Untersuchungen zur Löslichkeit und Kristallisation von Calciumphosphonaten

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

Dissertation

zu Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
vorgelegt

von Dipl.-Chem. Rasha Hussein
geboren am 26.11.1978 in Damaskus

Gutachter: Prof. Dr. W. Voigt, Freiberg
Prof. Dr. A. König, Erlangen-Nürnberg

Tag der Verleihung: 5.12.2014

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.
Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

.....

.....

.....

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.
Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den

Rasha Hussein

Für

Hicham

Mohammad & Ranim

Und meine Eltern

Danksagung

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Voigt** für das interessante Thema und die Betreuung während meiner Promotionszeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt dabei Frau R. Moßig für die Durchführung der zahlreichen Ramanspektroskopie-Messungen und thermischen Analysen. Weiterhin danke ich Frau M. Seifert für die Messungen am Pulverröntgendiffraktometer. Frau N. Weiß danke ich für die ICP-OES Messungen. Herrn Dr. H. Schmidt danke ich für die Anfertigung von Messungen am Einkristallröntgendiffraktometer.

Für das Korrekturlesen des Manuskripts bedanke ich mich bei Frau Julia Sohr und Herr Horst Schmidt.

Weiterhin danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für die freundschaftliche Atmosphäre. Allen Kolleginnen und Kollegen, die mir sprachlich und wissenschaftlich immer wieder bereit waren zu helfen, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der Damaskus Universität danken, die mir die Gelegenheit und die Möglichkeit zur Promotion außerhalb meines Heimatlandes gegeben hat.

Ein herzlicher Dank gilt meinen Eltern und meinen Geschwistern, die mich immer fördern. Ebenso meinem Mann Hicham, meinen Sohn Mohamad, und meiner Tochter Ranim, die meinen Weg mitgingen und meine Arbeit mittrugen, und meinen oft wechselhaften Launen und meinem Zeitmangel in stressigen Phasen mit viel Geduld und Verständnis begegnet sind.

Danke für Alles

Untersuchungen zur Löslichkeit und Kristallisation von Calciumphosphonaten

INHALTSVERZEICHNIS:

1. EINLEITUNG 1

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN 4

2.1 Struktur und Eigenschaften von Phosphonaten 4

2.2 Gleichgewichtskonstanten 1

2.2.1 Definition von Dissoziations-, Komplexbildungs- und Stabilitätskonstanten 20

2.2.1.1 Dissoziationskonstanten 20

2.2.1.2 Komplexbildungskonstanten 23

2.2.2 Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten 26

2.2.2.1 Titrationsmethoden 26

2.2.2.2 pH-Potentiometrie 28

2.2.2.3 Kalibrierung der Glaselektrode 29

2.2.2.4 Auswertung der Messdaten 30

2.2.2.5 Auswertung der Blanktitrationen 32

2.2.3 Ionenstärkeabhängigkeit der Stabilitätskonstanten 33

2.3 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Salzen 36

3. MESSUNGEN MITTELS PH-GLASELEKTRODEN 37

3.1 Durchführung der Titrationen 37

3.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten 39

3.2.1 Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure HEDP 39

3.2.1.1 Bestimmung der Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Ionenstärken an NaCl 39

3.2.1.2 Extrapolation auf Ionenstärke Null 43

3.2.2 Aminotris(methylenphosphonsäure) [ATMP] 46

3.2.3 Ethylendiamintetra(methylen-phosphonsäure) [EDTMP] 49

Inhaltsverzeichnis

3.2.4 Diethylentriaminpenta(methylen-phosphonsäure) [DTPMP] *52*

3.2.5 Ergebnisse im Literaturvergleich *55*

3.3 Bestimmung der Bildungskonstanten von Ca-Phosphonat-Komplexen **59**

3.3.1 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Ca-HEDP-Komplexen *60*

3.3.1.1 Variation der Ionenstärke an NaCl 60

3.3.1.2 Extrapolation auf Ionenstärke Null 65

3.3.2 Bestimmung der Komblexbildungskonstanten von Ca-Aminophosphonaten ATMP, EDTMP und DTPMP *68*

4. LÖSLICHKEIT VON CALCIUMPHOSPHONATEN **85**

4.1 Präparation und Charakterisierung der Calciumphosphonate **85**

4.2 Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen **89**

4.3 Charakterisierung und Analyse der Bodenkörper der Löslichkeitversuche **91**

4.3.1 Ramanspektroskopie und Pulverdiffraktometrie *92*

4.3.2 ICP-OES Messung und Elementaranalyse *96*

4.3.3 Thermogravimetrie *101*

4.3.4 ^{31}P–NMR–Untersuchungen *105*

4.4 Löslichkeitsprodukte der Ca-Phosphonat Salze **108**

5. PRÄPARATION UND KRISTALLSTRUKTUR VON NA_5ATMP · 13 H_2O **124**

6. GERÄTE **134**

7. CHEMIKALIEN **136**

8. ZUSAMMENFASSUNG **138**

9. LITERATURSVERZEICHNIS **141**

Inhaltsverzeichnis

10. ABBILDUNGSVERZEICHNIS 152

11. TABELLENSVERZEICHNIS:.....158

12. ANHANG 161

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS:

HEDP	1 - Hydroxyethan - (1, 1 - diphosphonsäure)
ATMP	Amino-tris-methylenphosphonsäure
EDTMP	Ethylendiamin-tetra-methylenphosphonsäure
DTPMP	Diethylentriamin-penta-methylenphosphonsäure
a	Aktivität
c	Konzentration
D	Debye-Hückel Term
E	Elektrodenpotential
E_0^*	Standardpotential der Elektroden
E_d	Diffusionspotential
F	Faradaykonstante
f	Aktivitätskoeffizienten
I	Ionenstärke
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
K_s	Säurekonstante
K_W	Ionenprodukt des Wassers
m	Konzentration
NMR	Nuclear magnetic resonance
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
R	Ideale Gaskonstante
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
s	Steilheit der kombinierten Elektrode
ß	Bruttostabilitätskonstante
z	Ladung
ε	Wechselwirkungsparameter

1. EINLEITUNG

Die Literatur zum Thema der Polyphosphonate zeigt, dass die Forschung auf diesem Gebiet Ende der fünfziger Jahre sprunghaft zunahm. Ein Grund dafür liegt vor allem in dem von den Phosphaten verursachten Problem der Gewässer-Eutrophierung [Nawa 1998] [Nawa 2006]. In der chemischen Industrie, insbesondere auf dem Waschmittelsektor [Dema 2004], wurde nach geeigneten Verbindungen gesucht, um die als sogenannte Builder in den Waschmitteln enthaltenen nährstoffliefernden Di- und Triphosphate zu ersetzen. Obwohl die Waschmittelphosphate lediglich ein Drittel der Gesamtphosphatlast der Oberflächengewässer ausmachten, begann die Waschmittelindustrie mit einem enormen wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Aufwand, Polyphosphonate als Phosphatsubstitute zu entwickeln und in der Praxis einzusetzen. Es hatte sich gezeigt, dass sie die waschtechnischen Vorteile des Triphosphats in sich vereinen können, jedoch keine Eutrophierung verursachen.

Eine weitere Motivation zur Bearbeitung dieser Substanzklasse war die Beobachtung, dass zahlreiche Diphosphonate zusätzlich Threshold-Eigenschaften* aufweisen. Diese Eigenschaft ist von besonderer ökologischer und ökonomischer Bedeutung. Es handelt sich dabei um ein Phänomen, das nur bestimmte Komplexbildner aufweisen. Sie sind in der Lage, in kleinsten Konzentrationen die Ausfällung von Calciumcarbonat und Erdalkalisulfaten aus übersättigten Lösungen zu verzögern bzw. zu hemmen [Matt 1988] [Toms 1983] [Dema 2004]. Diese besondere Eigenschaft macht den Einsatz der Polyphosphonate vor dem Hintergrund des Umweltschutzes sinnvoll [Nowa 1997] [Jawo 2002]. Außerdem begründet sie ihre Verwendung in verschiedenen industriellen Bereichen wie der Flaschenreinigung, Dampferzeugung, Kühlwasserkonditionierung [Amja 2000] [Lesu 2005], der Erdölgewinnung [Toms 1986] [Coll 1975], in galvanischen und fotografischen Bädern oder als Verflüssiger für keramische Massen.

* Der Threshold-Effekt bezeichnet die nachweisbare Wirkung von Additiven in stark unterstöchiometrischen Konzentrationen, die Bildung von Niederschlägen zu verhindern oder zumindest stark zu verzögern. In übersättigten Lösungen wird die Bildung eines unlöslichen Niederschlages verhindert, indem die Oberfläche der sich zuerst bildenden Mikrokristalle durch Adsorption blockiert wird, sodass sich keine größeren Kristalle durch Anlagerung bilden können.

Ein wichtiger industrieller Gebrauch der Phosphonate liegt im Bereich von Kühlwassersystemen [Dema 2004] [Amja1997], Entsalzungsanlagen und bei der Ölförderung [Ostr 1979] [Spie 1987], wo sie die Ausfällung der Salze verhindern [Vett 1973]. In der Papier- und Textilindustrie werden sie als Stabilisator für die Peroxidbleiche eingesetzt und komplexieren dort Metalle, welche sonst das Peroxid zersetzen würden.

Phosphonate werden in der Technik auch als Korrosionsinhibitoren eingesetzt [Dema 2004] [Amja 2000] [Mikr 1987] [Dema 2005].

Phosphonate können andererseits in der Umwelt zu einer Remobilisierung von Schwermetallen führen, und die Wirksamkeit der dritten Reinigungsstufe bei der Phosphat-Elimination in Kläranlagen verringern.

Phosphonsäuren und Aminophosphonsäuren zählen zu biorelevanten Verbindungen [Olli 1996], die in der Natur die Grundlage zahlreicher ablaufender Vorgänge bilden. Diese Verbindungen können als potentielle Liganden an Komplexbildungs- und Protonierungs- / Deprotonierungsgleichgewichten teilnehmen. Da in biologischen Medien häufig sowohl bioaktive Liganden als auch Metallionen enthalten sind, wird vermutet, dass Metall-Ligand-Wechselwirkungen auftreten können. Deshalb ist die genaue Kenntnis von Komplexstabilitätskonstanten eine wichtige Grundlage zur Einschätzung der biochemischen Aktivität von solchen Liganden und Metallionen und ihrer Wirkung in biologischen Systemen.

Diese biorelevanten Substanzen zeigen vom pH–Wert abhängige Protonierungs- sowie Deprotonierungsgleichgewichten des Liganden, bei denen man vermutet, dass sie mit deren pharmazeutischer Wirksamkeit in Zusammenhang stehen können. Auch Metallkomplexbildungsgleichgewichte sind von großem pharmazeutischen Interesse [Blum 1994] [Gera 1995].

Phosphonatgruppenhaltige Komplexbildner üben wichtige Funktionen in der therapeutischen und diagnostischen Medizin aus [Yano 1973] [Schw 1988] [Papa 2006].

Technisch werden besonders die Substanzen Amino-tris-methylenphosphonsäure (ATMP oder NTMP), Ethylendiamin-tetra-methylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylen-triaminpenta-methylenphosphonsäure (DTPMP) und Hexaethylendiamin-tetra-methylenphosphonsäure (HDTMP) eingesetzt. Die hohe Wasserlöslichkeit der Phosphonate, die chemische Stabilität und ihre Eigenschaften bei der Dispersion/Flockung sowie die Stabilisierung von Bleichlaugen erlauben ein breites Einsatzgebiet. Die Stabilität der Metallkomplexe steigt mit zunehmender

Zahl der Phosphonsäuregruppen. Die Komplexe sind zudem wasserlöslich, so dass die Metalle in Lösung gehalten werden können. Die Phosphonate verfügen zusätzlich über eine sehr starke Adsorption an fast alle mineralischen Oberflächen. Auch im pH-Bereich der natürlichen Gewässer ist die Adsorption der Phosphonate sehr hoch, weshalb die Phosphonate in gelöster Form nur in sehr niedriger Konzentration vorkommen. Ein weiterer Vorteil der Aminophosphonate besteht in der relativen einfachen Synthese aus den kostengünstigen Ausgangsstoffen phosphorige Säure, Amin und Formaldehyd.

Allerdings gibt es kaum Angaben über die Löslichkeiten von Phosphonaten, noch weniger, um nicht zu sagen gar keine Angaben findet man über die thermodynamischen Löslichkeitskonstanten.
In der vorliegenden Arbeit sollten für ausgewählte Aminophosphonate die Löslichkeitskonstanten der schwerlöslichen Calciumsalze ermittelt werden. Hierfür sind neben den eigentlichen Löslichkeiten auch die Bestimmungen der Dissoziationskonstanten der freien Säuren sowie die Komplexbildungskonstanten mit Ca^{2+} notwendig. Als Phosphonsäuren werden ausgewählt:

- -1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure HEDP.
- -Amino-tris-methylenphosphonsäure ATMP.
- -Ethylendiamin-tetra-methylenphosphonsäure EDTMP.
- -Diethylentriamin-penta-methylenphosphonsäure DTPMP.

