und ihrer Maximalabsorptionen. *Rechts*: Akzeptierte Scans (Absorption gegen Vz).

- Wegen der ASCII-Definition wird für je 20 Funktionen „Absorption gegen pH“ eine eigene Datei erzeugt (z.B.: „ES32sc\_k.\*“; vergleiche Abbildungen). Die Dateien sind fortlaufend nummeriert. Im Beispiel wurden 32 Scans akzeptiert ( $\Rightarrow$  2 Dateien).

| pH(a) | 196.626nm | 197.465nm | 198.305nm | 199.144nm | 199.983nm | 200.822nm | 201.662nm |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1,961 | 0,2664    | 0,2060    | 0,2925    | 0,1975    | 0,2319    | 0,2162    | 0,2007    |
| 1,960 | 0,0788    | 0,3851    | 0,2236    | 0,2064    | 0,1883    | 0,1147    | 0,1000    |
| 1,962 | 0,3063    | 0,1606    | 0,1718    | 0,2318    | 0,1754    | 0,2710    | 0,2500    |
| 1,963 | 0,3133    | 0,1743    | 0,1493    | 0,1498    | 0,2671    | 0,2899    | 0,2700    |

pH-Scandatei: Hier „E (für verschieden Dioden) gegen p<sup>a</sup>H“. ES32sc\_k.001 und ES32sc\_p.001 sind bis auf das Dezimaltrennzeichen („ , “ bzw „ . “) identisch.

- Die Titrationskurven Zugabevolumen gegen  $p^aH$  („ES32\_pHa.VpH“) und gegen  $p^cH$  („ES32\_pHc.VpH“). Letztere nur dann, wenn auch entsprechende ITERAX-Daten eingelesen wurden (siehe vorhergehende Abbildung).
- Die Liste der akzeptierten Scans mit ihrer Maximalabsorption und deren pH/Vz-Lage.



- Pro akzeptiertem Scan „E gegen Vz“ eine Datei „XWellenlänge.VzE“. Der Name setzt sich aus dem ersten Zeichen des Spektrendateinamens (X) und der Wellenlänge der Diodenposition in nm zusammen. Beispiel: Der Spektrendateiname „ES3220.\*“ und ein Scan bei  $\lambda=196,626\text{nm}$  resultieren im Scandateinamen „E196\_626.VzE“.



Das folgende Kapitel demonstriert die Leistungsfähigkeit des WinMikro an einem Iterationsbeispiel für einen zweibasigen mikroskopischen Fall.

### 3.3 Literatur

- [1] H.J. MAJER; „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen - Das PHOTO\_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [2] G. HÄGELE, H.J. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren -V Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO\_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 9 (1992) 922-929
- [3] C. ARENDT; „Bestimmung der makroskopischen und mikroskopischen Dissoziations- und Stabilitätskonstanten der 4-Aminphenylphosphonsäure“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [4] K. WUSCHER; „Das Konzept der Mikrodissoziation. Mikrosimulator: Ein neues Programm zur Simulation von Säure-Base-Titrationskurven“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [5] J.C. LAGARIAS, J.A. REEDS, M.H. WRIGHT und P.E. WRIGHT; „Convergence Properties of the Melder-Mead Simplex Method in Low Dimensions“ (1998) 112-147
- [6] V. KVASNICKA; Department of Mathematics, Slovak Technical University, 81237 Bratislava, Slovakia (1995). Ich danke Herrn Vlado Kvasnicka für die freundliche Überlassung der Iteratorcodes und die nachfolgende fruchtbare Korrespondenz zur Optimierung der Iteratoren.
- [7] H.J. MAJER; „Über die Bestimmung von Dissoziations- und Stabilitätskonstanten - Das Programm PCMUPROT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [8] A.W. BIER; „Präzisions-pH-Messung und computerunterstützte Auswertung in der analytischen Chemie“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1990)

#### Weitere relevante Arbeiten und Publikationen des Arbeitskreises

- [9] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren I“, *GIT Fachz. Lab* 32, (1988) 229-232
- [10] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren II“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (1988) 1082-1092
- [11] G. HÄGELE und A. BIER; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren III“, *GIT Fachz. Lab.* 35, (1991) 1014-1016
- [12] A. BIER und G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren IV“, *GIT Fachz. Lab.* 36, (1992) 671-674
- [13] G. HÄGELE, A. BIER, K. STRANG, J. PETERS und A. KOLACKI; „Automatisierte Messungen, Auswertungen und Simulationen in der Analytischen Chemie“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 3, (1989) 347-350
- [14] A.W. BIER; „Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [15] J. PETERS; Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)

- [16] A. HUPPERTS; „Neue Programme zur Simulation und Auswertung von Titrationskurven. GENTIT, GENCOM, GENOPT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)

|         |                                                                                    |     |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4       | Verifikation des Winmikro-Iterators                                                | 144 |
| 4.1     | Candesartan - eine Beispielsubstanz für die mikroskopische Dissoziation            | 144 |
| 4.1.1   | Experimentelle Bedingungen und makroskopische Dissoziation                         | 145 |
| 4.1.2   | Mikroskopische Dissoziation                                                        | 147 |
| 4.1.2.1 | Zweibasigkeitsnäherung                                                             | 147 |
| 4.1.2.2 | Zuordnung der mikroskopischen Spezies                                              | 147 |
| 4.1.2.3 | Simulationsformel zur Iteration                                                    | 148 |
| 4.1.2.4 | Numerische Lage der Mikrokonstanten - Iterationsgrenzen                            | 150 |
| 4.1.3   | Exemplarische Einzelergebnisse                                                     | 151 |
| 4.1.4   | Gesamtergebnis                                                                     | 152 |
| 4.1.5   | Weitere Ergebnisse - molare dekadische Absorptionskoeffizienten $\epsilon_\lambda$ | 156 |
| 4.1.6   | Diskussion der primären Ergebnisse (Konstanten)                                    | 157 |
| 4.2     | Diskussion der sekundären Ergebnisse (WIMIKRO-Iterator)                            | 157 |
| 4.2.1   | Vergleich der Iteratoren untereinander                                             | 157 |
| 4.3     | Literatur                                                                          | 160 |

## 4 Verifikation des Winmikro-Iterators

### 4.1 Candesartan - eine Beispielsubstanz für die mikroskopische Dissoziation

Als Testsubstanzen für den in WINMIKRO implementierten Mikro-Iterator wurden die von MANNHOLD, SIEVERS und HÄGELE [1,2] untersuchten Verbindungen *Candesartan* (2-Ethoxy-1-((2'-(1-H-tetrazol-5-yl)-biphenyl-4-yl)-methyl)-1-H-benzimidazol-7-carbonsäure)

**Cand3** und *Candesartan cilexetil* (1-(Cyclohexyloxy-carbonyloxy)-ethyl-2-2-Ethoxy-1-((2'-(1-H-tetrazol-5-yl)-biphenyl-4-yl)-methyl)-1-H-benzimidazol-7-carbonsäureester) **Cand4** ausgewählt.

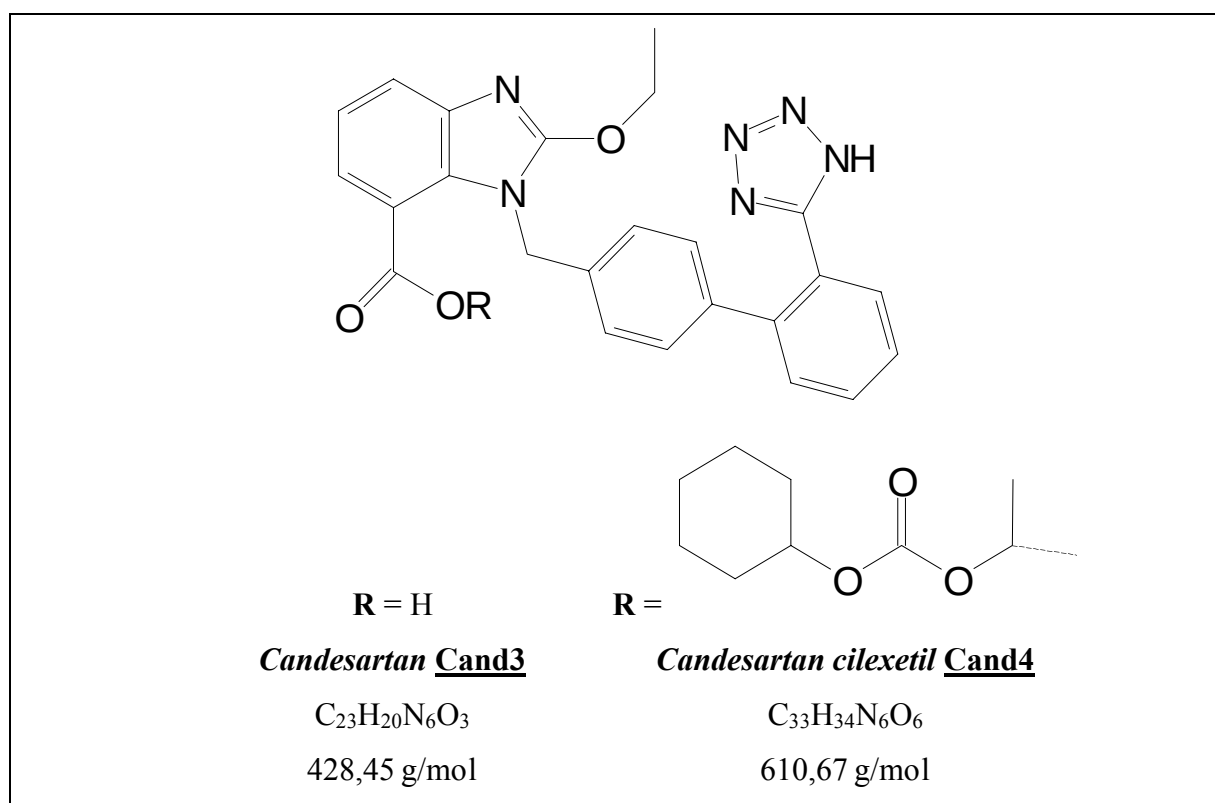


Abbildung 4.1: Struktur von Candesartan **Cand3** und Candesartan Cilexetil **Cand4**.

Die Candesartane stellen Hemmstoffe für die Biorezeptoren der Angiotensine (Angiotensin-II-Rezeptor) dar.

Angiotensine sind niedermolekulare Peptide, die mit Renin und Aldosteron als Renin-Angiotensin-Aldosteron-System (RAA) eine wichtige Rolle in der Regulation von Natrium-, Kalium- und Wasserhaushalt, Blutdruck und -kreislauf spielen. Daher sind Substanzen, die

den Angiotensin-II-Rezeptor hemmen, und somit den Blutdruck regulieren, sehr interessant für die medizinisch-pharmazeutische Forschung.

Losartan ist die Stammsubstanz einer Gruppe nicht-peptider Stoffe, die direkt mit dem Angiotensin-II-Rezeptor reagieren und dadurch den Blutdruck senken [3-9]. Damit wird die tatsächliche Ursache für den Bluthochdruck behandelbar [3-34]!

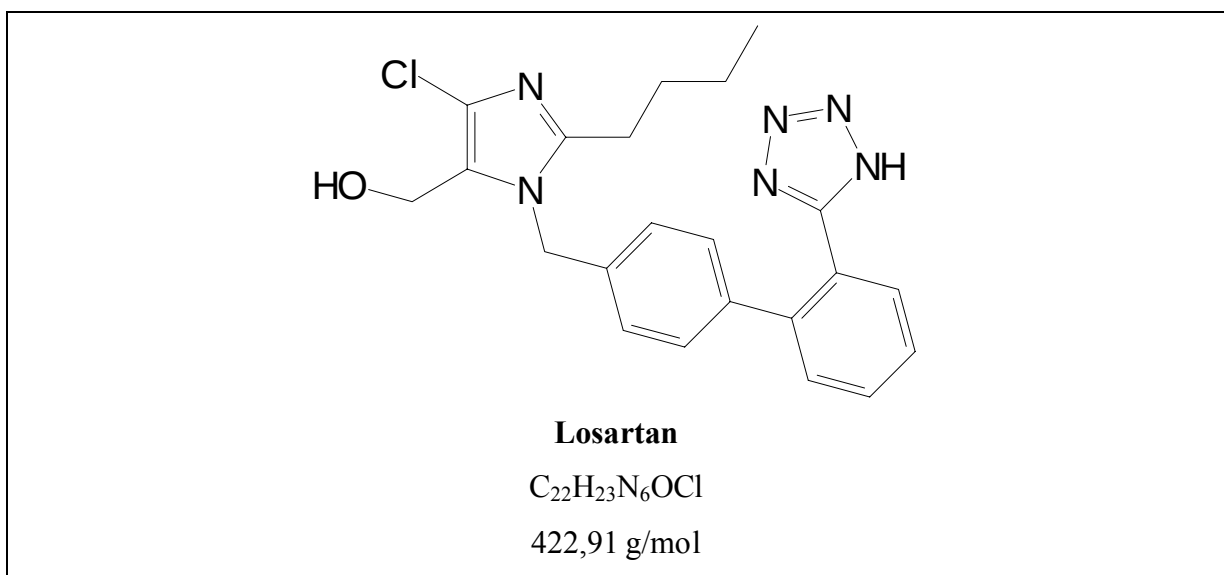


Abbildung 4.2: Struktur von Losartan.

Losartan (Abbildung 4.2) bildet die Basis für eine Reihe weiterer Verbindungen, zu denen auch die Candesartane **Cand3** und **Cand4** (Abbildung 4.1) gehören. Die Candesartane wiederum wurden vor allem deshalb ausgewählt, weil sie mit einer Carbonsäure- und einer Tetrazolgruppe analytisch und UV-Vis-spektroskopisch interessante funktionelle Gruppen besitzen.

#### 4.1.1 Experimentelle Bedingungen und makroskopische Dissoziation

Die makroskopischen  $pK_S$ -Werte von **Cand3** und **Cand4** wurden durch SIEVERS [1,2] im Arbeitskreis Professor Hägele auf dem, im PHOTO\_T-Konzept [35, 36] vorgegebenen, potentiometrisch iterativen Weg bestimmt. Im Titrationsverlauf wurden dementsprechend auch titrationsgradabhängige UV-Vis-Spektren aufgenommen, um die bevorzugte Deprotonierungsreihenfolge über die mikroskopischen Dissoziationskonstanten bestimmen zu können.

Auf Grund der sehr geringen Löslichkeit der Candesartane in Wasser, führte SIEVERS alle Titrationen in 1:1-Gemischen (V/V) aus Dioxan und Wasser durch [1,2]. Die Arbeiten von SIEVERS stellen dabei sicher, daß die angewandten Grundkonstanten (Ionenprodukt des Wassers  $pK_W \rightarrow p_LK_W$ )<sup>1</sup>, die Meßwerte (Potential  $\rightarrow p_{aH} \rightarrow p_{cH}$ ), die daraus ermittelten Konstanten ( $pK_S \rightarrow p_LK_S$ )<sup>1</sup> und die UV-Vis-Absorptionen bezüglich der Dioxaneinflüsse adäquat korrigiert wurden [1].

SIEVERS erhält für **Cand3** und **Cand4** die in der folgenden Tabelle 4 dargestellten makroskopischen  $pK_S$ -Werte.

Candesartan **Cand3**

| Konstante | Wert $\pm \sigma_{n-1}$ |
|-----------|-------------------------|
| $pK_{S1}$ | $2,644 \pm 0,162$       |
| $pK_{S2}$ | $5,174 \pm 0,045$       |
| $pK_{S3}$ | $5,981 \pm 0,034$       |

Candesartan Cilextil **Cand4**

| Konstante | Wert $\pm \sigma_{n-1}$ |
|-----------|-------------------------|
| $pK_{S1}$ | $< 1$                   |
| $pK_{S2}$ | $5,691 \pm 0,101$       |

Tabelle 4.1: Makroskopische Dissoziationskonstanten und zugehörige Stichprobenstandardabweichungen der nach dem PHOTO\_T-Konzept bestimmten Werte des Candesartan **Cand3** und Candesartan Cilextil **Cand4** in Dioxan/Wasser (Mischungsverhältnis V/V = 1/1) nach G. SIEVERS [1,2].

Candesartan **Cand3** bildet im stark sauren Milieu die dreibasige Kationsäure  $H_3L^+$ . Der Esther Candesartan Cilextil **Cand4** besitzt hingegen keine freie Carbonsäure und bildet daher im stark Sauren die Kationsäure  $H_2L^+$  (sofern die Estherhydrolyse unterbleibt).

Der jeweilige  $pK_{S1}$  beider Substanzen ist sehr klein und liegt weit entfernt von  $pK_{S2}$  (und  $pK_{S3}$ ). Für **Cand3** liegen  $pK_{S2}$  und  $pK_{S3}$  so nah beieinander, daß die mikroskopische Betrachtung der Dissoziationsvorgänge berechtigt und notwendig erscheint (siehe folgende Seiten).

<sup>1</sup> SIEVERS bezeichnet auf Lösungsgemische bezogene Konstanten durch ein links unten am Symbol angeführtes „L“ [1,2]. Er bezieht sich dabei immer auf Dioxan/Wasser (V/V=1/1).

## 4.1.2 Mikroskopische Dissoziation

### 4.1.2.1 *Zweibasigkeitsnäherung*

Zur Vereinfachung der Iterationen wird für Candesartan **Cand3** die bereits bewährte „Zweibasigkeitsnäherung“ herangezogen [37]. Diese vernachlässigt den Einfluß des ersten (sehr kleinen) pK-Wertes auf den Potentialverlauf der Titration im betrachteten experimentellen pH-Bereich ( $\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{S1}}$ ). Mit Hilfe dieser Näherung gelang bereits die Bestimmung der mikroskopischen Dissoziationskonstanten der 4-Aminophenylphosphonsäure [37].

Durch diese, übrigens sehr gute, Näherung reduziert sich das lokale Problem auf den zweibasigen mikroskopischen Fall. Für diesen reicht die Aufnahme einer einzigen dissoziationsabhängigen physikalischen Größe zusätzlich zu den Makro-pK<sub>S</sub>-Werten aus. Damit werden die Mikro-pK-Werte des Candesartan bestimmbar.

### 4.1.2.2 *Zuordnung der mikroskopischen Spezies*

Die Dissoziationszustände für Candesartan **Cand3** werden nach der HaegAr-Nomenklatur als „AA“, „AB“, „BA“ bzw. „BB“ bezeichnet [37, 38]. Dabei steht die Benzoessäuregruppe links und die Tetrazolgruppe rechts im Repräsentationsstring, was der geforderten Prioritätenabfolge, von links nach rechts ansteigend, entspricht (vgl. C.I.P.-Regeln und HaegAr-Nomenklatur [37, 38]).

WINMIKRO verwendet unter anderem die experimentelle Funktion „Absorption gegen  $\text{pC}_\text{H}$ “ (Scan) zur Iteration. Zur strukturechemischen Interpretation der Iterationsergebnisse ist jedoch die Zuordnung der im Scan beobachteten Absorption zu einem der beiden Protolysezentren, Benzoessäure- bzw. Tetrazolgruppe, und zu einem Dissoziationszustand, protoniert bzw. deprotoniert, notwendig. Es ergeben sich vier verschiedene  $\alpha_i$  (vgl. Kapitel 1.3.5 und 4.1.2.3).

Die in dieser Arbeit für die Iteration der Mikrokonstanten verwendeten UV-Vis-Absorptionen liegen innerhalb der Bande von 300nm bis 350nm. Für Candesartan **Cand3** verändert sich diese Absorption im Titrationsverlauf stark. Hingegen liefert der Benzoessäure-Ester Candesartan-Cilextil, **Cand4**, im genannten Bereich von 300nm bis 350nm eine unveränderliche Absorption im Titrationsverlauf. Außerdem zeigte die Lösung des **Cand4** nach der Hydrolyse des Esters ein identisches UV-Vis-Absorptionsverhalten wie die Lösung der Säure **Cand3**. Die beobachtete UV-Vis-Absorption konnte somit eindeutig der Benzoessäuregruppe zugeordnet werden.

Weiterhin zeigen die Scans (Absorption gegen  $p_{cH}$ ) der **Cand3**-Titrations im Bereich 300nm bis 350nm eine Abnahme der Absorption mit steigendem  $p_{cH}$ . Somit geht die Absorption auf eine protonierte Benzoessäurefunktion zurück.

Nach den Definitionen der HaegAr-Nomenklatur (siehe Kapitel 1) muß die Bezeichnung der beobachteten mikroskopisch dissoziierten Spezies also „AA“ und „AB“ lauten!

Die durch den Scan beobachtete Molenbruchsumme ist daher  $\alpha_{exp} = \alpha_1 = X_{AA} + X_{AB}$ .

#### 4.1.2.3 Simulationsformel zur Iteration

Im zweibasigen Fall werden vier  $\alpha$ -Formeln unterschieden (vgl. Kapitel 1.3.5). Diese Anzahl ergibt sich aus der Unterscheidbarkeit zweier Zustände (protoniert und deprotoniert) und aus der Unterscheidbarkeit zweier Protolysezentren (Benzoessäuregruppe bzw. Tetrazolgruppe).

Dabei gelten  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  für Absorptionen durch protonierte Zentren (Absorptionsabnahme bei zunehmendem  $p_{cH}$ ) und  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  für Absorptionen durch deprotonierte Zentren (Absorptionszunahme bei zunehmendem  $p_{cH}$ ).

$$\alpha_1 = \frac{k_{AA}^{AB} \cdot c_{H_3O^+} + c_{H_3O^+}^2}{c_{H_3O^+}^2 + {}^cK_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2} \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{k_{AA}^{BA} \cdot c_{H_3O^+} + c_{H_3O^+}^2}{c_{H_3O^+}^2 + {}^cK_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2} \quad (2)$$

$$\alpha_3 = \frac{k_{AA}^{AB} \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2}{c_{H_3O^+}^2 + {}^cK_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2} \quad (3)$$

$$\alpha_4 = \frac{k_{AA}^{BA} \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2}{c_{H_3O^+}^2 + {}^cK_1 \cdot c_{H_3O^+} + {}^cK_1 \cdot {}^cK_2} \quad (4)$$

Die mathematische Gestalt der Formeln für  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  (Gleichungen 1 und 2) ist ähnlich. Die Formeln für  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  unterscheiden sich nämlich nur in der Zuordnung der mikroskopischen Dissoziationskonstante (entweder  $k_{AA}^{AB}$  oder  $k_{AA}^{BA}$ ). Eine analoge Aussage gilt für die Formeln für  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$  (Gleichungen 3 und 4).

Bei gegebenem experimentellem  $p_{cH}$  wird die Funktion „ $\alpha$  gegen  $p_{cH}$ “ nur durch die drei Parameter, Alpha\_Start, Alpha\_End und die erste Mikrokonstante (mik) bestimmt. Diese drei Parameter werden daher zur Iteration freigegeben. Für den generellen Ablauf des Iterationsprozesses spielt es dabei keine Rolle, welcher der vier denkbaren Molenbruchsummen  $\alpha_i$  (Gleichungen 1-4) der Scan (Absorption gegen  $p_{cH}$ ) folgt.

Da bei der Iteration jeweils eine konkrete Zahl für die mikroskopische Dissoziationskonstante in die Simulationsformel eingesetzt wird und somit zu diesem Zeitpunkt weder eine Unterscheidung bezüglich der Zuordnung der Protolysezentren erfolgt, noch erfolgen muß, ergeben sich nicht vier, sondern nur zwei unterschiedliche Simulationsfunktionen „ $\alpha_{sim}$  gegen  $p_{cH}$ “. Funktion I (Gleichung 5) gilt für die Absorptionen protonierter Spezies, Funktion II (Gleichung 6) gilt für die Absorptionen deprotonierter Spezies.

$$\text{Simulationsfunktion I:} \quad \alpha_{sim} = \frac{\text{mik} \cdot C_H + (C_H)^2}{(C_H)^2 + K_1 \cdot C_H + K_1 \cdot K_2} \quad (5)$$

$$\text{Simulationsfunktion II:} \quad \alpha_{sim} = \frac{\text{mik} \cdot C_H + K_1 \cdot K_2}{(C_H)^2 + K_1 \cdot C_H + K_1 \cdot K_2} \quad (6)$$

„mik“ ist die aktuelle Schätzung der mikroskopischen Dissoziationskonstante im Verlauf der Iteration. „mik“ entspricht dabei, je nach Zuordnung der Absorption zu einer Gruppierung im Molekül, entweder  $k_{AA}^{AB}$  oder  $k_{AA}^{BA}$ .

WinMikro entscheidet über die zu verwendende Formel nach dem Verlauf des experimentellen Scans. Nimmt die Absorption wie bei den **Cand3**-Scans mit steigendem  $p_{cH}$  ab, so wird eine protonierte Gruppe beobachtet und Simulationsformel I (Gleichung 5) muß genutzt werden. Steigt hingegen die Absorption mit dem pH (bzw.  $p_{cH}$ ) an, so verwendet WinMikro Simulationsformel II (Gleichung 6). In beiden Simulationsformeln korrespondiert die als mik bezeichnete mikroskopische Dissoziationskonstante mit der makroskopischen Dissoziationskonstante  $K_{S1}$  (also ist mik identisch mit  $k_{AA}^{AB}$  bzw. mit  $k_{AA}^{BA}$ ).

Als Iterationsergebnis wird der Zahlenwerte einer Mikrokonstante mik erhalten. Dieser ist entweder  $k_{AA}^{AB}$  oder  $k_{AA}^{BA}$  zuzuordnen (siehe Gleichungen 1-4). Diese endgültige Zuordnung der ermittelten Mikrokonstante erfolgt manuell erst nach der Iteration durch Zuordnung der im Scan beobachteten Absorption zu einer Gruppierung im Molekül.

#### 4.1.2.4 Numerische Lage der Mikrokonstanten - Iterationsgrenzen

Das zahlenmäßige Verhältnis der Makro- und Mikrokonstanten ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung 7 und der Grundforderung für protonierbare Systeme,  $^cK_{S1} > 0$ , wie in Gleichung 8 dargestellt.

$$^cK_{S1} = k_{AA}^{BA} + k_{AA}^{AB} \quad (7)$$

$$^cK_{S1} < k_{AA}^{BA} \quad \text{und} \quad ^cK_{S1} < k_{AA}^{AB} \quad (8)$$

Mit anderen Worten: Beide pk der ersten Deprotonierungsstufe müssen größer als der korrespondierende  $pK_{S1}$  sein!

Analog ergibt sich nach Gleichung 9 die Beziehung zwischen den Konstanten zur zweiten Deprotonierungsstufe laut Gleichung 10 bzw. 11.

$$\frac{1}{^cK_{S2}} = \frac{1}{k_{BA}^{BB}} + \frac{1}{k_{AB}^{BB}} \quad (9)$$

Auch hier gilt  $^cK_{S2} > 0$ .

$$\frac{1}{^cK_{S2}} < \frac{1}{k_{BA}^{BB}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{^cK_{S2}} < \frac{1}{k_{AB}^{BB}} \quad (10)$$

$$^cK_{S2} > k_{BA}^{BB} \quad \text{und} \quad ^cK_{S2} > k_{AB}^{BB} \quad (11)$$

Mit anderen Worten müssen beide pk der zweiten Deprotonierungsstufe kleiner als ihr korrespondierender  $pK_{S2}$  sein!

Aus diesem Grunde wurden die Iterationsgrenzen für  $pk_1$  in allen Iterationen auf Werte deutlich kleiner bzw. größer als die korrespondierenden makroskopischen  $pK_S$ -Werte gesetzt.



Abbildung 4.3: Exemplarische WINMIKRO-Datei mit MikroIteratorParametern (hier für den Scan „Absorption gegen  $V_Z$ “ bei Diodenposition „320,345nm“). Die Iterationsgrenzen für den ersten Mikro-pk sind weit gesteckt. Sie lauten: Untergrenze = 4,0 und Obergrenze = 7,0.

### 4.1.3 Exemplarische Einzelergebnisse

Die von SIEVERS registrierten Dateien mit Titrationsdaten und UV-Vis-Spektren wurden zusammen mit den  $pK_S$ -Werten als Input für WINMIKRO-Rechnungen benutzt [1]. Die daraus resultierenden Ergebnisse der Iterationen sind auf den folgenden Seiten sowohl exemplarisch in der Bildschirmdarstellung, als auch in tabellarischer Form (Zusammenstellung der Iterationsergebnisse verschiedener Messungen) aufgeführt.

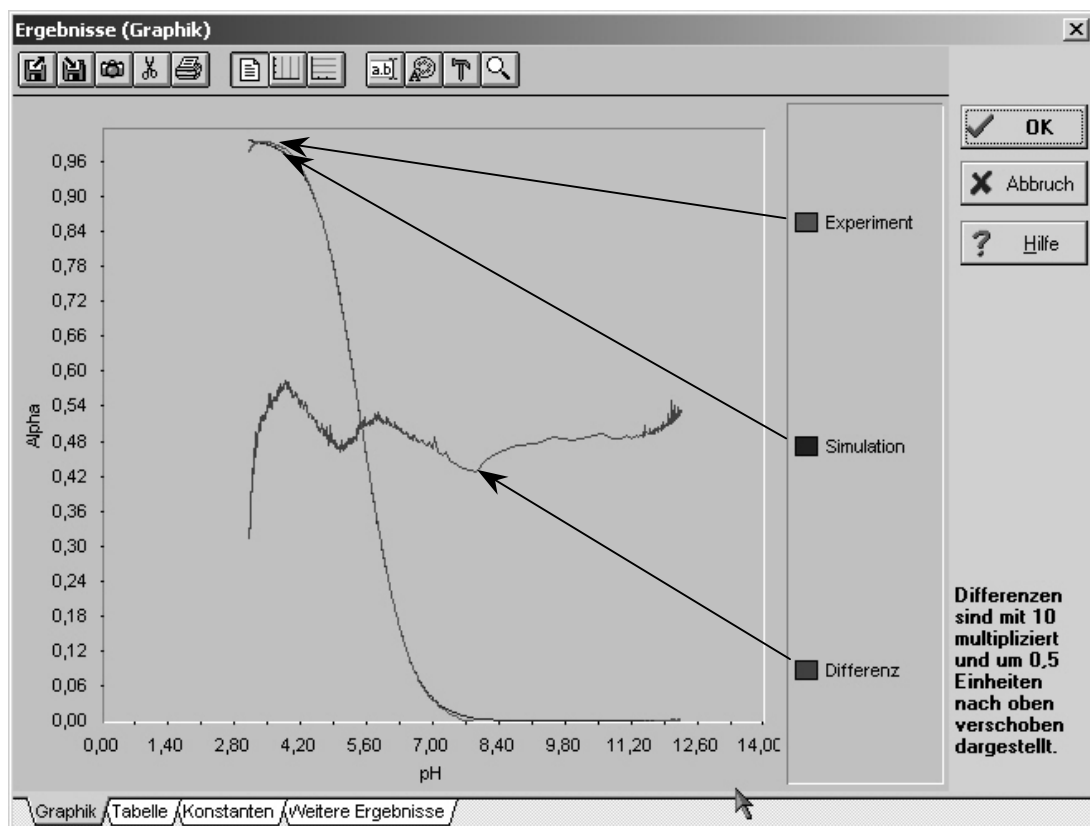


Abbildung 4.4 „Iterationsergebnisse I“: Graphische Darstellung der experimentellen und simulierten Funktion „ $\alpha$  gegen  $pH$ “. Die Werte der Differenzkurve wurden mit dem Faktor Zehn multipliziert und in die Achsenmitte gerückt (+0,5). Die Pfeile ordnen die (nur im einfarbigen Druck) schwer unterscheidbaren Kurven der Legende zu. - Die geringe Anzahl von Meßpunkten ( $< 10$ ) im Bereich der größten Steigung bedingt die relativ hohen Abweichungen.

Die Kurvenanpassung durch Iteration ist offensichtlich sehr gut gelungen. Abweichungen im Bereich der größten Steigung sind durch eine geringe Meßwertanzahl in diesem Bereich unvermeidbar (vgl. Abbildung 4.4 „Iterationsergebnisse I“).

Die ermittelten Konstanten werden von WINMIKRO auf der Notebookseite „Konstanten“ graphisch in Relation zu den Makrokonstanten und den mikroskopischen Dissoziationsgleichgewichten gesetzt (Abbildung 4.5 „Iterationsergebnisse II“).

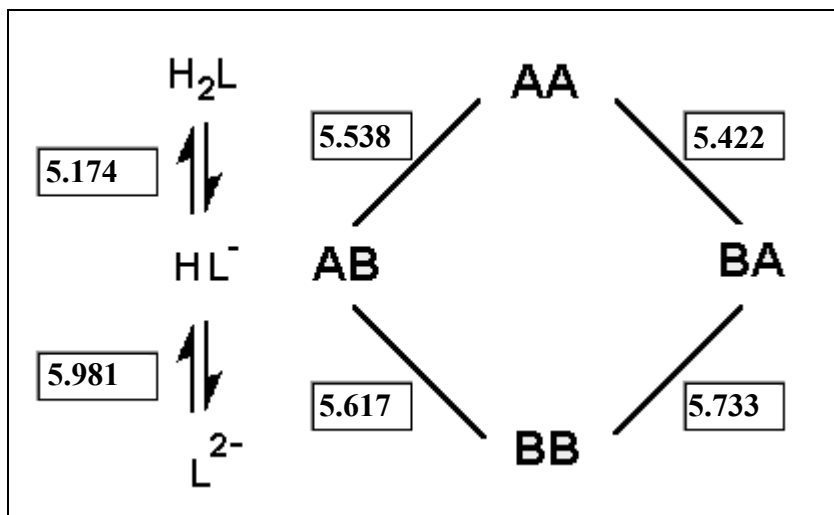


Abbildung 4.5 „Iterationsergebnisse“ II: WINMIKRO stellt die Iterationsergebnisse graphisch wie oben gezeigt dar. Für diese Abbildung wurden die aus 9 Messungen resultierenden Mittelwerte der mikroskopischen Dissoziationskonstanten eingetragen.

Der Dissoziationsweg „AA-BA“ wird nur schwach gegenüber dem Dissoziationsweg „AA-AB“ bevorzugt. Die beiden mikroskopischen Konstanten unterscheiden sich um 0,032 pk-Einheiten.

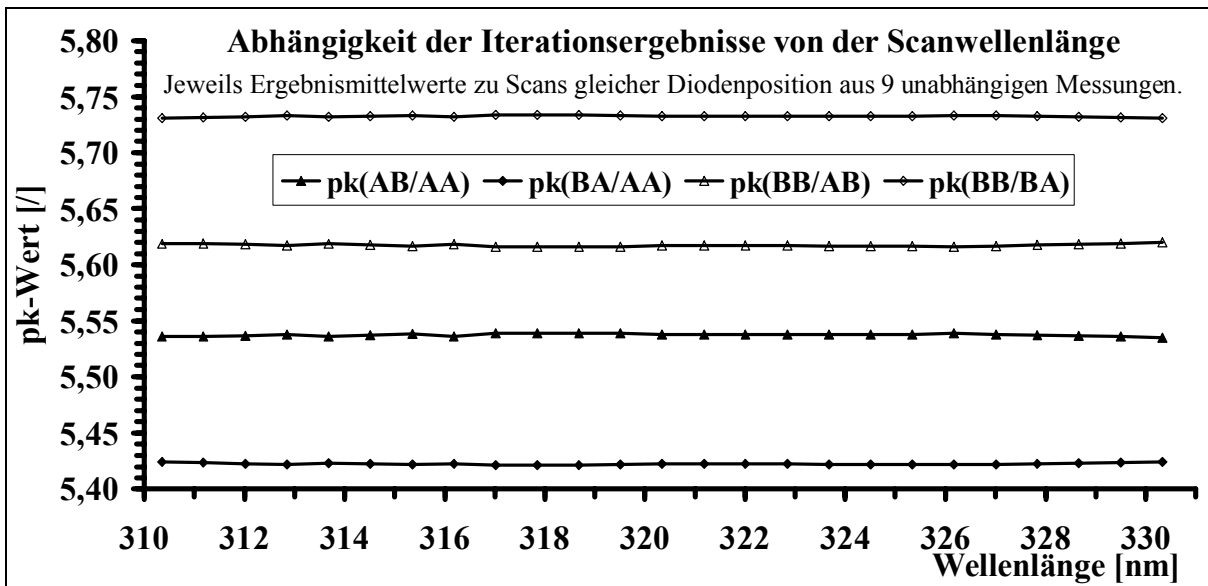
#### 4.1.4 Gesamtergebnis

Innerhalb einer einzelnen Messung wurden verschiedene Wellenlängenscans iteriert, um eine möglichst große Anzahl von Ergebnissen für die mikroskopischen pk-Werte zu erhalten.

Für alle Iterationen wurden dabei die gleichen Startparameter (vgl. Abbildung 4.3, Seite 150) verwendet. Zwischen Iterationen zu verschiedenen Messungen differieren natürlich zumindest die Konzentrationsangaben.

Im Laufe der Iterationen stellte sich heraus, daß die iterativ ermittelten mikroskopischen pk-Werte im Bereich 230nm bis 320nm stark von der Wellenlänge der Scans abhängen.

Die Ursache dafür liegt in der Überlappung von Absorptionsbanden, die zu „gemittelten pk-Werten“ führen. Daher wurden nur pk-Werte aus Iterationen zu Scans im Wellenlängenbereich von 310nm bis 331nm berücksichtigt. Bei höheren Wellenlängen liegen die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten für eine quantitative Auswertung zu niedrig.



| Scan <sup>xx</sup> | pk <sup>AB</sup> <sub>AA</sub> <sup>▽</sup> | $\pm \sigma_{n-1}$<br>WinMikro    | pk <sup>BA</sup> <sub>AA</sub> <sup>▽</sup> | $\pm \sigma_{n-1}$<br>WinMikro    | pk <sup>BB</sup> <sub>AB</sub> <sup>▽</sup> | $\pm \sigma_{n-1}$<br>WinMikro    | pk <sup>BB</sup> <sub>BA</sub> <sup>▽</sup> | $\pm \sigma_{n-1}$<br>WinMikro    |
|--------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|
| 310,352            | 5,536                                       | 0,048                             | 5,424                                       | 0,033                             | 5,619                                       | 0,048                             | 5,731                                       | 0,033                             |
| 311,185            | 5,536                                       | 0,040                             | 5,424                                       | 0,027                             | 5,619                                       | 0,040                             | 5,731                                       | 0,027                             |
| 312,018            | 5,537                                       | 0,039                             | 5,423                                       | 0,027                             | 5,618                                       | 0,039                             | 5,732                                       | 0,027                             |
| 312,851            | 5,538                                       | 0,039                             | 5,422                                       | 0,027                             | 5,617                                       | 0,039                             | 5,733                                       | 0,027                             |
| 313,684            | 5,536                                       | 0,035                             | 5,423                                       | 0,025                             | 5,619                                       | 0,035                             | 5,732                                       | 0,025                             |
| 314,517            | 5,537                                       | 0,036                             | 5,422                                       | 0,026                             | 5,618                                       | 0,036                             | 5,733                                       | 0,026                             |
| 315,350            | 5,538                                       | 0,037                             | 5,422                                       | 0,027                             | 5,617                                       | 0,037                             | 5,733                                       | 0,027                             |
| 316,182            | 5,537                                       | 0,035                             | 5,423                                       | 0,026                             | 5,618                                       | 0,035                             | 5,732                                       | 0,026                             |
| 317,015            | 5,539                                       | 0,037                             | 5,421                                       | 0,028                             | 5,616                                       | 0,037                             | 5,734                                       | 0,028                             |
| 317,848            | 5,539                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,029                             | 5,616                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,029                             |
| 318,680            | 5,539                                       | 0,039                             | 5,421                                       | 0,030                             | 5,616                                       | 0,039                             | 5,734                                       | 0,030                             |
| 319,513            | 5,539                                       | 0,039                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,616                                       | 0,039                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 320,345            | 5,538                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 321,178            | 5,538                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 322,010            | 5,538                                       | 0,039                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,039                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 322,843            | 5,538                                       | 0,039                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,039                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 323,675            | 5,538                                       | 0,039                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,039                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 324,507            | 5,538                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 325,340            | 5,538                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 326,172            | 5,539                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,616                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 327,004            | 5,538                                       | 0,038                             | 5,422                                       | 0,030                             | 5,617                                       | 0,038                             | 5,733                                       | 0,030                             |
| 327,836            | 5,537                                       | 0,037                             | 5,423                                       | 0,029                             | 5,618                                       | 0,037                             | 5,732                                       | 0,029                             |
| 328,668            | 5,537                                       | 0,036                             | 5,423                                       | 0,029                             | 5,618                                       | 0,036                             | 5,732                                       | 0,029                             |
| 329,500            | 5,536                                       | 0,036                             | 5,424                                       | 0,028                             | 5,619                                       | 0,036                             | 5,731                                       | 0,028                             |
| 330,332            | 5,535                                       | 0,034                             | 5,424                                       | 0,027                             | 5,620                                       | 0,034                             | 5,731                                       | 0,027                             |
| <b>Mittelwert</b>  | <b>5,538</b>                                | <b>n=25</b>                       | <b>5,422</b>                                | <b>n=25</b>                       | <b>5,617</b>                                | <b>n=25</b>                       | <b>5,733</b>                                | <b>n=25</b>                       |
| $\pm \sigma_{n-1}$ | <b>0,001</b>                                | <b><math>\lambda</math>-Scans</b> | <b>0,001</b>                                | <b><math>\lambda</math>-Scans</b> | <b>0,001</b>                                | <b><math>\lambda</math>-Scans</b> | <b>0,001</b>                                | <b><math>\lambda</math>-Scans</b> |

Tabelle 4.2: Einzelergebnisse zur Bestimmung der mikroskopischen Dissoziationskonstanten des Candestartan **Cand3** [1,2]. <sup>xx</sup> Herstellerangabe der Diodenposition, diese entspricht der rechnerischen Wellenlänge des Absorptionsmaximums. <sup>▽</sup> Mittelwerte aus 9 Messungen.

Die Ergebnisse der Tabelle 4.2 zeigen eindeutig, daß der zunächst benzoessäureseitig deprotonierende Weg „AA-BA“ schwach gegenüber dem tetrazolseitig deprotonierenden Weg „AA-AB“ bevorzugt ist. Die Simulation des Molenbruchverteilungsdiagramms mit den Mittelwerten für die mikroskopischen Dissoziationskonstanten macht dieses Ergebnis anschaulicher (nachfolgende Abbildung).

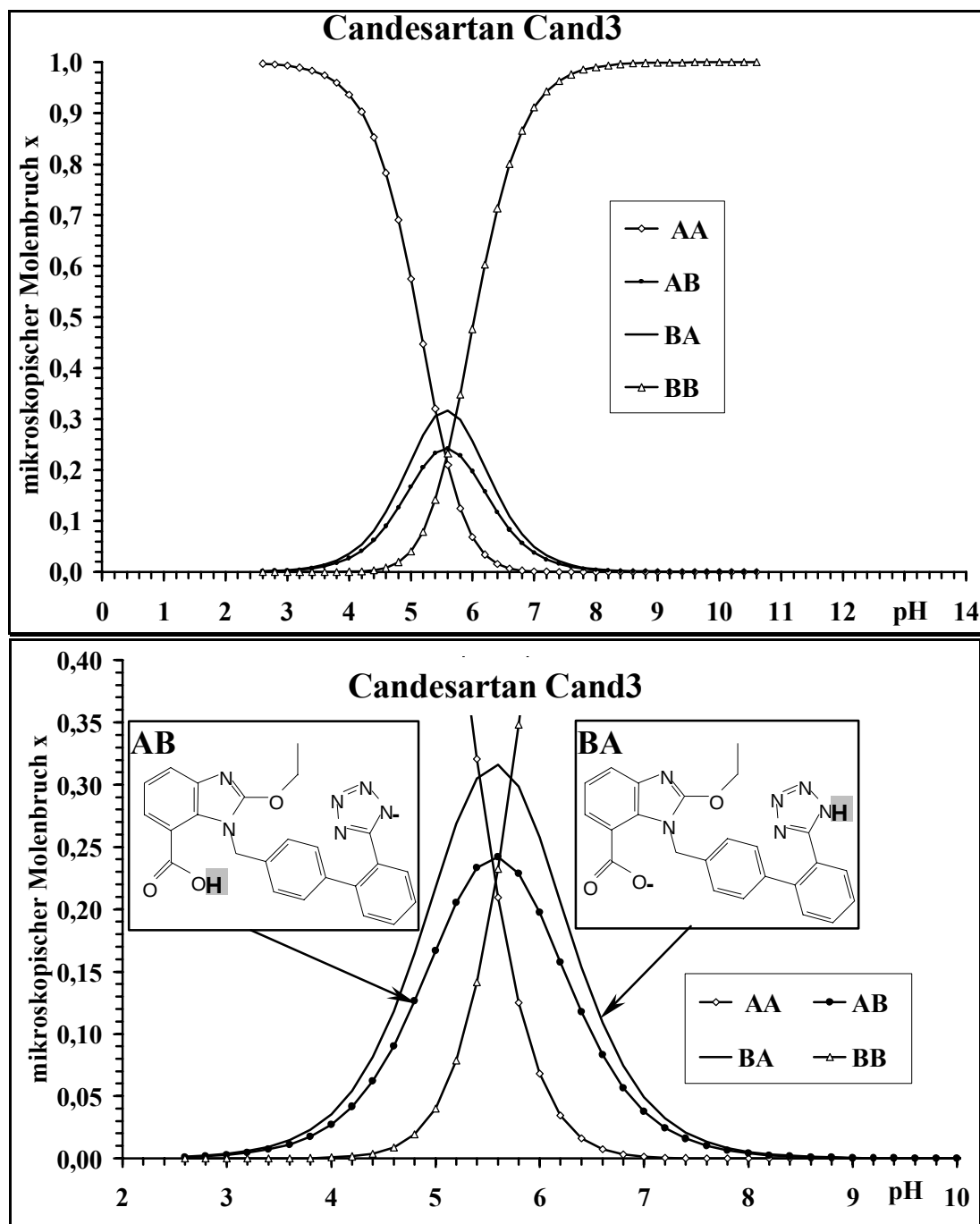


Abbildung 4.6: Die Gleichgewichtsverteilung der mikroskopischen Spezies über den  $p_{\text{H}}$ -Bereich wird von WINMIKRO durch ein Molenbruchverteilungsdiagramm illustriert. Zur Simulation wurden die Mittelwerte der für Candestart **Cand3** ermittelten mikroskopischen Dissoziationskonstanten verwendet. Oben: Molenbruchverteilungsdiagramm. Unten: Detailvergrößerung und Mikrospezieszuordnung.

Die Zuordnung der mikroskopisch dissoziierten Spezies „AA“, „AB“, „BA“ und „BB“ zu den Gleichgewichten und Konstanten wird in der nachfolgenden Abbildung 4.7 illustriert.

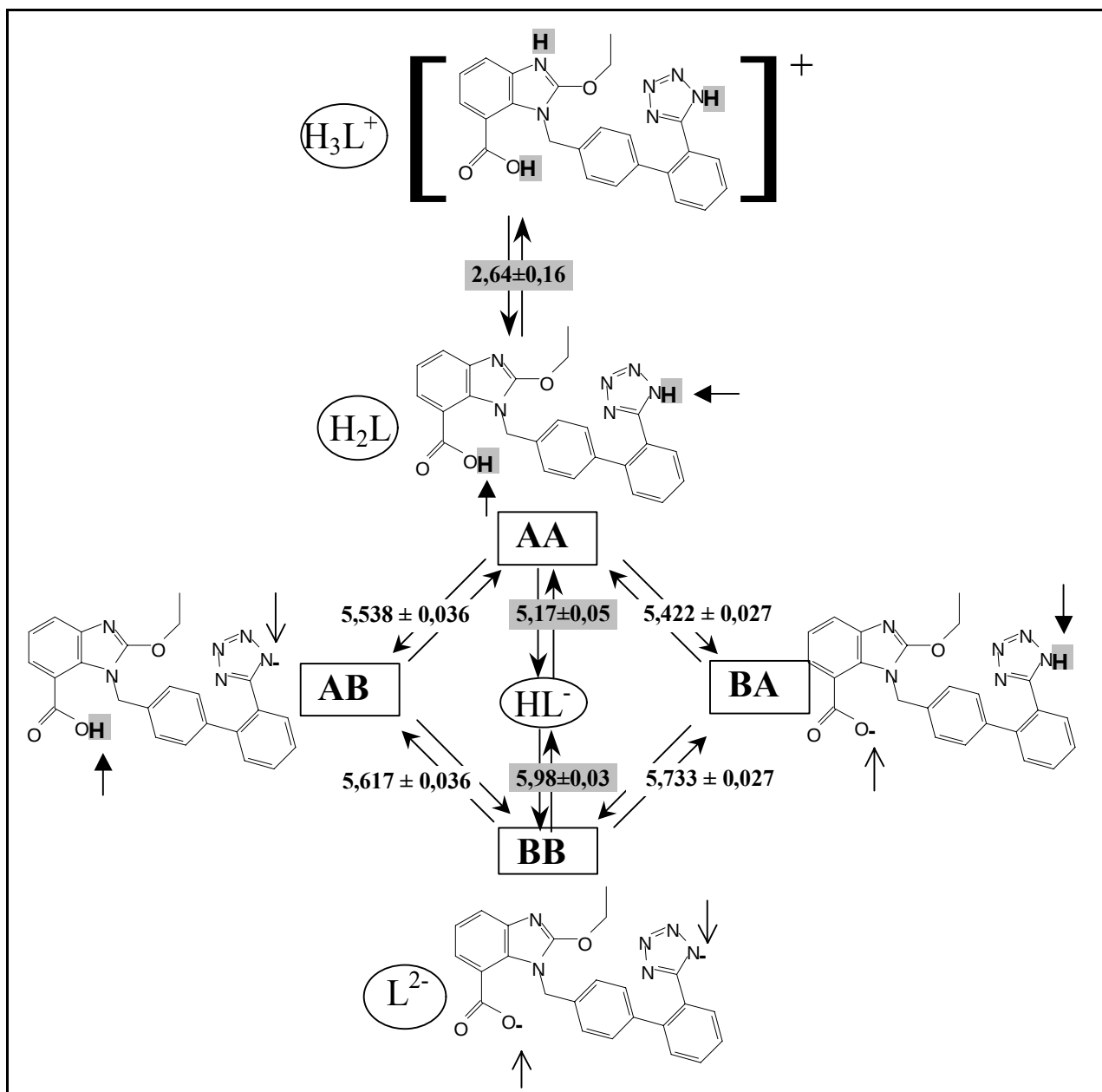


Abbildung 4.7 „Iterationsergebnisse III“. Makroskopische Dissoziationskonstanten  $pK_{S1}$ ,  $pK_{S2}$  und  $pK_{S3}$  (grau) sowie Zuordnung der Iterationsergebnisse zu den mikroskopischen Gleichgewichten und den daran beteiligten mikroskopisch dissoziierten Spezies. Nach der HaegAr-Nomenklatur [37, 38] entspricht „rechts“ im Substitutionsstring „AA“, „AB“, „BA“ bzw. „BB“ der Tetrazolgruppe des Candesartan **Cand3**, links entspricht der Benzoesäuregruppe. Die Pfeile verdeutlichen die Dissoziationszustände (→ Acid und → Base) der betrachteten funktionellen Gruppen.

#### 4.1.5 Weitere Ergebnisse - molare dekadische Absorptionskoeffizienten $\epsilon_\lambda$

Bei der Iteration mikroskopischer Dissoziationskonstanten bestimmt WINMIKRO auch die Größe des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$  des Lambert-Beer-Gesetzes (vergleiche Kapitel 3) für die Wellenlänge  $\lambda$  des Scans (experimentelle Funktion „Absorption gegen  $p_{CH}$ “).  $\epsilon_\lambda$  wurde für alle zur Iteration benutzten Scan-Wellenlängen automatisch bestimmt. Diese Ergebnisse für  $\epsilon_\lambda$  wurden also „nebenbei“ erhalten und werden daher hier nur aufgelistet und nicht weiter diskutiert. Jedoch zeigen sie auch einen Weg für weitere Entwicklungen und Ausbaumöglichkeiten des PHOTO\_T-Konzeptes auf (siehe dazu auch Kapitel 8.1 „Ausblick - Bestimmung ionenspezifischer Parameter“).

| $\lambda$ [nm] <sup>XX</sup> | $\epsilon_\lambda$ | $\sigma_n$ | $\sigma_{n-1}$ |
|------------------------------|--------------------|------------|----------------|
| 310,352                      | 3582,779           | 173,775    | 162,552        |
| 311,185                      | 3516,175           | 159,359    | 150,245        |
| 312,018                      | 3417,913           | 155,448    | 146,557        |
| 312,851                      | 3300,507           | 154,090    | 145,277        |
| 313,684                      | 3174,014           | 144,677    | 136,402        |
| 314,517                      | 3035,007           | 140,289    | 132,266        |
| 315,350                      | 2890,309           | 136,760    | 128,939        |
| 316,182                      | 2740,559           | 127,653    | 120,353        |
| 317,015                      | 2584,426           | 124,040    | 116,946        |
| 317,848                      | 2426,354           | 116,600    | 109,932        |
| 318,680                      | 2263,590           | 109,305    | 103,054        |
| 319,513                      | 2100,773           | 101,049    | 95,270         |
| 320,345                      | 1938,634           | 91,964     | 86,705         |
| 321,178                      | 1777,703           | 84,189     | 79,374         |
| 322,010                      | 1620,104           | 76,996     | 72,593         |
| 322,843                      | 1468,623           | 70,179     | 66,165         |
| 323,675                      | 1322,483           | 64,386     | 60,704         |
| 324,507                      | 1184,591           | 58,687     | 55,331         |
| 325,340                      | 1054,708           | 53,155     | 50,115         |
| 326,172                      | 933,477            | 47,737     | 45,007         |
| 327,004                      | 821,607            | 42,089     | 39,681         |
| 327,836                      | 718,695            | 36,492     | 34,405         |
| 328,668                      | 624,570            | 31,456     | 29,657         |
| 329,500                      | 539,625            | 26,965     | 25,422         |
| 330,332                      | 463,071            | 22,529     | 21,240         |

Tabelle 4.3: Einzelergebnisse zur Bestimmung der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$  für einige Wellenlängen des pH-abhängigen UV-Vis-Spektrums von Candestartan **Cand3** (siehe dazu auch Kapitel 3). Die Angaben stellen Mittelwerte und deren Standardabweichungen aus je neun unabhängigen Messungen und zugehörigen Iterationen je Wellenlänge dar. Die dargestellten Wellenlängen sind der Benzoesäuregruppe des Candestartan zuzuordnen (vgl. Abschnitt 4.1.2.2). <sup>XX</sup> Herstellerangabe der Diodenposition, diese entspricht der rechnerischen Wellenlänge des Absorptionsmaximums.

#### 4.1.6 Diskussion der primären Ergebnisse (Konstanten)

Die pk-Werte der primär tetrazolseitig bzw. primär benzoesäureseitig deprotonierenden Wege liegen recht genau zwischen den makroskopischen pK-Werten ( $pK_{S2}$  und  $pK_{S3}$ ).

Die Benzoegruppe deprotoniert dabei formal vor der Tetrazolgruppe. Die nahezu vollständige Überlappung der beiden mikroskopischen Dissoziationsgleichgewichte lässt eine solch einfache Betrachtung jedoch nicht mehr zu.

Die hier beobachtete klare Trennung der makro- und mikroskopischen Betrachtung, liegt in der Struktur der Substanz begründet. Die Methylengruppe zwischen Benzimidazol- und Biphenylgruppe isoliert die beiden Deprotonierungsstellen voneinander (vgl. Abbildung 4.7). Die pk-Differenz fällt dabei kleiner aus, als es durch die in der Literatur häufig benutzten Analogieschlüsse (klassische Titration von Derivaten) zu erwarten gewesen wäre.

Die pk-Differenzen innerhalb der Dissoziationswege (AA->AB->BB bzw. AA->BA->BB) liegen nahe beim statistischen Faktor für identische Säuregruppen innerhalb eines Moleküls ( $\Delta pK \approx 0,08$  bzw.  $\Delta pK \approx 0,31$ ). Die Verdoppelung der statistischen Dissoziationswahrscheinlichkeit führt bei der homologen Reihe der aliphatischen 1,n-Dicarbonsäuren  $HOOC-(CH_2)_n-COOH$  zu einem Faktor Wurzel-Zwei für aufeinanderfolgende K-Werte, was einer pK-Differenz von 0,15 entspricht.

Für eine ausführliche Diskussion der Dissoziationskonstanten und ihrer Bedeutung für die Candesartanforschung verweise ich auf die von Herrn Gunther Sievers geplante Dissertation [1] und eine nachfolgende Publikation der Autoren G. HÄGELE, R. MANNHOLD, G. SIEVERS und C. ARENDT [2].

### 4.2 Diskussion der sekundären Ergebnisse (WIMIKRO-Iterator)

Die Iteration mikroskopischer Konstanten kann in WINMIKRO nach zur Zeit vier fortlaufend nummerierten Iterationsalgorithmen („MIter\_01“ bis „MIter04“) erfolgen [39]. Diese unterscheiden sich unter Anderem in den maximalen Anzahlen von Pools und den maximalen Poolgrößen (vgl. voriges Kapitel).

#### 4.2.1 Vergleich der Iteratoren untereinander

Alle vier Iteratoren liefern sowohl für simulierte Daten als auch für experimentelle Daten (Candesartan) Ergebnisse, die untereinander bis zur letzten signifikanten Dezimale übereinstimmen.

Unterschiede manifestieren sich im wesentlichen in der benötigten Anzahl von „Epochen“ (Iterationszyklen). Dabei zeigt sich, daß der Zeitbedarf der Iteration mit steigender Iteratorsnummer sinkt.

Nachteilig für den Iterator „MIter\_04“ wirkt sich aus, daß er die Iteration oftmals zufällig (random-Funktion!) abbricht, indem er die Fehlergröße einzelner Pools nicht mehr berücksichtigt (Verwerfen des Pools). Der vorzeitige Abbruch der Iteration liefert gegebenenfalls ein falsches Iterationsergebnis.

Ein solcher Abbruch ist jedoch leicht durch Vergleich der entsprechenden Einträge für die Minimal- und Maximalwerte der Pool-Fehler zu entlarven (vgl. WINMIKRO-Iterationsmaske in Abbildung 4.8). Die Iteration kann dann wieder gestartet werden, wodurch der Iterator zum Endergebnis weiterläuft.

Iteration fertig!

Datei: 1PAPP\_T. Epoche Nr.: 6 Temperatur: 0.000000 Austauschungen: 1

Akzeptierte Status: 99.50 % Automatisch akzeptiert: 226 Iterationszeit: 00:00:02

| Fehlerwerte der Pools |           | Fehlerwerte der Pools |       | Fehlerwerte der Pools |            |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------|-----------------------|------------|
| Pool:                 | Minima    | Maxima                | Pool: | Minima                | Maxima     |
| 1                     | 0.6336    | 0.6336                | 6     | f_min^[6]             | f_max^[6]  |
| 2                     | 0.6336    | 0.6336                | 7     | f_min^[7]             | f_max^[7]  |
| 3                     | 0.6336    | 0.6336                | 8     | f_min^[8]             | f_max^[8]  |
| 4                     | 0.6336    | 1.8316                | 9     | f_min^[9]             | f_max^[9]  |
| 5                     | f_min^[5] | f_max^[5]             | 10    | f_min^[10]            | f_max^[10] |
|                       |           |                       | 11    | f_min^[11]            | f_max^[11] |
|                       |           |                       | 12    | f_min^[12]            | f_max^[12] |
|                       |           |                       | 13    | f_min^[13]            | f_max^[13] |
|                       |           |                       | 14    | f_min^[14]            | f_max^[14] |
|                       |           |                       | 15    | f_min^[15]            | f_max^[15] |

Alpha (Start): 1.100000 Alpha (End): 0.100000 pk (1): 4.500

Start Abbruch Ergebnisse Hilfe

Abbildung 4.8: Beispiel für eine zufällig (per random-Funktion) abgebrochene Iteration. Nur der Iterator „MIter\_04“ besitzt diese Funktionalität. In der Markierung ist zu erkennen, daß die Iteration noch nicht endgültig beendet ist. Der vierte Pool zeigte bei der letzten Epoche (Iterationszyklus) einen Maximalfehler der größer als der Minimale Fehler über alle Iterationsschritte ist.

Der Einsatz der Iteratoren wurde von V. KVASNICKA [39] auf Datenreihen mit mindestens 10 Datenpunkten eingeschränkt.

Die Praxis der Iteration mikroskopischer Dissoziationskonstanten mit WINMIKRO zeigt jedoch, daß die Datenreihen sinnvoller Weise pro zu bestimmendem Makro-pK mindestens 20 Punkte (= Titrationsschritte) aufweisen sollten. Weniger Punkte bedeuten ein deutliches Ansteigen der Fehlerwerte der Pools und damit auch der Unsicherheit des Iterationsergebnisses. Diese Aussagen betreffen alle vier Iteratoren. Besonders große Poolfehler bei geringen Datenpunktzahlen liefern die Iteratoren „MIter\_01“ und „MIter\_03“.

Insgesamt können die verwendeten Iteratoren jedoch als schnelle und zuverlässige Hilfsmittel betrachtet werden.

### 4.3 Literatur

- [1] G. SIEVERS; Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2002). Ich danke Herrn Sievers für die freundliche Überlassung der durch ihn bestimmten makroskopischen Dissoziationskonstanten sowie der Dateien mit den Titrationsdaten und den im Titrationsverlauf registrierten UV-Vis-Spektren.
- [2] G. HÄGELE, R. MANNHOLD, G. SIEVERS und C. ARENDT; Publikation in Vorbereitung für 2002.
- [3] R. BOULEY, J. PÉRODIN, H. PLANTE, L. RIHAKOVA, S. G. BERNIER, L. MALETÍNSKÁ, G. GUILLEMETTE und E. ESCHER; „N- and C-terminal structure-activity study of the angiotensin II on the angiotensin AT<sub>2</sub> receptor“; *Euro. J. Pharmac* 343, (1998) 323
- [4] S. YOO, Y. A. SHIN, S.-H. LEE und N.-J. KIM; „The Conformation and Activity Relationship of Fused Analogs of DuP753“; *Bioorg. Med. Chem.* 3 (1995) 289
- [5] C. POLIODORI, R. CICCOCIOPO, P. POMPEI, R. CIRILLO und M. MASSI; „The selective angiotensin AT<sub>1</sub> receptor antagonist LR-B/081 potently inhibits drinking induced by central injection of angiotensin II in rats“; *Euro. J. Pharmac.* 277 (1995) 223
- [6] L. MORGAN, F. BROUGHTON PIPKIN und N. KALSHEKER; „Angiotensinogen: Molecular Biology, Biochemistry and Physiology“; *Int. J. Biochem. Cell. Biol.* 28 (1996) 1211
- [7] Z. ZHAO, Q. WANG, E. W. TSAI, X.-Z. QIN und D. IP; „Identification of Losartan degradates in stressed tablets by LC-MS and LC-MS/MS“; *J. Pharm. Biomed. Anal.* 20 (1999) 129
- [8] E. NICOLAÏ, G. CURÉ, J. GOYARD, J. M. TEULON, A. VERSIGNY, M. CAZES, A. VIRONE-ODDOS, F. CAUSSADE und A. CLOAREC; „Synthesis and angiotensin II receptor antagonist activity of C-linked pyrimidine derivatives“; *Eur. J. Med. Chem.* 30 (1995) 365
- [9] H. R. BRUNNER; „The New Angiotensin II Receptor Antagonist, Irbesartan. Pharmacokinetic and Pharmacodynamic Considerations“; *Am. J. Hyperten.* 10 (1997) 311
- [10] Y. SATOH, S. DE LOMBAERT, N. MARCOPULOS, J. MOLITERNI, M. MOSKAL, J. TAN und E. WALLACE; „Synthesis of Tetrazole Analogs of  $\alpha$ -Amino Acids by Alkylation of a Schiff Base of  $\alpha$ -Aminomethyltetrazole“; *Tetrahedron Let.* 39 (1998) 3367
- [11] J. BOIVIN, S. HUSINEC und S. Z. ZARD; „A Practical Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles“; *Tetrahedron* 51 (1995) 11737
- [12] A. SACHINIDIS, K. EL-HASCHIMI, Y. KO, C. SEUL, R. DÜSING und H. VETTER; „CV-11974, the Active Metabolite of TCV-116 (Candesartan), Inhibits the Synergistic

- or Additive Effect of Different Growth Factors on Angiotensin II-Induced Proliferation of Vascular Smooth Muscle Cells.“; *Biochem. Pharmacol.* 52 (1996) 123
- [13] A. SACHINIDIS, K. EL-HASCHIMI, Y. KO, C. SEUL, P. EPPING und H. VETTER; „Carbocyclic thromboxane A<sub>2</sub> enhances the angiotensin II-induced DANN synthesis in smooth muscle cells“; *Euro. J. Pharmac.* 307 (1996) 121
- [14] Y. KO, B. GLODNY, S. STIER, G. TOTZKE, G. NICKENIG, R. DÜSING, A. SACHINIDIS und H. VETTER; „Angiotensin Type-1 (AT<sub>1</sub>) Receptor Gene Expression in Primarily Cultured Human Arterial Umbilical Endothelial Cells“; *Biochem. Pharmacol.* 53 (1997) 417
- [15] M. OJIMA, Y. INADA, Y. SHIBOUTA, T. WADA, T. SANADA, K. KUBO und K. NISHIKAWA; „Candesartan (CV-11974) dissociates slowly from the angiotensin AT<sub>1</sub> receptor“; *Euro. J. Pharmac.* 319 (1997) 137
- [16] A. JALOWY, R. SCHULZ, H. DRÖGE, M. BEHRENDTS und G. HEUSCH; „Infrafract Size Reduction by AT<sub>1</sub> -Receptor Blockade Through a Signal Cascade of AT<sub>2</sub>-Receptor Activation, Bradykinin and Prostaglandins in Pigs“; *J. Am. Coll. Card.* 32 (1998) 1787
- [17] Y. KOHARA, E. IMAMIYA, K. KUBO, T. WADA, Y. INADA und T. NAKA; „A New Class of Angiotensin II Receptor Antagonists with a Novell Acidic Bioisostere“; *Bioorg. Med. Chem. Let.* 5 (1995) 1903
- [18] W. HÄUSER, O. JÖREN und J. M. SAAVEDRA; „Characterization and distribution of angiotensin II receptor subtypes in the mouse brain“; *Euro. J. Pharmac.* 348 (1998) 101
- [19] I. NAESHIRO, K. SATO, F. CHATANI und S. SATO; „Possible mechanism for the anemia induced by candesartan cilexetil (TCV116), an angiotensin II receptor antagonist, in rats“; *Euro. J. Pharmac.* 354 (1998) 179
- [20] T. ABRAHAMSSON, U. BRANDT-ELIASSON, P. MORSING und P.-O. SJÖQVIST; „Candesartan causes a Long -Lasting Antagonism of the Angiotensin II Receptor Mediated Contractile Effects in Isolated Vascular Preparations: A Comparison with Losartan and ist Active Metabolite (EXP3174)“; *Abstract A24; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 36A
- [21] P. MORSING, U. BRANDT-ELIASSON und T. ABRAHAMSSON; „Candesartan, an Insurmountable Antagonist of the Angiotensin II Mediated Contractile Effects in Isolated Vascular Preparations: A Comparison with Irbesartan, Losartan and ist Active Metabolite (EXP3174)“; *Abstract A25; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 37A
- [22] T. KONDO, K. YOSHIDA, Y. YOSHIMURA, M. MOTOHASHI und S. TANAYAMA; „Characterization of Conjugated Metabolites of a New Angotensin II Receptor Antagonist, Candesartan Cilexetil, in Rats by Liquid Chromatography/Electrospray Tandem Mass Spectrometry Follwoing Chemical Derivatization“; *J. Mass. Sepct.* 31 (1996) 31
- [23] M. MURAKAMI, Y. INADA, S. TAZAWA, K. NAKAO und H. KOMATSU; „Effects of the New Angiotensin Receptor Antagonist Dipotassium (Z)-2-[[5-Ethyl-3-[2'-(1H-tetrazol-5-yl)biphenyl-4-yl]methyl-1,3,4-thiadiazoline-2-ylidene]aminocarbonyl]-1-

cyclopentencarboxylate on Experimental Cardiac Hypertrophy and Acute Left Ventricular Failure“; *Arzneim. Forsch.* 47 (1997) 1099

- [24] T. KONDO, K. YOSHIDA, Y. YOSHIMURA, M. MOTOHASHI und S. TANAYAMA; „Disposition of the New Angiotensin II Receptor Antagonist Candesartan Cilexetil in Rats and Dogs“; *Arzneim. Forsch.* 46 (1996) 594
- [25] M. REIF, W. B. WHITE, T. C. FAGAN, S. OPARIL, T. L. FLANAGAN, D. T. EDWARDS, D. J. CUSHING und E. L. MICHAELSON; „Effects of Candesartan Cilexetil in Patients With Systemic Hypertension“; *Am. J. Cardiol.* 82 (1998) 961
- [26] T. P. BELL, V. DE QUATTRO, K. C. LASSETER, D. RUFF, J. D. HARDISON, D. CUSHING, A. E. KEZER und E. L. MICHELSON; „Effective Dose Range of Candesartan Cilexetil for Systemic Hypertension“; *Am. J. Cardiol.* 83 (1999) 272
- [27] L. HANSSON; „Study on Cognition and Prognosis in the Elderly (Scope). Design and Objectives“; *Abstract D047; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 80A
- [28] P. SERVER, J. MICHAEL und B. VOET; „Candesartan Cilexetil (CC): A Meta-Analysis of Time-To-Effect Relationship“; *Abstract D042; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 79A
- [29] G. T. MCINNES, H. ISTAD, S. KEINÄMEN-KIUKAANNIEMI und H. F. C. M. VAN MIERLO; „Combination of Candesartan Cilexetil/Hydrochlorothiazide 8/12.5mg Has a Similar Antihypertensive Effect and is Better Tolerated Than Lisinopril/Hydrochlorothiazide 10/12.5mg“; *Abstract E056; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 109A
- [30] C. A. ZUSCKE, A. HALIM und I. KEYS; „The Angiotensin-II Receptor Blocker Candesartan Cilexetil Provides 24-Hours Blood Pressure Control with Once-A-Day Administration in Mild-To-Moderate Hypertension“; *Abstract E046; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 107A
- [31] K. FRIDMAN, M. WYSOCKI, P. FRIBERG und O. ANDERSSON; „Long-Term Effects of Candesartan Cilexetil on the Systemic and Renal Haemodynamics in Moderately Hypertensive Patients“; *Abstract D034; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 77A
- [32] S. OPARIL und E. RIPLEY; „Candesartan Cilexetil enhances Blood Pressure Reduction in Severe (Stage 3, JNC-VI) Hypertensive Patients Inadequately Controlled with HCTZ“; *Abstract E101; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 121A
- [33] E. RIPLEY und S. OPARIL; „The Addition of Candesartan Cilexetil to HCTZ Enhances Blood Pressure Reduction in Black Patients with Severe (Stage 3, JNC-VI) Hypertension“; *Abstract E094; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 119A
- [34] C. A. ZUSCHKE und I. KEYS; „The Angiotensin-II Receptor Blocker Candesartan Cilexetil Provides 24-Hour Blood Pressure Control with Once-A-Day Administration in Mild-To Moderate Hypertension“; *Abstract E142; Am. J. Hyperten.* 11 (1998) 262A
- [35] H.J. MAJER
  - a) „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen

- Titrationen - Das PHOTO\_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- b) „Über die Bestimmung von Dissoziations- und Stabilitätskonstanten - Das Programm PCMUPROT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [36] G. HÄGELE, H. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren -V Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO\_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 9 (1992) 922-929
- [37] C. ARENDT; „Bestimmung der makroskopischen und mikroskopischen Dissoziations- und Stabilitätskonstanten der 4-Aminphenylphosphonsäure“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [38] G. HÄGELE und C. ARENDT; „Die HaegAr-Nomenklatur“, <http://www.uni-duesseldorf.de/rz.uni-duesseldorf.de/ac1/haegar.htm>, (1996)
- [39] V. KVASNICKA; Department of Mathematics, Slovak Technical University, 81237 Bratislava, Slovakia; 1995. Ich danke Herrn Vlado Kvasnicka für die freundliche Überlassung der Iteratorcodes und die nachfolgende fruchtbare Korrespondenz zur Optimierung der Iteratoren.



|          |                                                                   |     |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 5        | Strukturuntersuchungen in wäßriger Lösung                         | 166 |
| 5.1      | Phosphonoameisensäure 57, Analoge und Homologe 51-59 - Planarität | 167 |
| 5.1.1    | Synthese von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat                   | 169 |
| 5.1.2    | Bestimmung des Gehaltes eines Salzes                              | 175 |
| 5.1.3    | $p^{\circ}K_s$ der Phosphonoameisensäure und der Homologen 51-59  | 176 |
| 5.1.4    | Titrationenabhängige NMR                                          | 179 |
| 5.1.4.1  | Oxalsäure OXS 51                                                  | 180 |
| 5.1.4.2  | Bernsteinsäure BES 53                                             | 180 |
| 5.1.4.3  | Hypodiphosphorsäure HDP 54                                        | 180 |
| 5.1.4.4  | Phosphonoameisensäure PAS 57                                      | 182 |
| 5.1.4.5  | Phosphonoessigsäure PES 58                                        | 183 |
| 5.1.4.6  | Phosphonopropionsäure PPS 59                                      | 185 |
| 5.1.5    | Titrationenabhängige UV-Vis-Absorption                            | 186 |
| 5.1.5.1  | Vorbemerkungen                                                    | 186 |
| 5.1.5.2  | Oxalsäure OXS 51                                                  | 188 |
| 5.1.5.3  | Malonsäure MAS 52                                                 | 190 |
| 5.1.5.4  | Bernsteinsäure BES 53                                             | 192 |
| 5.1.5.5  | Hypodiphosphorsäure HDP 54                                        | 194 |
| 5.1.5.6  | Methandiphosphonsäure MDP 55                                      | 196 |
| 5.1.5.7  | Propan-1,3-diphosphonsäure PDP 56                                 | 198 |
| 5.1.5.8  | Phosphonoameisensäure PAS 57                                      | 200 |
| 5.1.5.9  | Phosphonoessigsäure PES 58                                        | 202 |
| 5.1.5.10 | Phosphonopropionsäure PPS 59                                      | 204 |
| 5.1.6    | Struktursimulationen und Schlußfolgerungen                        | 206 |
| 5.1.6.1  | Dicarbonsäuren                                                    | 206 |
| 5.1.6.2  | Diphosphonsäuren                                                  | 209 |
| 5.1.6.3  | Phosphonocarbonsäuren                                             | 210 |
| 5.2      | Literatur                                                         | 214 |

## 5 Strukturuntersuchungen in wäßriger Lösung

Im Rahmen dieser Arbeit soll unter anderem gezeigt werden, daß das durch H.J. MAJER und G. HÄGELE entwickelte „PHOTO\_T-Konzept zur Bestimmung der makroskopischen und mikroskopischen Dissoziationskonstanten“ [1] auch zu Strukturstudien in wäßriger Lösung Verwendung finden kann!

Können die Aussagen semiempirischer (bzw. ab-initio) Strukturberechnungen zur Stabilität von Rotameren mehrfach ungesättigter Ethanrotatoren in wäßriger Lösung (bereits seit geraumer Zeit Forschungsbereich unseres Arbeitskreises [2, 3, 4]) mit Hilfe der titrationsabhängigen UV-Vis-Spektroskopie experimentell untermauert werden?

Die „German-Israel-Foundation“ (G.I.F.) förderte in den Jahren 1995 bis 1997 eine internationale Studie zur Struktur und zur pharmakologischen Wirkung der (Bis-)Acylphosphonsäuren bzw. Phosphonocarbonsäuren. In diese Studie waren die Arbeitskreise um Professor Eli Breuer, „The Hebrew University of Jerusalem“ – „School of Pharmacy“ (Israel), Professor Grossman „Universität Dresden“ – „Institut für Strukturchemie“ und Professor Gerhard Hägele „Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ – „Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie“ - involviert[5-9].

Dieses Projekt ermöglichte die Überprüfung der eingangs genannten Fragestellung an Hand einer interessanten Stoffgruppe. Denn Phosphonocarbonsäuren haben schon vor langer Zeit ihren Platz in der Komplexchemie eingenommen [10] und die strukturverwandten Acylphosphonsäuren zeigen vor allem pharmazeutisch interessante Eigenschaften. Das Wirkungsspektrum reicht hier von der Hinderung der Calcifizierung von Gewebetransplantaten (z.B. Herzklappen) [5] bis zu ihrem Einsatz als antivirale Wirkstoffe [11].

Die Fragestellung konnte damit zur konkreten Aufgabenstellung umformuliert werden:

a) In welchem Maße liegt in Acylphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren eine Resonanz der C=O und P=O Doppelbindungen vor?

Da diese nur in antiperiplanarer und synperiplanarer Stellung groß sind, ist dies homolog mit einer Aussage zur Rotamerenstabilität.

b) Und kann, ebenfalls am Beispiel ausgewählter Acylphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, gezeigt werden, ob eine intramolekulare H-Brücke ( $>\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}(\text{R})-$  bzw.  $\geq \text{P}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{C}(\text{R})=$ ) in solchen Verbindungen existiert? Wenn ja, sind Strukturbeschreibungen bei physiologischen pH-Werten möglich?

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde die pH-Abhängigkeit der UV-Vis-Absorption in Kombination mit Ergebnissen der NMR-Spektroskopie [12, 13, 14] und der Struktursimulation [2] ausgewertet.

### *5.1 Phosphonoameisensäure 57, Analoge und Homologe 51-59 - Planarität*

Phosphonoameisensäure<sup>1</sup> 57 wurde als Modellverbindung für die Struktur der Säuren und ihrer Anionen gewählt und in direkten Vergleich zu homologen Carbon- und Phosphonsäuren gestellt. Sie ist dabei nicht nur als Modellverbindung, sondern auch direkt als antivirales Pharmakon interessant.

Da elektronische und sterische Wechselwirkungen für die zu beobachtenden Effekte grundlegend sind, wurde die Länge der zwischen die Säuregruppen tretenden  $\text{CH}_2$ -Kette variiert. Die  $\text{CH}_2$ -Kette minimiert zum einen die elektronischen „thru-bond“-Wechselwirkungen, zum anderen wirkt sie sterisch auf das System.

Neun bisfunktionelle Säuren, abgeleitet von den Stammverbindungen Oxalsäure (CC), Phosphonoameisensäure (CP) und Hypodiphosphorsäure (PP), wurden in die Untersuchung einbezogen (vergleiche Tabelle 5.1, Seite 168).

Für jede der Verbindungen wurden Struktursimulationen, NMR-Messungen,  $\text{pK}_\text{S}$ -Wertbestimmungen und UV-Vis-kontrollierte pH-Titrations durchgeföhrt.

---

<sup>1</sup> Der Handelsname der Dr. Kleiner GmbH für das Trinatriumphosphonoformiat-hexahydrat ist FOSCARNET. Wir danken der Dr. Kleiner GmbH für die freundliche Überlassung einer ausreichenden Menge dieser Verbindung.

|                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Oxalsäure<br/>≡ OXS = <u>51</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$                              | <p>Hypodiphosphorsäure<br/>≡ HDP = <u>54</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{OH}$                                       | <p>Phosphonoameisensäure<br/>FOSCARNET ≡ PAS = <u>57</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$              |
| <p>Malonsäure<br/>≡ MAS = <u>52</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$                 | <p>Methandiphosphonsäure<br/>≡ MDP = <u>55</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{OH}$                         | <p>Phosphonoessigsäure<br/>≡ PES = <u>58</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$              |
| <p>Bernsteinsäure<br/>≡ BES = <u>53</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | <p>Propandiphosphonsäure<br/>≡ PDP = <u>56</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{OH}$ | <p>Phosphonopropansäure<br/>≡ PPS = <u>59</u></p> $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ |

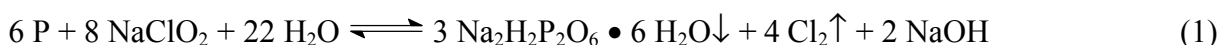
Tabelle 5.1: Phosphonoameisensäure und analoge Verbindungen.

### 5.1.1 Synthese von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat

Die Hypodiphosphorsäure **54** ist oxidationsempfindlich und zersetzt sich bei längerer Lagerung [15]. Sie ist daher nicht im Handel erhältlich und mußte frisch hergestellt werden [16-18]. Die homologe Bisphosphonsäure Methandiphosphonsäure **55** wurde bereits zuvor in unserem Hause dargestellt [19, 20].

Die Synthese des Di-Natriumsalzes der Hypodiphosphorsäure erfolgte in Anlehnung an die 1960 von der Londoner Arbeitsgruppe GENGE, NEVETT und SALMON [16] veröffentlichte Vorschrift.

Roter Phosphor wird hier mit wäßrigem Natriumchlorit ( $\text{NaClO}_2$ ) umgesetzt und das Di-Natriumsalz der Hypodiphosphorsäure (FW: 314,03 g/mol) erhalten.



Das Chlorgas wird dabei durch Komproportionierung von Chlorid und Chlorit gebildet:



Die Umsetzung wurde in einem speziell dafür hergestellten Durchflußreaktor durchgeführt (vgl. Abbildung 5.1). Zwei kommunizierende wasserdurchflossene konzentrische Rohre bilden einen länglichen im Querschnitt ringförmigen Reaktionsraum, der nach unten durch eine grobporige Glasfritte (Porösität 0) abgeschlossen ist. Oberhalb befindet sich ein belüfteter Tropftrichter, der Ablauf ist durch einen PTFE-Hahn regelbar, im Ablauf befindet sich ein Thermometer, eine Spinne erlaubt das Sammeln von Fraktionen. Die genauen Abmessungen des Reaktors befinden sich in Abbildung 5.1 (Seite 170).

Der Reaktionsraum wurde mit abwechselnden Schichten aus Glasscherben (Schichtdicke: 20-30mm; Scherbengröße: 0,2-1,0mm) und insgesamt 50g (1,6 mol) rotem Phosphor (Schichtdicke 10-15mm), der zuvor intensiv mit 10%-HCl gewaschen wurde, befüllt. Zur Verbesserung der Wärmeabfuhr in der Startphase war der Reaktionsraum mit quarzbidest. Wasser angefüllt.

Eine aus 160g  $\text{NaClO}_2$  (Natriumchlorit techn. 80%; Aldrich, Cat.No.: 24,415-5; No.:12940-126) und 750ml quarzbidest. Wasser bereitete ca. 2 molare wäßrige  $\text{NaClO}_2$ -Lösung wurde über einen Tropftrichter von oben zugetropft. Dabei konnte die stark exotherme Freisetzung von  $\text{Cl}_2$ -Gas beobachtet werden.

Da sich die Produktpalette bei höheren Temperaturen zu höher oxidierten Säuren verschiebt, wurden Kühlwasserdurchflußrate und Zutropf- bzw. Auslaufgeschwindigkeit der Reaktions- bzw. Produktlösung so gewählt, daß die Auslauftemperatur nie wesentlich höher als die Kühlwassereinlauftemperatur (18-19°C) lag.

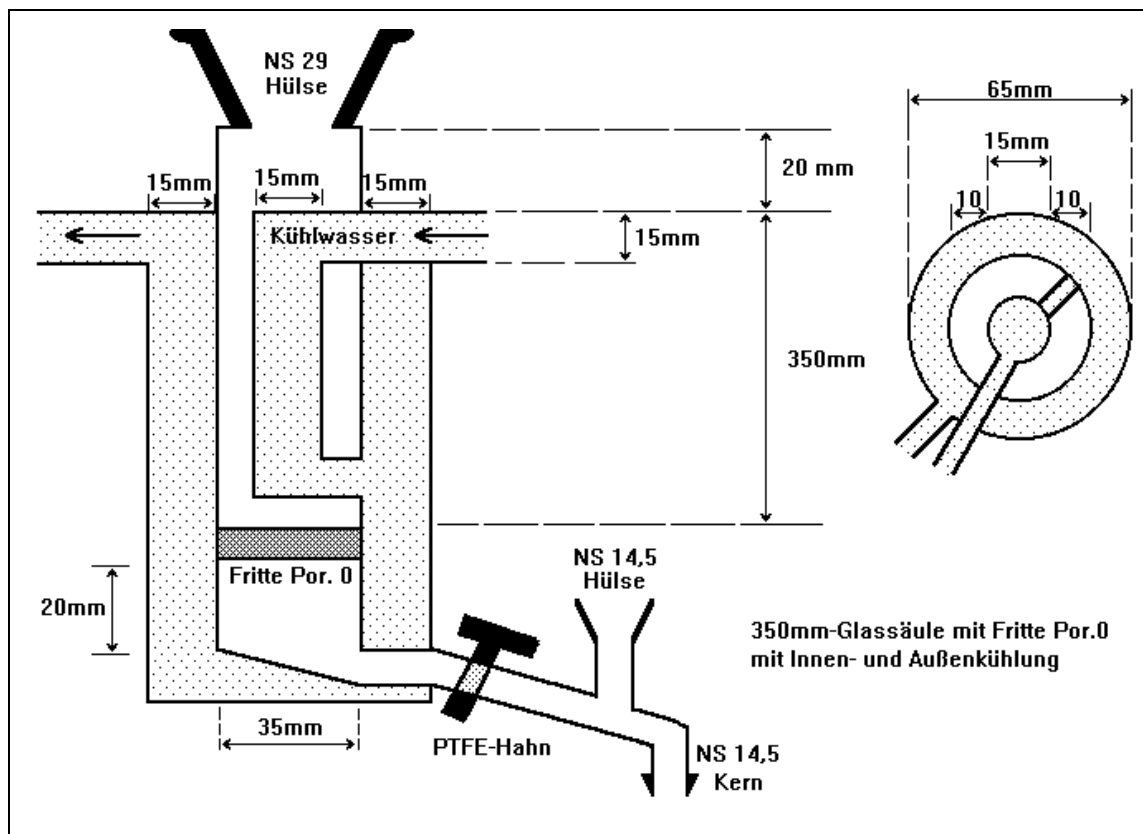


Abbildung 5.1: Skizze und Abmessungen des Durchflußreaktors für die Darstellung von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat.

Es wurden 5 Fraktionen gesammelt:

1. Anlaufphase (0.-45. Minute; 50ml in 45 Minuten): Langsames Zutropfen beim Ablauf des im Reaktionsraum befindlichen Wassers.  $\Rightarrow$  schwach gelbe, klare Lösung mit Bodenkörper aus ausgewaschenem roten Phosphor (Trockenmasse: 1,4g);  $T_{\text{Auslauf}}=17-18^{\circ}\text{C}$ .
2. Anfangsphase (45.-180. Minute; 150ml in 135 Minuten): Oft für Minuten unterbrochenes sehr langsames Zutropfen (heftige Reaktion an den Zutropfstellen).  $\Rightarrow$  intensiv gelbe, klare und viskose Lösung;  $T_{\text{Auslauf}}=18-20^{\circ}\text{C}$ .
3. Konstanzphase (180.-225. Minute; 250ml in 45 Minuten): Ununterbrochenes Zutropfen.  $\Rightarrow$  intensiv gelbe, klare und viskose Lösung;  $T_{\text{Auslauf}}=18-19^{\circ}\text{C}$ .