Da in vielen praktischen Anwendungen NaCl Hauptbestandteil der Elektrolytzusammensetzung ist, werden die Ionenstärken der Lösungen mit diesem Salz eingestellt.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Struktur und Eigenschaften von Phosphonaten

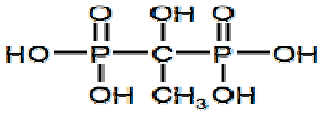
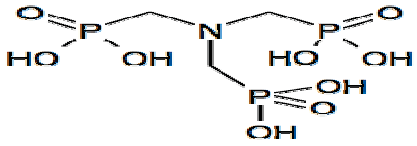
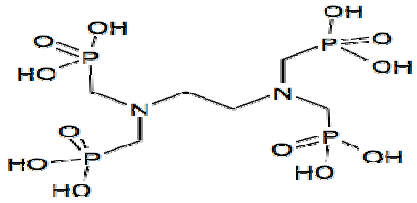
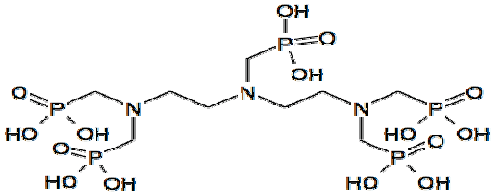
In den letzten Jahrzehnten wurde eine wachsende Anzahl von Chemikalien hergestellt, die Phosphonate als Funktionsgruppen in den Strukturen enthalten. Bei Phosphonaten handelt es sich um phosphororganische Komplexbildner mit direkter Phosphor-Kohlenstoffbindung.
Organische Phosphonate sind definiert über ihre sehr stabile C-P-Bindung und leiten sich als organische Verbindungen von Phosphonsäure (phosphonic acid) ab. Die Verbindungen dieser Stoffgruppe haben die allgemeine Struktur R-PO$(OH)_2$ (R = Alkyl-Rest oder Aryl-Rest) und unterscheiden sich von den Estern der Phosphorsäure durch die direkte Bindung des Phosphors mit Kohlenstoff (C-P-Bindung). Bei Phosphaten liegen hingegen C-O-P-Bindungen vor, die sich im Vergleich zu C-P-Bindungen viel leichter hydrolysieren lassen. In Verbindungen diesen Typs sind die Eigenschaften eines Salzes (bzw. einer Säure) mit den Eigenschaften von organischen Verbindung verknüpft. So gibt es viele Verbindungen diesen Typs, die in Wasser löslich sind.

Die Phosphonate zeichnen sich durch folgende allgemeine Eigenschaften aus:

- hervorragendes Sequestriervermögen, d. h. Komplexbildung mit Metallionen in stöchiometrischen Verhältnissen.
- Verhinderung der Ausfällung von schwerlöslichen Erdalkaliverbindungen ("Härte"), z.B. Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Bariumsulfat unter substöchiometrischen Bedingungen (Threshold- Effekt).
- sehr gutes Dispergiervermögen, d. h. Stabilisierung von verteilten Feststoffen in Suspensionen und Schlämmen, Verhinderung von unerwünschten Flockungsprozessen.
- hervorragende Hydrolysestabilität, auch bei hohen Temperaturen und über einen weiten pH-Bereich.
- korrosionsinhibierende Wirkung.

Die Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Phosphonsäuren sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tab. 2-1: Formel, Struktur und molare Masse der ausgewählten Phosphonsäuren.

Phosphonsäure	**Formel / molare Masse**	**Strukturformel**
HEDP 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	$C_2H_8P_2O_7$ bzw. $C_2H_3(OH)(H_2PO_3)_2$ M = 206,03 g/mol	
ATMP Amino-tris-methylenphosphonsäure	$C_3H_{12}NP_3O_9$ bzw. $C_3H_6N(H_2PO_3)_3$ M = 299,05 g/mol	
EDTMP Ethylendiamin-tetra-methylenphosphonsäure	$C_6H_{20}N_2P_4O_{12}$ bzw. $C_6H_{12}N_2(H_2PO_3)_4$ M = 436,18 g/mol	
DTPMP Diethylentriaminpenta-methylenphosphonsäure	$C_9H_{28}N_3P_5O_{15}$ bzw. $C_9H_{18}N_3(H_2PO_3)_5$ M = 573,20 g/mol	

Unter Speziation in wässriger Lösung werden im Allgemeinen drei mögliche Vorgänge zusammengefasst:

- Die Dissoziation /Deprotonierung/ der Phosphonsäuren in Abhängigkeit von pH-Wert.
- Die Komplexbildung unter Anwesenheit entsprechender Metallionen.
- Die Bildung bzw. die Fällung schwerlösliche Salze.

2. Theoretische Grundlagen

Phosphonsäuren sind mehrprotonige Säuren und ihre Protolyse ist eine Funktion des pH-Wert. HEDP, ATMP, EDTMP und DTPMP sind Phosphonsäuren, die bei Zugabe von OH^--Ionen erst einfach (Gl. 2.1) und bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes vollständig deprotoniert (Gl. 2.2) vorliegen.

$$H_nL \rightleftharpoons H_{n-1}L^- + H^+ \qquad \text{Gl. 2.1}$$

$$HL^{n-1} \rightleftharpoons L^{n-} + H^+ \qquad \text{Gl. 2.2}$$

Der Großteil der Phosphonsäure liegt im stark sauren pH-Bereich vollständig protoniert vor. Mit steigendem pH-Wert werden die Phosphonsäuren entsprechend ihrer Dissoziationskonstanten schrittweise deprotoniert. Während die Abspaltung des ersten Protons leicht und vollständig erfolgt, werden alle weiteren Protonen schwerer und unvollständig abgespalten. In Tabelle (1.1) wurden die pK_s-Werte für HEDP, ATMP, EDTMP und DTPMP bei Raumtemperatur zusammengestellt.

Tab. (1-1): pK_s-Werte der verschiedenen Phosphonate bei Raumtemperatur t = 25°C

PK_n	**HEDP**	**ATMP**	**EDTMP**	**DTPMP**
PK_1	1,21[1,a] 1,16[2,b]	0,5[3,b] -[4,c]	-[5,c] -[6,d]	1,04[7,b]
PK_2	2,34[1,a] 2,33[2,b]	1,2[3,b] -[4,c]	1,16[5,c] - [6,d]	2,08[7,b]
pK_3	6,44[1,a] 6,75[2,b]	4,39[3,b] 4,46[4,c]	2,80[5,c] 2,8[6,d]	3,11[7,b]
PK_4	10,08[1,a] 8,83[2,b]	5,48[3,b] 5,69[4,c]	5,00[5,c] 5,09[6,d]	4,15[7,b]
PK_5		6,64[3,b] 6,98[4,c]	6,24[5,c] 6,23[6,d]	5,19[7,b]
PK_6		12,07[3,b] 12,30[4,c]	7,72[5,c] 7,51[6,d]	6,23[7,b]
PK_7			9,64[5,c] 9,33[6,d]	7,23[7,b]
PK_8			-[5,c] 11,61[6,d]	8,30[7,b]
PK_9				11,18[7,b]
PK_{10}				12,58[7,b]

I: Ionenstärke: a) I= 1 KCl; b) I= 1 NaCl; c) I= 0,2 KCl; d) I= 0,15 NaCl jeweils bei 25°C.

Literatur: 1- [Kaba 1967]; 2- [Vasi 1983]; 3- [Gros 2004]; 4- [Kiss 1997]; 5- [Marc2004]; 6- [Kalm2008]; 7- [Toms 1994]

2. Theoretische Grundlagen

Bereits 1895 wird über die Synthese der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure **HEDP** berichtet [Baey 1973]. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigten sich seitdem mit der Synthese und den Einsatzmöglichkeiten [Yano 1973] [Schw 1988] [Over 1974] [Blas 1971]. Durch die Umsetzung von Acetylierungsmitteln, wie Acetanhydrid und Acetylchlorid mit phosphoriger Säure und definierten Mengen Wasser bilden sich Zwischenprodukte aus denen sich durch Wasserdampfbehandlung die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure isolieren lässt.
Die Säure ist leicht wasserlöslich und kristallisiert aus konzentrierten wässrigen Lösungen als Monohydrat (HEDP.H2O) aus [Ucht 1972].
Bei der potentiometrischen Titration der HEDP werden zwei Potentialsprünge erhalten, entsprechend einem Di- und Trialkalisalz, in stark basischer Lösung erhält man noch einen Sprung für das Tetraalkalisalz. Die Verbindung verhält sich normaler weise gegenüber Alkali- und Tetramethylammoniumhydroxid nicht als fünfbasige Säure, sondern als vierbasige Säure. Erst bei pH > 11,5 dissoziiert auch das Proton der Alkoholgruppe ab.
Von verschiedenen Autoren wurden die Dissoziationskonstanten für die 1- Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure wiederholt bestimmt. Anhang H (Tab. H-1) gibt einen Überblick über die publizierten Dissoziationskonstanten. Abbildung (2-1) gibt das Dissoziationsschema von HEDP wieder.

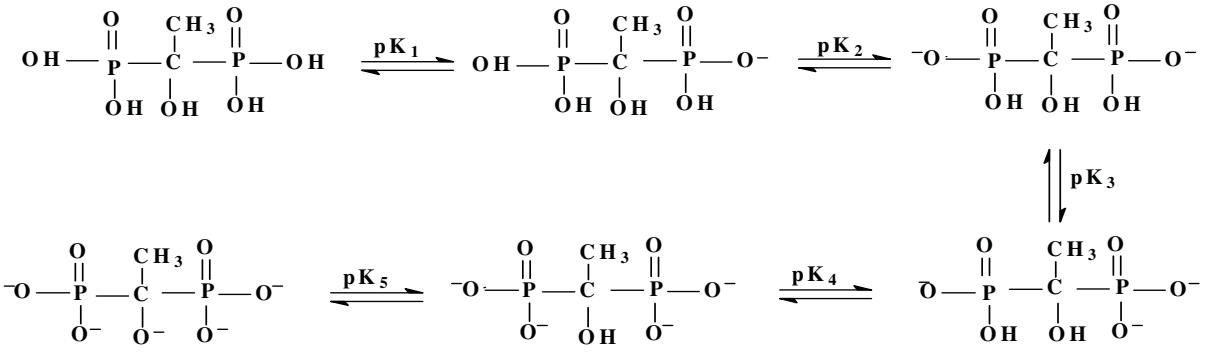


Abb. 2-1: Dissoziationsschema von HEDP.

Amino-tris-methylenphosphonsäure (**ATMP**) oder auch als (**NTMP**) bezeichnet, hat in Medizin und Industrie bereits Anwendung gefunden. ATMP vermag die Auflösung des mineralischen Knochenhauptbestandteils Hydroxyapatit zu hemmen und wird zur Osteoporose-Behandlung eingesetzt [Kan 2005] [Scri 2000] [Chen 2000] [Flei 1991]. ATMP wird in der Medizin auch zur Krebsvorsorge und –behandlung [Scri 2000] genutzt.

Da ATMP-Molekül als Zwitterion vorliegt, hat mindestens ein Phosphorkern eine andere chemische Umgebung als die anderen beiden Phosphorkerne im ATMP-Molekül. Die kristallographischen Daten für die ATMP-Säure [Daly1967] bestätigen dies. Zwei Phosphoratome sind Teil von vollständig protonierten Phosphonsäuregruppen. Die dritte Phosphonsäuregruppe besitzt eine negative Ladung. Das freie Elektron ist über zwei Sauerstoffatome delokalisiert (**Abb. 2-2**).

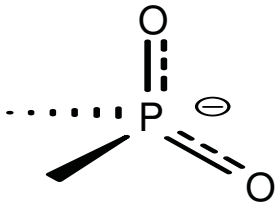


Abb. 2-2: Delokalisiertes Elektron in der Phosphonsäuregruppe.

In Anhang H (Tab. H-2) sind die Werte der Dissoziationskonstanten, die in der Literatur angegeben sind, aufgelistet [Spie 1987] [Cart 1967] [Delu 1997] [Sawa 1987] [Cecc 2001] [Mart 1989] [Gros 2004] [Kiss 1997]. Das Dissoziationsschema in Abbildung (2-3) berücksichtigt die tautomeren Gleichgewichte zwischen den Phosphonsäuregruppen und dem Aminstickstoff. Ein Proton einer Phosphonsäuregruppe geht an das Stickstoffatom des tertiären Amins. Mit steigenden pH-Wert werden zunächst alle Protonen an den Phosphonsäuregruppen abgespalten, bis nur noch der Stickstoff ein Proton gebunden hat ($[HN(CH_2PO_3)_3]^{5-}$). Die Deprotonierung des an dem Stickstoff gebundenen Protons findet nur bei sehr hohen pH-Werten statt.
Erst bei sehr hohen pH-Werten (> 8) wird das am Stickstoff gebundene Proton abgegeben. Im Falle von ATMP wäre das das Gleichgewicht zu K_6. Diese letzte Deprotonierungsstufe erfordert pH-Werte größer als 12.