4. Auswaschphase (225.-270. Minute; 250ml in 45 Minuten): Ununterbrochenes Zutropfen.  $\Rightarrow$  intensiv gelbe und klare Lösung mit Bodenkörper aus ausgewaschenem roten Phosphor (Trockenmasse: 0,3g);  $T_{\text{Auslauf}}=17-18^{\circ}\text{C}$ .
5. Nachlaufphase (270.-305. Minute; 120ml in 35 Minuten): Ununterbrochenes Zutropfen und Ablauf der Restlösung im Reaktionsraum.  $\Rightarrow$  gelbe, klare Lösung mit Bodenkörper aus ausgewaschenem roten Phosphor (Trockenmasse: 2,0g);  $T_{\text{Auslauf}}=17-18^{\circ}\text{C}$ .

Im Reaktionsraum verblieben 30g unumgesetzter roter Phosphor (hinzu kommen 3,7g aus den Bodenkörpern).

Aus den Fraktionen 2 und 3 kristallisierten nach 3 Tagen bei Raumtemperatur ( $18-21^{\circ}\text{C}$ ) rautenförmige Kristalle aus (vgl. Abbildung 5.2). Die Filtrate der Lösungen 1 bis 5 wurden in einem Wasser/Eisbad ( $0^{\circ}\text{C}$ ) gekühlt, wodurch bei den Lösungen 2 bis 4 weißkristalline Niederschläge ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \bullet 6 \text{H}_2\text{O}$ ) auftraten.

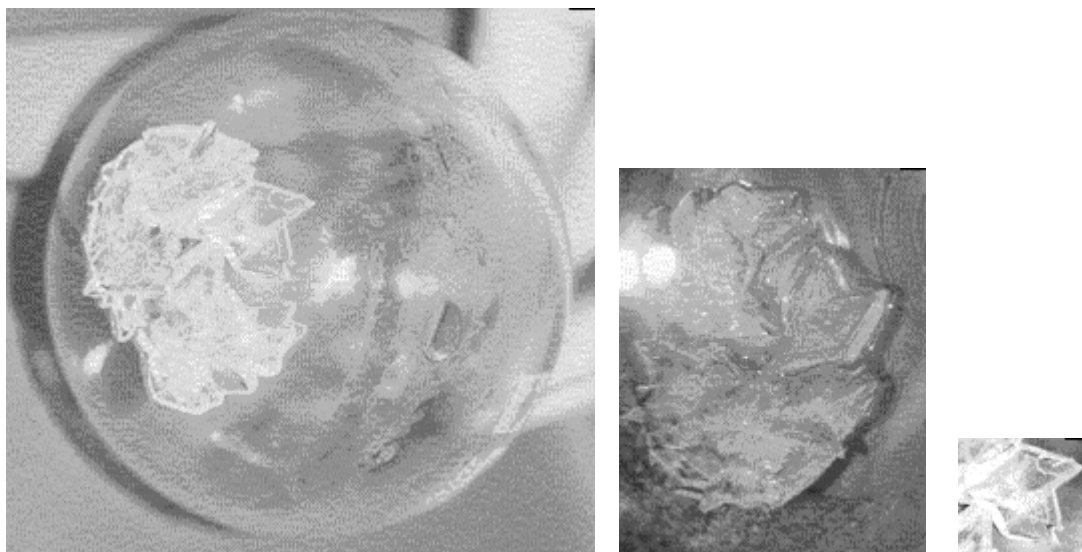


Abbildung 5.2: Bei  $20-21^{\circ}\text{C}$  aus den Fraktionen 2 und 3 auskristallisiertes rautenförmiges Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \bullet 6 \text{H}_2\text{O}$ ).

Die Rohfraktion 2 zeigte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Singulett bei 8,8351ppm (**54**; [21, 22]), 5,9392ppm (Phosphit [23, 24]), 0,79196ppm (Phosphat [23, 24, 25]) und -10,251ppm (Pyrophosphat). Die aus den Fraktionen 2 und 3 bei Raumtemperatur gebildeten Kristalle (vgl. Abbildung 5.2) zeigten nach dem zweifachen Umkristallisieren aus heißem quarzbidestillierten Wasser in eigensaurer wäßriger Lösung ein einziges Singulett bei 9,9936ppm

(hier und im Folgenden vgl. Abbildung 5.3 a-d). Bei pH=11,42 ( $\tau=5$ ) liegt das Singulett bei 14,0688ppm. Das Filtrat der beiden Fraktionen zeigte, nach Fällung des Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrates bei 0°C, Singulett bei 8,1379ppm (**54**; schwach), 4,9901ppm (Phosphit [23, 24]) und -0,0248ppm (Phosphat).

Nach dem zweifachen Umkristallisieren aus heißem quarzbidest. Wasser wurden alle Kristallfraktionen durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR auf Reinheit geprüft. Die Kristallfraktionen lieferten in stark sauren, pH-neutralen und stark alkalischen wäßrigen Lösungen Singulett. Die in der eigensauren Lösung beobachtete Verschiebung von 9,99 ppm (in  $\text{H}_2\text{O}$ ; vgl. Abbildung 5.3) ist charakteristisch für das Di-Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  der Hypodiphosphorsäure [21]. Die NMR-reinen Fraktionen wurden vereinigt. Die kristalline Ausbeute betrug damit 44,71g.

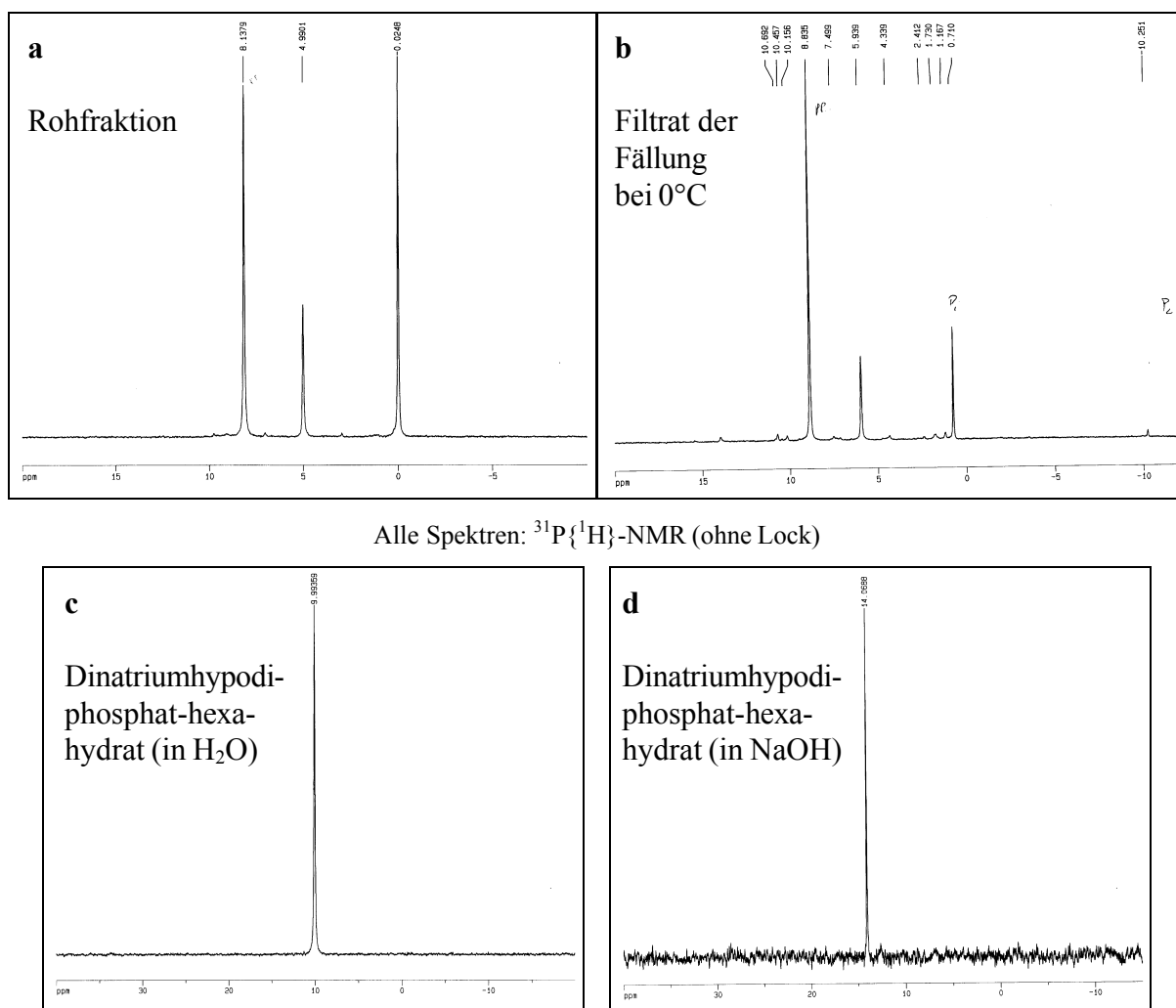


Abbildung 5.3:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Referenz: 85%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). **a** Rohfraktion 2 vor der Kristallisation. **b** Filtrat nach Fällung bei 0°C aus der Rohfraktion. **c/d** Nach zweifachem Umkristallisieren des Präzipitates aus quarzbidest. Wasser. Ionenstärke 0,1 (NaCl-Zusatz). Konzentration jeweils 0,008 mol/l Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  **c** bei pH=6,8 (eigensauer) und **d** bei pH=11,42 (NaOH-Zusatz) [12].

Hydratwassergehalt und Stöchiometrie des Salzes wurden mittels pH-Titration überprüft (vgl. Unterkapitel „Bestimmung des Gehaltes eines Salzes“, Seite 175). Die Reinheit wurde zu 100,09% und die Anzahl der Protonen pro Formeleinheit  $h$  zu 2,0 ermittelt (vgl. Tabelle 5.2). Die Formelmass entspricht damit dem erwarteten Hexahydrat.

Die relative Ausbeute an reinem Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat (FW: 314,03 g/mol) betrug 21,57% (44,71g; 0,1424mol); vgl. Gleichung 1. GENGE, NEVETT und SALMON [16] erzielten 25% (Reinheit: 99,5%<sup>2</sup>).

| TitNr                                                            | $n_{0L(\text{real})}$ [mmol] | $n_{0L(\text{theo})}$ [mmol] | relative Reinheit | prozentuale Reinheit |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|----------------------|
| 1                                                                | 0,9945                       | 1,0046                       | 0,990             | 98,995 %             |
| 2                                                                | 0,5090                       | 0,5031                       | 1,012             | 101,173 %            |
| 3                                                                | 0,2541                       | 0,2532                       | 1,004             | 100,355 %            |
| 4                                                                | 0,2518                       | 0,2509                       | 1,004             | 100,359 %            |
| 5                                                                | 0,2503                       | 0,2503                       | 1,000             | 100,000 %            |
| 6                                                                | 0,2569                       | 0,2560                       | 1,004             | 100,352 %            |
| 7                                                                | 0,2465                       | 0,2503                       | 0,985             | 98,482 %             |
| 8                                                                | 0,2563                       | 0,2563                       | 1,000             | 100,000 %            |
| 9                                                                | 0,2503                       | 0,2509                       | 0,998             | 99,761 %             |
| 10                                                               | 0,2584                       | 0,2576                       | 1,003             | 100,311 %            |
| 11                                                               | 0,2533                       | 0,2503                       | 1,012             | 101,199 %            |
| Reinheit des Dinatriumhypo-<br>diphosphat-hexahydrates <u>54</u> | <b>Mittelwert</b>            |                              | 1,001             | 100,090 %            |
|                                                                  | $\sigma_n$                   |                              | $\pm 0,0077$      | $\pm 0,7729$ %       |
|                                                                  | $\sigma_{n-1}$               |                              | $\pm 0,0081$      | $\pm 0,8107$ %       |

Tabelle 5.2 (Teil 1, Abkürzungen und Symbole siehe Teil 2): Berechnung der mittleren Protonenanzahl pro Formeleinheit,  $h$ , aus den Daten der Titrations von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat + HCl gegen NaOH (Symbole: vgl. „Bestimmung des Gehaltes eines Salzes“, Seite 175).

<sup>2</sup> Die Reinheitsangabe ist zweifelhaft, da die Bestimmung nach Jung und Wolf [26] durch Fällung mit AgNO<sub>3</sub>-Überschuß und Rücktitration des Überschusses mit KSCN erfolgte. Die Autoren übersehen, daß auch die Hauptnebenprodukte wie Phosphat, Diphosphat etc. schwerlösliche Silbersalze bilden!

Titrationennummer (TitNr); reale Molmenge ( $n_{0L(\text{real})}$ ) aus ITERAX-Rechnungen; theoretische Molmenge ( $n_{0L(\text{theo})}$ ) aus Einwaage/Formelmass; relative Reinheit ( $n_{0L(\text{real})}/n_{0L(\text{theo})}$ ).

| TitNr                                                                                                                                   | $n_{0L(\text{real})}$ | $n_{0(\text{HCl})}$ | $n_{\text{NaOH}}$ |       |                | Stöchiom. Index der Protonen |          |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|-------|----------------|------------------------------|----------|----------|
|                                                                                                                                         |                       |                     | 2.ÄP              | 3.ÄP  | 4.ÄP           | h (2.ÄP)                     | h (3.ÄP) | h (4.ÄP) |
| 1                                                                                                                                       | 0,9945                | 1,9912              | 2,021             | 3,031 | 4,007          | 1,970                        | 1,954    | 1,973    |
| 2                                                                                                                                       | 0,5090                | 1,4340              | 1,460             | 1,973 | 2,496          | 1,949                        | 1,941    | 1,914    |
| 3                                                                                                                                       | 0,2541                | 0,7476              | 0,742             | 0,996 | 1,189          | 2,022                        | 2,022    | 2,264    |
| 4                                                                                                                                       | 0,2518                | 0,7476              | 0,738             | 0,995 | 1,228          | 2,036                        | 2,018    | 2,092    |
| 5                                                                                                                                       | 0,2503                | 0,7476              | 0,739             | 0,991 | 1,224          | 2,035                        | 2,026    | 2,096    |
| 6                                                                                                                                       | 0,2569                | 0,7476              | 0,744             | 1,005 | 1,240          | 2,013                        | 1,999    | 2,082    |
| 7                                                                                                                                       | 0,2465                | 0,7476              | 0,746             | 0,990 | 1,218          | 2,006                        | 2,018    | 2,092    |
| 8                                                                                                                                       | 0,2563                | 0,7476              | 0,744             | 1,005 | 1,240          | 2,013                        | 1,997    | 2,077    |
| 9                                                                                                                                       | 0,2503                | 0,7476              | 0,746             | 0,990 | 1,218          | 2,006                        | 2,033    | 2,121    |
| 10                                                                                                                                      | 0,2584                | 0,7476              | 0,746             | 0,990 | 1,218          | 2,006                        | 2,063    | 2,180    |
| 11                                                                                                                                      | 0,2533                | 0,7476              | 0,737             | 0,991 | 1,228          | 2,040                        | 2,039    | 2,102    |
| Stöchiometrischer Index der Protonen des Salzes $\text{Na}_m\text{H}_h\text{P}_2\text{O}_6$ (theoretisch: $m_{\text{t}}=\text{hat}=2$ ) |                       |                     |                   |       | Mittelwert     | 2,009                        | 2,010    | 2,090    |
|                                                                                                                                         |                       |                     |                   |       | $\sigma_n$     | 0,027                        | 0,034    | 0,088    |
|                                                                                                                                         |                       |                     |                   |       | $\sigma_{n-1}$ | 0,028                        | 0,036    | 0,092    |

Titrationennummer (TitNr); reale Molmenge ( $n_{0L(\text{real})}$ ) aus ITERAX-Rechnungen; Molmenge ( $n_{0(\text{HCl})}$ ) an HCl-Zusatz; Molmengen an Titrator (NaOH) am 2., 3. und 4. Äquivalenzpunkt; realer stöchiometrischer Index der Protonen (h).

Tabelle 5.2 (Teil 2): Berechnung der Reinheit in % (untere Tabelle) aus den Daten der Titrationen von Dinatriumhypodiphosphat-hexahydrat + HCl gegen NaOH (Symbole: vgl. „Bestimmung des Gehaltes eines Salzes“, Seite 175).

### 5.1.2 Bestimmung des Gehaltes eines Salzes

Der Gehalt eines Salzes  $M_mH_hL_x$  ist der Quotient aus realer Molmenge und theoretischer Molmenge von L (Einwaage/Formelmasse):  $\text{Gehalt} = n_{0(L)\text{real}} / n_{0(L)\text{theor}}$

Die Summenformel des Salzes oder Salzgemisches einer Säure  $H_bL$  lautet (ohne Ladungen):  $M_mH_hL_x$ . Die Indizes  $m$ ,  $h$  und  $x$  sind positive reelle Zahlen ( $m, h \in |\mathbb{R} \geq 0$ ;  $x \in |\mathbb{R} \geq 1$ ). Ist M eine einsäurige Lewis-Base (z.B.  $\text{Na}^+$ -Ion), so ist die Basigkeit der Säure  $b=(m+h)/x$ . Der Index  $x$  wird zu  $x \equiv 1$  definiert, womit sich bei realem  $x > 1$   $m=m/x$  bzw.  $h=h/x$  ergeben. Damit ist  $b=m+h$  und ( $b \in |\mathbb{N} \geq 1$ ). Die Werte der Indizes  $m$  und  $h$  sowie die Gesamtmolmenge an L sind unbekannt. Es gilt:

$$n_{0(L)\text{real}} = \sum_{i=0}^b \left( n_{H_{b-i}L} \right) \quad (3)$$

Die Protonen-Gesamtmolmenge (gebunden und frei) der Titrationslösung ist:

$$n_{\text{total(H)}} = n_{0(\text{HCl})} - n_{0(\text{NaOH})} - n_{\text{NaOH}} + h \cdot n_{0(L)\text{real}} \quad (4)$$

Die Beiträge starker Säuren (z.B. HCl-Zusatz in der Vorlage  $\Rightarrow n_{0(\text{HCl})}$ ) und starker Basen (z.B. NaOH-Zusatz in der Vorlage  $\Rightarrow n_{0(\text{HCl})}$  und mit NaOH als Titrator  $\Rightarrow n_{\text{NaOH}}$ ) sowie die Basigkeit  $b=m+h$  seien bekannt (z.B. 54  $\Rightarrow b=4$ ).

An den Äquivalenzpunkten liegt die Säure in nur einem Dissoziationszustand vor. Zwischen dem  $i$ -ten ( $n_{0(L)\text{real}} = n_{H_{b-i}L}$ ) und  $(i+1)$ -ten Äquivalenzpunkt ( $n_{0(L)\text{real}} = n_{H_{b-(i+1)}L}$ )

werden  $n_{0(L)\text{real}} = \Delta n_{\text{NaOH}}$  Protonen freigesetzt. Am  $i$ -ten Äquivalenzpunkt gilt:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{0(\text{HCl})} - n_{0(\text{NaOH})} + (h_t + j - i) \cdot n_{0(L)\text{real}} \quad (5)$$

Der reale stöchiometrische Index  $h$  des Salzes  $M_mH_hL$  ist dann  $h=h_t+j$ ; mit dem theoretischen stöchiometrischen Index der Protonen  $h_t$  und mit:

$$j = \left( \frac{n_{0(\text{HCl})} + h_t \cdot n_{0(L)\text{real}} - n_{0(\text{NaOH})} - n_{\text{NaOH}}}{n_{0(L)\text{real}}} \right) + i - h_t \quad (6)$$

Damit sind die reale Moleinwaage  $n_{0(L)\text{real}}$  und die mittlere Anzahl der Protonen pro Formeleinheit  $h$  bekannt. Reinheiten größer 100% ( $n_{0(L)\text{real}}/n_{0(L)\text{theor}} > 1$ ), zeigen eine zu geringe Anzahl

an Kristallwassermolekülen pro Formeleinheit an. Reinheiten kleiner 100% sind auf Verunreinigungen, oder „zu hohe“ Kristallwassermengen zurückzuführen<sup>3</sup>.

### 5.1.3 $p^{\circ}K_S$ der Phosphonoameisensäure und der Homologen 51-59

Die  $p^{\circ}K_S$ -Werte wurden nach dem in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren bestimmt. Die experimentellen Bedingungen und die Einzelergebnisse befinden sich in den in Tabelle 5.3 genannten Tabellen.

|                                    | int. Nr.         | $p^{\circ}K_{S1}$ | $p^{\circ}K_{S2}$ | $p^{\circ}K_{S3}$ | $p^{\circ}K_{S4}$ |
|------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Oxalsäure (OXS)</b>             | <u><b>51</b></u> | 0,716             | 3,825             |                   |                   |
| <b>Malonsäure (MAS)</b>            | <u><b>52</b></u> | 2,597             | 5,274             |                   |                   |
| <b>Bernsteinsäure (BES)</b>        | <u><b>53</b></u> | 3,960             | 5,278             |                   |                   |
| <b>Hypodiphosphorsäure (HDP)</b>   | <u><b>54</b></u> | 0,662             | 2,134             | 6,750             | 9,454             |
| <b>Methandiphosphonsäure (MDP)</b> | <u><b>55</b></u> | 0,752             | 2,554             | 6,843             | 10,042            |
| <b>Propandiphosphonsäure (PDP)</b> | <u><b>56</b></u> | 1,606             | 2,612             | 7,306             | 8,406             |
| <b>Phosphonoameisensäure (PAS)</b> | <u><b>57</b></u> | 0,499             | 3,939             | 7,696             |                   |
| <b>Phosphonoessigsäure (PES)</b>   | <u><b>58</b></u> | 0,748             | 4,763             | 7,871             |                   |
| <b>Phosphonopropionsäure (PPS)</b> | <u><b>59</b></u> | 2,034             | 4,767             | 7,924             |                   |

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der in dieser Arbeit bestimmten  $p^{\circ}K_S$ -Werte (vgl. Kapitel 2) der zu Phosphonoameisensäure 57 homologen Carbon- und Phosphonsäuren.

Die Einführung der ersten  $CH_2$ -Gruppe führt in allen drei Fällen (Oxalsäure OXS 51  $\Rightarrow$  Malonsäure 52, Hypodiphosphorsäure HDP 54  $\Rightarrow$  Methandiphosphonsäure 55 und Phosphonoameisensäure PAS 57  $\Rightarrow$  Phosphonoessigsäure 58) zu einer deutlichen Erhöhung der  $p^{\circ}K_S$ -Werte. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Acidität.

Die weitere Verlängerung dieser Kette zeigt bei  $p^{\circ}K_{S2}$  der Di-Carbonsäuren denselben, für  $p^{\circ}K_{S3}$  jedoch einen viel schwächeren Effekt. Bei den Diphosphon- und Phosphonocarbonsäuren wird nur  $p^{\circ}K_{S1}$  stark beeinflusst.

<sup>3</sup> Anmerkung: Dieses Modell berücksichtigt protolytische Verunreinigungen nicht.

BJERRUM [27] zeigte bereits 1923, daß bei symmetrischen Di-Säuren das Verhältnis  $K_{S1}/K_{S2}$  (bzw. die Differenz  $\Delta pK = pK_{S2} - pK_{S1}$ ) durch die Kombination eines statistischen und eines elektrostatischen Faktors bestimmt wird.

*Statistisch* betrachtet muß der  $pK_{S1}$  symmetrischer Di-Säuren um  $\lg(2)=0,3$  niedriger liegen als der der entsprechenden Monosäure, weil  $K_{S1}$  die Konzentration der Säuremoleküle und nicht die doppelt große Konzentration der Säurefunktionen enthält. Der Faktor 2 tritt auch in  $K_{S2}$  auf, hier ist die Konzentration der deprotonierten Säurefunktionen doppelt so groß.  $pK_{S2}$  ist daher um 0,3 Einheiten größer als der  $pK_S$  der entsprechenden Monosäure.

Der *elektrostatische* Effekt der negativen Ladung der zuerst deprotonierten Carboxylatgruppe müsse  $pK_{S2}$  zusätzlich erhöhen, da er die zweite Deprotonierung behindere. Nach Bjerrum sollte  $pK_{S2}$  mit steigender Kettenlänge stetig gegen  $pK_{S(Mono)} + 0,3$  und damit auch  $\Delta pK = pK_{S2} - pK_{S1}$  gegen den Wert 0,6 sinken ( $pK_{S(Mono)}$  = Wert der Monosäure vergleichbarer Kettenlänge). BJERRUMs Annahmen führten in einem homogenen Medium der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon=78$  (Wasser) aber zu viel zu geringen Effekten!

KIRKWOOD und WESTHEIMER [28] zeigten 1938, daß man statt dessen davon ausgehen muß, daß sich der gelöste Stoff in einem Hohlraum mit geringerer Dielektrizität befindet, der von einem höher dielektrischen Feld umgeben ist. Ihre Theorie wurde durch die Tatsache unterstützt, daß eine Substitution der Kohlenstoffatome zwischen den Carboxylatgruppen mit langkettigen Alkylgruppen  $K_1/K_2$  entscheidend vergrößert. Dies wurde auch erwartet, da sich durch diese Substitution der Hohlraum vergrößert [29].

McDANIEL und BROWN [30] vermuteten jedoch, daß der häufig relativ hohe Wert für  $pK_{S2}$  durch eine *intramolekulare Wasserstoffbrücke* im Monoanion  $HL^-$  hervorgerufen werden könnte. Diese würde den Wert für  $K_{S1}$  erhöhen ( $pK_{S1}$  verringern) und den für  $K_{S2}$  erniedrigen ( $pK_{S2}$  erhöhen). Eine solche Brücke ist jedoch stark von der Stabilität entsprechender Ringe abhängig. Dem wurde später wiederum von WESTHEIMER und BENFEY widersprochen.

EBERSON et al. [31] argumentierten 1963 aufgrund umfangreicher thermodynamischer Daten, daß der Einfluß einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vernachlässigbar sei, wenn  $K_{S1}/K_{S2} < 10^4$  ( $\Delta pK_S > 4$ ) gilt.

Empirisch wurde für kurzkettige Di-Carbonsäuren gefunden, daß  $\Delta pK_S$  weit größer als 0,6 (bzw.  $K_{S1}/K_{S2} \gg 4$ ) ist.  $pK_{S1}$  wird nämlich unter anderem zusätzlich durch den negativ induktiven Effekt der benachbarten protonierten Säurefunktion gesenkt. Tabelle 5.4 zeigt, daß  $pK_{S1}$  und  $pK_{S2}$  der Di-Carbonsäuren erwartungsgemäß stetig ansteigen.

| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ | <b>n</b> | $pK_{S1}$ | $pK_{S2}$ | ${}^2_1\Delta pK$ | Lit  | $K_{S1}/K_{S2}$ |
|-------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-------------------|------|-----------------|
| Oxalsäure                                 | 0        | 0,716*    | 3,825*    | 3,109*            |      | <b>1285,3</b>   |
| Malonsäure                                | 1        | 2,597*    | 5,274*    | 2,677*            |      | <b>475,3</b>    |
| Bernsteinsäure                            | 2        | 3,960*    | 5,278*    | 1,318*            |      | 20,8            |
| Glutarsäure                               | 3        | 4,33      | 5,57      | 1,24              | [32] | 17,4            |
| Adipinsäure                               | 4        | 4,43      | 5,52      | 1,09              | [32] | 12,3            |
| Pimelinsäure                              | 5        | 4,47      | 5,52      | 1,05              | [32] | 11,2            |
| Korksäure                                 | 6        | 4,52      | 5,52      | 1,00              | [32] | 10,0            |
| Azelainsäure                              | 7        | 4,54      | 5,52      | 0,98              | [32] | 9,5             |
| Sebacinsäure                              | 8        | 4,55      | 5,52      | 0,97              | [32] | 9,3             |

Tabelle 5.4:  $pK_S$ -Werte und Dissoziationsquotienten  $K_{S1}/K_{S2}$  für die homologe Reihe der unverzweigten Di-Carbonsäuren. \* $p^\circ K_S$ -Werte; die anderen Werte sind klassisch bestimmt  $\Rightarrow p^{\text{mix}} K_S$ .

| $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ | <b>n</b> | $pK_{S1}$ | $pK_{S2}$ | $pK_{S3}$ | ${}^2_1\Delta pK$ | ${}^3_2\Delta pK$ | $K_{S1}/K_{S2}$ | $K_{S2}/K_{S3}$ |
|---------------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| Phosphonoameisensäure                                         | 0        | 0,499*    | 3,939*    | 7,696*    | 3,440*            | 3,757*            | 2754,2          | 5714,8          |
| Phosphonoessigsäure                                           | 1        | 0,748*    | 4,763*    | 7,871*    | 4,015*            | 3,108*            | 10351,4         | 1282,3          |
| Phosphonopropionsäure                                         | 2        | 2,034*    | 4,767*    | 7,924*    | 2,733*            | 3,157*            | 540,8           | 1435,5          |

Tabelle 5.5:  $pK_S$ -Werte und Dissoziationsquotienten für die Reihe der Phosphonocarbonsäuren. \* $p^\circ K_S$ -Werte.

Bei den Phosphonocarbonsäuren (Tabelle 5.5) beobachten wir nur für  $pK_{S1}$  und  $pK_{S3}$  ein stetiges Ansteigen.  $pK_{S2}$  reagiert hingegen nur auf die Einführung der ersten  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die Kettenverlängerung (**58**→**59**) zeigt keinen Effekt. Wie später gezeigt wird hängt dieses Verhalten direkt mit der Deprotonierungsreihenfolge P-C-P zusammen.

### 5.1.4 Titrationsabhängige NMR

Die Säuren wurden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-kontrollierten bzw.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-kontrollierten Titrationen [33, 34, 35] unterworfen. Nach jedem „äquidistanten“<sup>4</sup> Zugabeschritt ( $\Rightarrow \tau$ -Grade) wurde ein NMR-Spektrum aufgenommen.

| L                     | <b>54</b>       | <b>57 [13]</b>              | <b>58 [13]</b>              |
|-----------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $n_L$                 | 0,495           | 0,58                        | 0,85                        |
| $V_V$                 | 60,00           | 55,00                       | 85,00                       |
| $C_V$                 | 0,00825         | 0,0105                      | 0,0100                      |
| $C_I$                 | 0,100           | 0,100                       | 0                           |
| $C_Z$                 | 0,09820<br>NaOH | 0,09981<br>HNO <sub>3</sub> | 0,3928<br>HClO <sub>4</sub> |
| $\tau_{\text{Start}}$ | -0,99           | 4                           | 3                           |
| $\tau_{\text{Ende}}$  | 5,05            | -1                          | -1                          |

Tabelle 5.6: Parameter der NMR-kontrollierten Titrationen. L: Bezeichner;  $n_L$ : Einwaage L [mmol];  $V_V$ : Vorlagevolumen [ml];  $C_V$ : Vorlagekonzentration von L [mol/l];  $C_I$ : Vorlagekonzentration des Ionenpuffers NaCl [mol/l];  $C_Z$ : Titratorkonzentration [mol/l];  $\tau$ : Titrationsgrad am Titrationsbeginn ( $\tau_{\text{Start}}$ ) und -ende ( $\tau_{\text{Ende}}$ ).  $\tau=0$  entspricht der ungeladenen Neutralsäure.  $\tau<0$  resultiert aus einem Überschuß an starker Säure (HCl).

Die beobachtete chemische Verschiebung  $\langle\delta\rangle$  setzt sich aus den durch die Molenbrüche  $x_i$  gewichteten ionenspezifischen chemischen Verschiebungen  $\delta_i$  zusammen.

$$\langle\delta\rangle = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot \delta_i) \quad (7)$$

Damit können aus der pH-Abhängigkeit der Molenbruchverteilung und der ( $\tau$ - bzw.) pH-Abhängigkeit der chemischen Verschiebung die ionenspezifischen Verschiebungen der auftretenden Spezies berechnet werden (s.u.).

<sup>4</sup> Das Titrationsprogramm NMR\_T berechnet die Schrittweite des Zugabevolumens  $\Delta V_Z$  aus Gesamtzugabevolumen  $V_{ZG}$  und Anzahl der Zugabeschritte  $N_Z$  ( $\Delta V_Z = V_{ZG}/N_Z$ ). Bei der Titration wird dann das kleinste durch die Bürette dosierbare Volumen  $\Delta V_{Z\text{min}}$  berücksichtigt.  $\Delta V_{Z\text{real}}$  bleibt solange kleiner als  $\Delta V_Z$ , bis die Fehldosierung größer wird als  $\Delta V_{Z\text{min}}$ .

Beispiel:  $V_{ZG}=30\text{ml}$ ,  $N_Z=64 \Rightarrow \Delta V_Z=0,46875\text{ ml}$ .  $\Delta V_{Z\text{min}}=0,004\text{ ml}$ .

Die reale Dosierung  $\Delta V_{Z\text{real}}$  ist dann: 1.  $\Delta V_Z=0,468\text{ml}$  (0,00075ml zu wenig); 2.  $\Delta V_Z=0,468\text{ml}$  (0,00150 zu wenig); 3.  $\Delta V_Z=0,468\text{ml}$  (0,00225 zu wenig); 4.  $\Delta V_Z=0,468\text{ml}$  (0,00300 zu wenig); 5.  $\Delta V_Z=0,468\text{ml}$  (0,00375 zu wenig); 6.  $\Delta V_Z=0,468\text{ml}$  (0,00450 zu wenig); 7.  $\Delta V_Z=0,472\text{ml}$  (0,00050 zu wenig); usw..

#### 5.1.4.1 Oxalsäure OXS 51

Oxalsäure wurde bereits 1995 durch J. OLLIG einer  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-kontrollierten Titration unterworfen<sup>5</sup> [13]. Die ionenspezifischen Verschiebungen der auftretenden Spezies befinden sich in Tabelle 5.7.

| Spezies                   | H <sub>2</sub> L | $\Delta_1$  | HL     | $\Delta_2$  | L      | RMS    |
|---------------------------|------------------|-------------|--------|-------------|--------|--------|
| $\delta_{\text{C}}$ [ppm] | 163,64           | <b>4,52</b> | 168,16 | <b>7,70</b> | 175,86 | 0,0133 |

Tabelle 5.7: Ionenspezifische chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  [ppm] und Gradienten  $\Delta_i$  [ppm] der titrationsabhängigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Oxalsäure. H<sub>2</sub>L  $\equiv$  H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; HL  $\equiv$  HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>; L  $\equiv$  C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> [13].

#### 5.1.4.2 Bernsteinsäure BES 53

J. OLLIG untersuchte auch Bernsteinsäure mit Hilfe der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-kontrollierten Titration<sup>5</sup> [13]. Die ionenspezifischen Verschiebungen der auftretenden Spezies befinden sich in Tabelle 5.8.

| Spezies                                               | H <sub>2</sub> L | $\Delta_1$  | HL     | $\Delta_2$  | L      | RMS    |
|-------------------------------------------------------|------------------|-------------|--------|-------------|--------|--------|
| $\delta_{\text{C}}$ (C <sub>1</sub>  C <sub>4</sub> ) | 180,04           | <b>2,45</b> | 182,49 | <b>2,73</b> | 185,22 | 0,0301 |
| $\delta_{\text{C}}$ (C <sub>2</sub>  C <sub>3</sub> ) | 31,75            | <b>2,15</b> | 33,99  | <b>2,96</b> | 36,95  | 0,0332 |

Tabelle 5.8: Ionenspezifische chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{C}}$  [ppm] und Gradienten  $\Delta_i$  [ppm] der titrationsabhängigen  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Bernsteinsäure. H<sub>2</sub>L  $\equiv$  H<sub>6</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>; HL  $\equiv$  H<sub>5</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>; L  $\equiv$  H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> [13].

#### 5.1.4.3 Hypodiphosphorsäure HDP 54

Für Hypodiphosphorsäure wurde eine  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-kontrollierte Titration gegen NaOH durchgeführt<sup>6</sup>. Das Hexahydrat des Di-Natriumsalzes wurde eingewogen und mit 3 Äquivalenten HCl versetzt ( $\Rightarrow$  Titrationsgrad -1). Die Zugabevolumenschrittweite betrug 0,47ml womit 64 Spektren aufgenommen wurden.

Der  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot zur titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt in den Bereichen  $\tau=2$  (H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>) bis  $\tau=3$  (HP<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>3-</sup>) und  $\tau=3$  (HP<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>3-</sup>) bis  $\tau=4$  (P<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>4-</sup>) eine deutliche Tieffeldverschiebung der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  (vgl. Abbildung 5.4). Im Bereich unterhalb  $\tau=2$

<sup>5</sup> Die vollständigen Titrationsparameter befinden sich in Tabelle 5.6 auf Seite 179 [13].

<sup>6</sup> Die vollständigen Titrationsparameter befinden sich in Tabelle 5.6 auf Seite 179 [12].

ist die schwache Signalwanderung auf die anteilige Bildung des  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^-$  zurückzuführen. Die vollprotonierte Spezies  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  wird unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht merklich gebildet.

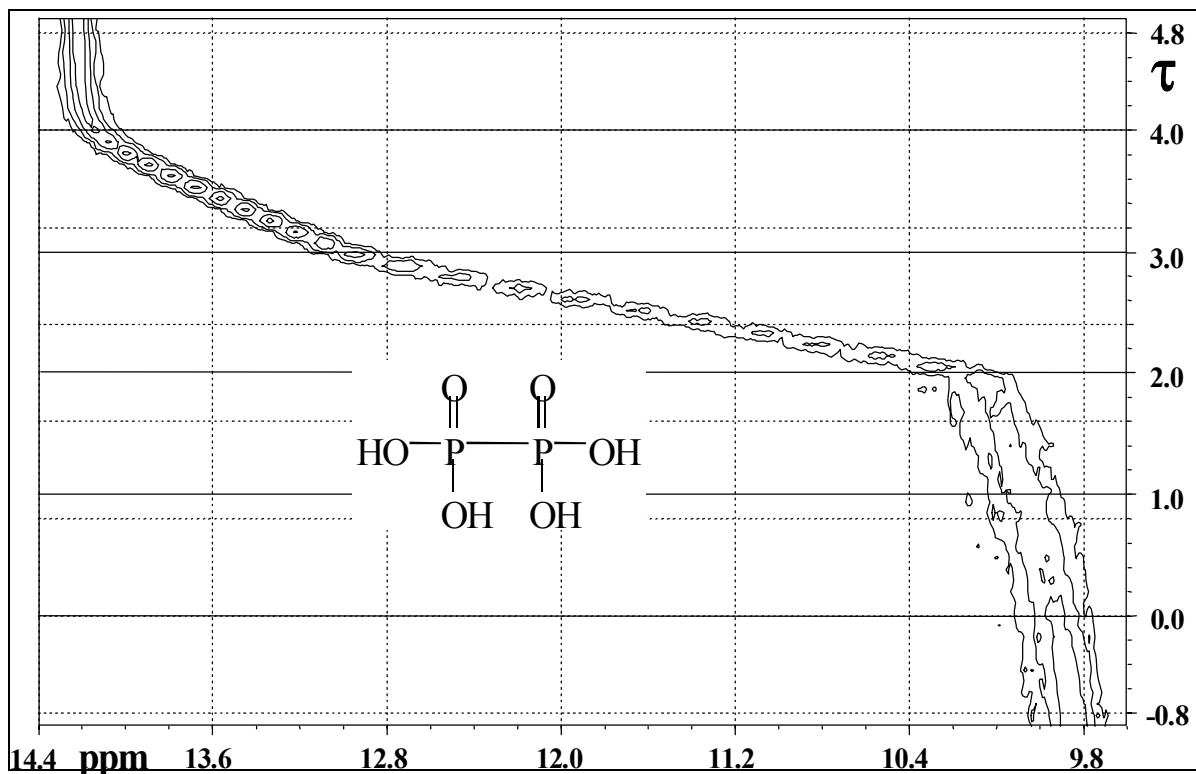


Abbildung 5.4: Titrationsabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Hypodiphosphorsäure gegen NaOH.  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot.

Die ionenspezifischen Verschiebungen der auftretenden Spezies befinden sich in Tabelle 5.9.

| Spezies                   | $\text{H}_4\text{L}$ | $\Delta_1$ | $\text{H}_3\text{L}$ | $\Delta_2$  | $\text{H}_2\text{L}$ | $\Delta_3$  | $\text{HL}$ | $\Delta_4$  | $\text{L}$ | RMS  |
|---------------------------|----------------------|------------|----------------------|-------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------|
| $\delta_{\text{P}}$ [ppm] | 8*                   | 1,7        | 9,67                 | <b>0,50</b> | 10,17                | <b>2,08</b> | 13,09       | <b>1,14</b> | 14,23      | 0,04 |

Tabelle 5.9: Ionenspezifische chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{P}}$  [ppm] und Gradienten  $\Delta_i$  [ppm] der titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Hypodiphosphorsäure.  $\text{H}_4\text{L} \equiv \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ;  $\text{H}_3\text{L} \equiv \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^-$ ;  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ ;  $\text{HL} \equiv \text{HP}_2\text{O}_6^{3-}$ ;  $\text{L} \equiv \text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ . \* Die chemische Verschiebung der  $\text{H}_4\text{L}$ -Komponente wurde für die Berechnung willkürlich auf 8,00 gesetzt. Da diese Spezies im Titrationsverlauf nicht gebildet wurde, hat der absolute Wert dieser Verschiebung auch keinen Einfluß auf die Werte der anderen chemischen Verschiebungen!

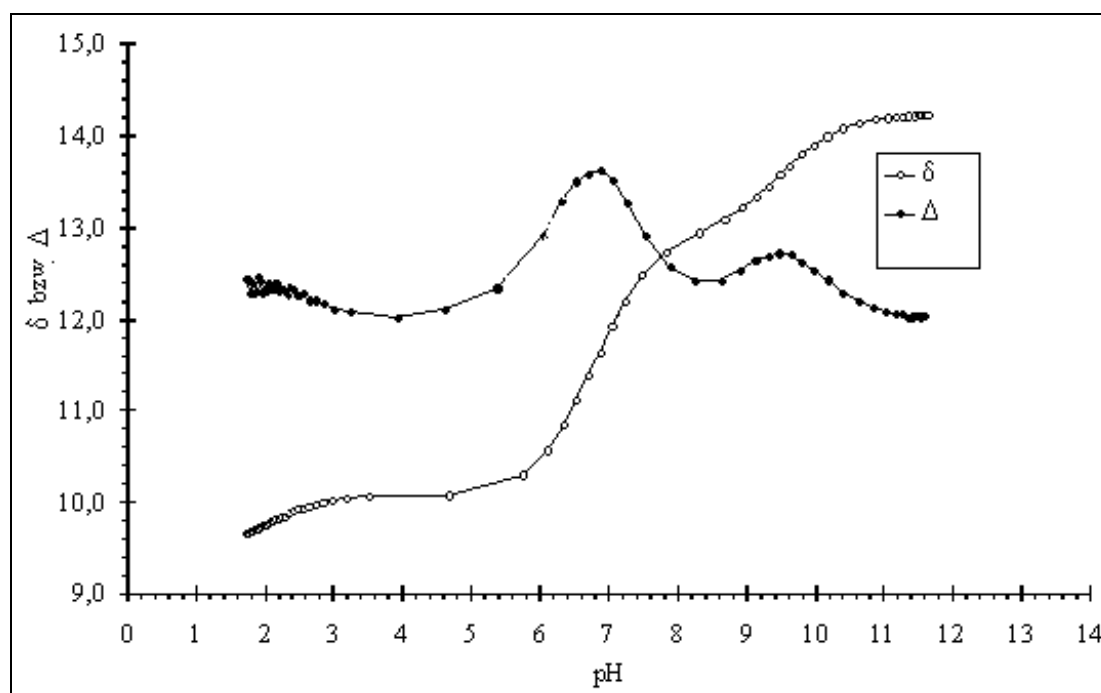


Abbildung 5.5: Titrationsabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR für Hypodiphosphorsäure gegen NaOH. Darstellung der chemischen Verschiebung  $\delta \equiv \delta_{\text{P}}$  und des Differenzenquotienten  $\Delta \equiv \frac{\Delta\delta_{\text{P}}}{\Delta\text{pH}} \equiv (\delta_{\text{P}(i+1)} - \delta_{\text{P}(i-1)}) / (\text{pH}_{(i+1)} - \text{pH}_{(i-1)})$  gegen pH.  $\Delta$  gegen  $\text{pH}_{(i)}$ ; mit der Meßwertnummer  $i$ .

#### 5.1.4.4 Phosphonoameisensäure PAS 57

J. OLLIG untersuchte das Trinatriumsalz der Phosphonoameisensäure, FOSCARNET<sup>7</sup>, mit der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-kontrollierten Titration<sup>8</sup> [13, 14]. Der Lösung des Hexahydrates des Trinatriumsalzes wurden 4 Äquivalente HCl hinzugefügt ( $\Rightarrow$  Titrationsgrad -1).

Der  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot zur titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt in den Bereichen  $\tau=1$  ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) bis  $\tau=2$  ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) und  $\tau=2$  ( $\text{HL}^{2-}$ ) bis  $\tau=3$  ( $\text{L}^{3-}$ ) eine deutliche Tieffeldwanderung der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{P}}$  (vgl. Abbildung 5.6). Im Bereich oberhalb  $\tau=1$  ist die geringe Signalwanderung auf die geringfügige Bildung des  $\text{H}_3\text{L}$  zurückzuführen. Die vollprotonierte Spezies  $\text{H}_3\text{L}$  wird unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht merklich gebildet.

<sup>7</sup> Geschützter Handelsname der Dr. Kleiner GmbH für das Hexahydrat des Trinatriumsalzes.

<sup>8</sup> Die vollständigen Titrationsparameter befinden sich in Tabelle 5.6 auf Seite 179 [13].

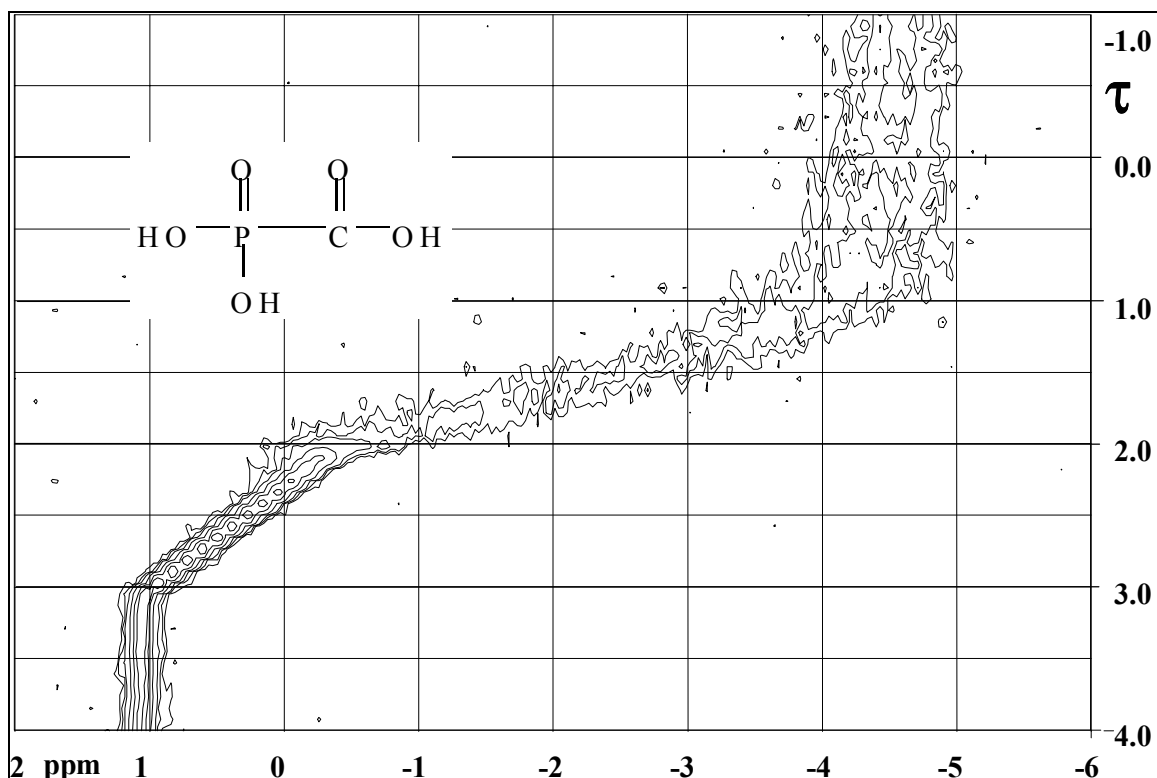


Abbildung 5.6: Titrationsabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Phosphonoameisensäure gegen NaOH.  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot [13].

Die ionenspezifischen Verschiebungen der auftretenden Spezies befinden sich in Tabelle 5.10.

| Spezies          | H <sub>3</sub> L | $\Delta_1$ | H <sub>2</sub> L | $\Delta_2$ | HL    | $\Delta_3$ | L    | RMS   |
|------------------|------------------|------------|------------------|------------|-------|------------|------|-------|
| $\delta_P$ [ppm] | -4,6*            | 0,2        | -4.82            | 4,32       | -0.50 | 1,32       | 0.82 | 0.032 |

Tabelle 5.10: Ionenspezifische chemische Verschiebungen  $\delta_P$  [ppm] und Gradienten  $\Delta_i$  [ppm] der titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Phosphonoameisensäure. H<sub>3</sub>L  $\equiv$  H<sub>3</sub>CPO<sub>5</sub>; H<sub>3</sub>L  $\equiv$  H<sub>2</sub>CPO<sub>5</sub><sup>-</sup>; H<sub>2</sub>L  $\equiv$  HCPO<sub>5</sub><sup>2-</sup>; HL  $\equiv$  CPO<sub>5</sub><sup>3-</sup>. \* Für die Berechnung willkürlich auf -4,6 gesetzt. Da H<sub>3</sub>L im Titrationsverlauf nicht gebildet wurde, hat der absolute  $\delta_P$ -Wert keinen Einfluß auf die Werte der anderen chemischen Verschiebungen [13].

#### 5.1.4.5 Phosphonoessigsäure PES 58

Auch die Phosphonoessigsäure 58 (PES) wurde durch J. OLLIG, in Form ihres Trilithiumsalzes, vermessen<sup>9</sup> [13]. Der  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot zur titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zeigt in den Bereichen  $\tau=-1$  (H<sub>3</sub>L + H<sup>+</sup>) bis  $\tau=1$  (H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>) und  $\tau=2$  (HL<sup>2-</sup>) bis  $\tau=3$  (L<sup>3-</sup>) eine starke Hoch-

<sup>9</sup> Die vollständigen Titrationsparameter befinden sich in Tabelle 5.6 auf Seite 179 [13].

feldwanderung der chemischen Verschiebung  $\delta_P$  (vgl. Abbildung 5.7). Zwischen  $\tau=1$  ( $H_2L^-$ ) und  $\tau=2$  ( $HL^{2-}$ ) wandert das Signal um so stärker ins Tieffeld. Die vollprotonierte Spezies  $H_3L$  wird auch hier nicht merklich gebildet. Die Deprotonierungsreihenfolge wird aus dem Contourplot als  $P \rightarrow C \rightarrow P$  abgeleitet.

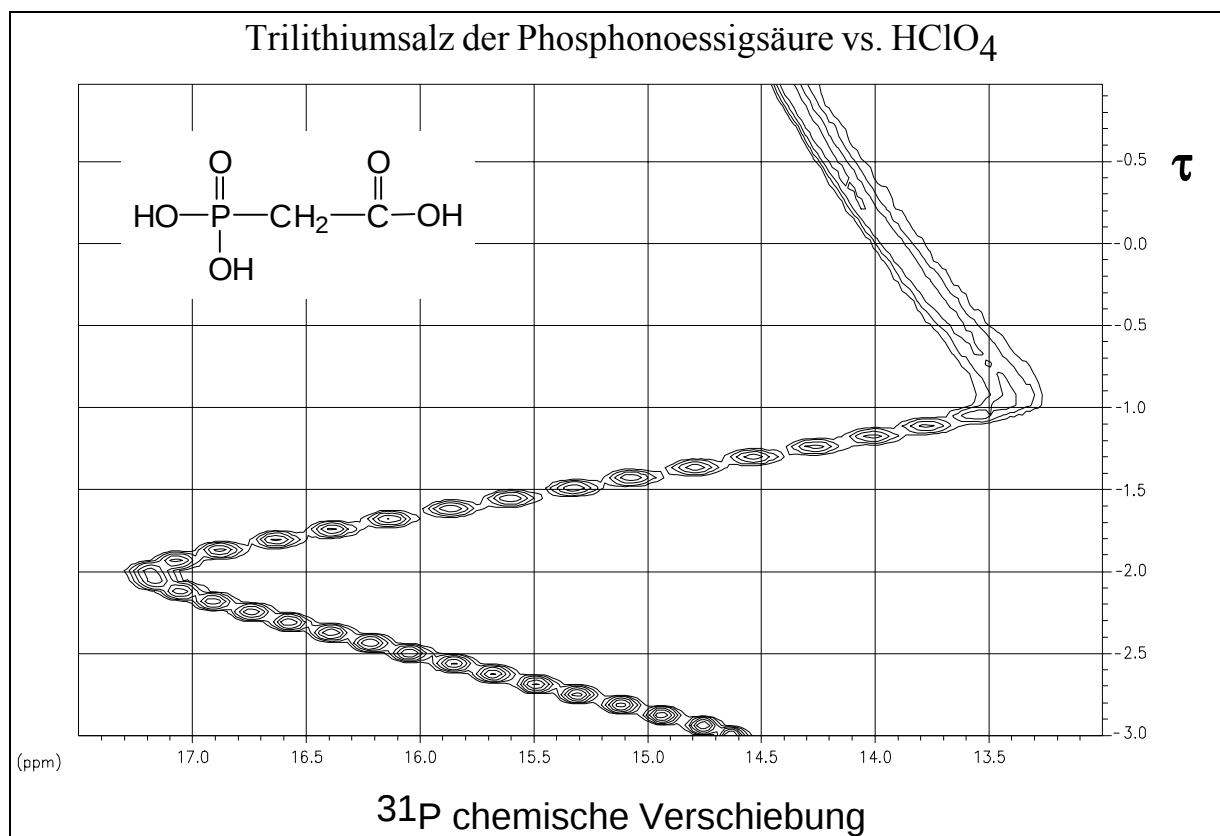


Abbildung 5.7: Titrationsabhängige  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Messung des Trilithiumsalzes der Phosphonoessigsäure gegen  $HClO_4$ .  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot [13].

Die ionenspezifischen Verschiebungen der auftretenden Spezies befinden sich in Tabelle 5.11.

| Spezies          | $H_3L$ | $\Delta_1$   | $H_2L$ | $\Delta_2$  | $HL$  | $\Delta_3$   | $L$   | RMS   |
|------------------|--------|--------------|--------|-------------|-------|--------------|-------|-------|
| $\delta_P$ [ppm] | 17,04  | <b>-3,72</b> | 13,32  | <b>4,15</b> | 17,47 | <b>-2,89</b> | 14,58 | 0,024 |

Tabelle 5.11: Ionenspezifische chemische Verschiebungen  $\delta_P$  [ppm] und Gradienten  $\Delta_i$  [ppm] der titrationsabhängigen  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Messung von Phosphonoessigsäure.  $H_3L \equiv H_5C_2PO_5$ ;  $H_2L \equiv H_4C_2PO_5^-$ ;  $HL \equiv H_3C_2PO_5^{2-}$ ;  $L \equiv H_2C_2PO_5^{3-}$ .

#### 5.1.4.6 Phosphonopropionsäure PPS 59

Die ebenfalls von J. OLLIG [13] vermessene Phosphonopropionsäure 59 (PPS) zeigt erwartungsgemäß das vollkommen analoge Verhalten im  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot zur titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.

Die vollprotonierte Spezies  $\text{H}_3\text{L}$  wird hier merklich gebildet. Die Deprotonierungsreihenfolge wird aus dem Contourplot als  $\text{P} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{P}$  abgeleitet.

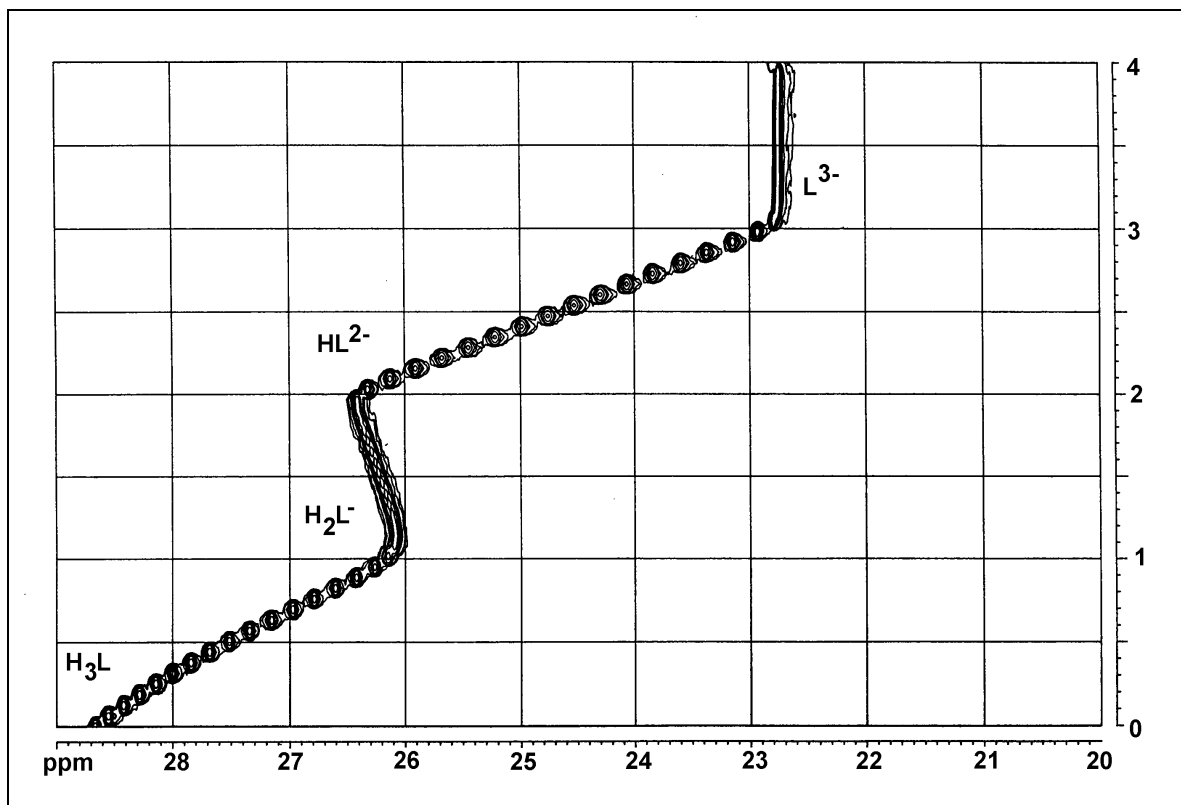


Abbildung 5.8: Titrationsabhängige  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung der Phosphonopropionsäure gegen  $\text{HClO}_4$ .  $\tau$ - $\delta$ -Contourplot [13].

| Spezies                   | $\text{H}_3\text{L}$ | $\Delta_1$ | $\text{H}_2\text{L}$ | $\Delta_2$ | HL    | $\Delta_3$ | L     | RMS   |
|---------------------------|----------------------|------------|----------------------|------------|-------|------------|-------|-------|
| $\delta_{\text{P}}$ [ppm] | 29,92                | -5,36      | 24,56                | 1,32       | 25,88 | 3,82       | 22,06 | 0,024 |

Tabelle 5.12: Ionenspezifische chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{P}}$  [ppm] und Gradienten  $\Delta_i$  [ppm] der titrationsabhängigen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung von Phosphonopropionsäure.  $\text{H}_3\text{L} \equiv \text{H}_7\text{C}_3\text{PO}_5$ ;  $\text{H}_2\text{L} \equiv \text{H}_6\text{C}_3\text{PO}_5^-$ ;  $\text{HL} \equiv \text{H}_5\text{C}_3\text{PO}_5^{2-}$ ;  $\text{L} \equiv \text{H}_4\text{C}_3\text{PO}_5^{3-}$ .

### 5.1.5 Titrationsabhängige UV-Vis-Absorption

Die in Kapitel 2 beschriebenen Titrationsen wurden, wie bereits dort erwähnt, unter UV-Vis-Kontrolle durchgeführt. An dieser Stelle werden die UV-Vis-bezogenen Titrationsergebnisse für die Verbindungen **51** bis **59** gegenübergestellt.

Die pH-Abhängigkeit der Absorption wird durch die Overlaydarstellung der im Titrationsablauf registrierten Spektren deutlich. Für die im Folgenden gezeigten Overlays wurde im Dienste der Übersichtlichkeit jeweils nur eine Auswahl (bis zu 10 Spektren) der großen Spektrenanzahl (126 bis 301 Spektren pro Titration; typisch: 151 Spektren) verwendet. Der Wellenlängenbereich wurde für die Darstellung von ursprünglich 190-620nm auf den für **51** bis **59** relevanten Absorptionsbereich 190-320nm eingeschränkt.

Die Auftragung der Absorption gegen den pH ( $\equiv$  Scan) folgt, bei weit auseinanderliegenden  $pK_S$ -Werten und getrennten nicht überlappenden Absorptionsbanden ( $\epsilon_{\text{Spezies}} > 0$ ; alle anderen  $\epsilon_i = 0$ ) genau dem Verlauf des Molenbruches der bei der beobachteten Wellenlänge absorbierenden makroskopisch dissoziierten Spezies.

Bei überlappenden Absorptionsbanden der im Gleichgewicht stehenden Dissoziationsspezies addieren sich deren Molenbruchkurven unter Wichtung durch die jeweiligen Absorptionskoeffizienten. Der qualitative Vergleich zwischen Scan (E vs. pH) und Molenbruchdiagramm ( $X_i$  vs. pH) erlaubt daher weitere Schlußfolgerungen.

#### 5.1.5.1 Vorbemerkungen

Alle Carbonylfunktionen zeigen mehr oder weniger intensive  $n-\pi^*$ - ( $S_0: n^2\pi^2 \rightarrow S_1: n\pi^2\pi^*$ ) und  $\pi-\pi^*$ -Übergänge ( $S_0: n^2\pi^2 \rightarrow S_2: n^2\pi\pi^*$ ). Je nach Struktur des Carbonyl-C-Substituenten bewegen sich die Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  des verbotenen  $n-\pi^*$ -Überganges zwischen 293nm (Acetaldehyd,  $\epsilon=12$ ) und 204nm (Essigsäure,  $\epsilon=41$ ). Denn Auxochrome, wie OR,  $NR_2$  und X ( $R=H, \text{Alkyl}$ ) sind  $\pi$ -Donatoren (Erhöhung der  $\pi^*$  Energie) und  $\sigma$ -Akzeptoren (Erniedrigung der  $n$ -Energie).

Konjugation der CO-Doppelbindung mit z.B. (CC-)Doppelbindungen senkt vor allem die Energie der  $\pi-\pi^*$ -Übergänge ( $\Rightarrow \lambda_{\text{max}} + \text{ca. } 30\text{nm}$ ), womit die verbotenen  $n-\pi^*$ -Übergänge (275-300nm,  $\epsilon=15-30$ ) noch weiter in der Bedeutung zurücktreten.

Angaben zum Einfluß bei Konjugation der CO-Doppelbindung mit einer weiteren HOOC-Doppelbindung fehlen in der Literatur. Es ist jedoch ein auxochromer Effekt (Erhöhung der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten mit bathochromer Verschiebung) zu erwarten, da sowohl die Energie des  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges, als auch die des n- $\pi^*$ -Überganges gesenkt wird.

Die meisten  $\lambda_{\max}$ -Angaben der Literatur werden für alkoholische Lösungen (Methanol, Ethanol aber auch Hexan) gemacht. Polare protische Lösungsmittel (Hexan << Ethanol << Wasser) senken jedoch die Energien des  $S_0$  und des  $S_2$  Zustandes. Letztere jedoch weit stärker, womit sie zu einer bathochromen Verschiebung des  $\pi$ - $\pi^*$  Überganges ( $\Rightarrow \lambda_{\max} + 8\text{nm}$ ) und einer hypsochromen Verschiebung des n- $\pi^*$  Überganges ( $\Rightarrow \lambda_{\max} - 8\text{nm}$ ) führen.

Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Phosphonoessigsäure und 3-Phosphonopropionsäure wurden UV-Vis-kontrollierten Titrations unterworfen. Um Untergrundabsorptionen durch Hydroxid-Ionen und anderer Stoffe im Wellenlängenbereich unterhalb 230nm heraus zu filtern wurden entsprechende Absorptionen einer UV-Vis-kontrollierten Blanktitration (HCl gegen NaOH) subtrahiert!

### 5.1.5.2 Oxalsäure OXS 51

Die 2-dimensionale Overlaydarstellung der Absorptionsspektren in Abbildung 5.9 demonstriert die pH-Abhängigkeit der UV-Vis-Absorption. Sie resultiert aus der Verschiebung der Dissoziationsgleichgewichte bei Erhöhung des pH-Wertes im Verlauf der Titration.

Die für wäßrige Lösungen von Monocarbonsäuren typische Absorption bei  $\lambda_{\max} \approx 210\text{-}212\text{nm}$  ist im Fall der Oxalsäure sowohl um ca. +7nm auf  $\lambda_{\max} = 218\text{nm}$  bathochrom verschoben, als auch in der Absorptionsintensität erhöht ( $\epsilon_{221} = 408$  für  $\text{HL}^-$ ;  $\text{H}_2\text{L}$  und  $\text{L}^{2-}$  zeigen keine nennenswerte Absorption s.u.). Solche hyperchromen Effekte treten immer dann auf, wenn freie Elektronenpaare auxochromer Gruppen in Konjugation treten.

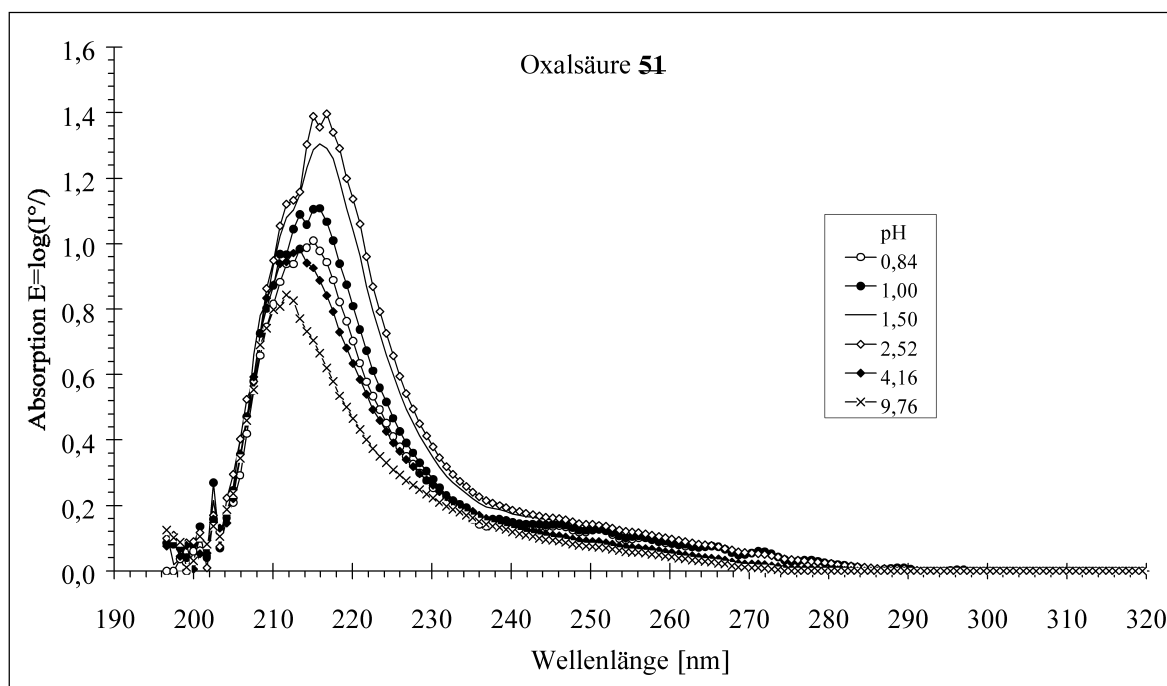


Abbildung 5.9: Overlay einer Auswahl der 241 UV-Vis-Spektren zur Titration Oxalsäure gegen NaOH (hier Daten der Titration 5105a\_\_, vgl. beiliegende CD). Die Spektren wurden bei den angegebenen  $\text{pH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $\text{pH}$ -Bereich ist 0,8 bis 11,7.  $E = dC_T \sum (\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5\text{cm}$  (!);  $C_T = 5,393 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ .

Ein zunächst qualitativer Vergleich zwischen Scan (s.u.) und Molenbruchverteilungsdiagramm (vgl. Kapitel 2 und hier folgende Diskussion) zeigt, daß die Absorptionsabnahme bei 620nm (Diodenposition 619,562nm; langwelligste Diode des Arrays) im Wesentlichen mit der Abnahme der  $\text{H}_2\text{L}$ -Form einhergeht. Im Bereich von 217 bis 248nm wird eine Absorption

verfolgt, die weder in der  $H_2L$ -Form noch in der  $L^{2-}$ -Form auftritt. Die Deprotonierung der 1. Stufe erhöht, die der 2. Stufe erniedrigt die beobachtete Absorption.

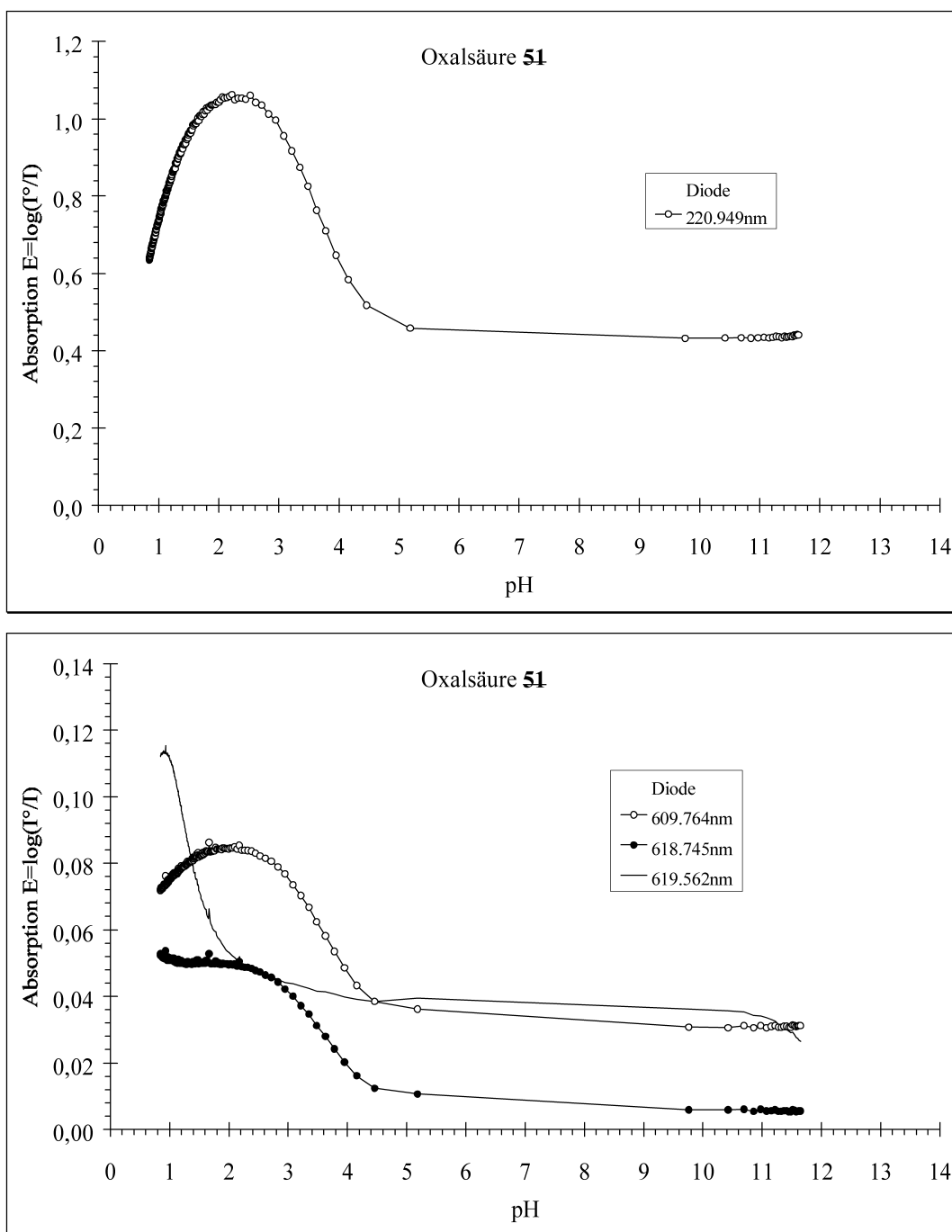


Abbildung 5.10: Scans ( $E$  vs.  $pH$ ) zur Titration 5105a\_\_. Der Scan bei 221nm folgt dem Molenbruchverlauf der  $HL^-$ -Form (vgl. Kapitel 2).

So lassen sich die Absorptionen im Bereich von 217 bis 248nm (Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch den Scan bei 221nm) und bei 610nm auf die  $HL^-$ -Form und die bei 619nm (Diodenposition 618.745nm; vorletzte Diode des Array) auf beide Spezies zurückführen.

### 5.1.5.3 Malonsäure MAS 52

52 zeigt bei vergleichbarer Konzentration eine allgemein schwächere Absorption als 51, da hier die Resonanzübergänge durch das CH<sub>2</sub>-Insert verhindert werden.

Malonsäure zeigt die für wäßrige Lösungen von Monocarbonsäuren typische Absorption bei  $\lambda_{\max} \approx 210\text{--}212\text{nm}$ . Der zu Grunde liegende carboxylgruppeninterne n- $\pi^*$ -Übergang ist erwartungsgemäß nicht sehr intensiv, da er „symmetrieverboten“ ist. Die  $\epsilon$ -Werte liegen bei  $\epsilon=179$  für die L<sup>2-</sup>-Form und bei ca.  $\epsilon=78$  für H<sub>2</sub>L.

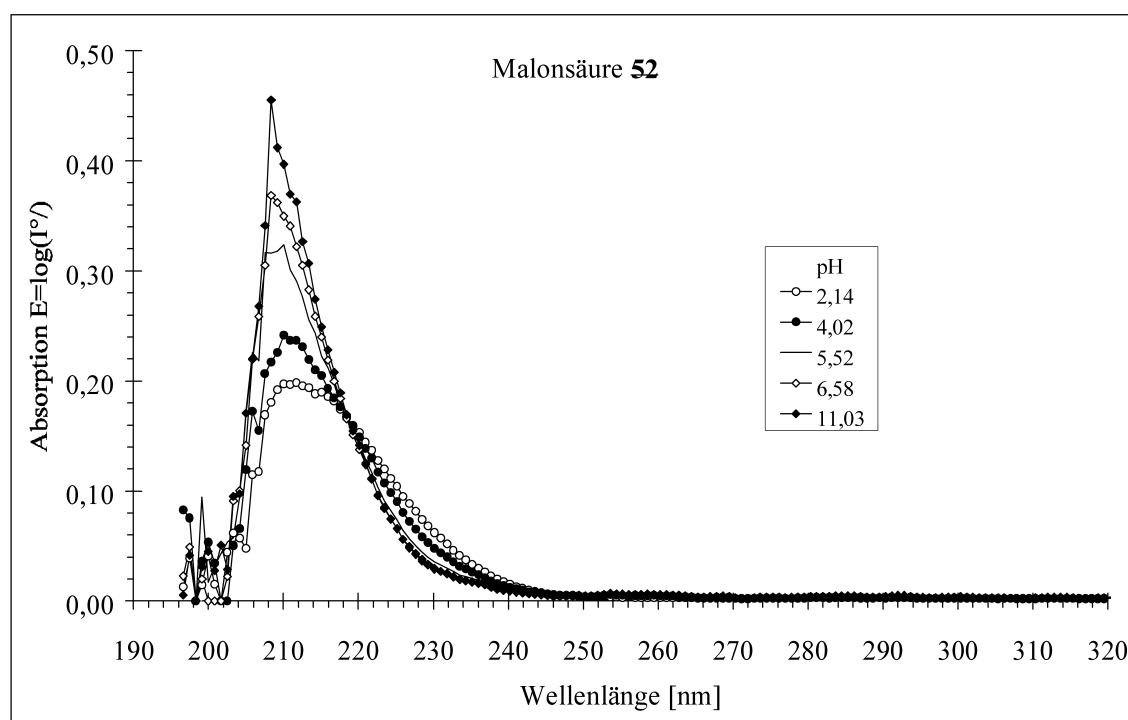


Abbildung 5.11: Overlay einer Auswahl der 201 UV-Vis-Spektren zur Titration MAS gegen NaOH (Titration 5204a\_\_). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $p_{cH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $p_{cH}$ -Bereich ist 2,1 bis 11,5.  $E=dC_T \sum(\epsilon_i X_i)$ ;  $d=0,5\text{cm}$  (!);  $C_T=5,146 \cdot 10^{-3}\text{mol/l}$ .

Die Absorptionsbanden der drei Dissoziationsspezies der Malonsäure überlappen einander, da die betreffenden Absorptionskoeffizienten für beide Spezies ungleich Null sind und, wie bei den Monocarbonsäuren, durch den Deprotonierungszustand kaum beeinflusst werden. Die Absorption der einen Carboxylgruppe wird auch nicht durch den Deprotonierungszustand der jeweils anderen Carbonsäuregruppe beeinflusst. Einige Scans stellen daher eine einfache Addition der Molenbruchkurven dar, es resultiert eine zweistufige Kurve. Die Molenbruchkurve des L<sup>2-</sup> kann trotzdem in den Scans von 210nm bis 218nm verfolgt werden. Von 224nm bis 235nm

können die Molenbrüche der  $\text{HL}^-$  und der  $\text{H}_2\text{L}$  beobachtet werden (vgl. Molenbruchdiagramm in Kapitel 2).

Der Effekt des Überganges von protonierten zu deprotonierten Spezies ist bei **52** wesentlich schwächer ausgeprägt als bei **51**.

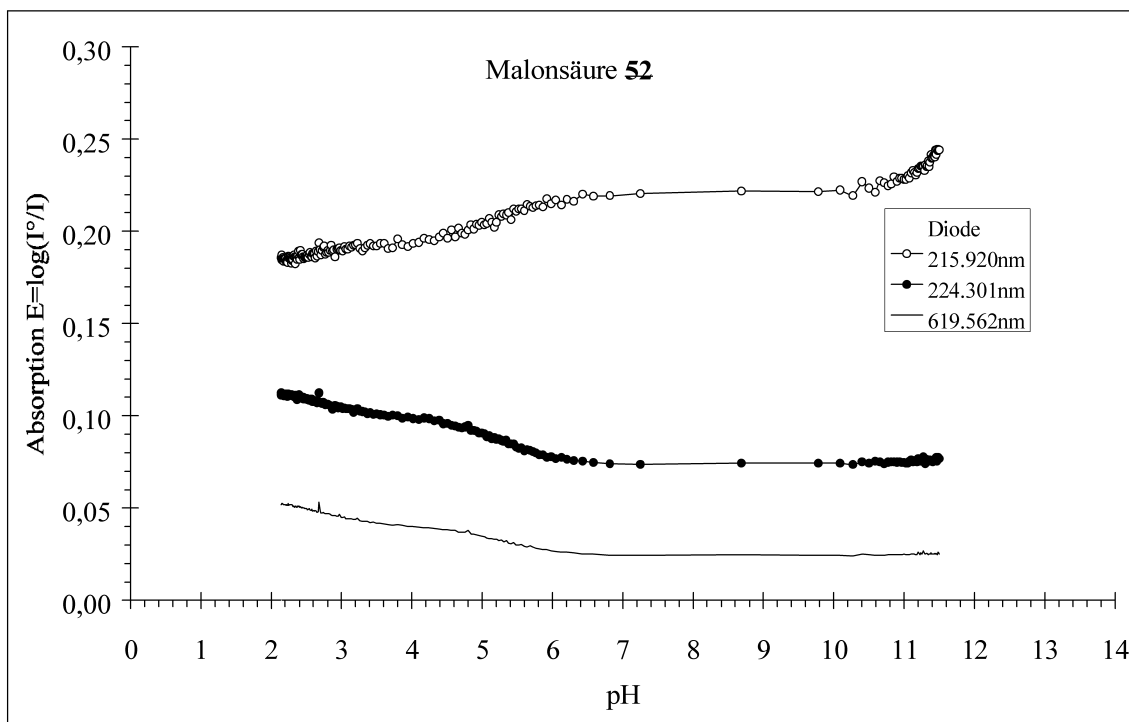


Abbildung 5.12: Scans ( $E$  vs.  $\text{pc}_\text{H}$ ) zur Titration 5204a\_\_ (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Abbildung 5.Kapitel 2).

#### 5.1.5.4 Bernsteinsäure BES 53

Auch Bernsteinsäure zeigt bei vergleichbarer Konzentration eine allgemein schwächere Absorption als Oxalsäure, da auch hier die Resonanzübergänge durch das C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Insert verhindert werden.

Der symmetrieverbotene n- $\pi^*$ -Übergang absorbiert wie bei 52 bei  $\lambda_{\max} \approx 210\text{--}212\text{ nm}$ . Die  $\epsilon$ -Werte liegen bei ca.  $\epsilon = 125\text{ (L}^2\text{)}$  und ca.  $\epsilon = 51\text{ (H}_2\text{L)}$ .

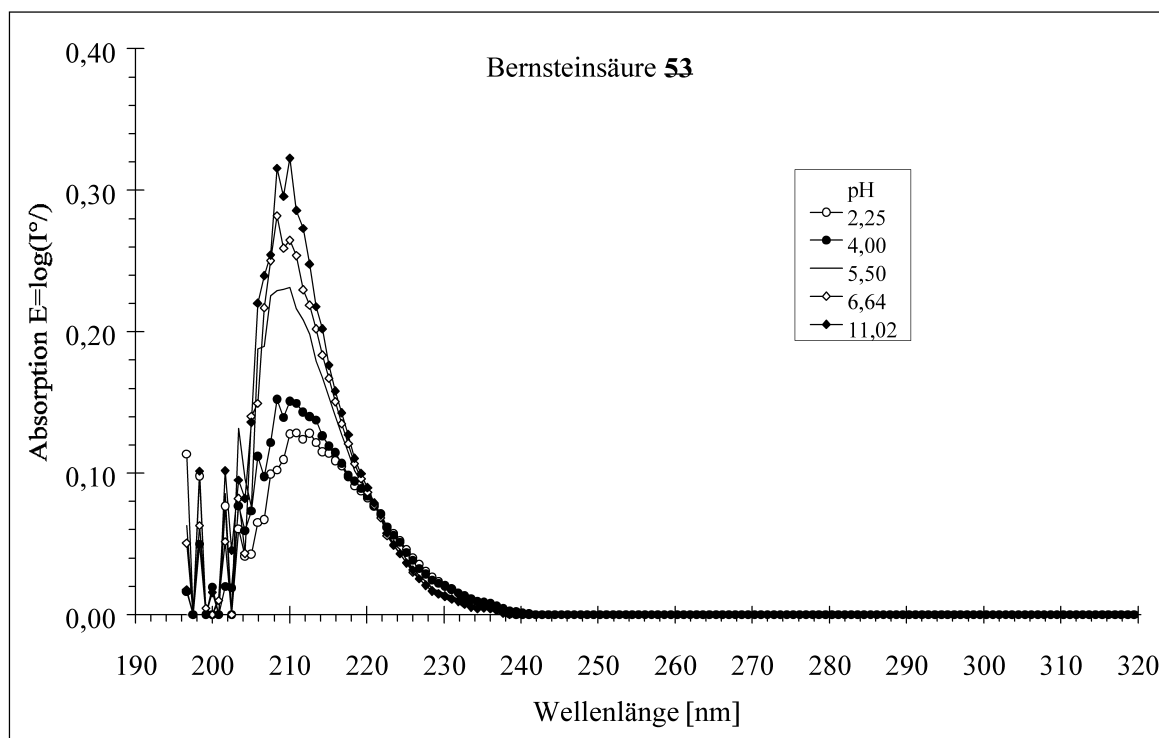


Abbildung 5.13: Overlay einer Auswahl der 201 UV-Vis-Spektren zur Titration BES gegen NaOH (Titration 5304a\_\_). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $\text{pH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $\text{pH}$ -Bereich ist 2,2 bis 11,5.  $E = dC_T \sum (\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5\text{ cm}$  (!);  $C_T = 5,105 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ .

Das Absorptionsverhalten folgt auch sonst den bei 52 dargestellten Grundsätzen. Auch hier ist der Effekt des Überganges von protonierten zu deprotonierten Spezies wesentlich schwächer ausgeprägt als bei 51.

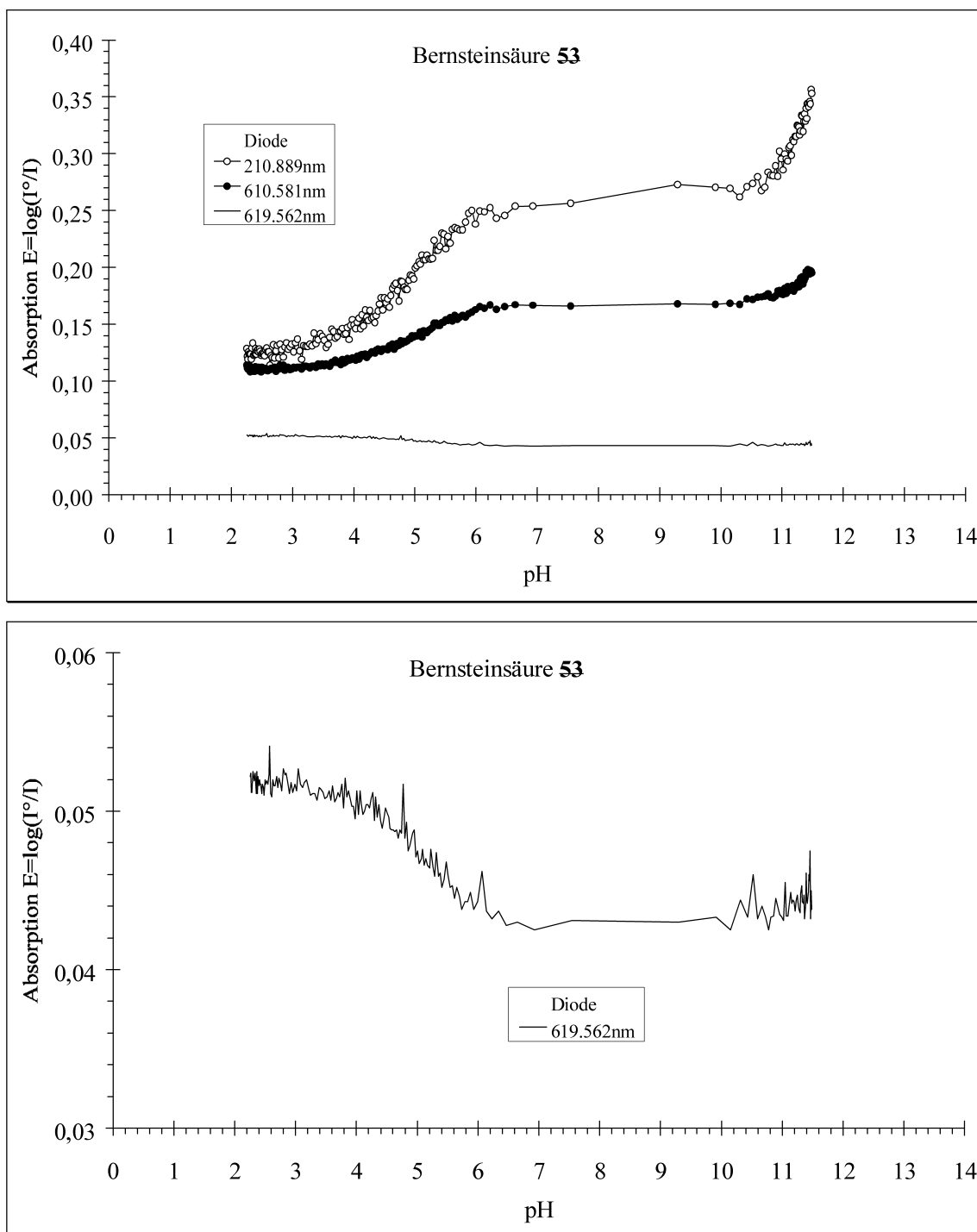


Abbildung 5.14: Scans ( $E$  vs.  $pH$ ) zur Titration 5304a\_\_ (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2).