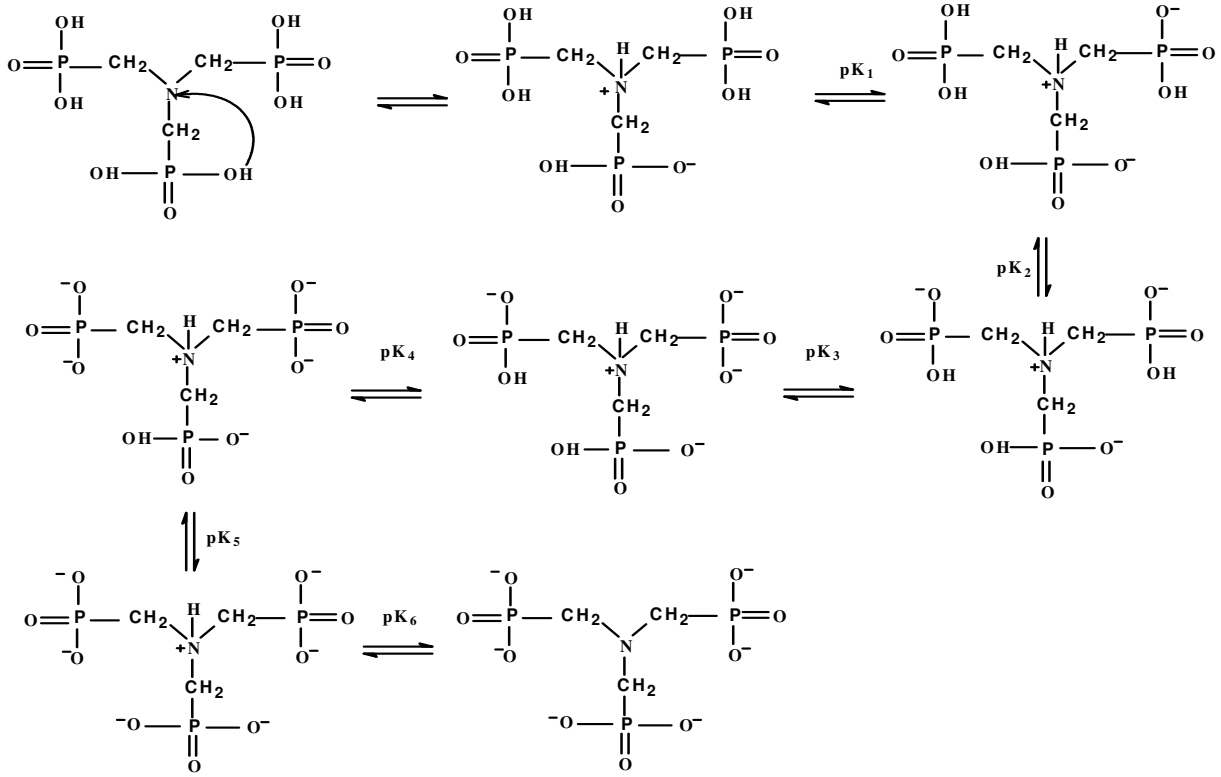


Abb. 2-3: Dissoziationsschema von Aminotris-methylenphosphonsäure ATMP.

Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) **EDTMP/ENTMP** [Jone 1983] ist im Vergleich zur strukturverwandten Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) von besonderem Interesse. EDTMP lässt sich durch zwei Methoden synthetisieren: zum einen durch das Verfahren von Irani und Moedritzer [Iran 1966] (Mannich-Typ-Reaktion) und zum anderen aus Ethylendiamin und Chlormethylphosphonsäure [Mote 1971]. Polyanchuk et al. haben für die EDTMP-Säure (EDTMP · H2O) die Kristallstruktur untersucht [Poly 1985].

Aus den experimentell ermittelten Daten und der aus der Literatur erhaltenen Deprotonierungsreihenfolge [West 1965] [Kaba 1967] [Mote 1976] [Rizk 1979] [Sawa 1993] ergibt sich folgendes Dissoziationsschema [Abb. 2-4]. Bei den Werten der Dissoziationskonstanten der EDTMP, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt worden sind, wurde EDTMP als H_8L betrachtet. In Anhang H (Abb. H-3) sind die aus der Literatur ermittelten Dissoziationskonstanten tabelliert.

Untersuchungen haben gezeigt, dass die log K-Werte bei dem Wechsel vom Titrand NaOH über TMAOH, LiOH bis zum KOH stetig ansteigen. Das Studium der Literaturwerte zeigt, dass die

ermittelten Dissoziationskonstanten der EDTMP stark schwanken [West 1965] [Kaba 1967] [Mote 1976] [Rizk 1979] [Sawa 1993]. Die Schwankungen liegen im Bereich von ein (vgl. Anhang H pK_1) bis zwei pK-Einheiten (vgl. Anhang H pK_8).

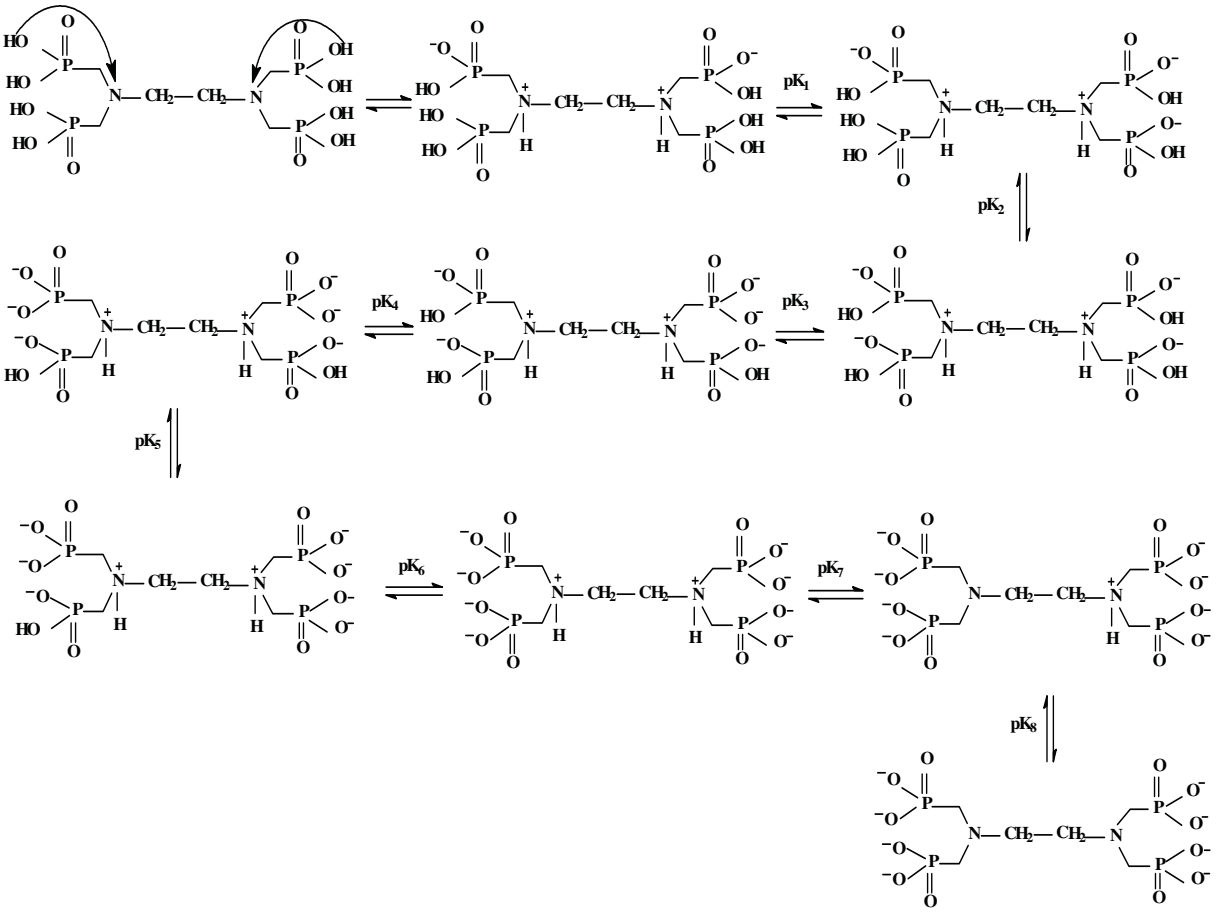


Abb. 2-4: Dissoziationsschema von EDTMP.

Das Dissoziationsschema für DTPMP, das aus den experimentell ermittelten Daten und der aus der Literatur erhaltenen Deprotonierungsreihenfolge [Toms 1965] [Kaba 1967] [Tikh 1978] [Gill 1989] [Agud 2006] resultiert, ist in Abbildung (2-5) abgebildet. In Anhang H (Abb. H-4) sind die aus der Literatur ermittelten Dissoziationskonstanten tabelliert. Gillard und Newman berichten in ihrer Veröffentlichung, dass das DTPMP-Molekül in Lösung in den unterschiedlichen Protonierungsgraden verschiedene mesomere Grenzformeln besitzt [Gill1989]. Anders als bei ATMP kann das zentrale Stickstoffatom im DTPMP-Molekül deprotoniert sein, obwohl noch acide Protonen an den Phosphonsäuregruppen gebunden sind. Es ist saurer als die Protonen an den endständigen Stickstoffatomen.

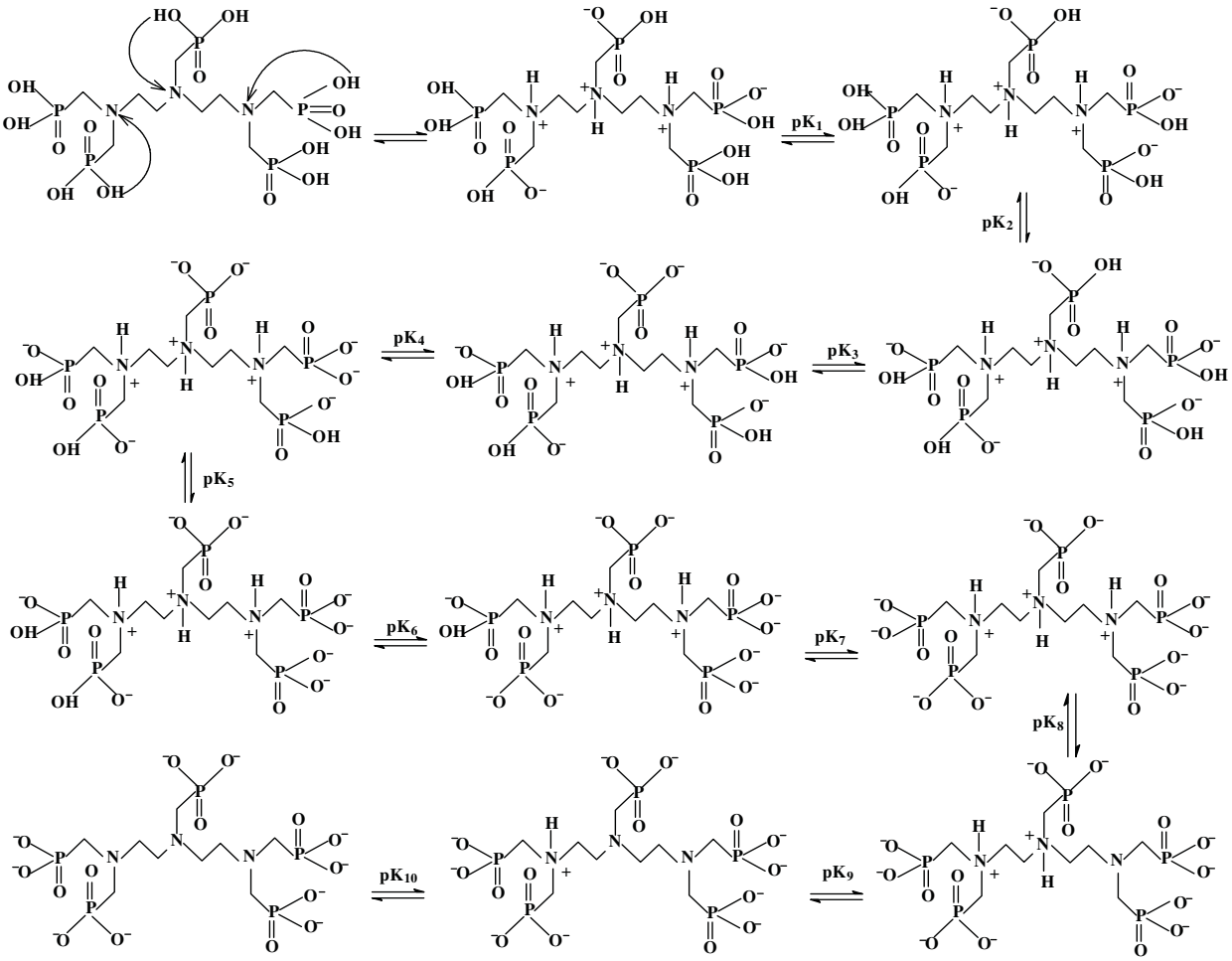


Abb. 2-5: Dissoziationsschema von Diethylenetriaminepenta(methylenphosphonsäure) DTPMP.