#### 5.1.5.5 Hypodiphosphorsäure HDP 54

Bei der Erhöhung des pH-Wertes im Verlaufe der Titration erfolgt auch eine Verschiebung der Dissoziationsgleichgewichte zur deprotonierten Seite hin. Dabei tritt der beobachtete hyperchrome Effekt auf. Das bedeutet, daß die Absorptionskoeffizienten der deprotonierten Formen der HDP 54 wesentlich größer sind, als die der jeweiligen Säureformen.

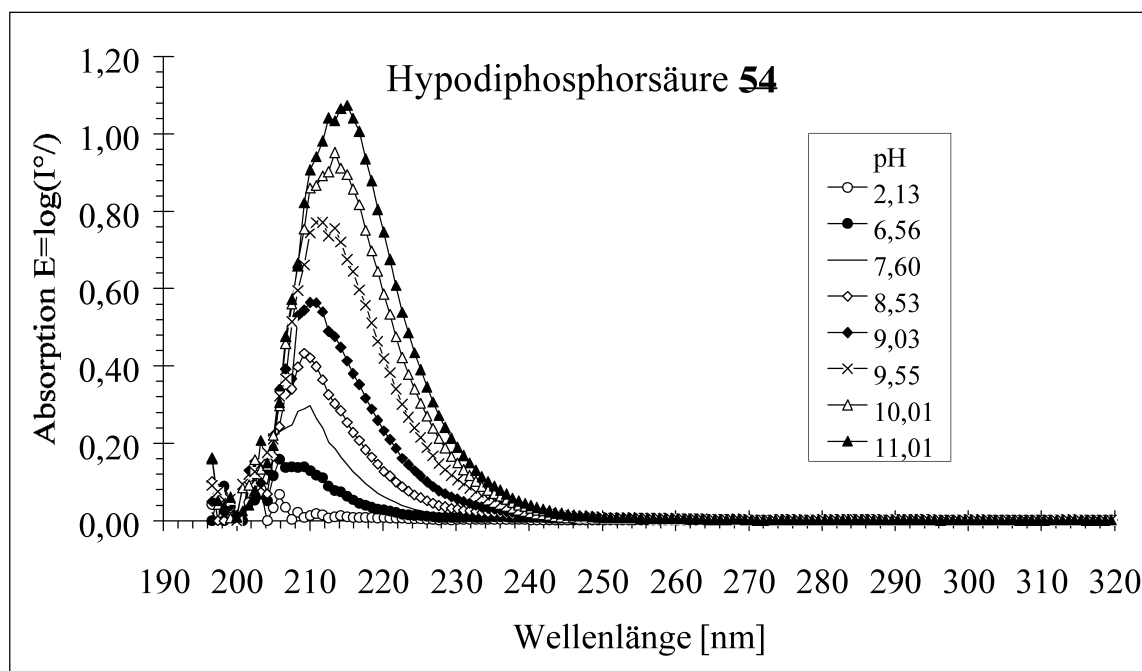


Abbildung 5.15: Overlay einer Auswahl der 151 UV-Vis-Spektren zur Titration HDP gegen NaOH (Titration 5407a<sub>u</sub>). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $p_{cH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $p_{cH}$ -Bereich ist 2,1 bis 11,3.  $E = dC_T \sum (\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5 \text{ cm}$  (!);  $C_T = 2,503 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ !

Der Vergleich der Scans mit dem Molenbruchdiagramm (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2) zeigt, daß die Absorptionzunahme im Wesentlichen mit der Zunahme der  $P_2O_6^{4-}$ -Form einhergeht.

Da  $H_2P_2O_6^{4-}$  und  $H_3P_2O_6^-$  (und  $H_4P_2O_6$ ) keine erkennbare Absorption aufweisen, muß das Chromophor für das Tetra-Anion (und etwas weniger auch für das Tri-Anion) spezifisch sein.

Der molare dekadische Absorptionskoeffizient beträgt  $\epsilon = 863 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ .

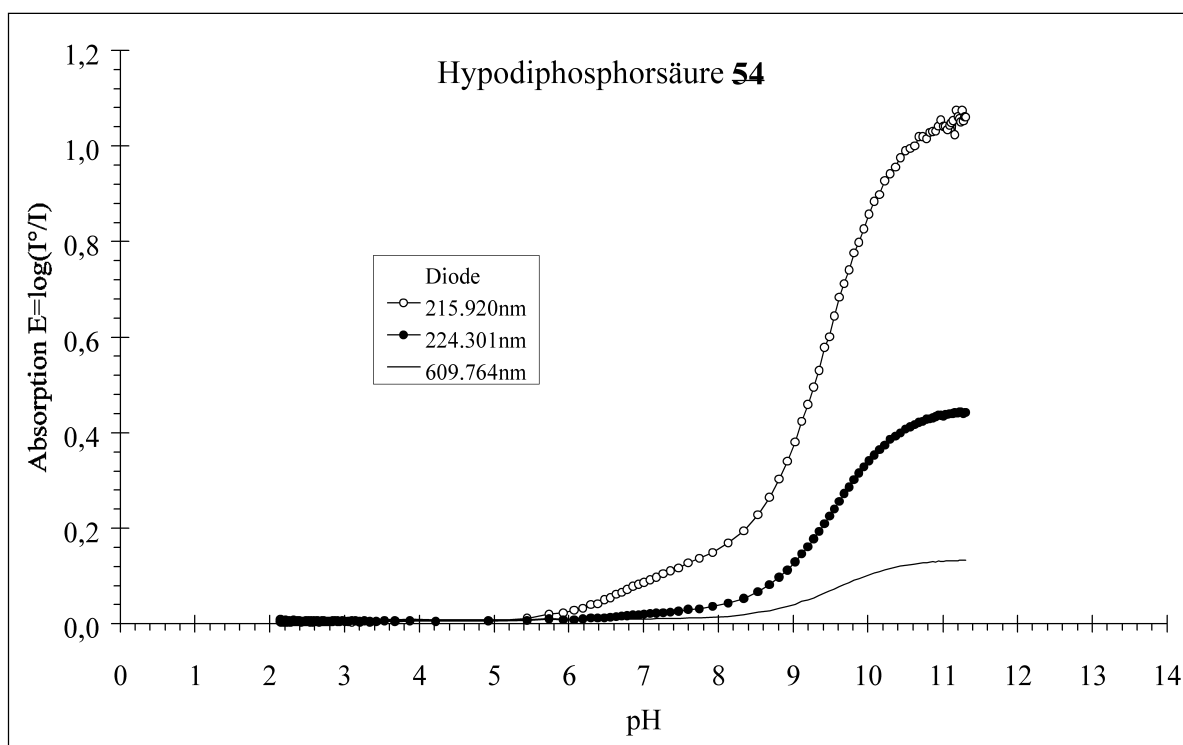


Abbildung 5.16: Scans ( $E$  vs.  $pH$ ) zur Titration 5407a\_\_ (vgl. auch Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2).

### 5.1.5.6 Methandiphosphonsäure MDP 55

Ausschließlich die deprotonierten Formen der MDP zeigen eine von Null verschiedene Absorption im beobachteten UV-Vis-Bereich von 190nm bis 620nm. Die Erhöhung des pH-Wertes resultiert daher in einem hyperchromen Effekt über einen breiten Wellenlängenbereich.

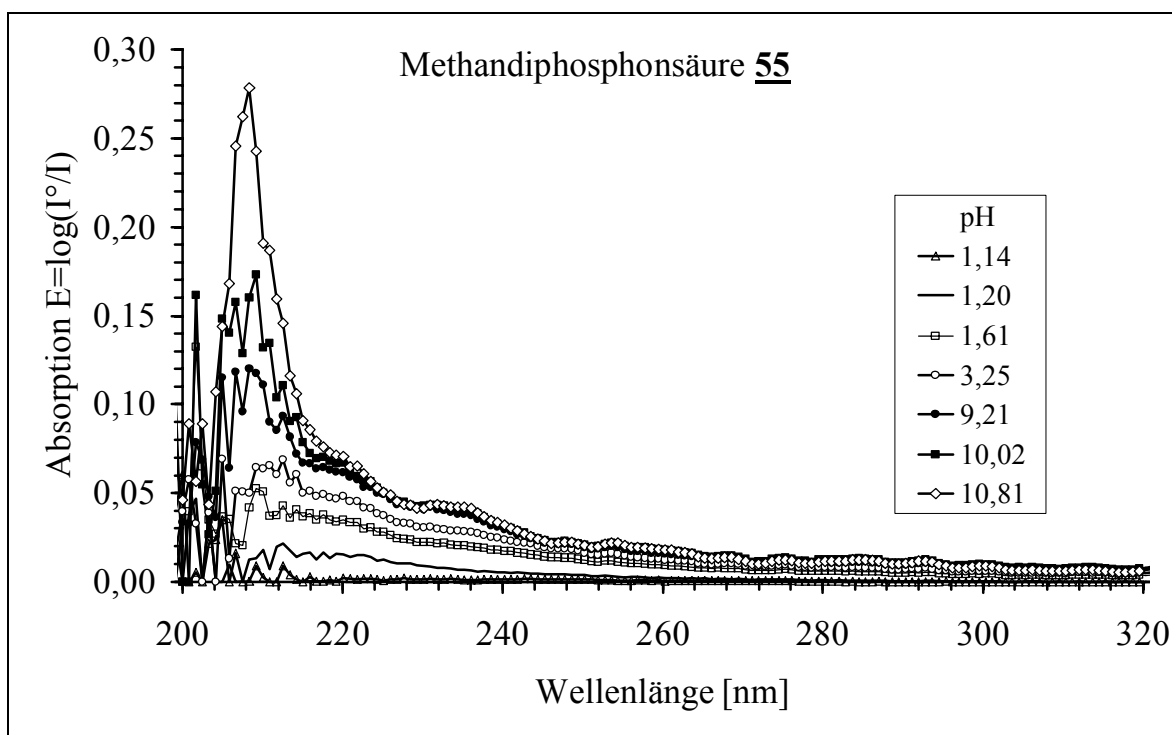


Abbildung 5.17: Overlay einer Auswahl der 226 UV-Vis-Spektren zur Titration MDP gegen NaOH (Titration 5505a\_\_). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $p_{cH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $p_{cH}$ -Bereich ist 1,1 bis 11,4.  $E=dC_T\Sigma(\epsilon_iX_i)$ ;  $d=0,5\text{cm}$  (!);  $C_T=6,705\cdot 10^{-3}\text{mol/l}$ !

Der in der folgenden Abbildung 5.gezeigte Scan bei 215,920nm ist exemplarisch für die Änderung des Absorptionsverhaltens im Verlauf der zunehmenden Deprotonierung.

Zwei Phasen starker Absorptionszunahme sind zu beobachten. Zu Beginn der Titration ( $p_{cH}<3$ ) bildet sich aus noch undissoziierten  $H_4L$  das stark absorbierende  $H_3L^-$ -Ion. Dieses erlaubt die Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke.

Die zweite wesentliche Absorptionsänderung setzt bei  $p_{cH}>6$  ein und ist auf die dritte Deprotonierungsstufe zurückzuführen. Da wir bei MDP elektronisch isolierte Phosphonsäuregruppen betrachten, ist die jeweilige Absorptionszunahme auf die erste und zweite Deprotonierung der einzelnen Phosphonsäuregruppe zurückzuführen. Damit wird auch

die aus elektronischen Gründen günstigere Deprotonierungsabfolge „rechts-links-rechts-links“ einleuchtend gezeigt.

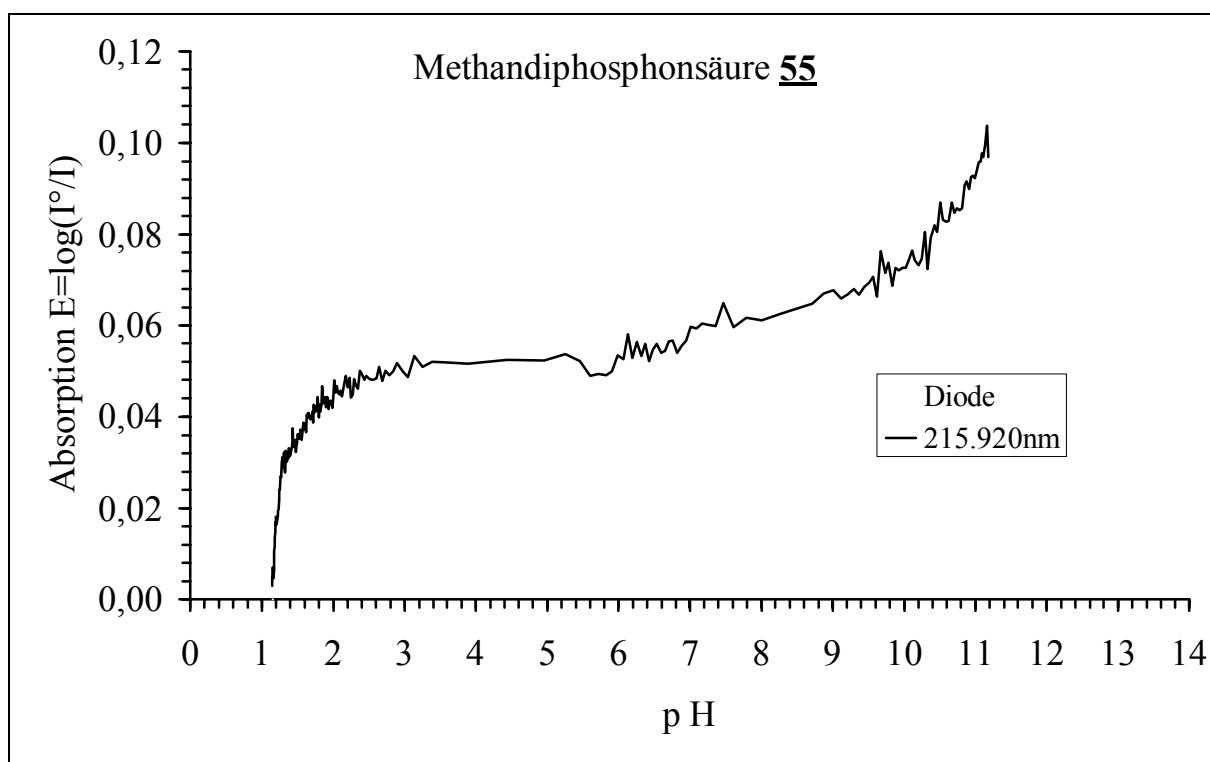


Abbildung 5.18: Beispielhafter Scan (E vs.  $p c_H$ ) zur Titration der Methandiphosphonsäure 5505a\_\_ (vgl. Molenbruchverteilungsdigramm in Kapitel 2).

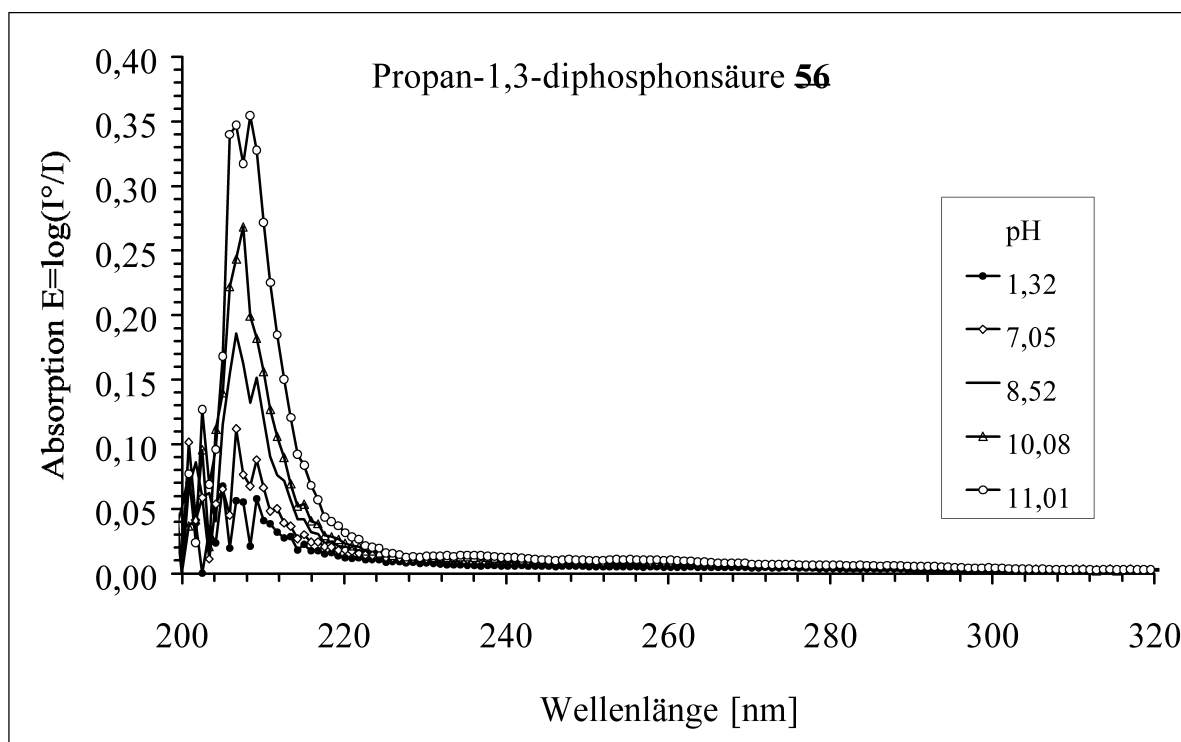
5.1.5.7 Propan-1,3-diphosphonsäure PDP **56**

Abbildung 5.19: Overlay einer Auswahl der 201 UV-Vis-Spektren zur Titration PDP gegen NaOH (Titration 5605a\_\_). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $p_{cH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $p_{cH}$ -Bereich ist 1,3 bis 11,4.  $E = dC_T \sum(\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5 \text{ cm}$  (!);  $C_T = 4,999 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ !

Der bereits bei der Methandiphosphonsäure **55** beschriebene Effekt der Deprotonierung auf die Absorptionszunahme tritt bei **56** für die dritte bzw. vierte Dissoziationsstufe - somit also für die Zweitdeprotonierung der jeweiligen Phosphonsäuregruppe - noch stärker zu Tage.

Propandiphosphonsäure zeigt jedoch für die erste und zweite Stufe der Deprotonierung weitaus geringere Effekte. Dies läßt auf weitaus ungünstigere Winkelfixierung durch intramolekulare H-Brücken in **56** schließen.

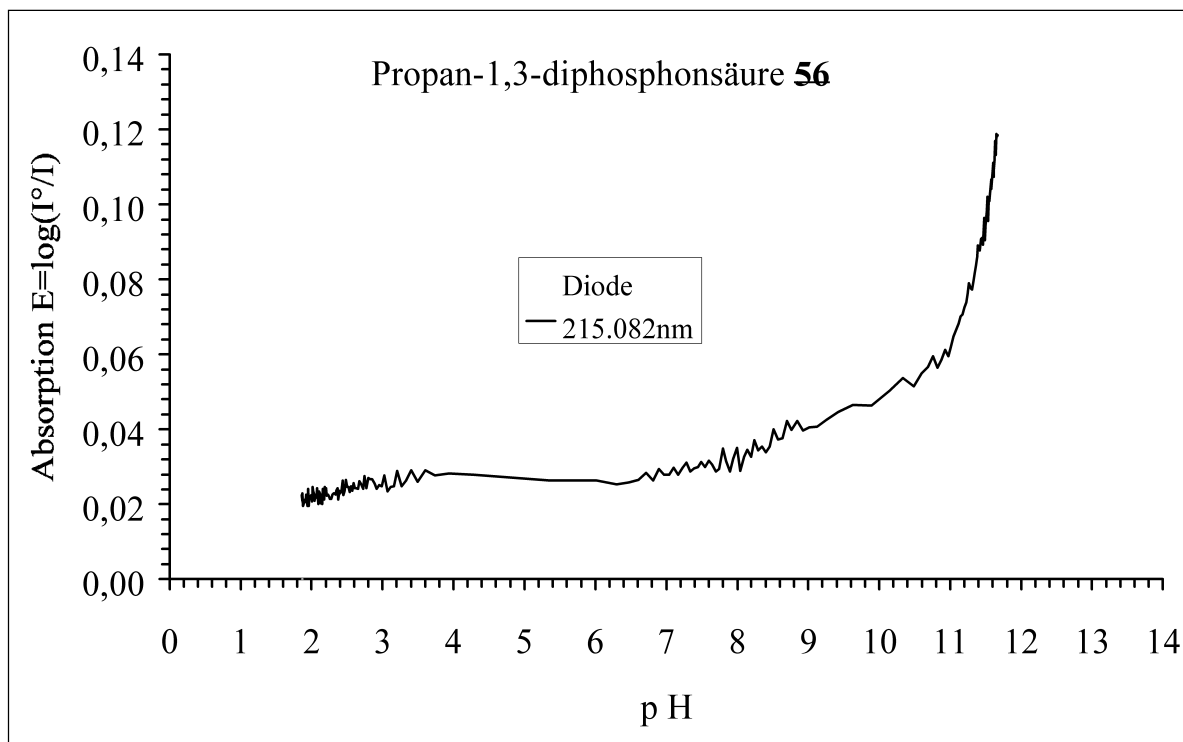


Abbildung 5.20: Beispielhafter Scan ( $E$  vs.  $pH$ ) zur Titration der Propandiphosphonsäure 5605a\_\_ (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2). Im Bereich von 208 bis 216nm zeigen alle Scans das gleiche Verhalten.

### 5.1.5.8 Phosphonoameisensäure PAS 57

Phosphonoameisensäure zeigt beim Übergang von den protonierten zu den deprotonierten Formen je nach Wellenlänge ausgeprägte hyperchrome und (weniger ausgeprägte) hypochrome Effekte. Die Absorptionsbande wird außerdem hypsochrom verschoben.

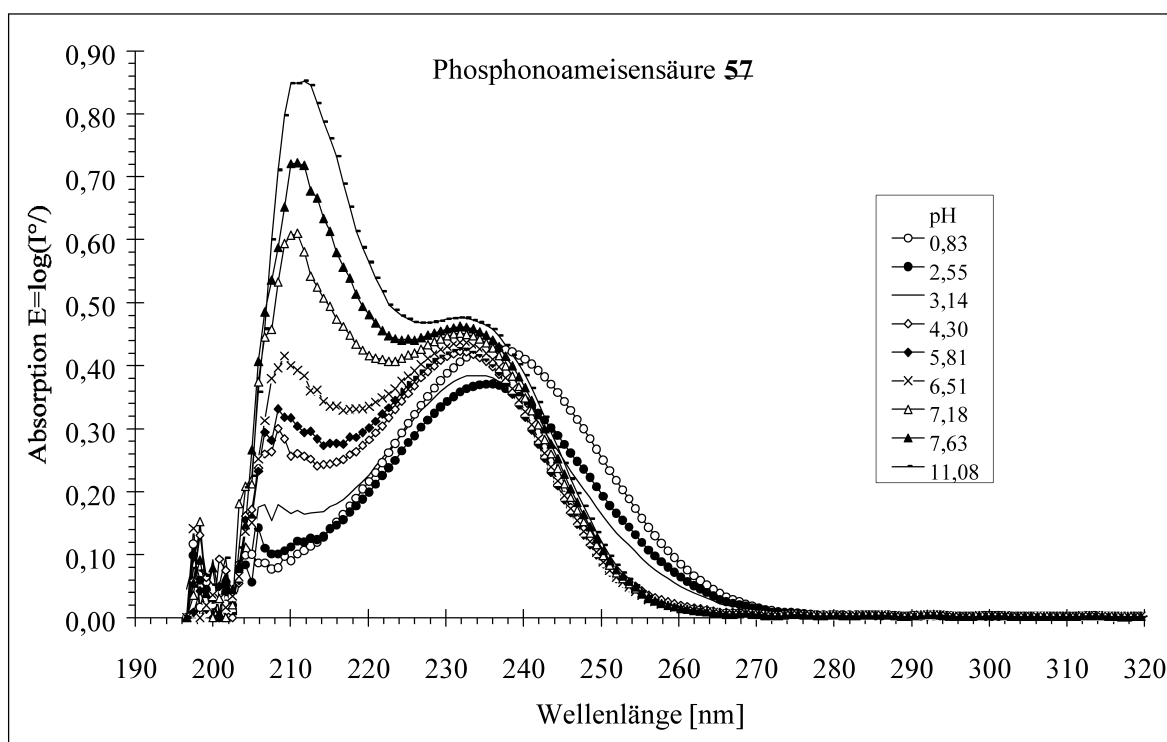


Abbildung 5.21: Overlay einer Auswahl der 241 UV-Vis-Spektren zur Titration PAS gegen NaOH (Titration 5709a<sub>1</sub>). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $p_{\text{CH}}$ -Werten registriert. Experimenteller  $p_{\text{CH}}$ -Bereich ist 0,8 bis 11,3.  $E = dC_T \sum(\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5 \text{ cm}$  (!);  $C_T = 4,919 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

57 zeigt nur teilweise ein zur Oxalsäure 51 analoges Absorptionsverhalten, wie etwa die Überlagerungen mehrerer Molenbruchkurven im Scan. Die Übergänge werden dabei zwar wie bei 51 durch die Deprotonierung beider (beobachteter) Dissoziationsstufen (2. und 3. Deprotonierung), jedoch in unterschiedlichem Maße, beeinflusst (vgl. Abbildung 5.22!). Die Absorptionskoeffizienten der protonierten und deprotonierten Formen unterscheiden sich hier also im Gegensatz zu den Di-Carbonsäuren 51 bis 53 hinreichend!

Die Deprotonierung der Carboxylgruppe (Übergang von  $\text{H}_2\text{L}^-$  nach  $\text{HL}^{2-}$ ) senkt die Absorption, die der zweiten Phosphonsäurefunktion steigert die Absorptionskoeffizienten in einem weiten Spektralbereich (vgl. folgendes Kapitel).

Es bleibt zu bemerken, daß  $\text{HL}^{2-}$  im relevanten Bereich eine sehr schwache Absorption aufweist.

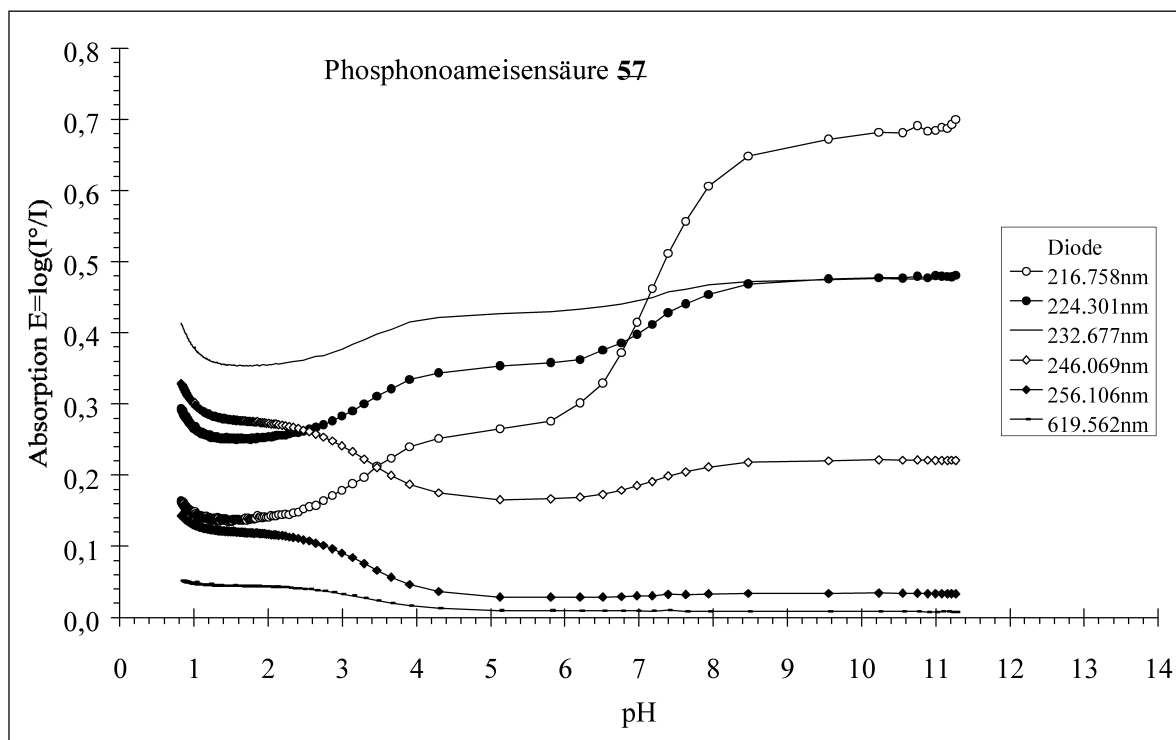


Abbildung 5.22: Scans ( $E$  vs.  $\text{pH}$ ) zur Titration 5709a\_\_ (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2).

Der  $\epsilon$ -Wert der totaldeprotonierten Form kann zu  $\epsilon_{212}=346$  und  $\epsilon_{235}\leq 195$  abgeschätzt werden. Die totalprotonierte Form wird nicht in ausreichendem Maß gebildet.

### 5.1.5.9 Phosphonoessigsäure PES 58

Die Einführung des CH<sub>2</sub>-Inserts führt wie bei den analogen Di-Carbonsäuren zur hypsochromen Verschiebung des für 57 charakteristischen resonanzbedingt bei größeren Wellenlängen liegenden Absorptionsbereiches (210-270nm) sowie zur generellen Senkung aller Absorptionskoeffizienten.

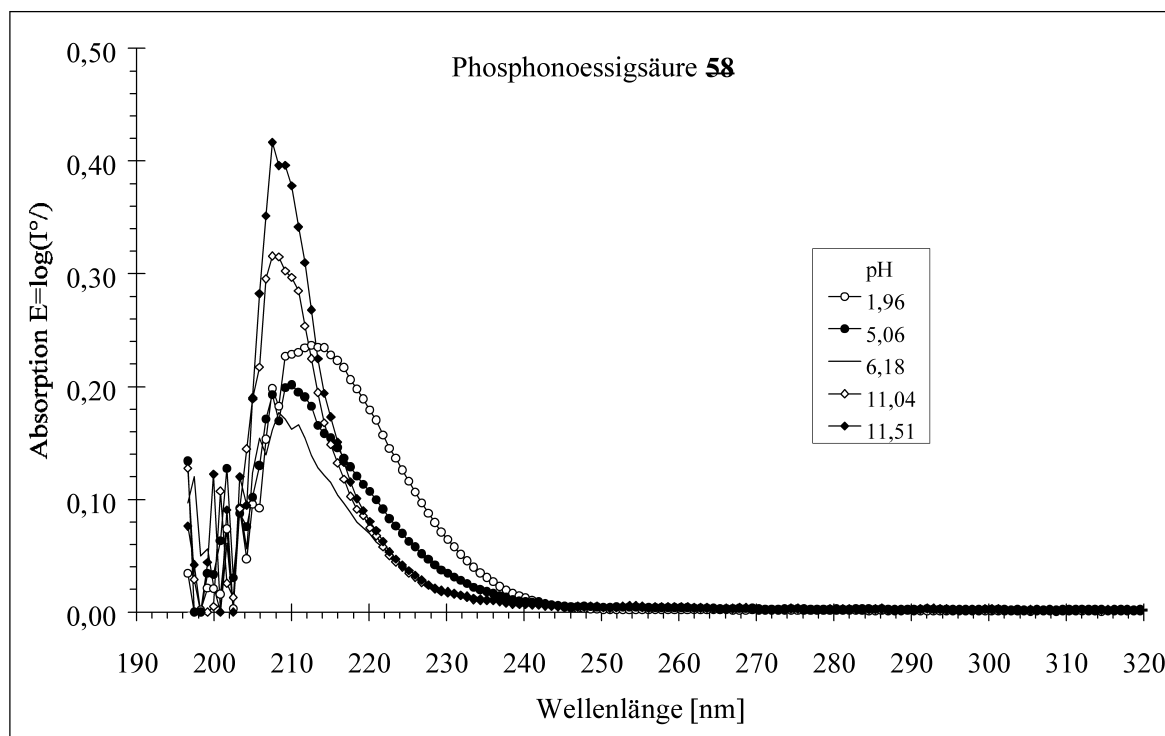


Abbildung 5.23: Overlay einer Auswahl der 126 UV-Vis-Spektren zur Titration PES gegen NaOH (Titration 5807a\_\_). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen pc<sub>H</sub>-Werten registriert. Experimenteller pc<sub>H</sub>-Bereich ist 1,9 bis 11,5.  $E = dC_T \sum(\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5 \text{ cm (!)}$ ;  $C_T = 4,969 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

Die Scans liefern hier eindeutige Zuordnungen zu den Spezies, als bei PAS 57. So lässt sich der Molenbruch der H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>-Spezies bei  $\lambda \geq 224 \text{ nm}$  und bei 620 nm nahezu isoliert verfolgen.

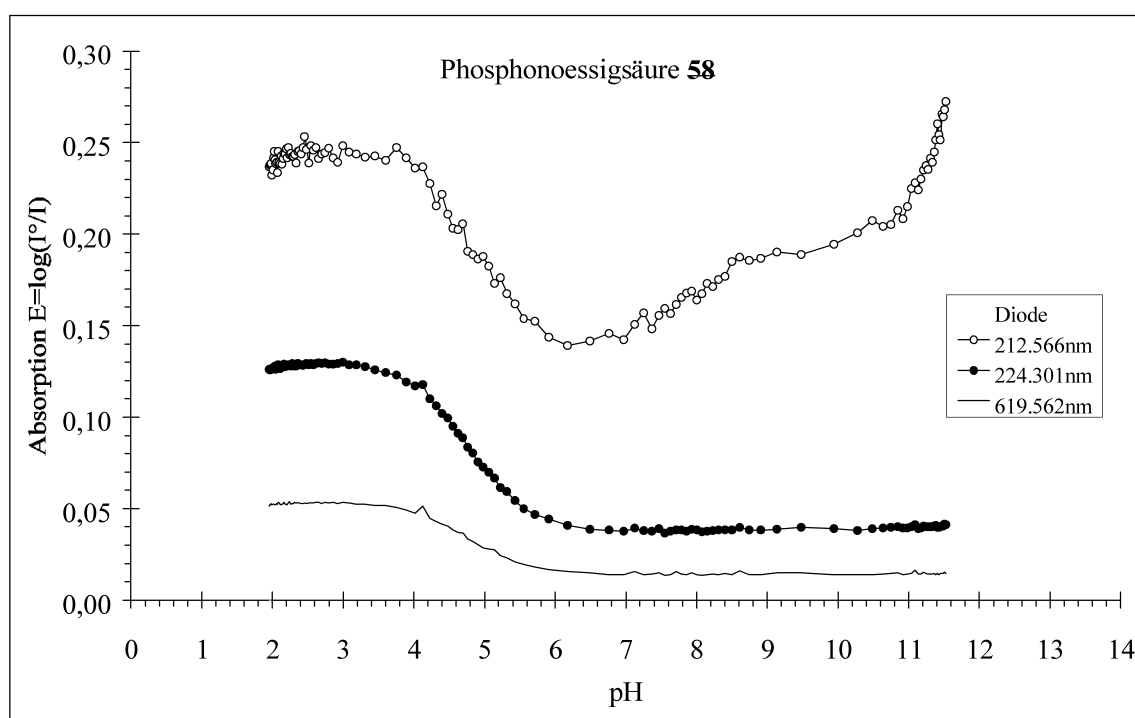


Abbildung 5.24: Scans ( $E$  vs.  $pH$ ) zur Titration 5807a\_\_ (vgl. dazu Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2).

### 5.1.5.10 Phosphonopropionsäure PPS 59

Die Einführung des C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Inserts unterbindet auch hier den resonanzbedingten hyperchromen Effekt, womit auch hier zum Teil ( $\lambda \geq 220\text{nm}$ ) wesentlich niedrigere Absorptionskoeffizienten als bei PAS 57 auftreten.

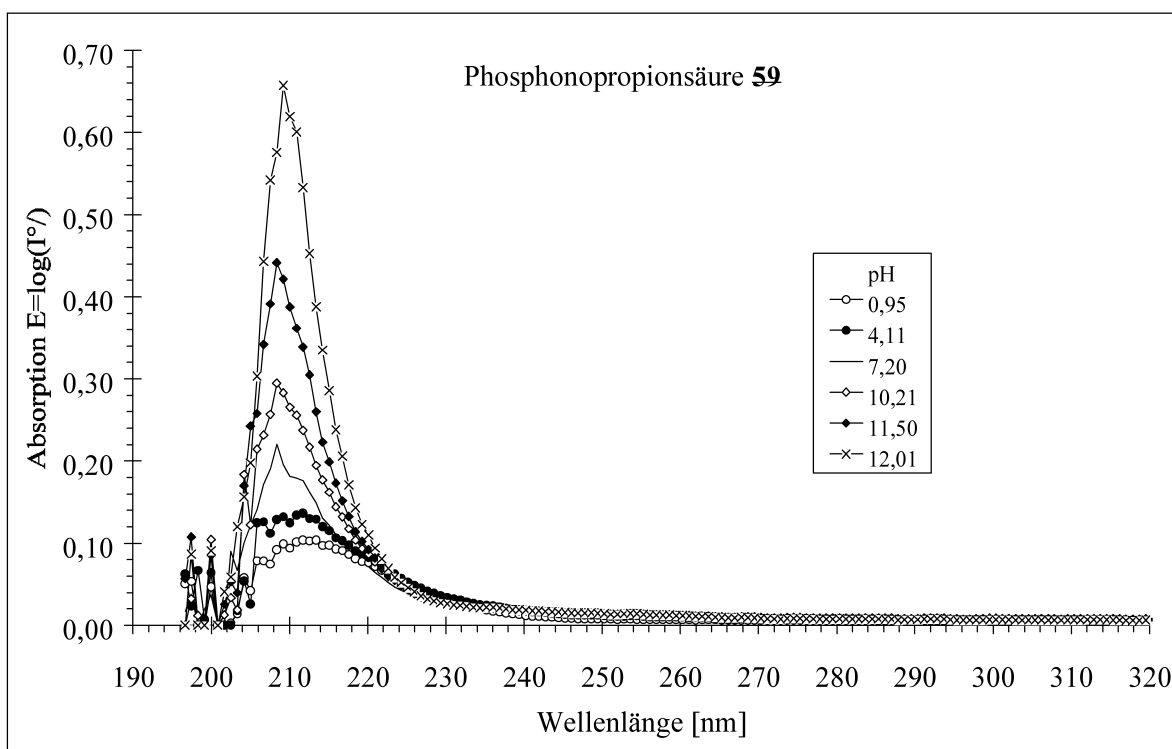


Abbildung 5.25: Overlay einer Auswahl der 301 UV-Vis-Spektren zur Titration PPS gegen NaOH (Titration 5901a\_\_). Die einzelnen Spektren wurden bei den angegebenen  $\text{pH}$ -Werten registriert. Experimenteller  $\text{pH}$ -Bereich ist 0,9 bis 12,2.  $E = dC_T \sum (\epsilon_i X_i)$ ;  $d = 0,5\text{cm}$  (!);  $C_T = 5,582 \cdot 10^{-3} \text{mol/l}$ .

Hier kann die H<sub>2</sub>L<sup>-</sup>-Form nur noch sehr schlecht durch einen Scan verfolgt werden (z.B. bei 620nm). Dafür liegen die Absorptionskoeffizienten der L<sup>3-</sup>-Form wieder bei auf zu PAS 57 vergleichbaren Werten.

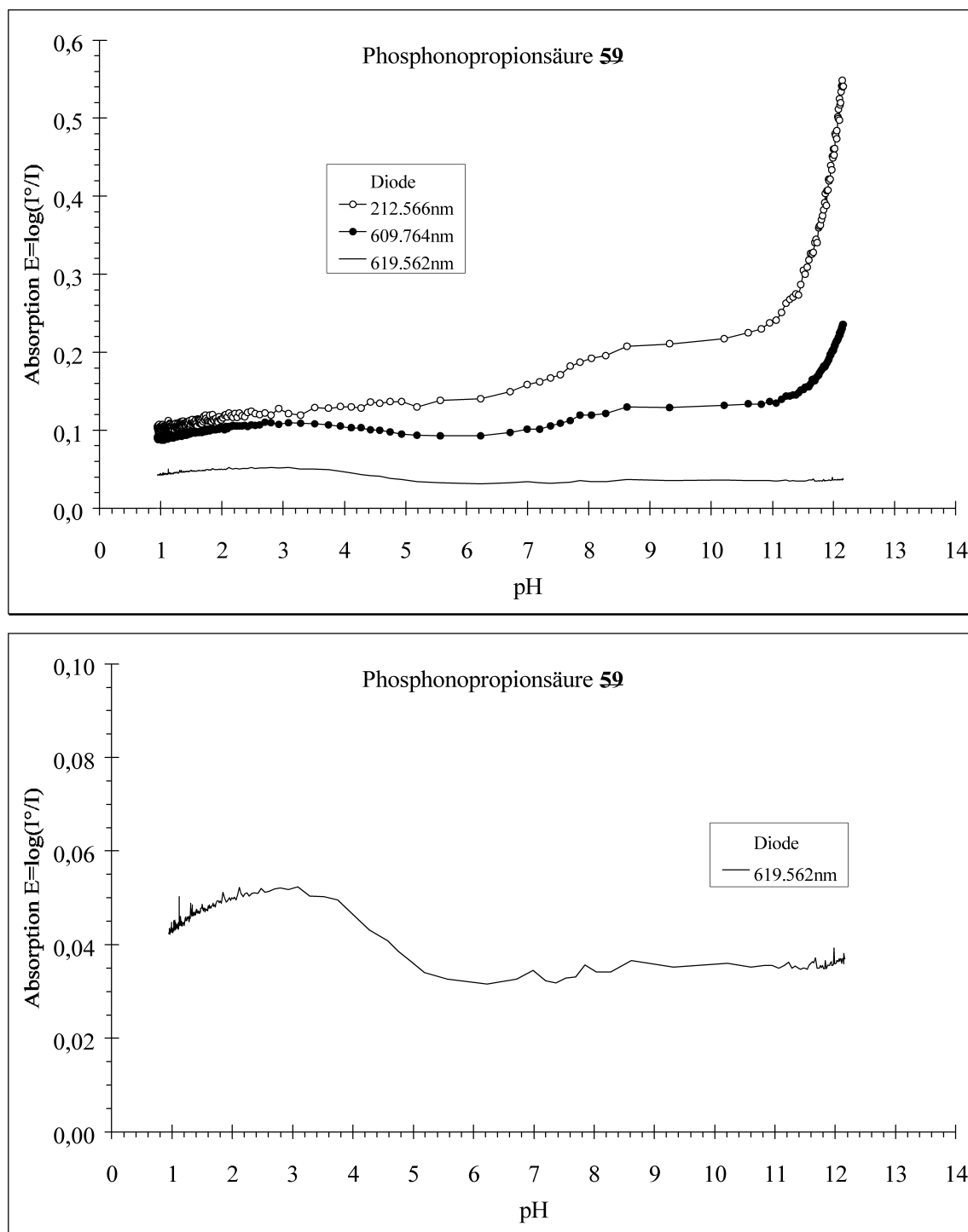


Abbildung 5.26: Scans (E vs.  $pH$ ) zur Titration 5901a\_\_ (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2).

### 5.1.6 Struktursimulationen und Schlußfolgerungen

Die UV-spektroskopischen Untersuchungen werden an dieser Stelle gemeinsam mit den Ergebnissen der Struktursimulation diskutiert. Alle aufgeführten Struktursimulationen gehen auf gemeinsame Arbeiten mit Herrn Dr. K. Kreidler zurück. Die Simulationen wurden von K. KREIDLER durchgeführt und in analoger Weise in seiner Dissertation dargestellt [2].

#### 5.1.6.1 Dicarbonsäuren

Malon- und Bernsteinsäure zeigen die für wäßrige Lösungen von Carbonsäuren typische Absorption bei  $\lambda_{\max}$  210-212nm. Der zugrundeliegende  $n-\pi^*$ -Übergang ist erwartungsgemäß nicht sehr intensiv, da er symmetrieverboten ist. Die  $\epsilon$ -Werte liegen bei ca.  $\epsilon=125$  für Bernsteinsäure ( $L^{2-}$ ;  $H_2L$  hat  $\epsilon=51$ ) und  $\epsilon=179$  für Malonsäure ( $L^{2-}$ ;  $H_2L$  hat  $\epsilon=78$ ).

Für Oxalsäure hingegen finden wir sowohl eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande um ca. +7nm auf  $\lambda_{\max}=218\text{nm}$ , als auch eine Erhöhung der Absorptionsintensität ( $\epsilon=408$  für  $HL^-$ ;  $H_2L$  und  $L^{2-}$  zeigen keine nennenswerte Absorption s.u.). Hyperchrome Effekte treten immer dann auf, wenn freie Elektronenpaare auxochromer Gruppen in Konjugation treten.

Die Auftragung der Extinktion gegen den  $pC_H$  folgt, bei weit auseinanderliegenden  $pK_S$ -Werten und getrennten nicht überlappenden Absorptionsbanden, genau dann dem Verlauf des entsprechenden Molenbruches, wenn die Absorption bei der beobachteten Wellenlänge spezifisch für eine der makroskopisch dissoziierten Spezies ist.

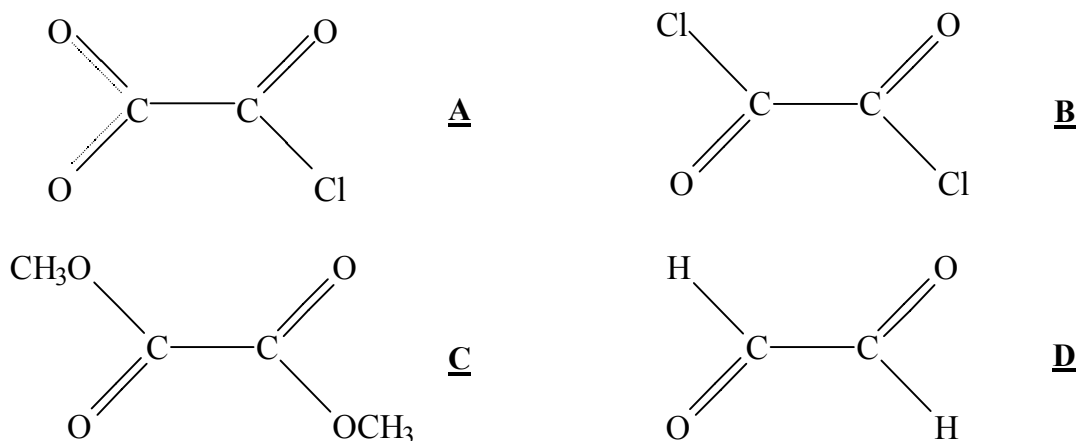
Für Malon- und Bernsteinsäure finden wir die Molenbruchkurve des  $L^{2-}$  in den Kurvenverläufen von 210nm bis 218nm (bzw. bis 220nm) wieder. Bei den Wellenlängen von 225nm bis 235nm verfolgen wir dann das Anwachsen der  $HL^-$  und der  $H_2L$ . Die UV-Absorption setzt sich additiv zusammen, so daß eine zweistufige Kurve entsteht. Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Absorption der einzelnen Carbonylgruppen nicht durch den Deprotonierungszustand der jeweils anderen Carbonsäuregruppe beeinflußt werden kann.

Der Verlauf der entsprechenden Scans für Oxalsäure zeigt im Wellenlängenbereich von 217 bis 248nm den exakten Molenbruchverlauf des  $HL^-$  (vgl. Molenbruchverteilungsdiagramm in Kapitel 2). Hier wird also eine Absorption verfolgt, die weder in der  $H_2L$ -Form noch in der  $L^{2-}$ -Form auftritt. Die Deprotonierung der 1. Stufe erhöht, die der 2. Stufe erniedrigt die beobachtete Absorption. Hier muß die Absorption ausschließlich auf Übergänge des  $HL^-$  zurückzuführen sein.

Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß der intensivste Übergang, der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, nur im  $\text{HL}^-$  möglich ist. Das wiederum muß zu dem Schluß führen, daß nur hier eine Konjugation möglich ist, was wiederum die Planarität des Moleküls fordert, da nur dann das Resonanzintegral hinreichend von Null verschieden ist. Die  $\text{HL}^-$ -Form liegt also in wäßriger Lösung bevorzugt als Rotamer mit einem Diederwinkel nahe  $0^\circ$  vor.

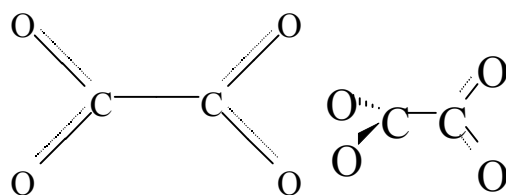
Die wesentlich geringeren  $\epsilon$ -Werte der  $\text{H}_2\text{L}$ - und  $\text{L}^{2-}$ -Form zeigen, daß hier die Konjugation, wenn überhaupt, nur gering repräsentiert ist. Zumindest die total deprotonierte Form  $\text{L}^{2-}$  ist spektroskopisch gesehen eindeutig nicht planar, sondern aus der Ebene gedreht ( $\varphi \approx 90^\circ$ ), da sie die entsprechende Absorption vermissen läßt, was mit der Literatur [36] übereinstimmt.

Die von Kreidler [2] durchgeführten Molekülstruktursimulationen für Oxalsäure und verwandte Verbindungen (**A** bis **D** s.u.) bestätigen ebenfalls die Schlußfolgerungen zur Planarität.



Durch Vergleich der Molekülstruktursimulationen der Oxalsäure mit denen an ähnlichen Verbindungen kann nun auch theoretisch der Ursprung der Planarität der Verbindung erklärt werden.

Für  $\text{L}^{2-}$  konnte dabei gezeigt werden, daß die nicht planare, um  $90^\circ$  verdrehte Form stabiler ist, als die planare Form. Die Ursache liegt in der Abstoßung der beiden negativ geladenen Carboxylatgruppen. Die coulombsche Abstoßung nimmt dabei mit sinkender Gesamtladung des Moleküls in der Folge von  $\text{L}^{2-}$  über  $\text{HL}^-$  bis  $\text{H}_2\text{L}$  ab.



Auf der anderen Seite kann die planare Form durch eine elektronische Resonanz und durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke (prinzipiell in  $\text{H}_2\text{L}$  und  $\text{HL}^-$  möglich) stabilisiert werden.

|                      |  |  |  |
|----------------------|--|--|--|
| $\text{H}_2\text{L}$ |  |  |  |
| $\text{HL}^-$        |  |  |  |

Abbildung 5.27: Denkbare Strukturen<sup>10</sup> intramolekularer H-Brücken in der  $\text{H}_2\text{L}$ - und  $\text{HL}^-$ -Form der Oxalsäure.

Zur Abschätzung der durch eine potentielle H-Brücke auftretenden Stabilisierungsenergie wurden Geometrieoptimierungen mit dem semiempirischen Programm VAMP v4.4 (PM3, Rechnung für wässrige Lösung) durchgeführt. Dabei wurde der Diederwinkel  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  jeweils zu  $0^\circ$  und  $90^\circ$  gesetzt.

| Verbindung                                 | <u>A</u> | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>D</u> |
|--------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\Delta\Delta\text{H}_\text{F}$ [kcal/mol] | -2,0     | 0,7      | 2,7      | 0,4      |
| für die Winkel $90^\circ - 0^\circ$        |          |          |          |          |

Tabelle 5.13: Relative Stabilitäten der 4 Vergleichssubstanzen zur Oxalsäure.

Die Rechnungen zeigen, daß für alle neutralen Moleküle (A-D) die planare Form stabiler ist, als die um  $90^\circ$  verdrehte (0,4 bis 2,7 kcal/mol). Auffallend ist die besonders große Stabilisierungsenergie im Falle der Verbindung C, des Dimethylesters, was auf die Einbeziehung der Methoxygruppe in die Konjugation zurückgeführt werden kann.

<sup>10</sup> Die hier dargestellten Strukturen beinhalten keine Winkelaussage!

Die Energie, die durch die Konjugation der beiden Carboxylatgruppen bereitgestellt wird, läßt sich so zu 0,4 bis 0,7 kcal/mol abschätzen.

Der für die einfach deprotonierte Oxalsäure ( $\text{HL}^-$ ) berechnete Energieunterschied zwischen der planaren und der um  $90^\circ$  aus der Ebene gedrehten Form in Höhe von ca. 5 kcal/mol muß also hauptsächlich auf die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zurückzuführen sein! Und diese setzt eine hinreichende Planarität genauso voraus, wie der UV-Vis-Befund des hyperchromen Effektes.

#### 5.1.6.2 Diphosphonsäuren

Bei Hypodiphosphorsäure **54** und den Diphosphonsäuren **55** und **56** tritt bei Erhöhung des pH-Wertes ein hyperchromer Absorptionseffekt auf. Die Absorptionskoeffizienten der deprotonierten Formen sind wesentlich größer, als die der jeweiligen Säureformen. Beim Übergang zu den jeweils zweifach deprotonierten Phosphonsäuregruppen ( $\text{HL}^{3-}$  und  $\text{L}^{4-}$ ) wird der stärkste Effekt beobachtet. Dabei überwiegt der Effekt beim Übergang zum Tetraanion bei allen beobachteten Wellenlängen überproportional.

Die isolierte doppelt negativ geladene Phosphonatgruppe ist das stärkste Chromophor, wenn auch die Absolutwerte der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten klein bleiben ( $\epsilon \ll 1000$ ). Diese allein erklärt den Kurvenverlauf der Scans jedoch nicht hinreichend.

Die Überproportionalität der Absorptionzunahme ( $\text{HL}^{3-} \rightarrow \text{L}^{4-}$ ) tritt besonders stark bei Hypodiphosphorsäure (HDP) zu Tage. Das Tri-Anion  $\text{HL}^{3-}$  kann in allen drei Verbindungen eine H-Brücke ausbilden. Deren Existenz führt aber nur in der Hypodiphosphorsäure zu einer absorptionsmindernden Winkelfixierung.

Da Wasserstoff in H-Brücken sp-hybridisiert ist, wird ein maximaler O-H-O Bindungswinkel bevorzugt. Dieser ist im planaren 5-Ring gegeben, was in HDP **54** zu einer synperiplanaren Stellung der  $\pi$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbitale ( $\Rightarrow$  O-P-P-O Winkel  $\varphi=0^\circ$ ) und somit zur Hyperchromie führt. Jedoch zwingt die Abstoßung der in diesem Fall eclipsed stehenden negativen Ladungen zusammen mit der Winkelspannung den 5-Ring wiederum aus der Ebene ( $\Rightarrow$  O-P-P-O Winkel  $0^\circ > \varphi < 60^\circ$ ), womit die Überlappungsintegrale der Elektronenübergänge und mit ihnen die molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten sinken.

Im Tetraanion stehen die Sauerstoffe bevorzugt in gestaffelter Konformation, womit drei Sätze antiperiplanarer Überlappungsintegrale ( $\Rightarrow$  O-P-P-O Winkel  $\varphi=180^\circ$ ) zur Elektronenresonanz

über die P-P-Achse hinweg ausgebildet werden können. Dies zeigt sich dann in der Reihe **54-56** relativ hohen  $\epsilon$  von 863 l/mol\*cm.

### 5.1.6.3 Phosphonocarbonsäuren

Phosphonoameisensäure zeigt bei einigen Wellenlängen ein ganz analoges Verhalten zu den Di-Carbonsäuren. Hier finden wir jedoch mehrere Übergänge die durch die Deprotonierung beider (beobachteter) Stufen (2. und 3. Deprotonierung) in jedoch unterschiedlichem Maße beeinflusst werden. Es finden sich auch Kurvenverläufe, die die Molenbruchkurven der  $L^{3-}$ -Spezies, der  $H_2L^-$ -Spezies bzw. beider Spezies nachzeichnen.

Das Molenbruchverteilungsdiagramm und die Scans zeigen offensichtlich die Absorption des  $H_2L^-$ -Ions. Die Deprotonierung der Carbonsäure (Übergang von  $H_2L^-$  nach  $HL^{2-}$ ) senkt die Absorption. Damit sollte diese einem Übergang an der Carbonsäuregruppe zuzuordnen sein.

Eine nähere Betrachtung verrät aber, daß hier nicht etwa nur ein Übergang, sondern vielmehr zwei sich überlappende breite Absorptionsbanden beobachtet werden. Wären nämlich beide „Halbäste“ auf dieselbe Absorption zurückzuführen, würde keine so stark verschiedene Abnahme der Absorption beim Wechsel der Scan-Wellenlänge von 243nm nach 246nm erfolgen. Es bleibt aber trotzdem zu bemerken, daß  $HL^{2-}$  hier keine oder nur eine sehr viel schwächere Absorption aufweist.

Den drei Phosphonocarbonsäuren (PAS **57**, PES **58** & PPS **59**) ist gemeinsam, daß hier zwei sich überlappende breite UV-Vis-Absorptionsbanden vorliegen. Die erste Bande (um 210nm) ist dabei auf interne Übergänge in der Phosphonsäuregruppe, die zweite auf Übergänge der Carboxylgruppe zurückzuführen.

Der Vergleich zwischen PAS, PES und PPS legt den Schluß nahe, daß die Carboxylbande durch konjugative und nichtkonjugative Effekte beeinflusst wird. Denn die Abnahme der Absorptionskoeffizienten bei der Einführung einer  $CH_2$ -Gruppe und derer Verlängerung (PAS→PES→PPS) kann durch den Wegfall der Konjugation allein nicht erklärt werden. Die Einführung der ersten  $CH_2$ -Gruppe (PAS→PES) würde diesen vollständig aufheben, womit die Einführung der zweiten  $CH_2$ -Gruppe keinen nennenswerten Effekt zeigen dürfte.

Als Erklärung für den in der Reihe PAS→PES→PPS zunehmenden hypo- und hypsochromen Shift der Carboxylbande kommen 3 Deutungsmöglichkeiten in Frage:

- die Abnahme der I-Effekte der Phosphonsäuregruppe läßt die Carboxylabsorption sich zusehends denen der Mono- bzw. Di-Carbonsäuren annähern;
- der (schwach) hyper- und bathochrome Effekt einer Hyperkonjugation mit H-Atomen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt in PES den stärkeren konjugativen Effekt in PAS, ist jedoch in PPS nicht mehr vorhanden;
- eine intramolekulare H-Brücke in der  $\text{H}_2\text{L}^-$ -Form erhält in PES aber nicht in PPS zunächst (bis zu ihrer Deprotonierung) die Absorption aufrecht.

|                                          |  |  |
|------------------------------------------|--|--|
| PAS <u>57</u> ( $\text{H}_3\text{L}$ )   |  |  |
| PAS <u>57</u> ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) |  |  |
| PAS <u>57</u> ( $\text{HL}^{2-}$ )       |  |  |

Abbildung 5.28: Denkbare Strukturen<sup>11</sup> intramolekularer H-Brücken in der  $\text{H}_3\text{L}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^-$ - und  $\text{HL}^{2-}$ -Form der PAS.

Eine solche H-Brücke würde in PAS (5-Ring) durch Fixierung günstiger Winkel einen relativ großen Beitrag des  $\text{C}=\text{O}$  zu  $\text{P}=\text{O}$  Überlappungsintegrals ermöglichen. Bei einem durch eine H-Brücke fixierten  $\text{HO}-\text{C}-\text{P}=\text{O}$  Bindungswinkel von  $\varphi \approx 0^\circ$  („planarer“ 5-Ring; vgl. Abbildung 5.28) wird der  $\text{O}=\text{C}-\text{P}=\text{O}$  Winkel  $\varphi \approx 30^\circ$  und  $|\cos(30^\circ)|=0,87$ ! Ein „nicht planarer“ 5-Ring würde den  $\text{O}=\text{C}-\text{P}=\text{O}$  Winkel sogar weiter senken.

In phosphonseitig deprotonierten Spezies, also sowohl in  $\text{H}_2\text{L}^-$  als auch in  $\text{HL}^{2-}$ , ist die Ausbildung intramolekularer H-Brücken auf Grund der negativen Ladung wahrscheinlicher und in PAS zusätzlich durch wechselseitige Resonanzbildung ( $\text{C}=\text{O}$  zu  $\text{P}=\text{O}$  bzw.  $\text{P}-\text{O}^-$  Winkel je  $30^\circ$ ) begünstigt. Unter Berücksichtigung der Deprotonierungsreihenfolge der Phosphono-

<sup>11</sup> Die hier dargestellten Strukturen beinhalten keine Winkelaussage!

carbonsäuren ( $P \rightarrow C \rightarrow P$ ) und entsprechender Rechnungen - nach denen eine H-Brücke nur bei protonierter Carboxylgruppe (links stehende Strukturen in Abbildung 5.28 & 29) wahrscheinlich ist [2] - kann in wäßriger Lösung die Existenz einer intramolekularen H-Brücke für Phosphonoameisensäure in der  $H_2L^-$ -Form als gegeben und in der  $HL^{2-}$ -Form als unwahrscheinlich angesehen werden.

Für die durch Alkylgruppen verbrückten Phosphonocarbonsäuren PES und PPS tritt die Bedeutung des Resonanzintegrals weit zurück, da hyperkonjugative Effekte von geringer Energie sind. Die UV-Vis-Daten legen die Vermutung nahe, daß zumindest in der  $H_2L^-$ -Form der PES ebenfalls eine H-Brücke existiert. Nun wird für Wasserstoffbrücken die höchste Stabilität bei einem O-H-O Bindungswinkel von  $180^\circ$  erreicht, da Wasserstoff in der H-Brücke sp-hybridisiert ist. Damit würde in der Reihe PAS (5-Ring) - PES (6-Ring) - PPS (7-Ring) ein steigender Stabilitätsbeitrag durch zunehmende Winkelaufweitung ermöglicht (vgl. Abbildung 5.28 & 29).

Tabelle 5.3 (Seite 176) zeigt, daß die  $pK_{S2}$ -Werte der Di-Carbonsäuren dank abnehmender I-Effekt der zweiten Säuregruppe in der Reihe 51 bis 53 erwartungsgemäß ansteigen. Bei den Phosphonocarbonsäuren zeigt sich jedoch für  $pK_{S2}$  und  $pK_{S3}$  bei der Kettenverlängerung (58 - 59) kein deutlicher Effekt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß der Effekt durch das Auftreten intramolekularer H-Brücken kompensiert wird. Deren Stabilität ist in PES (6-Ring) deutlich größer als in PPS (7-Ring), womit die resultierende  $pK_S$ -Werterhöhung durch das stärkere „Festhalten“ des Protons dort auch größer ist. Somit wird keine merkliche Änderung der  $pK_{S2}$ - und  $pK_{S3}$ -Werte beobachtet.

|                                          |  |  |
|------------------------------------------|--|--|
| PES <b>58</b> ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) |  |  |
| PES <b>58</b> ( $\text{HL}^{2-}$ )       |  |  |
| PPS <b>59</b> ( $\text{H}_2\text{L}^-$ ) |  |  |
| PPS <b>59</b> ( $\text{HL}^{2-}$ )       |  |  |

Abbildung 5.29: Denkbare Strukturen<sup>12</sup> intramolekularer H-Brücken in PAS, PES & PPS.

<sup>12</sup> Die hier dargestellten Strukturen beinhalten keine Winkelaussage!

## 5.2 Literatur

- [1] G. HÄGELE, H.J. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren - V. Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO\_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 2 (1992) 922-929
- b) H.J. MAJER; „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen - Das PHOTO\_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [2] Es handelt sich um eine Zusammenarbeit mit Herrn Dr. K. Kreidler. Die Ergebnisse wurden zum Teil im Rahmen seiner Dissertation bereits veröffentlicht: K. KREIDLER, „Molekülstruktursimulationen von Dicarbonsäuren und Phosphonocarbonsäuren in wäßriger Lösung“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997)
- [3] H. DRONIA; Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1995)
- [4] Publikationen zur Struktursimulation in wäßriger Lösung:
  - a) H.S. RZEPA und MANYIN YI; *J. Chem Soc. Perkin Trans. 2* (1991) 531-537
  - b) M.J.S. DEWAR und W. THIEL; *J. of the Am. Chem. Soc.* (1976) 4899-4906
  - c) C.J. CRAMER und D.G. TRUKLAR; *J. of Computational Chemistry Vol. 13 No. 9* (1992) 1089-1097
  - d) J.J.P. STEWART; *J. of Computational Chemistry Vol. 10 No. 2* (1989) 209-220
  - e) M.J.S. DEWAR und CAO XIAN JIE; *J. of Molecular Structure* (1989) 1-13
  - f) J.L. RIVIAL, D. RINALDI und M.F. RUIZ-LOPEZ; *Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry* (1991) 79-92
- [5] G. GOLOMB, J.M. VAN GELDER, I.S. ALFERIEV, A. ORNOY, A. HOFFMAN, A. SCHLOSSMAN, A. FREIDMAN-EZRA, N. EL-HANANY-ROZEN, R. CHEN, V. SOLOMON, H. COHEN, L. RABINOVICH und E. BREUER; „Novel Bisphosphonates for Calcium Related Disorders“, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 109/110 (1996) 221-224
- [6] G. OHMS, G. GROSSMANN und E. BREUER; „<sup>31</sup>P Solid State NMR Investigations on Phosphonic Acids“, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 111 (1996) 649
- [7] J. OLLIG, M. MORBACH, G. HÄGELE, E. BREUER und K. KELLNER; „Biorelevant Phosphonic Acids - Protonation and Complex Formation Equilibria“, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 111 (1996) 687
- [8] I.S. ALFERIEV und E. BREUER; „Aldol-Type Cyclization of Bisacylphosphonates. A Unique Concerted Catalytic Effect of Diamines“, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 111 (1996) 796
- [9] R. CHEN und E. BREUER; „Intramolecular Interactions in Phosphonohydroxamic Acids“, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 111 (1996) 797

- [10] H. SIGEL, B. SONG, D. CHEN, M. BASTIAN und R. B. MARTIN; *Helvetica Chimica Acta* 77 (1994) 1738-1756
- [11] a) P. J. WHEATLEY, R. R. NAQVI und E. FORESTI-SERANTONI; *J. Amer. Chem. Soc.* A (1971) 2751-2757
- b) B. ERIKSSON, A. LARSSON, E. HELGSTRAND, N.-G. JOHANSSON und B. ÖBERG; *Biochimica et Biophysica Acta.* 607 (1980) 53-64
- c) AIDS Research Group and AIDS Clinical Trials Group, *The New England Journal of Medicine* 326 (1992) 213-220
- d) B. SAMB, H. WHITTLE, P. AABY, A. M. C. SECK, J. BENNET, L. MARKOWITZ, P. T. NGOM, H. ZELLER, K. FLEISCHER-MICHAELSEN und F. SIMONDON; *The J. of Infection Disseaes* 171 (1995) 508-509
- [12] Ich danke Herrn Dipl.-Chem. Stefan Hermens für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme der Spektren.
- [13] Ich danke Herrn Dr. Johannes Ollig für die freundliche Überlassung einiger Spektren.
- [14] a) A. BIER, S. FAILLA, P. FINOCCHIARO, H. HÄGELE, M. LATRONICO, E. LIBERTINI und J. OLLIG; *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (1999) 89-100
- b) H. HÄGELE, Z. SZAKACS, J. OLLIG und S. HERMENS; *Heteroatom Chemistry* (2000) 562-582
- [15] a) R.L. COLLIN und M. WILLIS; *Acta Cryst.* B27 (1971) 291-302
- b) H. REMY und H. FALIUS; „Die Umwandlung der Hypophosphorsäure in Diphosphor(III,V)-säure“, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2199-2205
- [16] J.A.R. GENGE, B.A. NEVETT und J.E. SALMON; *Chemistry and Industry* (1960) 1081-1082
- [17] weitere Zitate zur Synthese von Hypodiphosphorsäure:
- a) P. NYLÉN und O. STELLING; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 218 (1934) 301-303
- b) E. LEININGER und T. CHULSKI; *Inorg. Synth.* 4 (1953) 68-71
- c) D.E.C. CORBRIDGE; *Acta Cryst.* 10 (1957) 85
- d) H. REMY und H. FALIUS; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 306 (1960) 211-215
- e) W.G. PALMER; *J. Chem. Soc.* (1961) 1079-1082
- f) J. MICHALSKY und T. MODRO; *Ann. Soc. Chim. Polonorum* 36 (1962) 483-487
- g) M. BAUDLER und G. FRICKE; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 319 (1963) 211-229
- h) H. FALIUS; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 326 (1963) 79-88
- i) M. ISHAQ und BADAR-UD-DIN; *Pakistan J. Scient. and Indust.l Res.* 7/1 (1964) 17-19
- j) N. YOZA und Sh. OHASHI; *J. Jap. Chem.* (1965) 1408-1409
- [18] Kristallstrukturuntersuchungenin:

- a) A. WILLSON und H. McD. McGEACHIN; *Acta Cryst.* 17 (1964) 1352-1355
- b) R.L. COLLIN und M. WILLIS; *Acta Cryst.* B27 (1971) 291-302
- c) D. MOOTZ und H. ALTENBURG; *Acta Cryst.* B27 (1971) 1520-1523
  
- [19] Methandiphosphonsäure 55 wurde von Herrn Dr. Michael Batz im Rahmen seiner Dissertation an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf dargestellt.
- [20] Die homologe Propandiphosphonsäure 56 wurde uns freundlicherweise von der Firma Henkel Düsseldorf zur Verfügung gestellt.
- [21] J.R. Van WAZER, C.F. CALLIS, J.N. SHOOLERY und R.C. JONES; *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5715-5726
- [22] a) C.F. CALLIS, J.R. Van WAZER, J.N. SHOOLERY und W.A. ANDERSON; *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2719-2726  
 b) J.G. RIESS, J.R. Van WAZER und J.H. LETCHER; „Phosphorus-31 chemical shifts of phosphonate anions“, *J. Phys. Chem.* (1966) 1925-1927
- [23] a) M.M. CRUTCHFIELD, C.F. CALLIS, R.R. IRANI und G.C. ROTH; *Inorg. Chem.* 1 (1962) 813-817  
 b) K. MOEDRITZER; „pH dependence of phosphorus-31 chemical shifts and coupling constants of some oxyacids of phosphorus“, *Inorg. Chem. Nr 5* 6 (5/1967) 936-939
- [24] R.A.Y. JONES und A.R. KATRITZKY; „Kernmagnetische Resonanzspektroskopie des Phosphors“, *Angew. Chem.* 74 (1962) 60-
- [25] R.A.Y. JONES und A.R. KATRITZKY; *Inorg. Nachr. Chem.* 15 (1960) 193-194
- [26] W. JUNG und L. WOLF; *Z. anorg. allgem. Chem.* (1931) 201
- [27] N. BJERRUM; *Z. Physik. Chem.* 106 (1923) 219.
- [28] J.G. KIRKWOOD und F.H. WESTHEIMER; *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 506
- [29] F.H. WESTHEIMER und J.G. KIRKWOOD; *J. Chem. Phys.* (1938) 512
- [30] a) D.H. McDANIEL und H.C. BROWN; *Science* 118 (1953) 370  
 b) H.C. BROWN, D.H. McDANIEL und O. HÄFLINGER; *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, E.A. Braude and F.C. Nachod, Eds. (Academic Press, New York, 1955) 622.
- [31] a) L. EBERSON und I. WADSO; *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 1552  
 b) B. THOMPSON, L. EBERSON und J. DAHLEN; *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1634
- [32] A.E. MARTELL und R.M. SMITH; „Critical Stability Constants“, Plenum Press (1977)
- [33] M. GRZONKA; „Untersuchungen zur titrationsabhängigen <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektroskopie von Phosphon- und Phosphinsäuren“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)

- [34] G. HÄGELE und M. GRZONKA; „ $\tau$ - $\delta$ -COSY-pseudo-2D-Spektren durch Umwandlung von 1D Spektren: zur pH-Abhängigkeit des  $^{31}\text{P}$  Chemical Shift“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 2, (1988) 229-239
- [35] G. HÄGELE und M. GRZONKA; „Computergestützte Vermessung titrationsabhängiger NMR-Spektren“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 3, (1989) 181-184
- [36] T. CLARK und P. v. SCHLEYER; *J. Comp. Chem.* 2, (1981) 20.



|     |                                                            |     |
|-----|------------------------------------------------------------|-----|
| 6   | Das Ionenprodukt des Wassers – Literatur zu $pK_W$ -Werten | 219 |
| 6.1 | Bestimmungsverfahren                                       | 219 |
| 6.2 | Literatur                                                  | 229 |

## 6 Das Ionenprodukt des Wassers – Literatur zu $pK_W$ -Werten

Eine Grundlage unseres Bestimmungsverfahrens für konzentrationsbezogene makroskopische Dissoziationskonstanten ( $p^cK_S$ -Werte) ist die Kenntnis des Ionenproduktes des Wassers  $K_W$  (bzw.  $-\lg K_W = pK_W$ ) [1-5, 6, 7, 8] bzw. des Lösungsmittelgemisches [9]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte daher eine Literaturstudie zum Ionenprodukt des Wassers, deren Ergebnisse im Folgenden tabellarisch dargestellt werden. Für die Ergebnisse hinsichtlich der Lösungsmittelgemische sei auf die Dissertation G. SIEVERS [9] verwiesen.

### 6.1 Bestimmungsverfahren

Die Anzahl und die Spanne der in der Literatur dokumentierten  $pK_W$ -Werte ist recht groß. Grundsätzlich kann zwischen zwei Wegen  $K_W$  zuverlässig zu bestimmen unterschieden werden. Das potentiometrische und das kalorimetrische Verfahren liefern dabei prinzipiell verschiedene Zahlenwerte, da die Potentiometrie aktivitätsbezogene  $^aK_W$ -Werte und die Calorimetrie konzentrationsbezogene  $^cK_W$ -Werte liefern.

Für alle Verfahren werden (fast) ausschließlich Reinstchemikalien (Reinstwasser!) oder auf speziell entwickelten Wegen gereinigte Chemikalien eingesetzt.

Calorimetrische Verfahren messen die Wärmetönung einer definierten Lösungsmenge bei plötzlicher Vereinigung der Komponenten (starke Säure, starke Base). Diese Neutralisationswärme wird zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Neutralisationsreaktion ( $K_W$ ) benutzt. Aus Konzentrationsreihen wird auf die Konzentration 0 (unendliche Verdünnung) extrapoliert. Die Extrapolationsgleichungen sind vielgestaltig.

Potentiometrische Verfahren beruhen auf Titrationen „starke Säure gegen starke Base“, deren Potential mit einer Glaselektrode verfolgt wird. Die Konzentrationen der Vorlage und der Zugabe werden oft von Titration zu Titration schrittweise modifiziert, wodurch sich Konzen-

trationsreihen ergeben. Die Titration kann in Gegenwart und in Abwesenheit von fremdionigen aber auch gleichionigen Salzen gleichbleibender oder variabler Konzentration erfolgen. Die Bestimmung des  $K_w$  erfolgt graphisch, rechnerisch oder iterativ.

Für potentiometrisch bestimmte  $K_w$  sind daher Angaben zur Probenlösung, wie etwa Art und Konzentration gegebenenfalls eingesetzter Fremdsalze, zwingend notwendig. Quellen bei denen diese Angaben fehlen, wurden aus ökonomischen Gründen nur dann dargestellt, wenn der Experimentalteil ansonsten überzeugen konnte oder wenn die Verfahren aus vorhergehenden Publikationen erschlossen werden konnten.

Die aus den Experimenten primär bestimmten aktivitätsbezogenen Konstanten,  $p^aK_w$ , werden oft durch lineare Extrapolation der Ergebnisse einer Konzentrationsreihe auf die Konzentration 0 mol/l (unendliche Verdünnung) in thermodynamische Konstanten,  $pK_w$ , umgewandelt.

Die meisten Autoren sind bemüht weite Konzentrationsbereiche abzudecken, um gute Korrelationen der extrapolierten Gerade gegenüber den experimentellen  $pK_w$ -Werten zu erhalten (dies gilt auch für calorimetrische Verfahren). Viele Arbeitsgruppen messen somit an den - und jenseits der - Randbereiche(n) der Gültigkeit der linearen Beziehung zwischen Potential der Glaselektrode und Aktivität der  $H^+$ -Ionen, ohne dies zu berücksichtigen und entsprechende Korrekturen anzubringen (analog erweiterte Nernst-Gleichung). Die dadurch bedingten Abweichungen verschlechtern die Qualität des Extrapolationsergebnisses bei Verbesserung der Korrelationskoeffizienten!

Einige Autoren versuchen diesem Problem dadurch zu begegnen, daß sie die Aktivitätskoeffizienten durch Zusatz von Salzen „fixieren“. Andere variieren nicht die Säure/Base-Konzentration, sondern senken stetig die Konzentration des Ionenpuffers. Hier entsteht eine Aktivitätenreihe, welche sich dann auf eine Aktivität von Null extrapolieren läßt.

Auch die Verwendung fremdioniger oder gleichioniger Zusätze wird diskutiert. Fremdionige Zusätze werden meist dann gewählt, wenn „Konkurrenzpotentiale“ [10] eliminiert werden sollen. Diese werden durch die Konkurrenz der Puffer-Ionen mit den  $H^+$ -Ionen um die potentialbildenden Stellen der Glaselektrode bei hohen Konzentrationen bzw. bei großem Salzüberschuß verursacht (Querempfindlichkeit).

Die Arbeitsgruppe JAMESON [11] arbeitet seit den 60er Jahren in diesem Themenkreis. Sowohl die Arbeitsmethoden, als auch die Dokumentation überzeugen. Da die  $pK_w$ -Bestimmungen außerdem unter Bedingungen, die zu denen der  $pK_s$ -Bestimmungen dieser Arbeit analog

sind, durchgeführt wurden, wurde der 1972 von JAMESON und WILSON [11] publizierte und durch SRINA [12] bestätigte Zahlenwert für  $pK_W=13,778$  übernommen.

Das von BIER und HÄGELE entwickelte Programm ITERAX [3, 4, 6] gibt diesen Zahlenwert als Standard vor. Dieser kann jedoch den Erfordernissen angepaßt werden.

Die Arbeiten von SIEVERS und HÄGELE bestimmen [9] den  $pK_W$  bzw.  $p_LK_W$  des Wassers bzw. des wäßrigen Lösungsmittelgemisches mit Hilfe der gleichen potentiometrischen Methoden und Programme, wie in dieser Arbeit beschrieben. Bei der im Hauptaugenmerk liegenden Iteration von  $p^cK_S$ -Werten werden dort dementsprechend korrigierte  $pK_W$ -Werte vorgegeben.

| Autoren (Jahr)                                                | Methode   | Ionenpuffer | I | Temp.           | pK <sub>w</sub> | Var.   | exp/calc | Kommentar                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------------------|-----------|-------------|---|-----------------|-----------------|--------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Noyes, Kato &amp; Sosman (1910) [13]</b>                   | ?         | ?           | ? | 0°C             | 15,051          | ?      | exp.     | Keine Angaben zu: Bestimmungsmethode, Ionenpufferverwendung, experimenteller Konzentration, experimenteller Ionenstärke, Genauigkeit.                                                                                                                                                                                |
|                                                               | ?         | ?           | ? | 18°C            | 14,337          | ?      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | ?         | ?           | ? | 25°C            | 14,086          | ?      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | ?         | ?           | ? | 100°C           | 12,319          | ?      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             |   | 0°C             | 15,056          |        | calc.    | Die Berechnung der pK <sub>w</sub> -Werte wurde mit einer, auf den obigen Meßwerten beruhenden, empirischen Gleichung durchgeführt.                                                                                                                                                                                  |
|                                                               |           |             |   | 18°C            | 14,337          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             |   | 25°C            | 14,092          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             |   | 50°C            | 13,347          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             |   | 75°C            | 12,772          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             |   | 100°C           | 12,319          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Roberts (1930) [14]</b>                                    | Potentio. | NaCl        | 0 | 25°C<br>±0,02°C | 14,0052         | X      | exp.     | pK <sub>w</sub> aus Potentio.-Daten durch Extrapolation auf I=0 bestimmt. Messungen ohne liquid-junction.                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Harned &amp; Hamer (1955) [15]</b><br><br>wird fortgesetzt | Potentio. | KCl         | 0 | 0°C             | 14,939          | ±0,001 | exp.     | Nach Potentio.- Messung bei definierter Ionenstärke wurde auf I=0 extrapoliert und in pK <sub>w</sub> -Werte umgerechnet. Die Messungen erfolgten mit der Wasserstoffelektrode. Alle Werte wurden zusätzlich über eine empirische Funktion berechnet. Bei Differenzen erfolgt zusätzlich die Angabe der calc.-Werte. |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 5°C             | 14,73           | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 10°C            | 14,533          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 15°C            | 14,345          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 20°C            | 14,167          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 25°C            | 13,997          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 30°C            | 13,832          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             | 0 | 30°C            | 13,836          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               | Potentio. | KCl         | 0 | 35°C            | 13,680          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                               |           |             | 0 | 35°C            | 13,682          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

Tabelle 6.1 (wird fortgesetzt): Literaturübersicht zu pK<sub>w</sub>-Werten. **Potentio.** Potentiometrische Bestimmung. **Calorim.** Calorimetrische Bestimmung. **Coulom.** Coulometrische Bestimmung. ? Die Autoren geben diesen Wert nicht an. X Nicht bestimmt. ± Schwankungsintervall der Temperatur bzw. Genauigkeit des bestimmten Wertes. Keiner der Autoren gibt an, ob es sich um Größtfehler, Varianzen oder um ein Form der Standardabweichung handelt. **exp** experimentell bestimmte Parameter. **calc** Meist durch Extrapolation auf I=0 berechnete Parameter.

| Autoren (Jahr)                                           | Methode   | Ionenpuffer | I | Temp. | pK <sub>w</sub> | Var.   | exp/calc | Kommentar                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------|-----------|-------------|---|-------|-----------------|--------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Harned &amp; Hamer<br/>(1955) [15]</b><br>Fortsetzung | Potentio. | KCl         | 0 | 40°C  | 13,535          | ±0,001 | exp.     | Nach Potentio.- Messung bei definierter Ionenstärke wurde auf I=0 extrapoliert und in pK <sub>w</sub> -Werte umgerechnet. Die Messungen erfolgten mit der Wasserstoffelektrode. Alle Werte wurden zusätzlich über eine empirische Funktion berechnet. Bei Differenzen erfolgt zusätzlich die Angabe der calc.-Werte. |
|                                                          | Potentio. | KCl         | 0 | 45°C  | 13,396          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | KCl         | 0 | 50°C  | 13,262          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | KCl         | 0 | 55°C  | 13,137          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | KCl         | 0 | 60°C  | 13,017          | ±0,001 | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          |           |             |   | 60°C  | 13,016          |        | calc.    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Harned &amp; Robinson<br/>(1940) [16]</b>             | Potentio. | NaCl        | 0 | 0°C   | 14,9435         | X      | exp.     | Die pK <sub>w</sub> -Werte wurden aus Potentio.-Daten durch Extrapolation auf I=0 bestimmt.                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 5°C   | 14,7338         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 10°C  | 14,5346         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 15°C  | 14,3466         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 20°C  | 14,1669         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 25°C  | 13,9965         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 30°C  | 13,8330         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 35°C  | 13,6801         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 40°C  | 13,5348         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 45°C  | 13,3960         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 50°C  | 13,2617         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 55°C  | 13,1369         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | NaCl        | 0 | 60°C  | 13,0171         | X      | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Harned &amp; Copson<br/>(1955) [17]</b>               | Potentio. | LiCl        | 0 | 15°C  | 14,3448         | ±0,2%  | exp.     | Die pK <sub>w</sub> -Werte wurden aus Potentio.-Daten durch Extrapolation auf I=0 bestimmt.                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                          | Potentio. | LiCl        | 0 | 20°C  | 14,1669         | ±0,2%  | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | LiCl        | 0 | 25°C  | 13,9965         | ±0,2%  | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | LiCl        | 0 | 30°C  | 13,8321         | ±0,2%  | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                                                          | Potentio. | LiCl        | 0 | 35°C  | 13,6803         | ±0,2%  | exp.     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

Tabelle 6.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu pK<sub>w</sub>-Werten. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 222.

| Autoren (Jahr)                                                               | Methode   | Ionenpuffer        | I   | Temp.    | pK <sub>w</sub> | Var. | exp/calc | Kommentar                                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------|-----|----------|-----------------|------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ackermann<br/>(1957) [18]</b>                                             | Calorim.  | NaCl               | 0   | 0°C      | 14,955          | X    | calc.    | Aus experimentellen calorimetrischen Daten wurde eine empirische Gleichung abgeleitet. Mit dieser wurden die angegebenen pK <sub>w</sub> -Werte für I=0 berechnet. |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 10°C     | 14,534          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 20°C     | 14,161          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 25°C     | 13,999          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 30°C     | 13,833          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 40°C     | 13,533          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 50°C     | 13,263          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 60°C     | 13,015          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 70°C     | 12,800          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 80°C     | 12,598          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 90°C     | 12,422          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 100°C    | 12,259          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 110°C    | 12,126          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 120°C    | 12,002          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Calorim.  | NaCl               | 0   | 130°C    | 11,907          | X    | calc.    |                                                                                                                                                                    |
| Durch den Autor unvollständig zitierte Ergebnisse Anderer (nicht auffindbar) | ?         | ?                  | ?   | 100°C    | 12,419          | ?    | ?        | Zitierte Autoren: Noyes / Kato                                                                                                                                     |
|                                                                              | ?         | ?                  | ?   | 100°C    | 12,142          | ?    | ?        | Zitierte Autoren: Lorenz / Böhi                                                                                                                                    |
|                                                                              | ?         | ?                  | ?   | 100°C    | 12,235          | ?    | ?        | Zitierter Autor: Heydweiller                                                                                                                                       |
| <b>Lagerström<br/>(1959) [19]</b>                                            | Potentio. | NaClO <sub>4</sub> | 0,5 | 25±0,1°C | 13,73           | X    | exp.     | Messung mit Pd-H <sub>2</sub> -Elektrode.                                                                                                                          |
|                                                                              | Potentio. | NaClO <sub>4</sub> | 3   | 25±0,1°C | 14,03           | X    | exp.     |                                                                                                                                                                    |
|                                                                              | Potentio. | NaClO <sub>4</sub> | 0,5 | 50±0,1°C | 12,97           | X    | exp.     |                                                                                                                                                                    |

Tabelle 6.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu pK<sub>w</sub>-Werten. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 222.