Sind in der Lösung Metallionen enthalten, können abhängig vom Deprotonierungsgrad der Phosphonate lösliche Komplexe gebildet werden, die in Lösung stabil sind. Sie besitzen ein sehr gutes Komplexbildungsvermögen gegenüber verschiedenen Metallion. Die Art und Menge der gebildeten Spezies der Phosphonate sind von Deprotonierungsgrad der Moleküle abhängig. Die Konzentration der Phosphonaten und Metallionen sowie der pH-Wert beeinflusst die Komplexbildung. Wichtige Einflüsse sind dabei die Temperatur und Ionenstärke. Des Weiteren sind die Art, Anzahl und geometrische Anordnung von funktionellen Gruppen im Phosphonatmolekül von Bedeutung. Mit steigender Anzahl von funktionellen Gruppen nimmt die Anzahl der beobachteten Spezies zu. Der Typ der Metallionen und deren Konzentration beeinflusst die Stabilität der gebildeten Komplexe und die Anzahl der dabei gebundenen Metallionen.

In der Literatur wird die Komplexbildung der Phosphonate mit verschiedenen Metallionen (z. B. Ca, Cu, Zn, Cd, Ni, …) und die möglichen Spezies in Lösung diskutiert {[Wada 1972], [Rizk 1980], [Delu 1998] und [Serg 2001]}. Im Anhang H wurden aus der bisher Literatur zugängliche Stabilitätskonstanten der Calcium-Phosphonat-Komplexe bei 25°C zusammengefasst.

Die meistbewährte Experimentalmethode zur Untersuchung von Stabilitätskonstanten (Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten) stellt die potentiometrische Titration (Kapitel 2.2.2) dar. Aber Hägele zeigte, dass auch NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten der Phosphonate angewendet werden kann [Häge 1994] [Häge 2000] [Augn 2002].
NMR-Spektren können vom pH-Wert und dem Grad einer Titration abhängig sein. Beeinflusst werden dabei die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Halbwertsbreiten [Augn 2002]. Diese Abhängigkeiten werden in der NMR-kontrollierten Titration genutzt, um Protolyse- und Komplexbildungsgleichgewichte zu untersuchen und Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen. Diese können in einigen Fällen mit der potentiometrischen Titration gar nicht oder nur mit Fehlern behaftet bestimmt werden [Popo 2001].
Für die NMR-kontrollierte Titration werden überwiegend Serien von Einzelproben vorbereitet, die sich schrittweise im Titrationsgrad unterscheiden. Um bei dieser Single Sample NMR Titration mögliche Fehlerquellen (Einwaagen, Konzentrationen) zu reduzieren und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherstellen zu können, werden die Serien mehrfach wiederholt. Diese Methode ist zeitaufwendig, arbeitsintensiv und ist mit einem großen Substanzverbrauch verbunden. Daher wurden und werden automatisierte NMR-kontrollierte Titrationsverfahren entwickelt [Häge 1994]. Eine Möglichkeit der *Single Sample NMR Titration* von Phosphonsäuren zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurde von Popov et al. vorgestellt [Popo1999]. Als Base wird Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) genutzt zusammen mit Tetramethylammoniumchlorid (TMACl) als Pufferreagenz. Popov kritisiert in seiner Veröffentlichung, dass unter anderem durch die Verwendung von Alkalimetallhydroxiden als Base die ermittelten Dissoziationskonstanten durch mögliche Bildungen von Metallkomplexen fehlerbehaftet sind. Ein TMAOH-TMACl-Medium interagiert dagegen nicht mit den Phosphonaten [Popo 1999]. Für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten ist in den Einzelproben der Untersuchungsreihe die Konzentration der Phosphonsäure konstant. Die

Einzelproben werden mit der TMAOH-Lösung titriert, entsprechend den zu untersuchenden Titrationsgraden. Zusätzlich wird eine TMACl-Lösung dazugegeben, wobei die Gesamtkonzentration von TMAOH und TMACl zusammen in den Einzelproben jeweils gleich ist. Daraus resultiert, dass die Volumina und die Ionenstärken *I* der Proben konstant bleiben. Mehrere Untersuchungsreihen können angesetzt werden, die sich in der Konzentration der Phosphonsäure unterscheiden. pH-abhängige Untersuchungen von Komplexbildungen von Metallionen mit den Phosphonsäuren können auf einem ähnlichen Weg durchgeführt werden. Zusätzlich zur bisher beschriebenen Vorgehensweise werden Metallhalogenid-Lösungen zu den Einzelproben gegeben mit einem festen Metallionen-Phosphonsäure- Konzentrationsverhältnis in allen Proben. Bei der Ermittlung von Komplexbildungskonstanten kann die Konzentration der Phosphonsäure, aber auch die der Metallionen variiert werden, woraus sich, je nach Ziel der Untersuchungen, zahlreiche Messreihen ergeben können.
In [Augn 2002] sind aus den ermittelten NMR-kontrollierten Titrationsdaten ionenspezifische Parameter und Dissoziationskonstanten von HEDP, Aminophosphonsäuren, Phosphinophosphonsäuren und phenolische Phosphonocarbonsäuren bestimmt worden.

Des Weiteren ist aber auch die Bildung von schwerlöslichen Salzen möglich, welche bei entsprechender Konzentration ausfallen.
Harris et al. haben verschiedene Natriumsalze mit HEDP präpariert. Sie unterscheiden sich in den stöchiometrischen Verhältnissen der Natriumatome zu den HEDP-Molekülen in den Festkörperproben [Harr 1989]. Sergienko hat in seiner Veröffentlichung Kation-HEDP-Verbindungen zusammengefasst die mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) untersucht wurden und deren kristallographischen Daten bekannt sind [Serg 2001]. Er bemerkt, dass nur für drei Erdalkali-HEDP-Verbindungen [Ca-H_2HEDP·2H_2O, Sr-H_2HEDP·3H_2O, Sr-(H_3HEDP)$_2$·4H_2O] die kristallographischen Daten veröffentlicht wurden. Eine davon ist die Verbindung Ca-H_2HEDP·2H_2O. Als Uchtmann über die erste Kristallstruktur der Ca-H_2HEDP·2H_2O berichtet, wurden die Wasserstoffpositionen nicht gut ermittelt [Ucht 1972]. In der Arbeit von Cukrowski et al. wurde dann die vollständige Koordinierungsgeometrie der Ca-Ionen und die Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur bestimmt [Cukr 2007]. In der Kristallstruktur ist Calcium achtfach koordiniert (Abb. 2-6) [Ucht 1972] [Cukr 2007].

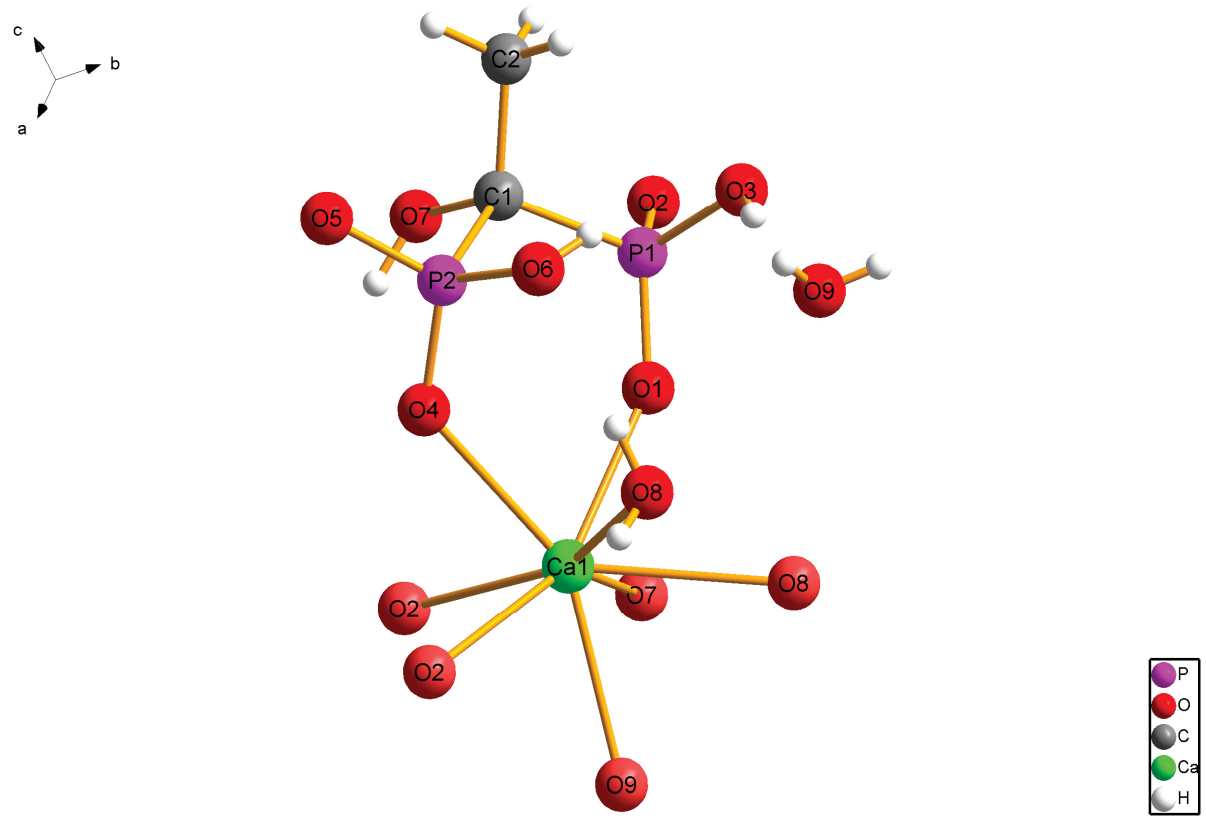


Abb. 2-6: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Ca $H_2EDP \cdot 2H_2O$ und zusätzliche O-Atome in der Koordination von Ca1 (in einer hellen Farbe angezeigt) [Ucht 1972] [Cukr 2007].

HEDP bilden nach Schneider [Schn 2010] mit Calciumionen ab einem pH-Wert von ca. 11 schwerlösliche Niederschläge, wobei es sich nach der Kristallstrukturanalyse um $Ca_2HEDP \cdot 9 H_2O$ handelt. In der Kristallstruktur von $Ca_2HEDP \cdot 9 H_2O$ wurden zwei verschiedene Calciumpositionen gefunden, die jeweils von fünf Wassermolekülen und zwei Sauerstoffatomen der Phosphonatgruppe koordiniert werden. Daraus ergibt sich für Ca1 eine Koordinationszahl von sieben. Ca2 wird noch vom zusätzlichen Sauerstoff der OH-Gruppe des Phosphonates koordiniert, wodurch sich für Ca2 eine 8-fache Koordination ergibt [Abb. 2-7] [Schn 2010].

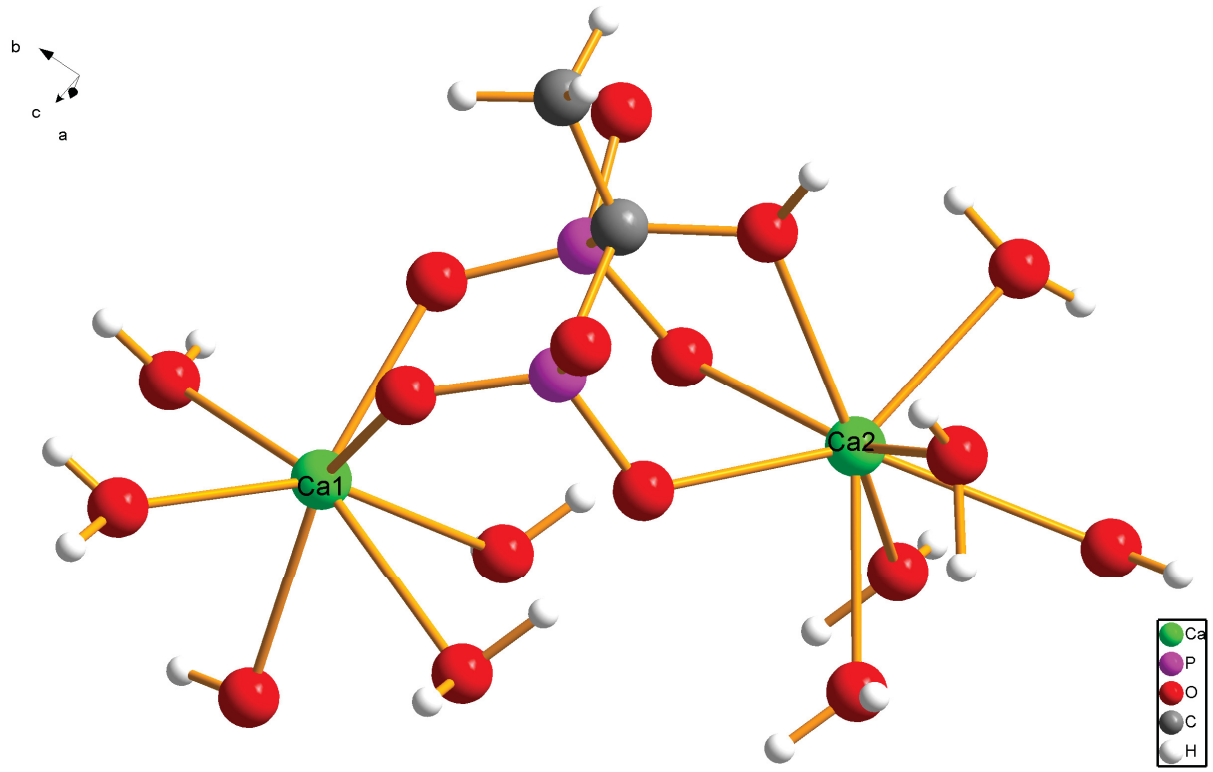


Abb. 2-7: Koordination der zwei verschiedenen Calcium-Ionen in der Kristallstruktur von $Ca_2HEDP{\cdot}9H_2O$ (Ca1 7-fach koordiniert, C2 8-fach koordiniert) [Schn 2010].

Grossmann et al. haben unter anderem die pH-abhängige Bildung von Lithium- und Natriumsalzen mit ATMP untersucht [Gros2004]. Die Natrium- und Lithium-Verbindungen $M_nH_{6-n}ATMP$ wurden mit ^{31}P-Festkörper-NMR charakterisiert. Die Ergebnisse der ^{31}P-Festkörper-NMR-Untersuchungen von Grossmann et al. an ihren Festkörperproben zeigen, dass die drei Phosphoratome des ATMP-Moleküls in den Natrium- und Lithiumverbindungen in chemisch unterschiedlichen Umgebungen vorliegen.

Martinez et al. haben für die Natrium-ATMP-Verbindung $Na_2\ H_4ATMP \cdot 1{,}5\ H_2O$ die kristallographischen Daten ermittelt [Mart 2000]. Die Kristallstruktur enthält zwei Arten von oktaedrischen NaO_6, die einen vierkernigen Na_4O_{16}-Ring bilden (Abb. 2-8).

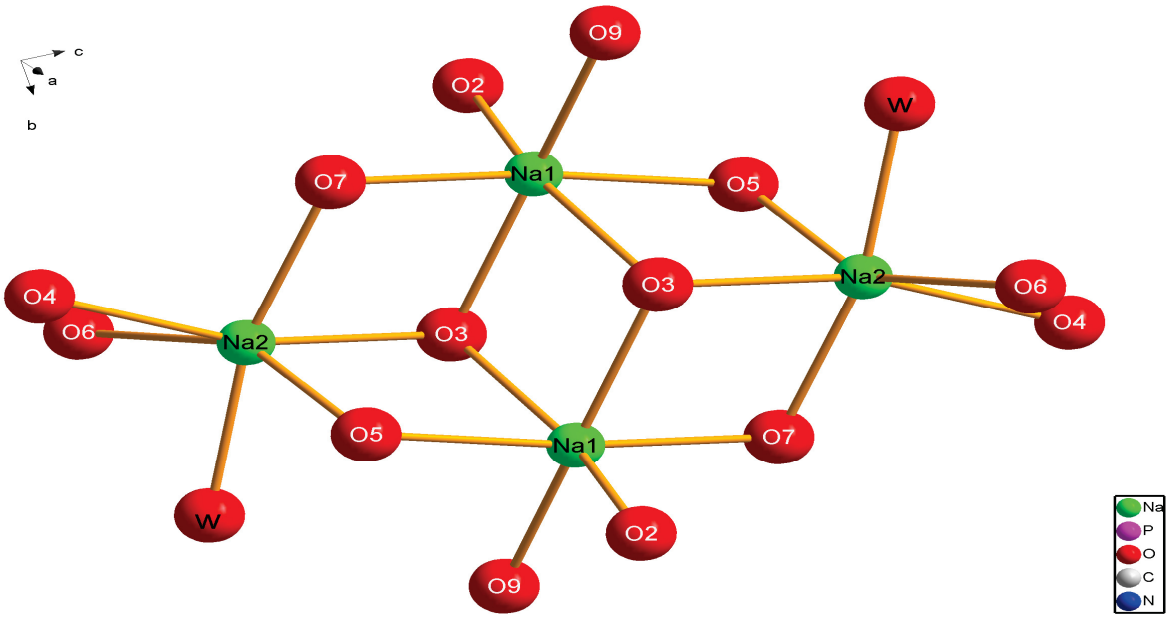
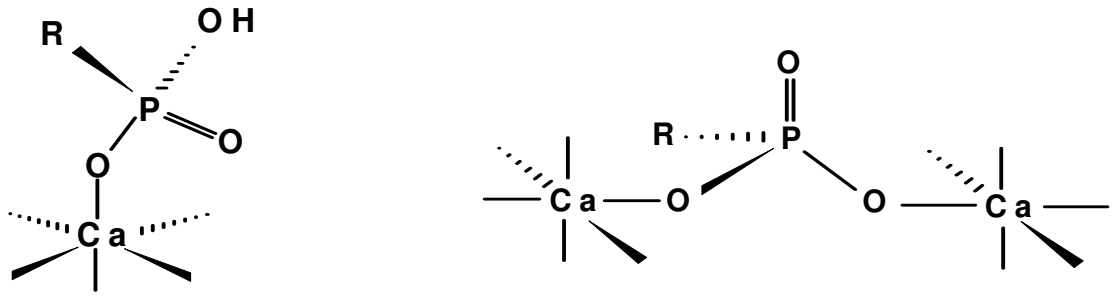


Abb. 2-8: Struktur von Na_4O_{16} in der Kristallstruktur von $Na_2H_4ATMP \cdot 1{,}5\ H_2O$ [Mart 2000].

Es sind einige Strukturdaten für ATMP-Verbindungen in den kristallographischen Datenbanken vorhanden. Doch nur für wenige Erdalkali-ATMP-Verbindungen wurden die Kristalldaten ermittelt (Mg, Sr, Ba [Dema2006], Ca [Bish2003] [Dema2004]).

Die Verbindung $[CaH_4ATMP\ (H_2O)]\infty \cdot 3{,}5\ H_2O$ wurde kristallographisch untersucht [Bish2003] [Dema2004]. Die drei Phosphorkerne haben hier nicht drei verschiedene Umgebungen, wie bei den Alkaliverbindungen [Gros2004]. Zwei Phosphonsäuregruppen im ATMP-Molekül haben die gleiche Umgebung, die jeweils zu zwei Calciumatomen koordiniert sind und eine Brücke zwischen diesen Calciumatomen bilden (Abb. 2-9 **II**). Die dritte Phosphonsäuregruppe ist nur zu einem Calciumatom koordiniert (Abb. 2-9 **I**) (Abb. 2-10).



I **II**

Abb. 2-9: Terminale (**I**) und als Brücken zwischen den Calciumatomen dienende (**II**) Phosphonsäuregruppen in der Verbindung $[CaH_4ATMP\ (H_2O)]\infty \cdot 3{,}5\ H_2O$ [Bish2003].

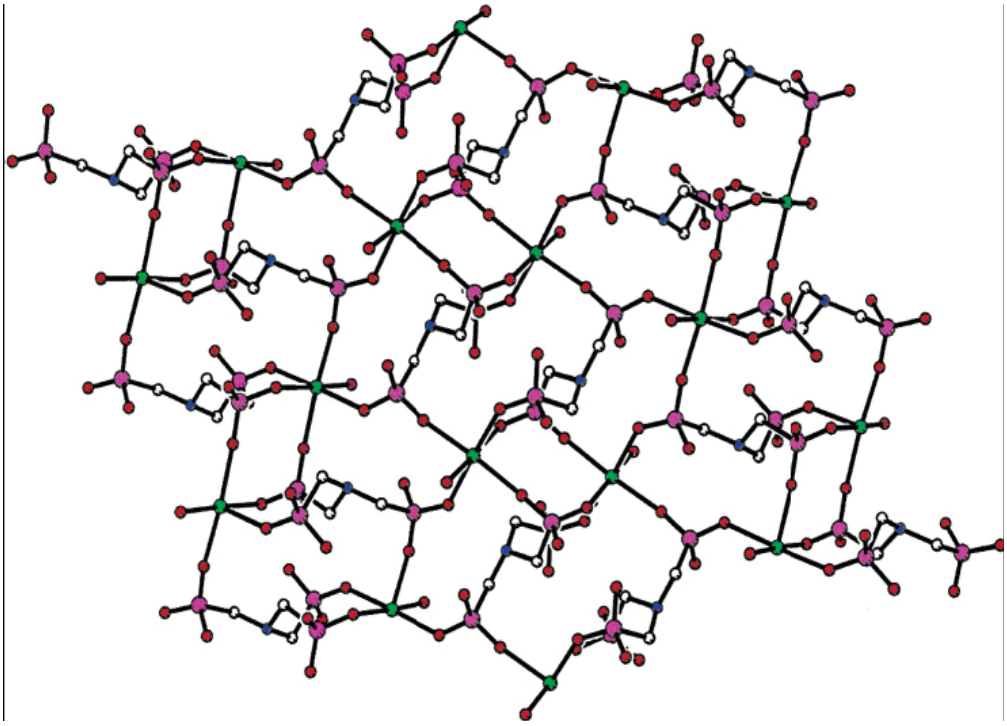


Abb. 2-10: Kristallstruktur von [$CaH_4ATMP\ (H_2O)]\infty \cdot 3{,}5H_2O$ (Ca: Grün; N: Blau; P: Violett; O: Rot; C: Weiß) [Bish2003].

Die Verbindung $K_8[Al_2(ATMP)_2(OH)_2] \cdot 20\ H_2O$ ist das einzige Beispiel in der Literatur und in den kristallographischen Datenbanken in der die ATMP-Moleküle vollständig deprotoniert sind [Geor2009]. Die Aluminiumatome liegen in dem Kation $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ vor, welches an zwei ATMP-Liganden gebunden ist. Obwohl das Aluminium in dieser Form in den kristallinen Strukturen vorliegt, können daraus keine Schlüsse für mögliche Koordinationsverhältnisse in Calcium-ATMP-Verbindungen (Ca_3ATMP) gezogen werden.

Mao et al. beschreiben in ihrer Veröffentlichung für den Komplex $Zn_2[H_2ATMP]$, dass in der Kristallstruktur einzelne Atome ungeordnet vorliegen [Mao2002]. Die asymmetrische Einheit dieser kristallinen Verbindung enthält zwei Zinkatome und ein ATMP-Molekül. Auch drei Sauerstoffatome der Phosphonsäure-gruppen haben jeweils zwei verschiedene Orientierungen. Für die Phosphoratome bedeutet dies, dass für jedes der drei Phosphorkerne in den ATMP-Molekülen verschiedene chemische Umgebungen vorliegen können.

Akyol et al. sowie Demadis et al. haben für die Calcium-EDTMP-Verbindung Ca[(H_6 EDTMP)(H_2O)$_2$] · H_2O die kristallographischen Daten ermittelt [Akyo2009] [Dema2009]. Auch hier liegt das EDTMP-Molekül als doppeltes Zwitterion vor. Alle Phosphonsäuregruppen sind einfach negativ geladen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die asymmetrische Einheit enthält das halbe EDTMP-Molekül. Daher haben jeweils zwei der vier Phosphorkerne die gleiche Umgebung. In der Kristallstruktur ist zu bemerken, dass die Ca-Atome von zwei Wassermolekülen und vier Sauerstoffe von vier verschiedenen Phosphonatgruppen koordiniert werden (Abb. 2-11).