| Autoren (Jahr)                         | Methode   | Ionenpuffer                         | I                       | Temp.    | pK <sub>w</sub> | Var.  | exp/calc | Kommentar                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-------------------------|----------|-----------------|-------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Anderegg<br/>(1967) [20]</b>        | Potentio. | diverse                             | 0,1                     | 20°C     | 13,96           | ±0,02 | exp.     | Messung mit Wasserstoffelektrode.                                                                                                                          |
|                                        | Potentio. | KCl                                 | 1                       | 20°C     | 13,96           | ±0,02 | exp.     | Einheitliche Ergebnisse der Messungen für verschiedene Ionenpuffer, KCl / KNO <sub>3</sub> / N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl, bei Ionenstärke I=0,1.   |
|                                        | Potentio. | NaClO <sub>4</sub>                  | 1                       | 20°C     | 13,95           | ±0,02 | exp.     |                                                                                                                                                            |
|                                        | Potentio. | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl | 1                       | 20°C     | 14,11           | ±0,02 | exp.     |                                                                                                                                                            |
| <b>Gold &amp; Lowe<br/>(1967) [21]</b> | Potentio. | KCl                                 | 0,079                   | 25°C     | 13,993          | ± 0,1 | exp.     | Messung mit Glaselektrode (Ag/AgCl) gegen eine Pd-H <sub>2</sub> -Elektrode (ohne liquid-junction).                                                        |
|                                        | Potentio. | KCl                                 | 0,079<br><i>0,02070</i> | 25±0,1°C | 14,001          | X     | exp.     |                                                                                                                                                            |
|                                        | Potentio. | KCl                                 | 0,16<br><i>0,00979</i>  | 25±0,1°C | 13,987          | X     | exp.     | Bei den Messungen 1 und 2 wurde der Lösung zuvor B(OH) <sub>3</sub> (ungenannter Konzentration) zugesetzt.                                                 |
|                                        | Potentio. | KCl                                 | 0,16<br><i>0,00979</i>  | 25±0,1°C | 13,985          | X     | exp.     |                                                                                                                                                            |
|                                        | Potentio. | KCl                                 | 0,26<br><i>0,01997</i>  | 25±0,1°C | 13,991          | X     | exp.     | Für die Messungen 2 bis 5 werden in der Spalte <b>I</b> (Ionenstärke) zusätzlich die Konzentrationen der Säure (HCl) in mol/l angegeben ( <i>kursiv</i> ). |
|                                        | Potentio. | BaCl <sub>2</sub>                   | 0,0075                  | 25±0,1°C | 13,992          | X     | exp.     |                                                                                                                                                            |
|                                        | Potentio. | BaCl <sub>2</sub>                   | 0,0075                  | 25±0,1°C | 13,991          | X     | exp.     |                                                                                                                                                            |

Tabelle 6.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu pK<sub>w</sub>-Werten. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 222.

| Autoren (Jahr)                                                            | Methode   | Ionenpuffer | I | Temp. | pK <sub>w</sub> | Var. | exp/calc | Kommentar                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------|---|-------|-----------------|------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Harned &amp; Owen<br/>(1967) [22]</b>                                  | Potentio. | NaCl        | 0 | 0°C   | 14,945          | X    | exp.     | Die pK <sub>w</sub> -Werte wurden aus Potentio.-Daten durch Extrapolation auf I=0 bestimmt. |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 5°C   | 14,734          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 10°C  | 14,534          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 15°C  | 14,345          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 18°C  | 14,239          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 20°C  | 14,167          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 25°C  | 13,997          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 30°C  | 13,835          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 35°C  | 13,681          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 40°C  | 13,535          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 45°C  | 13,397          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 50°C  | 13,264          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 55°C  | 13,127          | X    | exp.     |                                                                                             |
| <b>Christensen,<br/>Kimball, Johnston &amp;<br/>Izatt<br/>(1972) [23]</b> | Potentio. | NaCl        | 0 | 15°C  | 14,346          | X    | exp.     | Die pK <sub>w</sub> -Werte wurden aus Potentio.-Daten durch Extrapolation auf I=0 bestimmt. |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 18°C  | 14,234          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 20°C  | 14,210          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 25°C  | 14,001          | X    | exp.     |                                                                                             |
|                                                                           | Potentio. | NaCl        | 0 | 37°C  | 13,601          | X    | exp.     |                                                                                             |

Tabelle 6.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu pK<sub>w</sub>-Werten. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 222.

| Autoren (Jahr)                                  | Methode        | Ionenpuffer        | I     | Temp.          | pK <sub>w</sub> | Var.   | exp/calc | Kommentar                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------|----------------|--------------------|-------|----------------|-----------------|--------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Jameson &amp; Wilson<br/>(1972) [24]</b>     | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,06  | 15°C           | 14,159          | ±0,002 | exp.     | Die Titrationsen wurden in einem temperierbaren Gefäß (±0,01°C) durchgeführt.                                                                             |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,06  | 25°C           | 13,809          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,06  | 35°C           | 13,491          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,06  | 45°C           | 13,203          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,1   | 15°C           | 14,132          | ±0,002 | exp.     | Die Glaselektrode wurde zuvor mit H <sub>3</sub> <sup>+</sup> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH calibriert.                                             |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,1   | 25°C           | 13,778          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,1   | 35°C           | 13,457          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,1   | 45°C           | 13,168          | ±0,002 | exp.     | Die pK <sub>w</sub> -Werte wurden aus Potentio.-Daten bei der gegebenen Ionstärke bestimmt.                                                               |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,14  | 15°C           | 14,116          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,14  | 25°C           | 13,753          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,14  | 35°C           | 13,441          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,14  | 45°C           | 13,154          | ±0,004 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,18  | 15°C           | 14,101          | ±0,003 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,18  | 25°C           | 13,749          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,18  | 35°C           | 13,423          | ±0,002 | exp.     |                                                                                                                                                           |
|                                                 | Potentio.      | KNO <sub>3</sub>   | 0,18  | 45°C           | 13,138          | ±0,003 | exp.     |                                                                                                                                                           |
| <b>Santschi &amp; Schindler<br/>(1974) [25]</b> | <b>Coulom.</b> | NaClO <sub>4</sub> | ca. 1 | 25°C<br>±0,1°C | 13,77           | ±0,01  | exp.     | Coulometrische Titration mit H <sub>2</sub> -Elektrode. Weder Ionenstärke- noch Konzentrationsangabe. 1 Mol/l NaClO <sub>4</sub> wurde zugesetzt (⇒ I≈1). |

Tabelle 6.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu pK<sub>w</sub>-Werten. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 222.

| Autoren (Jahr)                                                        | Methode  | Ionenpuffer        | I      | Temp. | delta H<br>[cal/mol] | Var. | exp/calc | Kommentar           |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|--------------------|--------|-------|----------------------|------|----------|---------------------|
| <b>Bender &amp; Biermann<br/>(1951) [26]</b>                          | Calorim. | NaCl               | 0      | 25°C  | 13320                | X    | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |
| <b>Gerding, Sunner<br/>&amp; Leden (1963) [27]</b>                    | Calorim. | KCl                | 0      | ?     | 13332                | ±11  | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |
| <b>Hal, Christensen<br/>&amp; Izatt (1967) [28]</b>                   | Calorim. | NaCl               | 0,0162 | 25°C  | 13403                | ±16  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaCl               | 0,0325 | 25°C  | 13432                | ±22  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaCl               | 0,0047 | 25°C  | 13375                | ±25  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0162 | 25°C  | 13392                | ±17  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0325 | 25°C  | 13413                | ±23  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0047 | 25°C  | 13370                | ±30  | exp.     |                     |
|                                                                       |          |                    | 0      |       | 13335                | ±15  | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |
| <b>Vanderzee &amp;<br/>Swanson (1963) [29]</b>                        | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | ?      | ?     | 13336                | ±18  | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |
| <b>Goldberg Hepler<br/>(1968) [30]</b>                                | Calorim. | NaCl               | 0      | 25°C  | 13350                | ?    | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |
| <b>Kimball, Johnston,<br/>Christensen &amp; Izatt<br/>(1972) [31]</b> | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0353 | 10°C  | 14080                | ±18  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0143 | 10°C  | 14129                | ±17  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0099 | 10°C  | 14144                | ±29  | exp.     |                     |
|                                                                       |          |                    | 0      |       | 14216                | ?    | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0248 | 40°C  | 12993                | ±12  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0143 | 40°C  | 12914                | ±21  | exp.     |                     |
|                                                                       | Calorim. | NaClO <sub>4</sub> | 0,0054 | 40°C  | 12836                | ±28  | exp.     |                     |
|                                                                       |          |                    | 0      |       | 12695                | ?    | calc.    | Extrapol. auf I = 0 |

Tabelle 6.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $\Delta H$ -Werten der Neutralisationsreaktion des Wassers. Aus diesen Werten wurden die  $pK_W$ -Werte (s.o.) berechnet. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 222.

## 6.2 Literatur

- [1] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren I“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (1988) 229-232
- [2] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren II“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (1988) 1082-1092
- [3] G. HÄGELE und A. BIER; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren III“, *GIT Fachz. Lab.* 35, (1991) 1014-1016
- [4] A. BIER und G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren IV“, *GIT Fachz. Lab.* 36, (1992) 671-674
- [5] G. HÄGELE, H.J. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren -V Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO\_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 9 (1992) 922-929
- [6] A.W. BIER; „Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)
- [7] H.J. MAJER; „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationen - Das PHOTO\_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [8] H.J. MAJER; „Über die Bestimmung von Dissoziations- und Stabilitätskonstanten - das Programm PC\_MUPROT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf 1989
- [9] G. SIEVERS; Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf 2001
- [10] J.W. HASENBACH; *Z. Anal. Chem.*, 1935
- [11] R.F. JAMESON und M.F. WILSON; „Apparent molar ionic products of water in aqueous potassium nitrate solutions and calibration of the glass electrode as a wide-range proton concentration probe“, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2607-2610  
Der  $pK_W$  wurde hier aus potentiometrischen Daten ermittelt. Die Versuchsbedingungen entsprachen denen der vorliegenden Arbeit ( $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ,  $I=0,1$ ). Die Genauigkeit wird mit  $13,778 \pm 0,002$  angegeben.
- [12] I. SRINA; *Dok. Nauc. SSR* (1978) 14-16
- [13] A.A. NOYES, Y. KATO und R.B. SOSMAN; *Z. Physik. Chem.* 73 (1910) 20
- [14] E.J. ROBERTS; *J. of Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 3877-3881
- [15] H.S. HARNED und W.J. HAMER; *J. of Am. Chem. Soc.* (1955) 2194-2206
- [16] H.S. HARNED und R.A. ROBINSON; *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 973

- [17] H.S. HARNED und H.R. COPSON; *J. of Am. Chem. Soc.* (1955) 2206-2215
- [18] TH. ACKERMANN; *Z. f. Elektrochem.* (1957) 411-419
- [19] G. LAGERSTRÖM; *Acta Chemica Scandinavica* (1959) 722-736
- [20] G. ANDEREGG; *Helv. Chim. Acta* (1967) 2333-2340
- [21] V. GOLD und B.M. LOWE; *J. Chem. Soc. A* (1967) 936-943
- [22] a) H.S. HARNED und P. OWEN; *J. of Am. Chem. Soc.* (1967) 26-29  
b) H.S. HARNED und P. OWEN; *Physical Chemistry of Electrolytic Solution 3rd edn. Reinhold, New York* (1958) 754
- [23] J.J. CHRISTENSEN, G. KIMBALL, H. JOHNSTON und R. IZATT; *Thermochimica Acta* (1972) 141-150
- [24] R.F. JAMESON und M.F. WILSON; *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 2607-2610 { $\Rightarrow$  [11]}
- [25] P.H. SANTSCHI und P.W. SCHINDLER; *J. Chem. Soc. Dalton* (1974) 181-184
- [26] P. BENDER und W.J. BIERMANN; *J. Phys. Chem.* 74 (1952) 322-325
- [27] P. GERDING, I. LEDEN und S. SUNNER; *Acta Chemica Scandinavica* (1963) 2190-2198
- [28] J.D. HAL, R.M. IZATT und J.J. CHRISTENSEN; *J. Phys. Chem.* (1967) 2605-2608
- [29] C.E. VANDERZEE und J.A. SWANSON; *J. Phys. Chem.* (1963) 2608-2612
- [30] R.N. GOLDBERG und L.G. HEPLER; *J. Phys. Chem.* (1968) 4654-4659
- [31] K. KIMBALL, H. JOHNSTON, J.J. CHRISTENSEN und R. IZATT; *J. Phys. Chem.* (1972) 123-129

|     |                                      |     |
|-----|--------------------------------------|-----|
| 7   | Literaturübersicht zu $pK_S$ -Werten | 231 |
| 7.1 | Literatur                            | 248 |

## 7 Literaturübersicht zu $pK_S$ -Werten

Säurestabilitäts- bzw. Säuredissoziationskonstanten werden für weite Bereiche der Chemie benötigt. Die Konstanten erlauben unter anderem auch Rückschlüsse auf Struktur-Wirkungsbeziehungen sowie Abläufe in den komplexesten Gleichgewichtssystemen die wir kennen, den Lebensprozessen.

Arbeitsgruppen aller Sparten der Chemie arbeiten daher weltweit an der Verbesserung der Bestimmungsverfahren für  $pK_S$ -Werte. Eine umfassende Darstellung der Verfahren würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für entsprechende Studien verweisen wir auf die im Folgenden zitierte Literatur. Die in unserem Arbeitskreis entwickelten Verfahren [1-13] wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt.

Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich nicht nur in dem ihnen zu Grunde liegenden Ansatz, sondern vor allem – und das ist entscheidend – in der Reproduzierbarkeit, Genauigkeit und Geschwindigkeit der Bestimmung!

Zur Darstellung dieser Größen stehen mannigfaltige Methoden zur Verfügung:

- Mathematische Bewertung der impliziten Fehlergröße der Methode durch Fehlerrechnung.
- Vergleich der Ergebnisse wiederholter gleich aufgebauter Messungen zu einer Probe untereinander. Mehrfachmessung, Mittelwertbildung, Größtfehler (maximale experimentell beobachtete Schwankungsbreite der Ergebnisse), Varianz und Standardabweichungen.
- Vergleich der Ergebnisse verschiedener Experimentatoren, bei gleicher Methode und Probe.
- Vergleich der Ergebnisse verschiedener Verfahren untereinander; Literaturvergleich.

Darüber hinaus stehen umfangreiche statistische Methoden zur Datenanalyse zur Verfügung. Die dafür notwendige Anzahl der Messungen kann jedoch meistens nicht erfüllt werden, da die mangelnde Verfügbarkeit großer Substanzmengen nach oben limitiert.

Obwohl gerade die Reproduzierbarkeit eines Ergebnisses den ersten Prüfstein neuer Bestimmungsverfahren darstellen sollte, beruht die weitaus überwiegende Anzahl der publizierten pK-Werte auf nur wenigen Messungen, meist sogar nur auf einer einzigen Messung.

Die Genauigkeit eines Bestimmungsverfahrens läßt sich weit schwerer feststellen. Die Richtigkeit, also die Nähe des Ergebnisses zum unerreichbaren, jedoch beliebig annäherbaren „wahren Wert“, ist direkt abhängig von einer guten Reproduzierbarkeit in Kombination mit einer guten Genauigkeit.

Die meisten Publikationen enthalten Hinweise auf die verwendete Meßmethode. Jedoch fehlen Angaben wie etwa die Anzahl der Messungen. Werden „ $\pm$ “-Angaben gemacht, so bleibt unklar, ob es sich dabei um die allgemeine Methodengenauigkeit, die experimentelle Schwankungsbreite oder um eine Standardabweichung handelt.

Der publizierte Parameter entspricht fast immer der in dieser Arbeit getroffenen Definition eines  $p^{\text{mix}}K_s$ , da mit den geschilderten Methoden weder rein stöchiometrische  $p^cK_s$ , noch rein thermodynamische  $p^aK_s$  Konstanten ermittelt werden können.

Der Vergleich „unserer“ Ergebnisse mit denen der Literatur brachte eine Liste von pK-Werten von Vertretern der uns interessierenden Substanzgruppen hervor. Diese Liste wird im Folgenden tabellarisch dargestellt. Die Substanzen sind darin nach in unserem Hause gängigen Kriterien gruppiert. Die Literaturverweise bieten einen guten Einstieg in die pK-Literatur.

| Alkylphosphonsäuren                       |                               |                 |                 |                 |                |           |
|-------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------|
| Substanzname                              | Formel                        | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung      | Literatur |
| Methyl-phosphonsäure                      | $H_3C-PO_3H_2$                | 2,38            | 7,74            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| Methyl-phosphonsäure                      | $H_3C-PO_3H_2$                | 2,41            | 7,35            |                 | 25°C / I=0,1   | 16        |
| Ethyl-phosphonsäure                       | $H_5C_2-PO_3H_2$              | 2,43            | 8,05            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| n-Propyl-phosphonsäure                    | $H_7C_3-PO_3H_2$              | 2,49            | 8,18            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| iso-Propyl-phosphonsäure                  | $H_7C_3-PO_3H_2$              | 2,66            | 8,44            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| n-Butyl-phosphonsäure                     | $H_9C_4-PO_3H_2$              | 2,59            | 8,19            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| iso-Butyl-phosphonsäure                   | $H_9C_4-PO_3H_2$              | 2,70            | 8,43            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| s-Butyl-phosphonsäure                     | $H_9C_4-PO_3H_2$              | 2,74            | 8,48            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| t-Butyl-phosphonsäure                     | $H_9C_4-PO_3H_2$              | 2,79            | 8,88            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| Neopentyl-phosphonsäure                   | $H_{11}C_5-PO_3H_2$           | 2,84            | 8,65            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| Aminomethyl-phosphonsäure                 | $H_2N-CH_2-PO_3H_2$           | #               | 5,39            | 10,05           | 25°C / I=0,1   | 17        |
| 2-Amino-isopropyl-phosphonsäure           | $H_2N-C(CH_3)_2-PO_3H_2$      | 1,65            | 5,85            | 10,31           | 25°C / I=0,1   | 16        |
| 2-Amino-isopropyl-phosphonsäure           | $H_2N-C(CH_3)_2-PO_3H_2$      | #               | 5,80            | 10,31           | 25°C / I=0,1   | 17        |
| 2-(Dimethylamino)-isopropyl-phosphonsäure | $(H_3C)_2N-C(CH_3)_2-PO_3H_2$ | #               | 5,74            | 12,22           | 25°C / I=0,1   | 17        |
| (Methylamino)-methyl-phosphonsäure        | $(H_3C)HN-CH_2-PO_3H_2$       | #               | 5,31            | 10,91           | 25°C / I=0,1   | 17        |
| (Dimethylamino)-methyl-phosphonsäure      | $(H_3C)_2N-CH_2-PO_3H_2$      | #               | 5,18            | 11,06           | 25°C / I=0,1   | 17        |
| t-Amyl-phosphonsäure                      |                               | 2,88            | 8,96            |                 | 25°C / c=0,005 | 15        |
| 3-Phenylamino-n-propyl-phosphonsäure      | $H_2N-Ph-(CH_2)_3-PO_3H_2$    | #               | 4,25            | 7,15            | ?°C / c=0,1    | 31        |
| Chlor-methyl-phosphonsäure                | $Cl-CH_2-PO_3H_2$             | 1,51            | 6,17            |                 | 25°C / I=0,1   | 16        |

Tabelle 7.1 (wird fortgesetzt): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Alkylphosphonsäuren. Die Substanznamen sind aus arbeitskreisinternen systematischen Gründen nicht immer streng nach den IUPAC-Regeln formuliert.

Es bedeuten: # Wert wurde nicht bestimmt. ? Die Autoren geben diesen Wert nicht an. c Konzentration der Probe. I Ionenstärke der Probe. <Y Der Wert konnte nicht angegeben werden, da die Unsicherheit des Ergebnisses zu groß ist. Eindeutig liegt der Wert jedoch unterhalb Y.

| Aliphatische Komplexbildner                     |                                                                                                                                               |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                          |     |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----|
| Substanzname                                    | Formel                                                                                                                                        | p <sup>c</sup> K <sub>S1</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S2</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S3</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S4</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S5</sub> | p <sup>c</sup> K <sub>S6</sub> | Bemerkung                | Lit |
| 2-Phosphono-essigsäure (PES)                    | HOOC-CH <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                                          | 1,22                           | 4,94                           | 8,10                           |                                |                                |                                | 37°C / I=0,15            | 10  |
| 3-Phosphono-propionsäure (3-PPS)                | HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                          | 2,58                           | 4,63                           | 7,74                           |                                |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| 4-Phosphono-buttersäure (4-PBS)                 | HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                          | 2,28                           | 4,78                           | 7,97                           |                                |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| Phosphono-bernsteinsäure (PBS)                  | HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(COOH)-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                                 | 1,49                           | 4,55                           | 6,19                           | 8,85                           |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| 1-Phosphono-propan-1,2,3-tricarbonsäure (PPTC)  | HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(COOH) <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                   | 1,03                           | 3,43                           | 4,60                           | 6,23                           | 8,79                           |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| 1,1-Diphosphono-propan-2,3-dicarbonsäure (DPPS) | HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(COOH)-CH(PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                                               | 1,88                           | 2,69                           | 4,83                           | 6,31                           | 8,83                           | 12,86                          | 25°C / I=0,1             | 10  |
| 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)   | HOOC-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> -COOH)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOH)-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                            | 2,86                           | 4,11                           | 5,04                           | 6,85                           | 10,24                          |                                | 25°C / I=0,1<br>c=0,018  | 10  |
| 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC)   | HOOC-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> -COOH)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOH)-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                            | 2,69                           | 4,10                           | 5,09                           | 6,76                           | 10,22                          |                                | 25°C / I=0,1<br>c= 0,034 | 10  |
| 2,4-Diphosphono-butan-1,2-dicarbonsäure (DPBDC) | HOOC-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> -COOH)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> )-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | 1,81                           | 2,25                           | 4,08                           | 6,56                           | 8,66                           | 12,84                          | 25°C / I=0,1             | 10  |
| 2-Fluor-2-phosphono-essigsäure (FPES)           | HOOC-CHF-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                                                       | 0,96                           | 3,29                           | 7,07                           |                                |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| 2,2-Difluor-2-phosphono-essigsäure (DFPES)      | HOOC-CF <sub>2</sub> -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                                                                                          | 0,96                           | 2,17                           | 6,28                           |                                |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| Sulfono-bernsteinsäure (SBS)                    | HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(COOH)-SO <sub>3</sub> H                                                                                              | 0,10                           | 3,62                           | 5,34                           |                                |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |
| Butan-1,2,4-tricarbonsäure (BTS)                | HOOC-CH <sub>2</sub> -CH(COOH)-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOH                                                                            | 3,84                           | 4,67                           | 5,68                           |                                |                                |                                | 25°C / I=0,1             | 10  |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu pK<sub>S</sub>-Werten der Phosphonsäuren – hier aliphatische Komplexbildner. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                            |                                                     |                 |                 |                 |                |           |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------|
| Substanzname                                    | Formel                                              | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung      | Literatur |
| Phenylphosphonsäure                             | Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | 1,82            | 7,07            |                 | ?°C / c=0,001  | 18        |
| Phenylphosphonsäure                             | Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | 1,83            | 7,07            |                 | 25°C / I~0,1   | 19        |
| Phenylphosphonsäure                             | Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | 1,83            | 7,46            |                 | ?°C / I=?      | 20        |
| Phenylphosphonsäure                             | Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | 2,48            | 7,01            |                 | 25°C / c=0,1   | 21        |
| Phenylphosphonsäure                             | Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | 1,86            | 7,51            |                 | 25°C / I=0     | 22        |
| Phenylphosphonsäure                             | Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                   | 1,88            | 7,15            |                 | 25°C / I=0,1   | 27        |
| Alkylphenylphosphonsäuren                       |                                                     |                 |                 |                 |                |           |
| 2-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 2,10            | 7,68            |                 | ?°C / I=?      | 23        |
| 2-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 2,08            | 7,92            |                 | 25°C / I=0     | 22        |
| 3-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 1,88            | 7,44            |                 | ?°C / I=?      | 23        |
| 3-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 1,95            | 7,64            |                 | 25°C / I=0     | 22        |
| 4-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 1,98            | 7,24            |                 | 25°C / I~0,1   | 19        |
| 4-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 1,84            | 7,33            |                 | ?°C / I=?      | 23        |
| 4-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 1,96            | 7,65            |                 | ?°C / I=?      | 20        |
| 4-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 2,00            | 7,68            |                 | 25°C / I=0     | 22        |
| 4-Methyl-phenylphosphonsäure                    | H <sub>3</sub> C-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>  | 1,84            | 7,33            |                 | 25°C / c=0,005 | 28        |
| Methoxy-phenylphosphonsäure ( <i>Gemisch?</i> ) | H <sub>3</sub> CO-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | 2,08            | 7,02            |                 | ?°C / c=0,001  | 18        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                    |                                                     |                        |                        |                        |              |           |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|-----------|
| Substanzname                            | Formel                                              | $p^{\text{mix}}K_{S1}$ | $p^{\text{mix}}K_{S2}$ | $p^{\text{mix}}K_{S3}$ | Bemerkung    | Literatur |
| Alkylphenylphosphonsäuren (Fortsetzung) |                                                     |                        |                        |                        |              |           |
| 2-Methoxy-phenylphosphonsäure           | $\text{H}_3\text{CO-Ph-PO}_3\text{H}_2$             | 2,16                   | 7,77                   |                        | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 2-Methoxy-phenylphosphonsäure           | $\text{H}_3\text{CO-Ph-PO}_3\text{H}_2$             | 2,17                   | 7,90                   |                        | ?°C / I=?    | 20        |
| 2-Methoxy-phenylphosphonsäure           | $\text{H}_3\text{CO-Ph-PO}_3\text{H}_2$             | 2,21                   | 8,21                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 3-Methoxy-phenylphosphonsäure           | $\text{H}_3\text{CO-Ph-PO}_3\text{H}_2$             | 1,74                   | 7,42                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 4-Methoxy-phenylphosphonsäure           | $\text{H}_3\text{CO-Ph-PO}_3\text{H}_2$             | 2,10                   | 7,65                   |                        | ?°C / I=?    | 20        |
| 4-Methoxy-phenylphosphonsäure           | $\text{H}_3\text{CO-Ph-PO}_3\text{H}_2$             | 2,00                   | 7,68                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2-Ethyl-phenylphosphonsäure             | $\text{H}_5\text{C}_2\text{-Ph-PO}_3\text{H}_2$     | 2,11                   | 8,09                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 4-Ethyl-phenylphosphonsäure             | $\text{H}_5\text{C}_2\text{-Ph-PO}_3\text{H}_2$     | 1,99                   | 7,65                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2-Ethoxy-phenylphosphonsäure            | $\text{H}_5\text{C}_2\text{O-Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,32                   | 8,42                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 4-Ethoxy-phenylphosphonsäure            | $\text{H}_5\text{C}_2\text{O-Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,06                   | 7,28                   |                        | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 4-Ethoxy-phenylphosphonsäure            | $\text{H}_5\text{C}_2\text{O-Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,00                   | 7,65                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2-iso-Propyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-Ph-PO}_3\text{H}_2$ | 2,13                   | 8,18                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2,3-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,17                   | 8,07                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2,4-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,17                   | 8,07                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2,5-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,10                   | 8,00                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2,6-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,39                   | 8,62                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 3,4-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,03                   | 7,69                   |                        | ?°C / I=?    | 20        |
| 3,4-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,04                   | 7,76                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 3,5-Dimethyl-phenylphosphonsäure        | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,01                   | 7,73                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |
| 2,4,6-Trimethyl-phenylphosphonsäure     | $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Ph-PO}_3\text{H}_2$    | 2,53                   | 8,82                   |                        | 25°C / I=0   | 22        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                |                                 |                 |                 |                 |              |           |
|-------------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|
| Substanzname                        | Formel                          | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung    | Literatur |
| Aminophenylphosphonsäuren           |                                 |                 |                 |                 |              |           |
| 2-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | 7,29            | 4,10            | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 2-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | 4,10            | 7,29            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| 2-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | <1              | 4,00            | 7,29            | 25°C / c=0,1 | 21        |
| 3-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | 4,50            | 7,53            | ?°C / I=?    | 20        |
| 3-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | 7,16            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 3-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | #               | 7,16            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| 3-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | <1              | 4,45            | 7,16            | 25°C / c=0,1 | 21        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | 7,53            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | #               | 7,53            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | 3,99            | 7,84            | ?°C / I=?    | 20        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | <1              | 3,80            | 7,53            | 25°C / c=0,1 | 21        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | #               | #               | 7,84            | 25°C / I=0   | 22        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure         | $H_2N-Ph-PO_3H_2$               | <1              | 3,95            | 7,56            | 25°C / I=0,1 | 27        |
| 3-(Methylamino)-phenylphosphonsäure | $\{(H_3C)H_2N-Ph-PO_3H_2\}^+$   | 1,10            | #               | 4,71            | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 3-(Methylamino)-phenylphosphonsäure | $(H_3C)HN-Ph-PO_3H_2$           | #               | 7,30            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 4-(Methylamino)-phenylphosphonsäure | $(H_3C)HN-Ph-PO_3H_2$           | #               | 7,58            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 3-(Ethylamino)-phenylphosphonsäure  | $\{(H_5C_2)H_2N-Ph-PO_3H_2\}^+$ | 1,10            | #               | 4,90            | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 3-(Ethylamino)-phenylphosphonsäure  | $(H_5C_2)HN-Ph-PO_3H_2$         | #               | 7,24            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 4-Acetyl-amino-phenylphosphonsäure  | $AcHN-Ph-PO_3H_2$               | #               | 7,10            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 4-Hydrazin-phenylphosphonsäure      | $H_2N-HN-Ph-PO_3H_2$            | #               | 7,54            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                           |                           |                 |                 |                 |               |           |
|------------------------------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|
| Substanzname                                   | Formel                    | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung     | Literatur |
| <b>Aminophenylphosphonsäuren (Fortsetzung)</b> |                           |                 |                 |                 |               |           |
| 5-Chlor-2-amino-phenylphosphonsäure            | $(H_2N)(Cl)Ph-PO_3H_2$    | <1              | 3,50            | 6,90            | 25°C / c=0,1  | 21        |
| 2-Chlor-4-amino-phenylphosphonsäure            | $(H_2N)(Cl)Ph-PO_3H_2$    | #               | 7,33            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Chlor-4-amino-phenylphosphonsäure            | $(H_2N)(Cl)Ph-PO_3H_2$    | #               | 7,33            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 2-Methoxy-4-amino-phenylphosphonsäure          | $(H_3CO)(H_2N)Ph-PO_3H_2$ | #               | 8,22            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Methoxy-4-amino-phenylphosphonsäure          | $(H_3CO)(H_2N)Ph-PO_3H_2$ | #               | 8,22            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 4-Sulfonamid-phenylphosphonsäure               | $H_2N-SO_2-Ph-PO_3H_2$    | 1,42            | 6,38            | 10,00           | 25°C / I~0,1  | 19        |
| <b>Halogenphenylphosphonsäuren</b>             |                           |                 |                 |                 |               |           |
| 2-Fluor-phenylphosphonsäure                    | $F-Ph-PO_3H_2$            | 1,64            | 6,80            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Fluor-phenylphosphonsäure                    | $F-Ph-PO_3H_2$            | 1,49            | 7,19            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 2-Fluor-phenylphosphonsäure                    | $F-Ph-PO_3H_2$            | 1,64            | 6,80            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 3-Fluor-phenylphosphonsäure                    | $F-Ph-PO_3H_2$            | 1,53            | 7,16            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 2-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,63            | 6,98            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,56            | 7,39            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 2-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,63            | 6,98            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 3-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,55            | 6,65            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 3-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,53            | 7,10            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 3-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,55            | 6,65            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 4-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,60            | 6,69            |                 | ?°C / c=0,001 | 18        |
| 4-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,66            | 6,75            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 4-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,66            | 6,75            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 4-Chlor-phenylphosphonsäure                    | $Cl-Ph-PO_3H_2$           | 1,58            | 7,23            |                 | 25°C / I=0    | 22        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                             |                                                         |                 |                 |                 |               |           |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|
| Substanzname                                     | Formel                                                  | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung     | Literatur |
| <b>Halogenphenylphosphonsäuren (Fortsetzung)</b> |                                                         |                 |                 |                 |               |           |
| 2-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,64            | 7,00            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,64            | 7,00            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 2-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,53            | 7,37            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 3-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,54            | 6,69            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 3-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,45            | 6,69            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 4-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,67            | 6,84            |                 | ?°C / c=0,001 | 18        |
| 4-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | #               | 6,83            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 4-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | #               | 6,83            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 4-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,54            | 7,18            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 4-Brom-phenylphosphonsäure                       | Br-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 2,15            | 6,60            |                 | 25°C / I=0,02 | 30        |
| 2-Jod-phenylphosphonsäure                        | I-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                     | 1,74            | 7,06            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Jod-phenylphosphonsäure                        | J-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                     | 1,74            | 7,06            |                 | ?°C / I~0,1   | 29        |
| 2-Jod-phenylphosphonsäure                        | I-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                     | 1,56            | 7,46            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 4-Cyano-phenylphosphonsäure                      | NC-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                    | 1,27            | 6,79            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 2,5-Dichlor-phenylphosphonsäure                  | Cl <sub>2</sub> Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>       | #               | 6,63            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 2-Brom-5-methyl-phenylphosphonsäure              | (H <sub>3</sub> C)(Br)Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | 1,81            | 7,15            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| <b>Nitrophenylphosphonsäuren</b>                 |                                                         |                 |                 |                 |               |           |
| 2-Nitro-phenylphosphonsäure                      | O <sub>2</sub> N-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>      | 1,28            | 7,05            |                 | 25°C / I=0    | 22        |
| 3-Nitro-phenylphosphonsäure                      | O <sub>2</sub> N-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>      | 1,14            | 6,53            |                 | ?°C / I=?     | 20        |
| 3-Nitro-phenylphosphonsäure                      | O <sub>2</sub> N-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>      | 1,30            | 6,27            |                 | 25°C / I~0,1  | 19        |
| 3-Nitro-phenylphosphonsäure                      | O <sub>2</sub> N-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>      | 1,20            | 6,69            |                 | 25°C / I=0    | 22        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                                      |                           |                 |                 |                 |              |           |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|
| Substanzname                                              | Formel                    | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung    | Literatur |
| <b>Nitrophenylphosphonsäuren (Fortsetzung)</b>            |                           |                 |                 |                 |              |           |
| 4-Nitro-phenylphosphonsäure                               | $O_2N-Ph-PO_3H_2$         | 1,06            | 6,50            |                 | ?°C / I=?    | 20        |
| 4-Nitro-phenylphosphonsäure                               | $O_2N-Ph-PO_3H_2$         | 1,24            | 6,23            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 4-Nitro-phenylphosphonsäure                               | $O_2N-Ph-PO_3H_2$         | 1,19            | 6,67            |                 | 25°C / I=0   | 22        |
| 2-Chlor-4-nitro-phenylphosphonsäure                       | $(Cl)(O_2N)Ph-PO_3H_2$    | 1,12            | 6,14            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 2-Brom-5-nitro-phenylphosphonsäure                        | $(Br)(O_2N)Ph-PO_3H_2$    | #               | 6,14            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 2-Methoxy-4-nitro-phenylphosphonsäure                     | $(H_3CO)(O_2N)Ph-PO_3H_2$ | 1,53            | 6,96            |                 | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 2-Hydroxy-4-nitro-phenylphosphonsäure                     | $(HO)(O_2N)Ph-PO_3H_2$    | 1,22            | 5,39            | >12             | 25°C / I~0,1 | 19        |
| <b>Hydroxyphenylphosphonsäuren</b>                        |                           |                 |                 |                 |              |           |
| 2-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 1,66            | 6,46            | 15,40           | ?°C / I=?    | 20        |
| 3-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 1,78            | 7,24            | 10,03           | ?°C / I=?    | 20        |
| 3-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 1,78            | 7,03            | 10,20           | 25°C / I~0,1 | 19        |
| 3-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 1,78            | 7,03            | 10,20           | ?°C / I~0,1  | 29        |
| 4-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 1,99            | 7,25            | 9,90            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| 4-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 2,00            | 7,69            | 10,56           | ?°C / I=?    | 20        |
| 4-Hydroxy-phenylphosphonsäure                             | $HO-Ph-PO_3H_2$           | 1,99            | 7,25            | 9,90            | 25°C / I~0,1 | 19        |
| <b>Carboxyphenylphosphonsäuren (Benzoephosphonsäuren)</b> |                           |                 |                 |                 |              |           |
| Benzoessäure-2-phosphonsäure                              | $HOOC-Ph-PO_3H_2$         | 1,71            | 3,78            | 9,17            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| Benzoessäure-2-phosphonsäure                              | $HOOC-Ph-PO_3H_2$         | 1,71            | 9,17            | 3,78            | 25°C / I~0,1 | 19        |
| Benzoessäure-3-phosphonsäure                              | $HOOC-Ph-PO_3H_2$         | 1,55            | 4,37            | 7,78            | 25°C / I=0   | 22        |
| Benzoessäure-3-phosphonsäure                              | $HOOC-Ph-PO_3H_2$         | 1,55            | 4,03            | 7,03            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| Benzoessäure-3-phosphonsäure                              | $HOOC-Ph-PO_3H_2$         | 1,55            | #               | 4,03            | ?°C / I~0,1  | 29        |
| Benzoessäure-3-phosphonsäure                              | $\{OOC-Ph-PO_3H_2\}-$     | #               | 7,03            |                 | ?°C / I~0,1  | 29        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phenylphosphonsäuren                                                    |                                                       |                 |                 |                 |                |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------|
| Substanzname                                                            | Formel                                                | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung      | Literatur |
| <b>Carboxyphenylphosphonsäuren (Benzoephosphonsäuren) (Fortsetzung)</b> |                                                       |                 |                 |                 |                |           |
| Benzoessäure-4-phosphonsäure                                            | HOOC-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                | 1,50            | 3,95            | 6,89            | ?°C / I~0,1    | 29        |
| Benzoessäure-4-phosphonsäure                                            | HOOC-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                | 1,50            | #               | 3,95            | ?°C / I~0,1    | 29        |
| Benzoessäure-4-phosphonsäure                                            | {OOC-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> }-             | #               | 6,89            |                 | ?°C / I~0,1    | 29        |
| Benzoessäure-4-phosphonsäure                                            | HOOC-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                | 1,51            | 4,27            | 7,64            | 25°C / I=0     | 22        |
| <b>Arylphenylphosphonsäuren</b>                                         |                                                       |                 |                 |                 |                |           |
| 2-Biphenyl-phosphonsäure                                                | Ph-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                  | #               | 8,13            |                 | ?°C / I~0,1    | 29        |
| 2-Biphenyl-phosphonsäure                                                | Ph-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                  | #               | 8,13            |                 | 25°C / I~0,1   | 19        |
| 2-Tolyl-phenylphosphonsäure                                             | H <sub>3</sub> C-Ph-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | 2,10            | 7,68            |                 | 25°C / c=0,005 | 28        |
| 3-Tolyl-phenylphosphonsäure                                             | H <sub>3</sub> C-Ph-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | 1,88            | 7,44            |                 | 25°C / c=0,005 | 28        |
| $\alpha$ -Naphthyl-phenylphosphonsäure                                  | Naph-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                | #               | 7,64            |                 | 25°C / I=0     | 22        |
| $\beta$ -Naphthyl-phenylphosphonsäure                                   | Naph-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                | #               | 7,42            |                 | 25°C / I=0     | 22        |

Tabelle 7.1 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphonsäuren – hier Phenylphosphonsäuren. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 233.

| Phosphinsäuren                        |                         |                 |                 |                 |               |           |
|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|
| Substanzname                          | Formel                  | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung     | Literatur |
| Methyl-phosphinsäure                  | $H_3C-PO_2H_2$          | 3,08            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 28        |
| Ethyl-phosphinsäure                   | $H_3C-CH_2-PO_2H_2$     | 3,29            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 28        |
| n-Propyl-phosphinsäure                | $H_3C-(CH_2)_2-PO_2H_2$ | 3,46            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 28        |
| iso-Propyl-phosphinsäure              | $(H_3C)_2CH-PO_2H_2$    | 3,56            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 28        |
| n-Butyl-phosphinsäure                 | $H_3C-(CH_2)_3-PO_2H_2$ | 3,41            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 28        |
| t-Butyl-phosphinsäure                 | $(H_3C)_3C-PO_2H_2$     | 4,24            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 28        |
| Di-Methyl-phosphinsäure               | $(H_3C)_2PO_2H$         | 3,08            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 15        |
| Di-Ethyl-phosphinsäure                | $(H_5C_2)_2PO_2H$       | 3,29            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 15        |
| Di-(n-propyl)-phosphinsäure           | $(H_7C_3)_2PO_2H$       | 3,46            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 15        |
| Di-(iso-propyl)-phosphinsäure         | $(H_7C_3)_2PO_2H$       | 3,56            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 15        |
| Di-(n-butyl)-phosphinsäure            | $(H_9C_4)_2PO_2H$       | 3,41            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 15        |
| Di-(tert-butyl)-phosphinsäure         | $(H_9C_4)_2PO_2H$       | 4,24            |                 |                 | 25°C / c=0,01 | 15        |
| Phenyl-phosphinsäure                  | $Ph-PO_2H_2$            | 2,10            |                 |                 | 17°C / c=0,02 | 30        |
| 4-Brom-phenyl-phosphinsäure           | $Br-Ph-PO_2H_2$         | 2,10            |                 |                 | 17°C / c=0,02 | 30        |
| 4-Methoxy-phenyl-phosphinsäure        | $H_3C-O-Ph-PO_2H_2$     | 2,35            |                 |                 | 17°C / c=0,02 | 30        |
| 4-Dimethyl-amino-phenyl-phosphinsäure | $(H_3C)_2N-Ph-PO_2H_2$  | 2,10            | 4,10            |                 | 17°C / c=0,02 | 30        |

Tabelle 7.2: Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der Phosphinsäuren. Die Substanznamen sind aus arbeitskreisinternen systematischen Gründen nicht immer streng nach den IUPAC-Regeln formuliert. c Konzentration der Probe.

| Arsonsäuren – Borsäuren – Sulfonsäuren |                                                     |                        |                        |                        |                |           |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------|-----------|
| Substanzname                           | Formel                                              | $p^{\text{mix}}K_{S1}$ | $p^{\text{mix}}K_{S2}$ | $p^{\text{mix}}K_{S3}$ | Bemerkung      | Literatur |
| <b>Arsonsäuren</b>                     |                                                     |                        |                        |                        |                |           |
| Phenyl-arsonsäure                      | Ph-AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>                  | 3,47                   | 8,48                   |                        | 25°C / c=0,1   | 21        |
| 2-Amino-phenyl-arsonsäure              | H <sub>2</sub> N-Ph-AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | #                      | 3,77                   | 8,66                   | 22°C / I=?     | 31        |
| 3-Amino-phenyl-arsonsäure              | H <sub>2</sub> N-Ph-AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | #                      | 4,05                   | 8,62                   | 22°C / I=?     | 31        |
| 4-Amino-phenyl-arsonsäure              | H <sub>2</sub> N-Ph-AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | #                      | 4,05                   | 8,92                   | 22°C / I=?     | 31        |
| <b>Borsäuren</b>                       |                                                     |                        |                        |                        |                |           |
| Phenyl-borsäure                        | Ph-B(OH) <sub>2</sub>                               | #                      | 8,86                   |                        | ?°C / I<0,03   | 32        |
| 2-Amino-phenyl-borsäure                | H <sub>2</sub> N-Ph-B(OH) <sub>2</sub>              | 4,57                   | 9,23                   |                        | 25°C / I<=0,08 | 33        |
| 3-Amino-phenyl-borsäure                | H <sub>2</sub> N-Ph-B(OH) <sub>2</sub>              | 4,46                   | 8,81                   |                        | 25°C / I<=0,08 | 33        |
| 4-Amino-phenyl-borsäure                | H <sub>2</sub> N-Ph-B(OH) <sub>2</sub>              | 3,71                   | 9,17                   |                        | 25°C / I<=0,08 | 33        |
| <b>Sulfonsäuren</b>                    |                                                     |                        |                        |                        |                |           |
| Phenyl-sulfonsäure                     | Ph-SO <sub>3</sub> H                                | 2,55                   |                        |                        | 25°C / I<0,006 | 34        |
| 3-Amino-phenyl-sulfonsäure             | H <sub>2</sub> N-Ph-SO <sub>3</sub> H               | #                      | 3,74                   |                        | 25°C / I<0,08  | 35        |
| 4-Amino-phenyl-sulfonsäure             | H <sub>2</sub> N-Ph-SO <sub>3</sub> H               | #                      | 3,23                   |                        | 25°C / I<0,15  | 36        |

Tabelle 7.3: Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der As-, S- und B-Analoga zu Phosphonsäuren. Die Substanznamen sind aus arbeitskreisinternen systematischen Gründen nicht immer streng nach den IUPAC-Regeln formuliert.