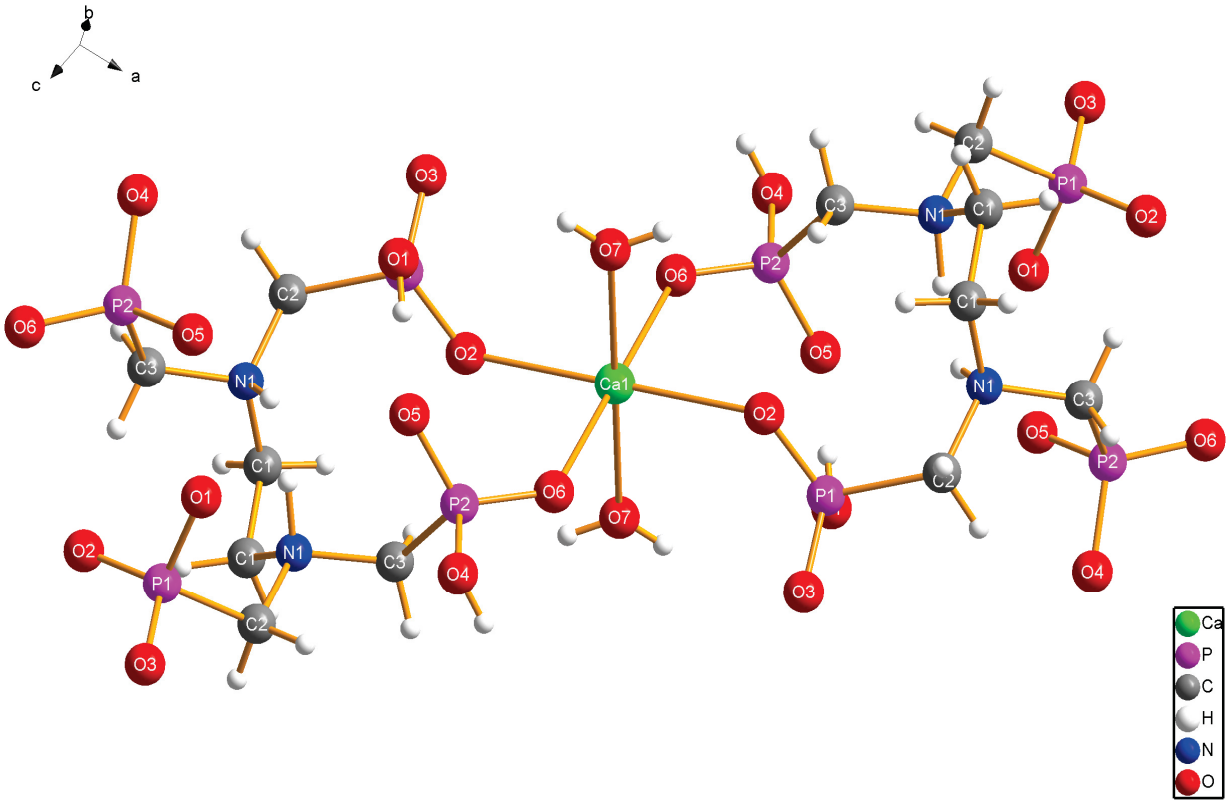


Abb. 2-11: Die Koordination von Ca in der Kristallstruktur von Ca[(H_6 EDTMP)(H_2O)$_2$] · H_2O [Akyo2009].

In den EDTMP-Verbindungen, für die in der Literatur kristallographische Daten vorhanden sind, sind die EDTMP-Moleküle zweifach negativ geladen. Kristallographische Daten von EDTMP-Verbindungen, in denen die EDTMP-Moleküle stärker deprotoniert sind, liegen nicht vor. Sawada et al. berichten, dass das acide Proton eines monoprotonierten Erdalkali-EDTMP-Komplexes in Lösung an einem der beiden Stickstoffatome gebunden ist [Sawa 1993]. Das

zweite Proton eines diprotonierten Erdalkali-EDTMP-Komplexes (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) ist an einer der Phosphonsäuregruppen koordiniert, da zwischen dem einen nicht protonierten Stickstoffatom und dem Metallion eine Koordination besteht. Bei tri- oder höherprotonierten Erdalkali-EDTMP-Komplexen sind beide Stickstoffatome protoniert.
In der Arbeit von Princz et al. wurden die Komplexe von EDTMP mit Lanthanid-Ionen (La, Eu, Gd, und Sm) bei verschiedenen Bedingungen und mittels zwei verschiedener Methoden (Verfahren) isoliert und ihre IR-Spektren und die thermische Stabilität untersucht [Prin 2002]. Die Zusammensetzungen dieser EDTMP-Verbindungen sind als $LnH_5L.x\ H_2O$ (x = 1 und 4) und $Ln_4(H_4L)_3.x\ H_2O$ (x = 2 und 5) angegeben. Der Wassergehalt der Komplexe (Salze) ist von den Bedingungen der Herstellung abhängig.

Für DTPMP-Verbindungen sind bisher in der Literatur keine kristallographischen Daten veröffentlicht worden. Tomson et al. haben zwei Arten von Calcium-DTPMP Salze bei einer Temperatur von 70°C, unterschiedlichen Ca- und DTPMP-Konzentrationen und pH-Werte von 4,7 und 5 hergestellt. Die Stöchiometrie der Verbindungen wurden als $Ca_{3,5}\ H_3DTPMP \cdot 3H_2O$ und Ca_3H_3DTPMP ermittelt [Toms 1990].

2.2 Gleichgewichtskonstanten

2.2.1 Definition von Dissoziations-, Komplexbildungs- und Stabilitätskonstanten

2.2.1.1 Dissoziationskonstanten

Die Protolyse einer einwertigen Säure in wässrigen Lösungen kann durch folgende Gleichung allgemein beschrieben werden:

$$HL + H_2O \rightleftharpoons L^- + H_3O^+ \qquad \text{Gl. (2.1)}$$

Für das oben genannte Protolysegleichgewicht gilt für die Gleichgewichtskonstante Gl. (2.2).

$$K^a = \frac{a_{L^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{HL} \cdot a_{H_2O}} = \frac{f_{L^-} \cdot [L^-] \cdot f_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]}{f_{HL} \cdot [HL] \cdot f_{H_2O} \cdot [H_2O]} \qquad \text{Gl. (2.2)}$$

Hierin bedeuten a_{L^-}, a_{H3O+}, a_{H2O} und a_{HL} die Aktivitäten, f_{L^-}, f_{H3O+}, f_{H2O} und f_{HL} die Aktivitätskoeffizienten sowie $[L^-]$, $[H_3O^+]$, $[H_2O]$ und [HL] die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Die thermodynamisch korrekte Form der Gl. (2.2) verwendet die Aktivitäten mit:

$$a_i = f_i \cdot c_i \qquad \text{Gl. (2.3)}$$

bzw. $a_i = f_i \cdot [i]$

Die Aktivitätskoeffizienten sind von der Art der Ionen und der Ionenstärke abhängig. Gibt man einen chemisch inerten Elektrolyten in großem Überschuss gegenüber dem zu untersuchenden System in die Lösung, bleibt die Ionenstärke während der Messung praktisch konstant. Da somit zusätzlich eine dominierende Ionenart vorliegt, bleiben auch die Aktivitätskoeffizienten unveränderlich und man kann mit einer Konzentrationskonstanten K^c rechnen. Zwischen K^c und K^a gelten die Beziehungen (Gl. (2.4)):

$$K^c = \frac{[L^-] \cdot [H_3O^+]}{[HL] \cdot [H_2O]} \quad \text{mit} \quad K^c = K^a \cdot \frac{f_{HL} \cdot f_{H_2O}}{f_{L^-} \cdot f_{H_3O+}} \qquad \text{Gl. (2.4)}$$

K^c wird auch als stöchiometrische Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Diese sind nur für das gleiche Elektrolytsystem (Art und Konzentration des Leitsalzes) vergleichbar.

Die Konzentration des Wassers kann bei üblichen Elektolytkonzentrationen als konstant angenommen und mit in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden. Somit erhält man mit K_s die Säurekonstante.

$$K_s^{\,a} = \frac{a_{L^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{HL}} \quad \text{bzw.} \quad K_s^{\,c} = \frac{[L^-] \,.\, [H_3O^+]}{[HL]} \qquad \text{Gl. (2.5)}$$

Die Konstante K_s nennt man Säurekonstante, Protolysekonstante oder Dissoziationskonstante. Analog dem pH-Wert formuliert man den pK_s-Wert wie folgt:

$$pK_s = -\lg K_s \qquad \text{Gl. (2.6)}$$

Im Gegensatz zu einbasigen Säuren der allgemeinen Formel HA sind Phosphonsäuren Beispiele für mehrstufige dissoziierte Elektrolyte wie Orthophosphorsäure H_3PO_4.
Für jede Dissoziationsstufe gibt es eine eigene Dissoziationskonstante $K_{s(i)}$ mit entsprechendem $pK_{s(i)}$-Wert.

Die Protolyse einer n-basigen Neutralsäure H_nL lässt sich wie folgt formulieren:

Dissoziationsstufe	Reaktionsschema	Gl. (2.7)
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	$HL^{(n-1)-} + H_2O \rightleftharpoons L^{n-} + H_3O^+$	$1 \le i \le n$

Das Massenwirkungsgesetz liefert die individuelle thermodynamische (bzw. stöchiometrische) Gleichgewichtskonstante K^a_i (bzw. K^c_i).

$$K^a_i = \frac{a_{H_{n-i}L^{i-}} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}}} \qquad \text{Gl. (2.8a)}$$

$$K^c_i = \frac{[H_{n-i}L^{i-}] \cdot [H_3O^+]}{[H_{n-(i-1)}L^{(i-1)-}]} \qquad \text{Gl. (2.8b)}$$

Bei der ersten Stufe ist zu beachten, dass nur ein kleiner Teil des in Wasser gelösten $H_{n-1}A$ als H_nA vorliegt und somit K_1 mit einer großen numerischen Unsicherheit behaftet ist. Bei genügend großem Unterschied der K- bzw. pK-Werte kann man jede Stufe für sich betrachten.

Für die pK-Werte der einzelnen Dissoziationsstufen gilt allgemein:

$$pK_1 < pK_2 < pK_3 < \ldots\ldots < pK_n \qquad \text{Gl. (2.9)}$$

Die Skala der Dissoziationskonstanten reicht von sehr hohen Werten bis zu extrem kleinen, messbar sind sie etwa in dem Intervall $10^{-15} - 10^2$.

Die einzelnen Dissoziationsstufen können oft in Form ihrer Salze isoliert werden. Anstelle der individuellen Dissoziationskonstanten können auch die Bruttodeprotonierungskonstanten β_n betrachtet werden.

Dabei handelt es sich bei β_n um das Gleichgewicht (2.10).

$$H_nL \rightleftharpoons L^{n-} + n\,H^+ \qquad \text{Gl. (2.10)}$$

$$\beta_n = \frac{[L^{n-}] \cdot [H^+]^n}{[H_nL]} \qquad \text{Gl. (2.11)}$$

Die Beziehung zwischen individuellen und Bruttoprotonierungskonstanten ist gegeben durch:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots \cdot K_n \qquad \text{Gl. (2.12)}$$

In logarithmischer Schreibweise wird Gleichung (2.12) zu:

$$\lg \beta_n = \lg K_1 + \lg K_2 + \ldots + \lg K_n \; (n = 1, 2, 3, \ldots). \qquad \text{Gl. (2.13)}$$

Werden die Reaktionen wie in Gl. (2.10) umgekehrt geschrieben sind die entsprechenden Konstanten die Bruttobildungskonstanten β_n.

Um die genannten Konstanten übersichtlich darzustellen, werden diese meist logarithmisch zur Basis 10 angegeben (siehe Gl. (2.13)). Je stabiler eine Spezies ist, desto größer ist deren zugehöriger lg β-Wert.

2.2.1.2 Komplexbildungskonstanten

Eine einkernige Komplexverbindung besteht aus einem Metallkation und den Liganden. Der Ligand setzt sich aus einem oder mehreren neutralen Molekülen und/oder Ionen zusammen, welche als L bezeichnet werden. Ein komplexes Teilchen der allgemeinen Formel M_mH_xL kann als Kation, als Anion oder als Neutralmolekül vorliegen. Allgemein stellt das Zentralion ein Metallion dar. Enthält der Komplex mehrere Metallionen spricht man von mehrkernigen Komplexen. /MH_xL_y (bezogen auf M) und M_mH_xL (bezogen auf L)/.
Das Auftreten von mehrkernigen Komplexen ist an ein relativ großes Konzentrationsverhältnis Metallion zu Liganden gebunden. Im Falle der Komplexbildung mit den großen Aminophosphonatanionen ist eine umgekehrte Betrachtungsweise sinnvoller, d. h. man bezieht sich auf die Koordination eines großen Anions L durch ein- oder mehrere Kationen M^{z+}, stellt also L in den Mittelpunkt des Komplexes, so dass quasi L den Kern des Komplexes darstellt und damit M_mL ein als einkerniger Komplex zu verstehen ist.

Um die thermodynamische Stabilität solcher Komplexverbindungen ausdrücken zu können, ermittelt man Komplexbildungskonstanten bzw. Komplexstabilitätskonstanten. Komplex-bildungskonstanten sind Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen zwischen dem Metallkation (hier: zweiwertiges Metallkation – M) und den Liganden (hier: Phosphonsäure H_nL) in Lösung. Lässt man zur Vereinfachung der Schreibweise die Ladungen weg, so kommt man für den ersten Schritt der Ligandanlagerung zu der vereinfachten Form:

$$\mathbf{L + M \rightleftharpoons ML} \qquad \text{Gl. (2.14)}$$

Aus Gl. (2.14) folgt für die Komplexbildungskonstante K^a_1 bzw. K^c_1.

$$K^a_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L} \quad \text{bzw.} \quad K^c_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \qquad \text{Gl. (2.15)}$$

Hierin bedeuten a_{ML}, a_M und a_L die Aktivitäten, [ML], [M] und [L] die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Die thermodynamisch korrekte Form der Gleichung (2.15) benutzt Aktivitäten. Bleibt aber die Ionenstärke während der Messung praktisch konstant, so ist die Verwendung von Konzentrationen möglich. Man führt die Bestimmungen von Komplexbildungskonstanten deshalb in Leitsalzlösungen durch (z. B. in 1 m NaCl). Das Leitsalz, das in großem Überschuss zu den Reaktanden vorliegen muss und mit diesen nicht reagieren darf, bestimmt praktisch allein die Ionenstärke der Lösung. Die Konzentration des Wassers wird, da in wässriger Lösung gearbeitet wird, als konstant gesetzt und geht somit in die Konstante K^c ein.

Werden noch weitere Ligandmoleküle an den in der ersten Stufe gebildeten Komplex angelagert, ergeben sich K_2 und K_m wie folgt:

$$ML + M \rightleftharpoons M_2L \qquad K_2 = \frac{[M_2L]}{[ML] \cdot [M]} \qquad \text{Gl.(2.16a)}$$

$$M_{m-1}L + M \rightleftharpoons M_mL \qquad K_m = \frac{[M_mL]}{[M_{m-1}L] \cdot [M]} \qquad \text{Gl.(2.16b)}$$

$$(m = 1, 2, 3, \ldots)$$

Die Konstanten K_1, K_2, ..., K_n bezeichnet man als stufenweise Bildungskonstanten oder individuelle Stabilitäts- bzw. Komplexbildungskonstanten. Da ihre Zahlenwerte meist groß sind, werden sie üblicherweise logarithmisch angegeben. Je größer log K, desto stabiler ist demnach der gebildete Komplex. Bei schrittweiser Komplexierung gilt in der Regel:

$$\mathbf{lg_{10}\, K_1 > lg_{10}\, K_2 > \ldots > lg_{10}\, K_n} \qquad \text{Gl. (2.17)}$$

In Gl. (2.16) wurden unprotonierte Komplexe zwischen Metallionen und Liganden angenommen. Weiterhin ist die Bildung verschiedener protonierter Komplexe zwischen Metallionen und den Liganden mit der Formel M_mH_xL (m = 1, 2, … / x = 0, 1, 2, …) möglich.

$$M_mL + H \rightleftharpoons M_mHL \qquad K_{m11} = \frac{[M_mHL]}{[M_mL] \cdot [H]} \qquad \text{Gl.(2.18a)}$$

$$M_mHL + H \rightleftharpoons M_mH_2L \qquad K_{m21} = \frac{[M_mH_2L]}{[M_mHL] \cdot [H]} \qquad \text{Gl.(2.18b)}$$

$$M_mH_{x-1}L + H \rightleftharpoons M_mH_xL \qquad K_{mx1} = \frac{[M_mH_xL]}{[M_mH_{x-1}L] \cdot [H]} \qquad \text{Gl.(2.18c)}$$

$$(m = 1, 2, .../ x = 1, 2, ...)$$

Eine andere Möglichkeit, die Komplexbildung durch die drei Komponenten L^{a-}, H^+ und M^{z+} zu beschreiben, führt über die jeweiligen Bruttoreaktionen:

$$mM + x\,H + L \rightleftharpoons M_mH_xL \qquad \beta_i = \frac{[M_mH_xL]}{[M]^m \cdot [H]^x \cdot [L]} \qquad \text{Gl.(2.19)}$$

$$m = 1, 2, ... / \quad x = 0, 1, 2, ...$$

Die erhaltenen Konstanten β_i bezeichnet man als Bruttokomplexbildungs- bzw. Bruttostabilitätskonstanten.

Angabe von Gleichgewichtskonstanten

Die Gleichgewichtskonstanten werden in dieser Arbeit für jede Spezies in der allgemeinen Schreibweise **/K_{MHl}/** angegeben (M = 1, 2,…; H = 0, 1, …; L = 1). Dabei werden M durch die Anzahl der Metallionen, L durch die Anzahl der Ligandmoleküle und H durch die Anzahl der Protonen der jeweiligen Spezies ersetzt.

2.2.2 Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten

Für die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten (Dissoziations- und Komplexbildungs-Konstanten) wird in der Literatur eine Vielzahl von Methoden beschrieben. Oft finden Potentiometrie [Mart 1992], Spektrophotometrie, Polarographie, NMR-spektrometrische [Häge 2000] und kalorimetrische Messungen Anwendung. Da sich bei der Dissoziation und der Komplexbildung in Lösung eine Reihe von physikochemischen Eigenschaften ändern, lassen sich Stabilitätskonstanten prinzipiell durch Messung jedes Parameters, der sich in Abhängigkeit von der Dissoziation und der Komplexbildung ändert, bestimmen.

2.2.2.1 Titrationsmethoden

Die potentiometrische Titration kann in zwei verschiedenen Betriebsarten nach der Titriermittelzugabe arbeiten [Augn 2002]. Die Titriermittelzugabe kann auf zwei Arten erfolgen:

- Zugabe konstanter Volumeninkremente ΔV.
- Zugabe variabler Volumeninkremente um eine ungefähr konstante pH-Änderung zu erreichen.

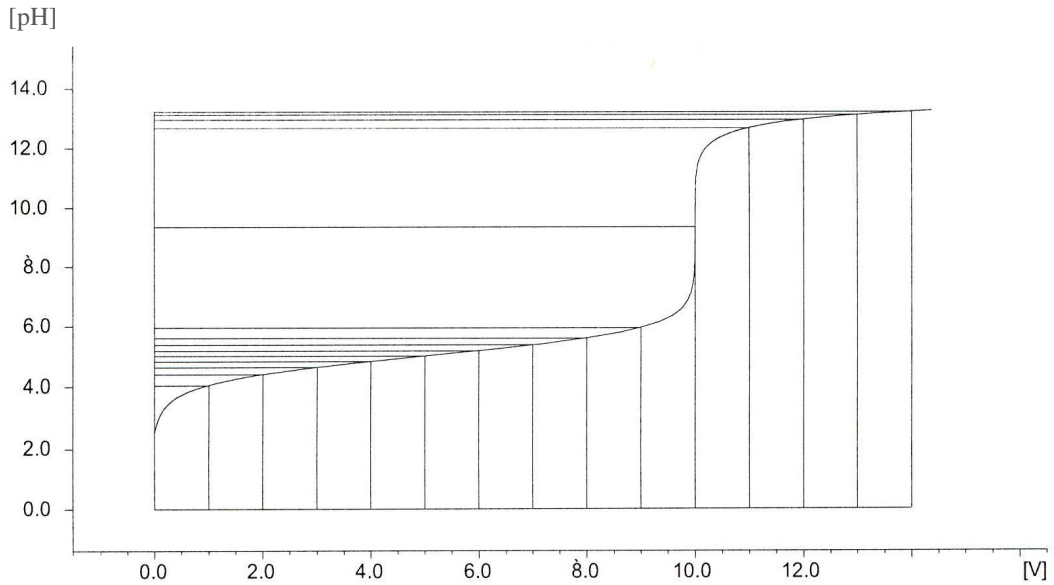


Abb. 2-12: Methode 1: Titration mit äquidistanten Inkrementen ΔV für den Titrator.

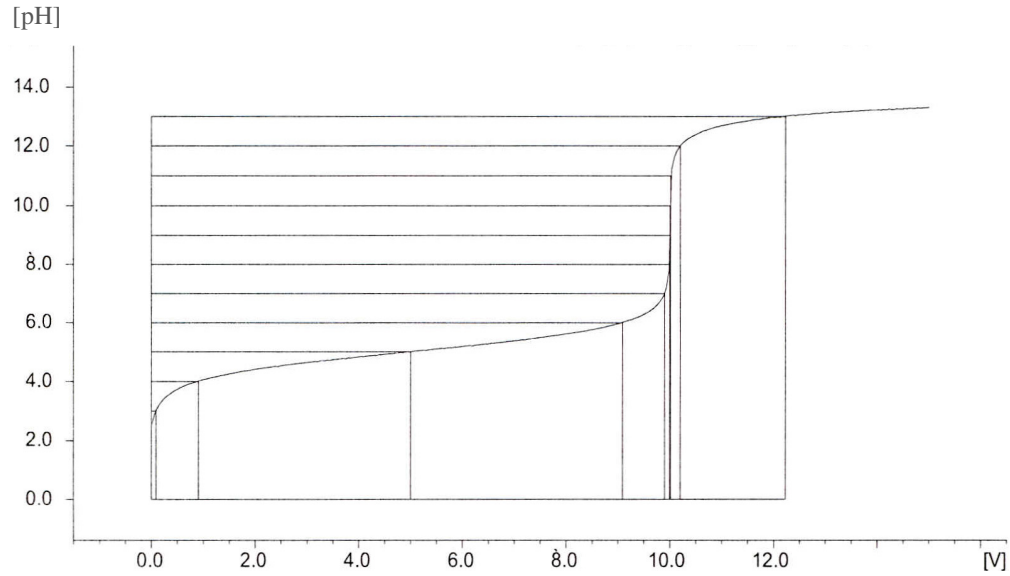


Abb. 2-13: Methode 2: Titration mit äquidistanten Inkrementen von pH.

Bei Methode 1 handelt es sich um die klassische Art der Durchführung einer Titration mit automatischen Motorkolben-Büretten. Hier werden während des Titrationsverlaufs fixe Volumeninkremente ΔV zugegeben. Dies führt zu einer Titration mit einer begrenzten Anzahl von Messpunkten in der Nähe des Äquivalenzpunktes und mit vielen Messpunkten im Bereich der geringen Steigung. Diese Methode wird auch als "lineare Titration" beziehungsweise "äquidistante Titration" bezeichnet. Der typische Anwendungsbereich für diese Titrationsart ist die Bestimmung von Dissoziations- und Stabilitätskonstanten, weil deren Werte sich insbesondere im Bereich geringer Steigung auswirken.

In Methode 2 ist die Titriermittelzugabe so zu bemessen, dass stets eine etwa gleiche pH-Änderung erfolgt. Diese Art der Zugabe wird als dynamische Titriermittelzugabe und entsprechend "dynamische Titration" bezeichnet. Dies führt zu großen Inkrementen im flachen Bereich der Kurve und kleinen Inkrementen in der Nähe des Äquivalenzpunktes, wo die Kurve steil ist. Deshalb wurde diese Titrationsmethode zur exakten Bestimmung des Äquivalenzpunktes eingesetzt. Für diese Methode wird spezielle Software benötigt, die eine dem Kurvenverlauf folgende Vorausberechnung des Dosiervolumens ermöglicht. Für die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten ist Methode 2 wenig geeignet, so dass in dieser Arbeit Methode 1 zum Einsatz kommt.

2.2.2.2 pH-Potentiometrie

Mit ionenselektiven Elektroden (ISE) können die Aktivitäts- bzw. Konzentrationsänderungen eines Ions im Verlauf einer Titration verfolgt werden. Das zu beobachtende Ion kann dabei entweder in der Probelösung vorliegen oder im Verlauf der Titration über die Titrierlösung zugesetzt werden.
Sofern es sich um protonierbare bzw. deprotonierbare Liganden handelt, bietet sich die pH-Potentiometrie als einfache und genaue Methode an. In diesem Fall ist die Protonenkonzentration von Interesse, zu deren Bestimmung Glaselektroden eingesetzt werden. pH-Glaselektroden gehören zu den selektivsten Elektroden. Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten werden als zusätzliche Informationen noch die exakten Konzentrationen des eingesetzten Metallsalzes, des Liganden und die Mineralsäuremenge benötigt.

Die pH-Messung an sich basiert auf der Nernst-Gleichung:

$$E = E_0^* + (R \cdot T / F) \cdot \ln a_{H+} + E_d \qquad \text{Gl. (2.23)}$$

$$E = E_0^* + (2{,}303 \cdot R \cdot T / F) \cdot \lg c_{H+} + (2{,}303 \cdot R \cdot T / F) \cdot \lg f_{H+} + E_d \qquad \text{Gl. (2.24)}$$

E – Elektrodenpotential, in V.
E_0^* – Standardpotential der Elektroden
a_{H+} – Wasserstoffionenaktivität
c_{H+} – Wasserstoffionenkonzentration
f_{H+} – Aktivitätskoeffizient von Protonen
T – Temperatur (in Kelvin)
R – ideale Gaskonstante($R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
E_d – Diffusionspotential
F – Faradaykonstante ($F = 96485{,}34\ C \cdot mol^{-1}$)

Die durch das Leitsalz bedingte konstante Ionenstärke vereinfacht die oben aufgeführte Gleichung f_{H+} ist konstant, E_d im untersuchten pH-Bereich (pH 1 - 12) ebenfalls. Sie bilden zusammen mit E_0^* das Standardelektrodenpotential E_0 des Messsystems:

$$E = E_0 + (2{,}303 \cdot R \cdot T/ F) \cdot \lg c_{H+} = E_0 + s \cdot \lg c_{H+} \qquad \text{Gl. (2.25)}$$

E_0 – Standardelektrodenpotential des Messsystems.
E – gemessenes Potential.
s – Steilheit der elektrochemischen Kette (Referenz- und Glaselektrode).