Es bedeuten: # Wert wurde nicht bestimmt. ? Die Autoren geben diesen Wert nicht an. c Konzentration der Probe. I Ionenstärke der Probe. <Y Der Wert konnte nicht angegeben werden, da die Unsicherheit des Ergebnisses zu groß ist. Eindeutig liegt der Wert jedoch unterhalb Y.

| Carbonsäuren                         |                               |                 |                 |                 |                 |           |
|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|
| Substanzname                         | Formel                        | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung       | Literatur |
| <b>Benzoessäuren</b>                 |                               |                 |                 |                 |                 |           |
| Benzoessäure                         | Ph-COOH                       | 4,19            |                 |                 | ?°C / I=?       | 24        |
| Benzoessäure                         | Ph-COOH                       | 4,20            |                 |                 | 25°C / I=0,003  | 37        |
| 2-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | 2,05            | #               |                 | 25°C / I=0,0118 | 38        |
| 2-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | #               | 4,95            |                 | 25°C / I=0,108  | 38        |
| 3-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | 3,07            | #               |                 | 25°C / I=0,012  | 38        |
| 3-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | #               | 4,73            |                 | 25°C / I=0,108  | 38        |
| 4-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | 2,30            | 4,64            |                 | ?°C / I=?       | 24        |
| 4-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | 2,38            | #               |                 | 25°C / I=0,012  | 38        |
| 4-Amino-benzoessäure                 | H <sub>2</sub> N-Ph-COOH      | #               | 4,89            |                 | 25°C / I=0,108  | 38        |
| 2-Methyl-benzoessäure {2-tolyssäure} | H <sub>3</sub> C-Ph-COOH      | 3,91            |                 |                 | 25°C / I=0,003  | 39        |
| 3-Methyl-benzoessäure {3-tolyssäure} | H <sub>3</sub> C-Ph-COOH      | 4,27            |                 |                 | 25°C / I=0,0025 | 40        |
| 4-Methyl-benzoessäure {4-tolyssäure} | H <sub>3</sub> C-Ph-COOH      | 4,37            |                 |                 | 25°C / I=0,0015 | 40        |
| 3-Methyl-benzoessäure {3-tolyssäure} | H <sub>3</sub> C-Ph-COOH      | 4,31            |                 |                 | 25°C / I=?      | 41        |
| <b>Salicylsäuren</b>                 |                               |                 |                 |                 |                 |           |
| Salicylsäure                         | HO-Ph-COOH                    | 2,98            |                 |                 | ?°C / I=?       | 24        |
| 4-Amino-salicylsäure                 | (H <sub>2</sub> N)(HO)Ph-COOH | 1,70            | 3,90            |                 | ?°C / I=?       | 24        |
| 5-Amino-salicylsäure                 | (H <sub>2</sub> N)(HO)Ph-COOH | 2,74            | 5,84            |                 | ?°C / I=?       | 24        |

Tabelle 7.4: Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten der C-Analogen zu den Phosphonsäuren. Die Substanznamen sind aus arbeitskreisinternen systematischen Gründen nicht immer streng nach den IUPAC-Regeln formuliert.

Es bedeuten: # Wert wurde nicht bestimmt. ? Die Autoren geben diesen Wert nicht an. c Konzentration der Probe. I Ionenstärke der Probe.

| Substanzname | Formel                                            | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung    | Literatur |
|--------------|---------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|
| o-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,97            | 11,18           | 15°C / I=0,2 | 26        |
| o-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,79            | 11,09           | 20°C / I=0,2 | 26        |
| o-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | 2,41            | 8,67            | 11,01           | 25°C / I=0,2 | 26        |
| o-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,56            | 10,93           | 30°C / I=0,2 | 26        |
| o-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,45            | 10,84           | 35°C / I=0,2 | 26        |
| m-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 9,17            | 10,21           | 15°C / I=0,2 | 26        |
| m-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 9,06            | 10,12           | 20°C / I=0,2 | 26        |
| m-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | 2,22            | 8,94            | 10,03           | 25°C / I=0,2 | 26        |
| m-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,83            | 9,94            | 30°C / I=0,2 | 26        |
| m-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,71            | 9,85            | 35°C / I=0,2 | 26        |
| p-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 9,25            | 10,25           | 15°C / I=0,2 | 26        |
| p-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 9,15            | 10,17           | 20°C / I=0,2 | 26        |
| p-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | 2,25            | 9,04            | 10,08           | 25°C / I=0,2 | 26        |
| p-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,93            | 9,97            | 30°C / I=0,2 | 26        |
| p-Tyrosine   | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH) | #               | 8,81            | 9,87            | 35°C / I=0,2 | 26        |

Tabelle 7.5 (wird fortgesetzt): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten Tyrosinsäuren und Derivate. Die Substanznamen sind aus arbeitskreisinternen systematischen Gründen nicht immer streng nach den IUPAC-Regeln formuliert.

Es bedeuten: # Wert wurde nicht bestimmt. ? Die Autoren geben diesen Wert nicht an. **c** Konzentration der Probe. **I** Ionenstärke der Probe. <Y Der Wert konnte nicht angegeben werden, da die Unsicherheit des Ergebnisses zu groß ist. Eindeutig liegt der Wert jedoch unterhalb Y.

| Substanzname          | Formel                             | $p^{mix}K_{S1}$ | $p^{mix}K_{S2}$ | $p^{mix}K_{S3}$ | Bemerkung     | Literatur |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------|
| Aminopyrin            |                                    | 4,94            |                 |                 | 25°C / I=0,02 | 25        |
| Aniliniumhydrochlorid | {Ph-NH <sub>3</sub> } <sup>+</sup> | 4,58            |                 |                 | 25°C / I=0,02 | 25        |
| 4-Amino-antipyrin     |                                    | 4,18            |                 |                 | 25°C / I=0,02 | 25        |
| Tyramine              |                                    | 9,59            | 10,74           |                 | 15°C / I=0,2  | 26        |
| Tyramine              |                                    | 9,50            | 10,60           |                 | 20°C / I=0,2  | 26        |
| Tyramine              |                                    | 9,41            | 10,45           |                 | 25°C / I=0,2  | 26        |
| Tyramine              |                                    | 9,32            | 10,32           |                 | 30°C / I=0,2  | 26        |
| Tyramine              |                                    | 9,22            | 10,18           |                 | 35°C / I=0,2  | 26        |
| Tyrosinol             |                                    | 9,21            | 10,17           |                 | 15°C / I=0,2  | 26        |
| Tyrosinol             |                                    | 9,09            | 10,08           |                 | 20°C / I=0,2  | 26        |
| Tyrosinol             |                                    | 8,94            | 9,98            |                 | 25°C / I=0,2  | 26        |
| Tyrosinol             |                                    | 8,81            | 9,88            |                 | 30°C / I=0,2  | 26        |
| Tyrosinol             |                                    | 8,70            | 9,79            |                 | 35°C / I=0,2  | 26        |

Tabelle 7.5 (Fortsetzung): Literaturübersicht zu  $pK_S$ -Werten von Tyrosin und Derivaten. Für Erläuterungen siehe ersten Tabellenteil auf Seite 245.

| Makroskopische und mikroskopische Dissoziationskonstanten |                                                    |                  |                  |                  |                 |                 |                 |                 |              |           |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|
| Substanzname                                              | Formel                                             | pK <sub>S1</sub> | pK <sub>S2</sub> | pK <sub>S3</sub> | pk <sub>1</sub> | pk <sub>2</sub> | pk <sub>3</sub> | pk <sub>4</sub> | Bemerkung    | Literatur |
| p-Tyrosine                                                | HO-Ph-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )(COOH)  | 2,25             | 9,04             | 10,08            | 9,54            | 9,20            | 9,58            | 9,92            | 25°C / I=0,2 | 26        |
| 4-Amino-phenylphosphonsäure                               | H <sub>2</sub> N-Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | <1               | 3,95             | 7,56             | 3,98            | 5,08            | 7,53            | 6,43            | 25°C / I=0,1 | 27        |
| Phenylephrin                                              | Phenylephrin                                       | 9,09             | 10,04            |                  | 9,303           | 9,499           | 9,822           | 9,626           | 25°C / I=0,1 | 11        |

Tabelle 7.6: Literaturübersicht zu makroskopischen pK<sub>S</sub>-Werten und korrespondierenden mikroskopischen pK<sub>i</sub>-Werten. Die mikroskopischen Dissoziationskonstanten werden hier nach T.L. HILL [42] einfach numeriert. Eine explizite Zuordnung der pk zu den Dissoziationszentren, wie sie in der HgAr-Nomenklatur nach G.HÄGELE und C.ARENDT [43] impliziert wird, wird in der Literatur nicht vorgenommen.

Die Substanznamen sind aus arbeitskreisinternen systematischen Gründen nicht immer streng nach den IUPAC-Regeln formuliert.

Es bedeuten: # Wert wurde nicht bestimmt. ? Die Autoren geben diesen Wert nicht an. c Konzentration der Probe. I Ionenstärke der Probe. <Y Der Wert konnte nicht angegeben werden, da die Unsicherheit des Ergebnisses zu groß ist. Eindeutig liegt der Wert jedoch unterhalb Y.

## 7.1 Literatur

- [1] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren I“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (1988) 229-232
- [2] G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren II“, *GIT Fachz. Lab.* 32, (1988) 1082-1092
- [3] G. HÄGELE und A. BIER; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren III“, *GIT Fachz. Lab.* 35, (1991) 1014-1016
- [4] A. BIER und G. HÄGELE; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren IV“, *GIT Fachz. Lab.* 36, (1992) 671-674
- [5] G. HÄGELE, H.J. MAJER und F. MACCO; „Computereinsatz bei modernen Titrationsverfahren -V Mehrdimensionale UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung eines neuartigen Quarz-Lichtleiter-Systems: Das PHOTO\_T-Konzept“, *GIT Fachz. Lab* 9 (1992) 922-929
- [6] G. HÄGELE, A. BIER, K. STRANG, J. PETERS und A. KOLACKI; „Automatisierte Messungen, Auswertungen und Simulationen in der Analytischen Chemie“, *Software-Entwicklung in der Chemie* 3, (1989) 347-350
- [7] K. WUSCHER; „Das Konzept der Mikrodissoziation. Mikrosimulator: Ein neues Programm zur Simulation von Säure-Base-titrationskurven“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [8] A. HUPPERTS; „Neue Programme zur Simulation und Auswertung von Titrationskurven. GENTIT, GENCOM, GENOPT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)
- [9] J. PETERS; Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)
- [10] A.W. BIER; „Computer-Einsatz in der Analytischen Chemie zur Untersuchung von Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichten am Beispiel der Phosphonocarbonsäuren“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1992)
- [11] H.J. MAJER; „Ein neues System zur Bestimmung makroskopischer und mikroskopischer Dissoziationskonstanten aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrationsen - Das PHOTO\_T-Konzept“, Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [12] H.J. MAJER; „Über die Bestimmung von Dissoziations- und Stabilitätskonstanten - das Programm PCMUPROT“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1989)
- [13] G. SIEVERS; Dissertation, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (2001)
- [14] J.W. HASENBACK; *Z. Anal. Chem.*, (1935)
- [15] P.C. CROFTS und G.M. KOSOLAPOFF; „Preparation and determination of apparent dissociation constants of some alkylphosponic and dialkylphosphinic acids“, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, (7/1953) 3379-3383 (siehe auch [28]; Korrekturen!)
- [16] M.I. KABACHNIK, T.Ya. MEDVED, N.M. DYATLOVA, O.G. ARKHIPOVA und M.V. RUDOMINO; „Organophosphorus complexones“, *Russian Chem. Reviews* 37, (7/1968) 503-518
- [17] M. WOZNIAK und G. NOWOGROCKI; „An arbitrary correction function for CO<sub>2</sub> Evolution in acid-base titrations and its use in multiparametric refinement of data“, *Talanta* 28, (1981) 575-583

- [18] W.J. POLESTAK und H.K. ZIMMERMANN; „Ultraviolet absorption study of protolysis constants of some para-substituted phenylphosphonic acids in water“, *J. Phys. Chem.* 60, (6/1956) 787-789
- [19] H.H. JAFFE, L.D. FREEMAN und G.O. DOAK; „The acid dissociation constants of aromatic phosphonic acids. I. Meta and para substituted compounds“, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, (5/1953) 2209-2211
- [20] C.O. NUALLAIN; „Complex formation between metal ions and Aromatic phosphonic acids-I“, *J. Anorg. Chem.* 36, (1974) 339-343
- [21] B.V. ZHADANOV, A.M. LUKIN, N.A. BOLOTINA, I.A. POLYAKOVA und G.B. ZAVARIKHINA; „Ultraviolet and infrared spectroscopic studies of the ionization of some aminobenzenephosphonic and aminobenzenearsonic acids in aqueous solution“, *SSSR* 208, Nr 1 (1/1973) 124-127; 9-11
- [22] K. NAGARAJAN, K.P. SHELLY, R.R. PERKINS und R. STEWART; „Arylphosphonic acids. I. Substituent effects on their first and second dissociation“, *Can. J. Chem.* 65, (1987) 1729-1733
- [23] E.C. ASHBY und G.M. KOSOLAPOFF; „The chemistry of Phosphonic acids with aromatic nuclei. II. The isomeric tolylphosphonic acids“, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, (10/1953) 4903-4905
- [24] S. FALLAB, W. VÖGTLI, M. BLUMER und H. ERLÉNMEYER; „Zur Kenntnis der p-Aminosalicylsäure“, *Helvetica Chimica Acta*. Vol. XXXIV (1951) 26-27
- [25] F. KOPECKY, M. PESAK und J. CELECHOVSKI; „Thermodynamics of the proton dissociation I. Some antipyrine derivatives and aromatic amines“, *Collec. Czechoslov. Chem. Commun.* 35, (1970) 576-591
- [26] T. KISS und B. TOTH; „Microscopic dissociation processes of some tyrosine derivatives“, *Talanta* 29, (1982) 539-544
- [27] C. ARENDT; „Bestimmung der makroskopischen und mikroskopischen Dissoziations- und Stabilitätskonstanten der 4-Aminphenylphosphonsäure“, Diplomarbeit, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf (1993)
- [28] P.C. CROFTS und G.M. KOSOLAPOFF; „Preparation and determination of apparent dissociation constants of some alkylphosphonic and dialkylphosphinic acids Part II and corrections“, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, (1953) 4908 ([15] wird hier korrigiert)
- [29] H.H. JAFFE, L.D. FREEMAN und G.O. DOAK; „The acid dissociation constants of aromatic phosphonic acids. Part II“, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, (1954) 1548-1554
- [30] P. LESFAURIES und P. RUMPF; *Compt. rend.* 228, (1949) 1018
- [31] D. PRESSMANN und D.H. BROWN; „Ionization constants of several substituted phenylarsonic acids“, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (4/1943) 541-543
- [32] G.E.K. BRANCH, D.L. YABROFF und B. BETTMAN; „The dissociation constants of the chlorophenyl and phenetyl boric acids“, *J. Amer. Chem. Soc.* 56 (4/1934) 937-941
- [33] C.G. CLEAR und G.E.K. BRANCH; „The dissociation of hydrogen ions from the sulfates of aminophenylboric acids“, *J. Org. Chem.* 2, (1938) 522-534
- [34] J.J. HEDLUNG; *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* 12B Nr. 41 (1954) 1548-1554

- [35] R.D. MCCOY und D.F. SWINEHART; „The ionization constant of metanilic acid from 0 to 50° by means of E.M.F. measurements“, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, (9/1954) 4708-4711
- [36] R.O. MACLAREN und D.F. SWINEHART; „The ionization constant of sulfanilic acid from 0 to 50° by means of E.m.f. measurements“, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (5/1951) 1822-1824
- [37] E. GRUNWALD; „A differential potentiometric method of measuring acid and base dissociation“, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (10/1951) 4934-4939
- [38] S. KILPI und D. HARJANNE; *Suomen Kemistilehti* 21B, (1948) 14
- [39] J.F.J. DIPPY und R.H. LEWIS; „Studies of the ortho-effect. Part II the dissociation constants of some o-substituted acids“, *J. Chem. Soc.* (1937) 1427-1429
- [40] J.F.J. DIPPY und R.H. LEWIS; „Chemical constitution and the dissociation of monocarboxylic acids. Part V Further substituted benzoic and phenylacetic acids“, *J. Chem. Soc.* (1936) 645-649
- [41] J.F.J. DIPPY, F.R. WILLIAMS und R.H. LEWIS; „Chemical constitution and the dissociation constants of monocarboxylic acids“, *J. Chem. Soc.* (1935) 343-346
- [42] T.L. HILL; „Relative free energies and dissociation constants of microscopic ions“, *J. Phys. Chem.* 48, (1944) 101-111
- [43] C. ARENDT: Im Rahmen der Dissertation an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf wurde eine eigene Nomenklatur für mikroskopische Dissoziationskonstanten entwickelt. Die HaegAr-Nomenklatur benennt Start- und Zielzustand der Dissoziation eindeutig. Vergleiche Kapitel Theorie und Mikroskopische Dissoziation.

#### **Bibliophile Angaben zu Messmethoden etc**

- [44] L. PEHRSSON, F. INGMAN und A. JOHANSSON; „Acid-base titrations by stepwise additions of equal volumes of titrant with special reference to automatic titrations - I“, *Talanta*, 23, (1976) 769-780
- [45] H. GALSTER; „Störungsquellen in der Bezugselektrode bei pH-messungen“, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 245, (1969) 62-67
- [46] H. GALSTER; „pH-Meßketten mit festem oder flüssigem Elektrolyt?“, *GIT Fachz. Lab.*, 24, (1980) 744-745
- [47] H. GALSTER, „pH-Messung“, *VCH Verlag GmbH, Weinheim* (1990)
- [48] A. ALBERT und E.P. SERJEANT; „The Determination of Ionisation Constants“, *Chapman and Hall Ltd., London* (1971)

|     |                                                   |     |
|-----|---------------------------------------------------|-----|
| 8   | Zusammenfassung                                   | 251 |
| 8.1 | Ausblick - Bestimmung ionenspezifischer Parameter | 254 |

## 8 Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Dissertation steht im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen an polyfunktionellen Carbon-, Phosphon- und Phosphinsäuren der Düsseldorfer Arbeitsgruppe von G. Hägele. Methoden und Anwendungen der Präzisionspotentiometrie, von UV-Vis- und NMR-kontrollierten Titrationsen werden beschrieben und zur Charakterisierung makroskopischer und mikroskopischer Protolysegleichgewichte benutzt.

Die untersuchten Modellsubstanzen zeichnen sich durch folgende Strukturen aus:

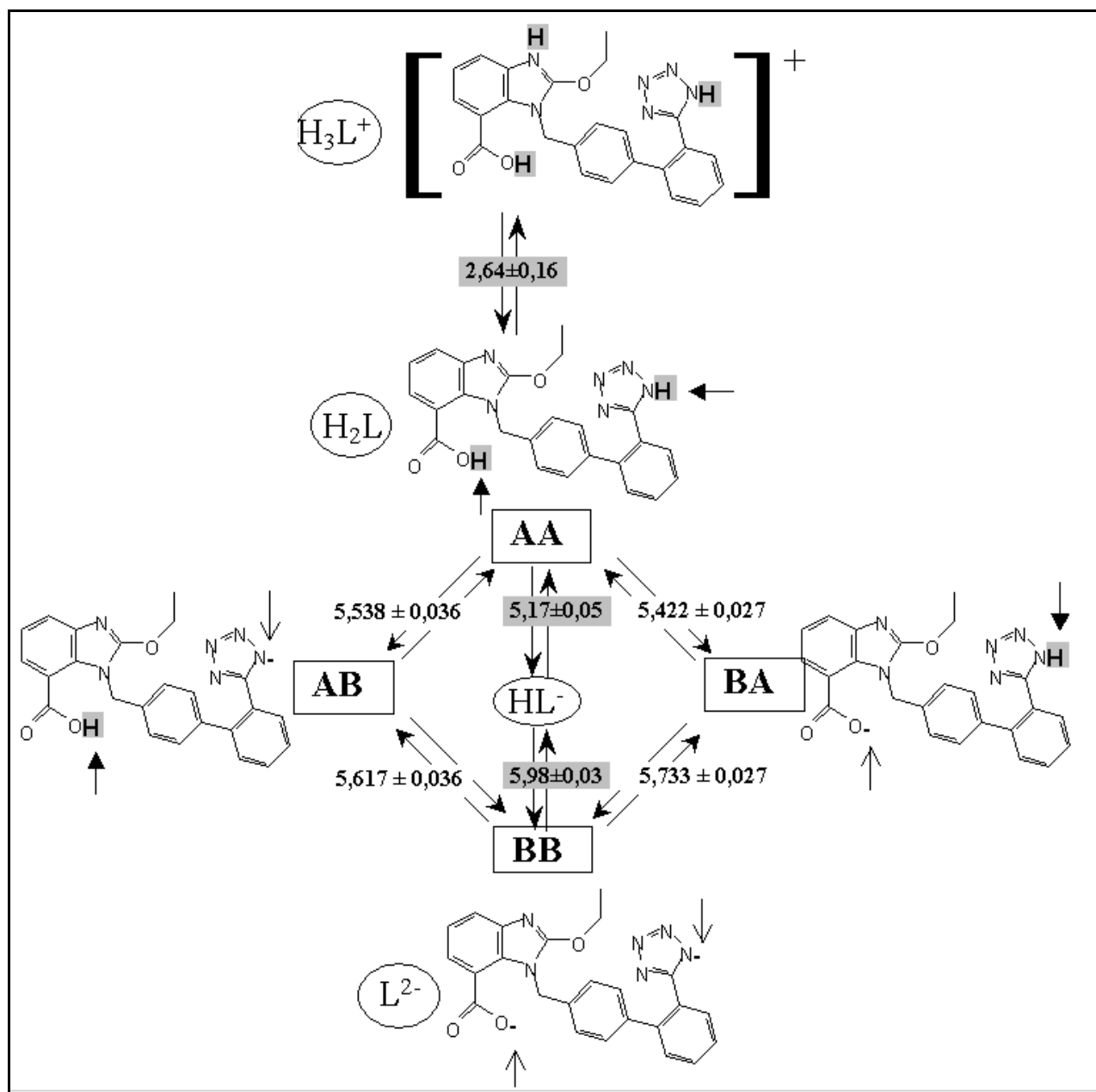
- a)  $\text{R-CO-PO}_3\text{H}_2$
- b)  $\text{HOOC-CXY-P(C}_6\text{H}_5\text{)(O)OH}$  (X,Y = H, F)
- c)  $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NH-CHR'-PO}_3\text{H}_2$  (R=H,F; R'=CF<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)
- d)  $\text{HOOC-R-COOH}$  R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-; n=0, 1, 2
- e)  $\text{HOOC-R-PO}_3\text{H}_2$  R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-; n=0, 1, 3
- f)  $\text{H}_2\text{O}_3\text{P-R-PO}_3\text{H}_2$  R= -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-; n=0, 1, 2
- g) Candesartan, Bluthochdrucksenker, ein Beispiel aus der Pharmazie/Medizin.

Stabilitäts- und Dissoziationskonstanten nebst zugehörigen Genauigkeitsangaben wurden bestimmt, kritisch bewertet und übersichtlich zusammengetragen.

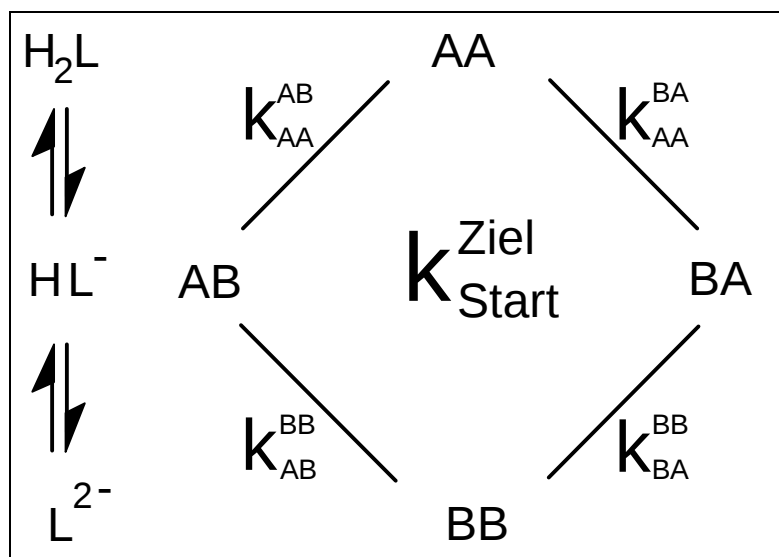
Literaturangaben zum Ionenprodukt des Wassers und zu Dissoziationskonstanten relevanter mono- und multifunktionaler Substanzklassen wurden gesichtet und in nützlichen, übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt.

Die Genauigkeit der mit dem PHOTO\_T-Konzept bestimmten makroskopischen pK<sub>S</sub>-Werte ist dabei im pK<sub>S</sub>-Bereich von 3 bis 11 meist besser als  $\pm 0,05$  pK-Einheiten und für pK<sub>S</sub>-Werte im biorelevanten pH-Bereich zwischen 6 und 8 sogar weit besser als  $\pm 0,01$  pK-Einheiten.

Die Bestimmung mikroskopischer pk-Werte konnte ebenfalls verbessert werden (Kapitel 4). Ursächlich dafür ist vor allem die Einführung der individuell auf das jeweilige Problem einstellbaren Simplex-Simulated-Annealing-Iterationsalgorithmen. Diese konnten mit einem Simulator für die mikroskopische Betrachtung von Titrations in ein zentrales Auswertungsprogramm, WINMIKRO, zusammengeführt werden (Kapitel 3). Auch die Datenvorbereitung und die Ergebnisdarstellung konnten durch WINMIKRO vereinfacht werden.



Um eine eindeutige Zuordnung mikroskopischer Dissoziationskonstanten zu den durch sie beschriebenen mikroskopischen Dissoziationsgleichgewichten zu ermöglichen, wurde mit dieser Arbeit die „HaegAr“-Nomenklatur für mikroskopische Konstanten eingeführt. Sie ordnet die Dissoziationskonstanten den jeweiligen Dissoziationsorten im Molekül zu. Die Eindeutigkeit wird dabei durch Einführung der Prioritätsregeln der R,S-Nomenklatur nach Cahn-Ingold-Prelog in die Bezeichnung der Dissoziationsorte des Moleküls erreicht.



In einer Kooperation mit Herrn Dr. K. Kreidler (Struktursimulation) wurden die Werkzeuge des PHOTO\_T-Konzeptes erstmalig für die Bestimmung der Struktur interner Wasserstoffbrücken in wässriger Lösung angewandt (Kapitel 5). Dabei gelang es, die Struktur für einige homologe Dicarbon-, Diphosphon- und Phosphonocarbonsäuren im Dissoziationsgleichgewicht zu bestimmen.

### *8.1 Ausblick - Bestimmung ionenspezifischer Parameter*

Werden die Werkzeuge des erweiterten PHOTO\_T-Konzeptes leicht modifiziert, so können sie auch für die automatisierte simultane Serienbestimmung der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  für mikroskopische Ionen im Gleichgewicht verwendet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Diodenarray-Spektrometer registriert nämlich simultan die Absorptionen bei 512 Wellenlängen. Daraus resultieren im PHOTO\_T-Konzept auch 512 Funktionen „Absorption gegen pH“ (Scan). Jeder Scan basiert auf der strukturellen Änderung des Moleküls im Titrationsverlauf. Durch ihr Änderungsverhalten im Titrationsverlauf können die Absorptionen einzelnen Chromophoren bzw. Molekülorten zugeordnet werden. Da nun durch das PHOTO\_T-Konzept auch die jeweilige mikroskopische Molenbruchverteilung für jeden Titrationspunkt zugänglich ist, kann auch der molare dekadische Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  für jede relevante Wellenlänge berechnet werden.

WINMIKRO liefert dieses Ergebnis für die Wellenlänge deren Scan („Absorption gegen  $p_{\text{H}}$ “) zur Iteration der mikroskopischen Dissoziationskonstante herangezogen wurde bereits heute (vgl. Kapitel 4). Eine Modifikation dieses Programms würde also die simultane Bestimmung von 512 molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten aller im Gleichgewicht befindlichen mikroskopischen Ionen in Lösung aus den Meßdaten einer Titration heraus ermöglichen.

## 9 Anhang - Inhalt der beiliegenden CD-ROMs

Dieser Dissertationsschrift liegen 2 CD-ROM(s)<sup>1</sup>, auf denen alle dissertationsrelevanten Daten gespeichert sind, bei. Dies umfaßt sowohl Originalmeßdaten wie Spektren ( $\Rightarrow$  PHOTO\_T- und ASCII-Format) und Titrationsdaten ( $\Rightarrow$  TR600- und MINI\_T-Format), als auch prozessierte Daten, welche im Rahmen der Auswertungen (Bestimmung der Makro-pK<sub>s</sub>- und Mikro-pk-Werte; Ergebnispräsentation) entstanden sind.

Auswertungsdaten liegen als ASCII-Dateien (ITERAX, WINMIKRO) oder im Microsoft Excel- und Microsoft Word-Format vor (Programmversion „Microsoft Office 2000“).

Das Stammverzeichnis beider CDs enthält die im Folgenden beschriebenen Hauptverzeichnisse (vergleiche Abbildungen 9.1 bis 9.3).

### \Infos (CD1 und CD2)

ASCII-Textdateien mit wichtigen Informationen. Im Unterverzeichnis \ARJ befindet sich das Microsoft-DOS-kompatible Datenkomprimierungs- und Archivierungsprogramm „arj.exe“ (Robert K Jung). In allen anderen Verzeichnissen enthalten die Unterverzeichnisse \ARJ die gleichen Daten ihres Oberverzeichnisses in Form komprimierter Archivdateien. Diese Dateien können mit dem Programm arj.exe ausgepackt werden. Der DOS-Ebenen-Befehl dazu lautet: „arj x -y -v -r Dateiname“.

### \Serien (CD1 und CD2)

Hier befinden sich die Meßdaten (Meßwerte, Spektren) und daraus gewonnene Iterationsergebnisse. Die Verzeichnisstruktur ist in Abbildung 9.1 exemplarisch dargestellt.

---

<sup>1</sup> CD-ROM (Compact-Disk-Read-Only-Memory) Optisches Datenspeicherungsmedium, daß nur einmal beschrieben werden kann. Ein Teil der Arbeiten enthält eine dritte CD-ROM mit der zur Prozessierung der Daten verwendeten Software, da erfahrungsgemäß neuere Softwareversionen (insbesondere bei Programmiersprachen) Dateien wesentlich älterer Versionen nicht mehr vollständig erkennen bzw. compilieren können.

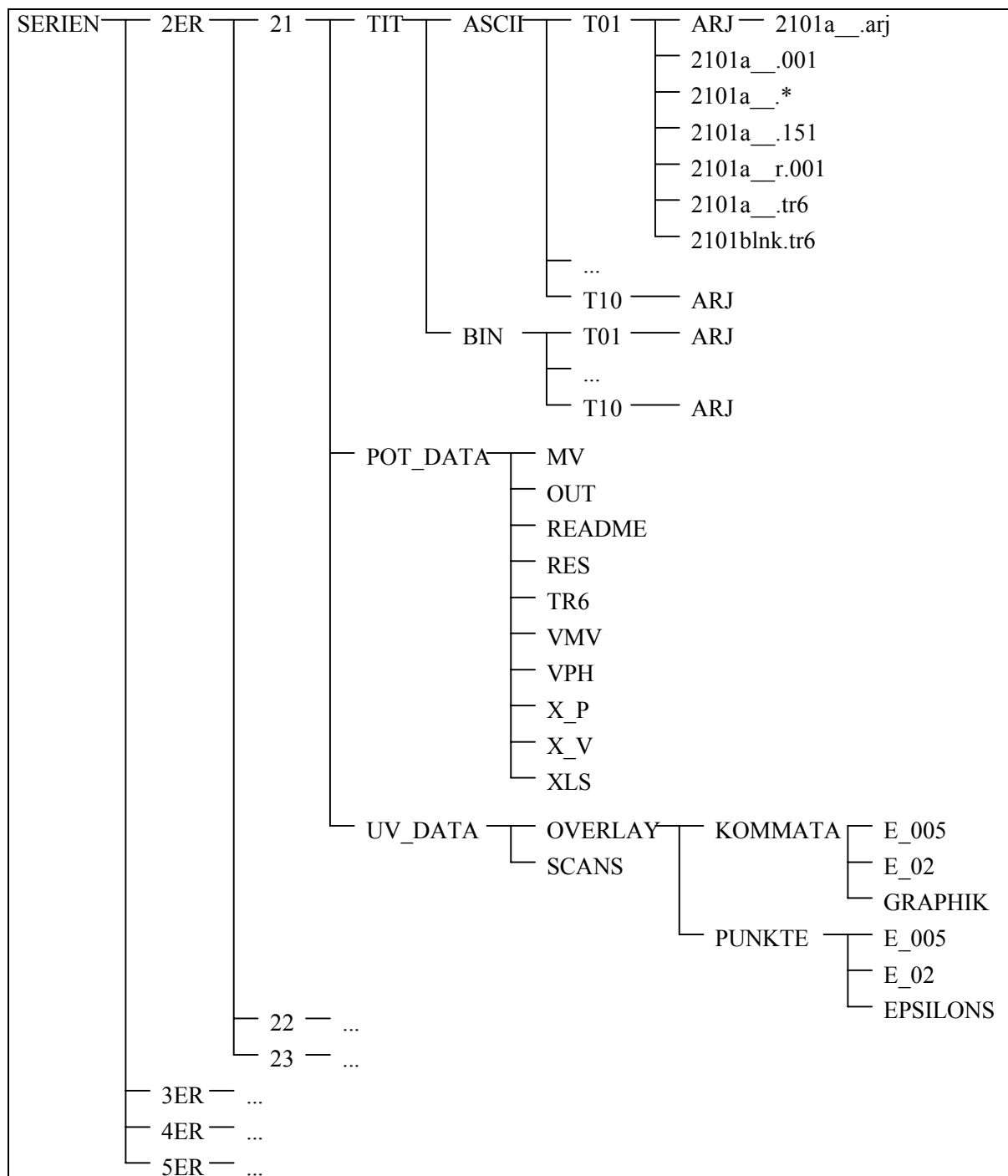


Abbildung 9.1: Verzeichnisstruktur für Meßdaten („Serien“).

### *Allgemeiner Aufbau der Dateinamen*

Jeder Substanz wurde in der Dissertation eine zweistellige Nummer zugeordnet (vgl. Kapitel 2). Die Substanzen sind dabei nach Untersuchungsserien geordnet. Zu jeder Titration existieren mehrere Dateien. Der jeweilige Dateiname besitzt, durch Microsoft-DOS 6.22 limitiert, inklusive seiner Erweiterung 8+3=11 Ziffern z.B.: „**aabbcdde.fff**“. Hierbei bedeuten im einzelnen:

- aa** Zweistellige Substanznummer. Bsp.: 54 entspricht 5er-Serie Substanz 4.
- bb** Zweistellige Titrationsnumerierung (für jede Substanz getrennt gezählt).
- c** „\_“ Weder Säure- noch Basezusatz vor Titrationsbeginn ( $\Rightarrow$  eigensauer).  
 „a“ Zusatz an starker Säure (z.B.: HCl)  $\Rightarrow$  Start bei negativem  $\tau$ -Wert!  
 „b“ Zusatz an starker Base (z.B.: NaOH)  $\Rightarrow$  Start bei positivem  $\tau$ -Wert!
- dd** Elementsymbol des zugegebenen Ions „dd“ (Komplexbildungstitrationen).
- e** „r“ Referenzspektrum.  
 „y“ Hier gelangte ein verkürzter Datensatz zur Iteration.
- fff** „tr6“ Titrationsdatendatei des Titratorprogrammes TR600 (SCHOTT)  
 „sik“ Sicherheitskopie der obigen Datei  
 „001“ ... „999“ Zahlen stellen reine Numerierungen der UV-Vis-Probe-Spektren bzw. UV-Vis-Referenz-Spektren dar  
 „arj“ Komprimierte Archivdatei mit Titrationsdaten inklusive Blanktitrationsdaten und UV-Vis-Spektren (Referenz und Probe)

### *Spezielle Bezeichnungen*

- cdde** „blnk.tr6“  $\Rightarrow$  Titrationsdaten der Blanktitration zur Titration „aabb“, die zur Kalibrierung der Glaselektrode auf konzentrationsbezogene  $p_{\text{H}}$ -Werte dienen.  
 „scan.nnn“  $\Rightarrow$  Scandaten mit Dezimalpunkt (ASCII).  
 „sc\_k.nnn“  $\Rightarrow$  Scandaten mit Dezimalkommata (ASCII).  
 „sc\_k.xls“  $\Rightarrow$  Exceldatei mit Scandaten und diversen Graphiken.  
 „sc\_d.xls“  $\Rightarrow$  Wie oben, aber nur die eingebundenen Graphiken.

### *Verzeichnisse*

Das jeweilige Titrationsdatenverzeichnis „TIT“ enthält die Unterverzeichnisse „BIN“ und „ASCII“. Beide enthalten die gleichen Daten. Für jede Titration sind die Originaltitrationsdaten und UV-Vis-Spektren gespeichert. Das BIN-Verzeichnis enthält die Spektren in binär kodierter (Original-)Form, das ASCII-Verzeichnis enthält sie in Form von Text-Dateien. Die jeweiligen Unterverzeichnisse geben die Titrationsnummern an (z.B.: T02 für die 2. Titration).

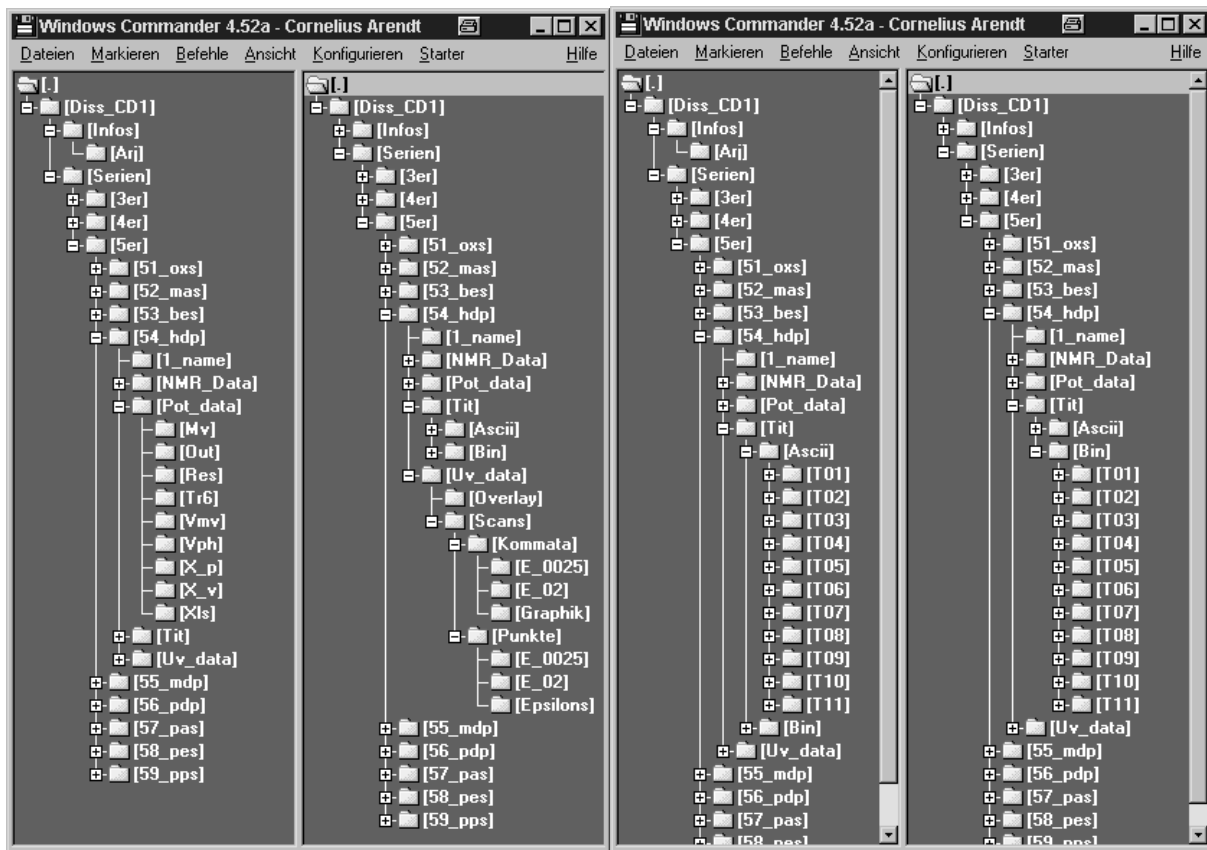


Abbildung 9.2: Verzeichnisstruktur der CD1 zur Dissertation Arendt.

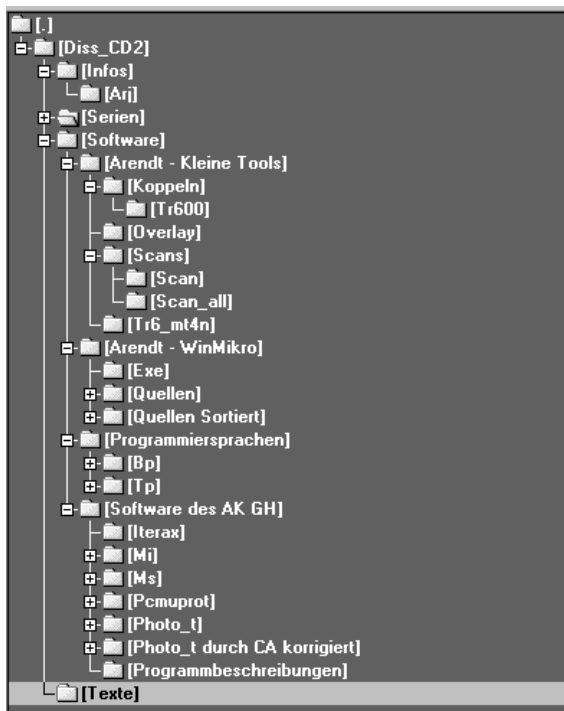


Abbildung 9.3: Verzeichnisstruktur der CD2 zur Dissertation Arendt.

**\Software (CD2)**

Im Rahmen der Dissertation entwickelte Software (Kleine Tools und WINMIKRO; jeweils Quelldateien und Exe-Files), Softwareentwicklungen des Arbeitskreises und die zur Compilierung der Quellen notwendigen Programmiersprachen wurden hier gespeichert.

Zur Compilierung wurden die Programmiersprachen Turbo-Pascal 6.0, Borland-Pascal 7.0 und Delphi 1.0 (alles BORLAND GmbH, Langen) verwendet. Damit ergaben sich sowohl zu Microsoft-DOS kompatible Hilfsprogramme ohne ein aufwendiges Userinterface, als auch zu Microsoft-Windows-3.11/95/98/ME/NT3.5/NT4.0/2000 kompatible 16-Bit-Code-Programme nach Windowsstandard. Alle Programme die direkt auf die binär kodierte UV-Vis-Spektren zugreifen wurden mit Turbo-Pascal 6.0 compiliert, da der Spektrenrecord nur in einer compilierten nicht aufwärtscompatiblen Turbo-Pascal-Unit von CARL ZEISS, Jena zur Verfügung gestellt wurde.

**\Texte (CD2)**

Die in Kapitel unterteilte Dissertationsschrift ist hier in Form von Microsoft-Word-2000-Dateien gespeichert.