Die beiden Konstanten E_0 und s müssen an jedem Messetag neu bestimmt werden (siehe Kap. 2.1.2.5).

Das Prinzip der pH-Potentiometrie zur Komplexbildungskonstantenbestimmung ist es, mit Hilfe einer gezielten Säure-Base-Titration die Veränderungen in der Protonierung eines Liganden bei An- und Abwesenheit von Metallionen zu erfassen. Der Unterschied resultiert im Wesentlichen daraus, dass die Affinität der Metallionen zu dem Liganden ab einem gewissen pH-Wert größer ist als die Affinität des Protons, dass also Gleichgewichte des Typs

$$H_nL + m\,M^{z+} \rightleftharpoons H_{(n-z.m)}M_mL + m.z\,H^+ \qquad \text{Gl. (2.26)}$$

Die Titration wird meistens, so auch in dieser Arbeit, bei einem niedrigen pH-Wert begonnen. Dadurch liegt ein vollständig protonierter Ligand vor, welcher durch die Erhöhung des pH-Wertes mittels definierter Basenzugabe und bei Komplexbildung auch durch die Metallkoordination schrittweise deprotoniert wird.

Für die Berechnung der jeweiligen Stabilitätskonstanten von Komplexen durch Titration einer sauren Ligand-Metallionen-Lösung mit einer Base ist es notwendig, die Säurekonstanten der Einzelgleichgewichte im Voraus zu bestimmen. Darüber hinaus benötigt man das Ionenprodukt des Wassers K_W, das nach Gl. (2.27) definiert ist und vom Betrag her dem Wert K_W entspricht.

$$K_W = [H^+] \,.\, [OH^-] = \text{konstant} \quad \text{bzw.} \quad pK_W = -\lg K_W \qquad \text{Gl. (2.27)}$$

Der pK_W-Wert ist von experimentellen Bedingungen wie Temperatur und Ionenstärke abhängig. Für I = 0,1 mol/L (NaCl) und T = 25,0 °C beträgt $pK_W = 13{,}78$, und für I = 1 mol / L (NaCl) und T = 25,0 °C ist $pK_W = 13{,}93$.

2.2.2.3 Kalibrierung der Glaselektrode

Glaselektroden haben im Allgemeinen zwischen pH = 2 und pH = 12 ein linear vom pH-Wert abhängiges Potential. Um eine Glaselektrode zu kalibrieren gibt es zwei Methoden: Erstens ist durch eine Mehrpunktkalibration mit Standardpufferlösungen mit bekannten pH-Werten. Man erhält hierbei aktivitätsbezogene pH-Werte. Die zweite Methode ist die Bestimmung der Elektrodenparameter durch eine Blanktitration. Hierbei werden konzentrationsbezogene pH-Werte bestimmt. Diese Methode wurde in dieser Arbeit angewandt.

Eine Blanktitration ist die Titration einer starken einwertigen Säure gegen eine starke einwertige Base (zum Beispiel HCl gegen NaOH) bei definierter Ionenstärke und unter den gleichen Versuchsbedingungen (T = 25 °C). Die Blanktitration dient zur Bestimmung der Elektrodenparameter, wie des Asymmetriepotentials E_o, sowie der Elektrodensteigung s. Die Volumenzugabe erfolgt äquidistant, wobei die Zugabevolumina und Potentiale der Kette aufgezeichnet werden. Aufgrund der vollständigen Dissoziation starker Säuren und Basen lassen sich bei Kenntnis der Säure- und Basevolumina aus Vorlage und Titration die pH-Werte der Lösung für jeden Volumenschritt berechnen. Somit lassen sich konzentrationsbezogene pH-Werte (pH = pcH) bestimmen. Die Elektrode wird für alle durchgeführten pH-potentiometrischen Titrationen immer auf diese Art kalibriert. Es sollte jeweils eine Blanktitration vor und eine nach der Messung durchgeführt werden. Die gemittelten Parameter werden dann für die weitere Auswertung verwendet.

2.2.2.4 Auswertung der Messdaten

Die im Rahmen dieser Arbeit aus den pH-potentiometrischen Titrationen gewonnenen Daten wurden mit Hilfe des Programms HYPERQUAD2006 ausgewertet [Gans 1996].
HYPERQUAD2006 stellt eine Weiterentwicklung des Programms SUPERQUAD dar und ist ausführlich von Gans et al. (1996) beschrieben und ermöglicht die Bestimmung von Aciditäts-, Basizitäts- (pK_s, pK_b) und Bruttokomplexstabilitätskonstanten (log ß). Für die Berechnung der Bruttostabilitäts-konstanten /β/ benötigt das Programm die Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Stoffe sowie ein Dissoziationsmodell und/oder Komplexierungsmodell für das betrachtete System.
Für alle dabei zu berücksichtigenden Spezies der Reaktanden müssen die β-Werte vorab geschätzt werden. Das Modell mit den vorläufigen β-Werten kann man manuell graphisch mit der tatsächlichen Titrationskurve vergleichen oder vom Programm rechnerisch anpassen lassen. Die Vorgehensweise von HYPERQUAD besteht darin, die einzelnen Spezies der Reaktanden nach dem vorgegebenen Modell zu berechnen und den am jeweiligen Titrationspunkt resultierenden pH-Wert mit dem gemessenen Wert zu vergleichen. Wenn keine Übereinstimmung vorliegt, müssen die Gleichgewichtskonstanten des Modells geändert und wieder neu verglichen werden.

In dieser Arbeit ist die Anpassung der theoretischen (errechneten) an die praktische (gemessene) Kurve manuell erfolgt.

Der Vorteil gegenüber ähnlichen Programmen ist, dass bei HYPERQUAD sowohl Daten verschiedener Titrationen als auch unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse gleichzeitig berücksichtigt werden können. Nachteilig ist die schwierige Anwendung bei komplexen Gleichgewichtssystemen, die allerdings auch bei den anderen Methoden Probleme bereitet. Im besten Falle erhält man ein das System adäquat beschreibendes mehrstufiges Komplexbildungsmodell mit den jeweiligen Konstanten.

Diese Software beruht auf der Simulation einer Titrationskurve aus Startwerten und der iterativen Näherung der simulierten Kurve an die experimentelle Kurve durch Minimierung des sogenannten *RMS*-Werts (root of mean squares = der Wurzel der kleinsten Fehlerquadrate) gemäß der Gleichung:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(x_{i,sim} - x_{i,\exp}\right)^2}{n-m}} \qquad \text{Gl. (2.28)}$$

mit: $x_{i,sim}$ simulierter Messwert $x_{i,exp}$ experimenteller Messwert
n Anzahl der Datenpunkte m Anzahl der Gleichgewichtsreaktionen

Hier wird bei dem Programm HYPERQUAD für die berechneten Stabilitätskonstanten der statistische Wert RMS, als Maß für die Güte der Anpassung angegeben. Er bewertet die Übereinstimmung experimenteller und simulierter Titrationsdaten. Der Kurvenfit ist umso besser, je kleiner der RMS-Wert. Der RMS -Wert stellt die Standardabweichung für das Gesamtmodell dar.

Im Zug dieser Arbeit wird neben dem RMS-Wert auch die Standardabweichung σ auf die wiederholte Messung für jede berechnete Stabilitätskonstante angegeben. Die angegebenen Fehler entsprechen den mehrfachen Werten der mit HYPERQUAD unter gleichen Meßbedingungen ermittelten.

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(a_i - \bar{a}\right)^2}{n-1}} \qquad \text{Gl. (2.29)}$$

mit: ā Mittelwerte a Einzelwerte n Anzahl der wiederholten Werte

Die Teilchenverteilungen wurden mit Hilfe des Programms HYSS2006 erstellt [Alde 1999]. Mit Hilfe der Software HYSS konnten unter Vorgabe definierter Konzentrationen aus den ermittelten Komplexbildungskonstanten die Speziesverteilungen der Ligand- oder Metallspezies im Verlauf einer Titration bzw. in einem bestimmten pH-Bereich simuliert werden.

2.2.2.5 Auswertung der Blanktitrationen

Die Auswertung der Blanktitrationen wurde mit den Programmen EXCEL und ORIGIN vorgenommen, um die modifizierte Nernst-Gleichung bestmöglich anzupassen.

$$E = E_0 + s \,.\, \lg [H^+] \,. \qquad \text{Gl. (2.30)}$$

Die Steilheit s wird dabei für HYPERQUAD als relative Steilheit rs angegeben. Dabei wird s auf ein ideales Verhalten bei entsprechender Temperatur bezogen:

$$S_{ideal} = \frac{R \,.\, T}{F} = \frac{2{,}3026 \,.\, 8{,}314 \,.\, J \,.\, K^{-1} \,.\, mol^{-1} \,.\, 298{,}15 \,.\, K}{96485{,}34 \,.\, J \,.\, V^{-1} \,.\, mol^{-1}} = 59{,}16 \text{ mV} \qquad \text{Gl. (2.31)}$$

$$rs = \frac{S_{gemessen}}{S_{ideal}} \qquad \text{Gl. (2.32)}$$

2.2.3. Ionenstärkeabhängigkeit der Stabilitätskonstanten

In einer Lösung mit einer definierten Ionenstärke I_m wird das chemische Gleichgewicht einer Reaktion von den Aktivitäten a_i der Spezies i bestimmt. Die Aktivität stellt das Produkt aus der Konzentration der Spezies und ihrem Aktivitätskoeffizienten f_i dar (Gl. 2.33).

$$a_i = f_i \cdot c_i \qquad \text{Gl. (2.33)}$$

Im einfachsten Fall kann der Aktivitätskoeffizient einer Spezies mittels der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden. Dabei werden die Ionen als Punktladungen ohne reales Volumen betrachtet, und es werden lediglich weitreichende, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen unterschiedlicher Ladung berücksichtigt. Die hieraus resultierende Debye-Hückel-Gleichung ist nur für geringe Ionenstärken ($I_{m,(max.)}$ = 0,01 mol/kg H_2O für 1:1 Elektrolyte; $I_{m,(max.)}$ = 0,001 mol/kg H_2O für 3:1 Elektrolyte) gültig. Um Lösungen mit höheren Ionenstärken zu erfassen, muss die Debye-Hückel-Theorie erweitert werden. Im ersten Schritt werden hierbei die Ionen nicht mehr als Punktladungen betrachtet, sondern mit einem realen Volumen versehen. Dies wird durch Einführung eines ionenspezifischen „effektiven“ Durchmessers der hydratisierten Ionen realisiert. Dies kommt in der sogenannten erweiterten Debye-Hückel-Gleichung zum Tragen.
Mit diesem Ansatz können Lösungen mit Ionenstärken bis zu I_m = 0,1 mol/kg erfasst werden. Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten von ionischen Spezies in wässriger Lösungen bei wesentlich höheren Ionenstärken ($I_m \leq$ 4,0 mol/kg) ist über die SIT (Specific Ion Interaction Theory) nach dem Brønsted-Guggenheim-Scatchard-Ansatz möglich. Anhand der SIT Theorie kann der Aktivitätskoeffizient einer Spezies i nach Gl. (2.34) [Gren 1997] berechnet werden.

$$\lg f_i = -z_i^2 \cdot D + \sum \varepsilon (i,j) \cdot m_j \qquad \text{Gl. (2.34)}$$

mit: f_i = Aktivitätskoeffizient von Ion i
z_i = Ladung des Ions i
m_j = Konzentration des Gegenions j des Grundelektrolyten
$\varepsilon(i,j)$ = Wechselwirkungsparameter für ein Paar von entgegengesetzt geladenen Ionen (Ioneninteraktionskoeffizient von Ion i mit Ion j).
D = Debye-Hückel Term, $D = A \cdot I_m^{½} / (1 + B \cdot a_j \cdot I_m^{½})$
$B \cdot a_j$ = 1,5

Der Debye-Hückel-Parameter ist temperatur- und druckabhängig. Für T = 25°C ist A = 0.51.
Bei dem SIT-Ansatz werden auch die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite in Betracht gezogen. Dies erfolgt durch empirische Virialkoeffizienten, welche die individuellen Wechselwirkungen der einzelnen Ionen untereinander beschreiben. Diese werden in Form von Wechselwirkungskoeffizenten ε(i, j) additiv zum Debye-Hückel-Term ($-z_i^2.D$) hinzugefügt. Ein Wechselwirkungskoeffizent ε(i,j) bezieht sich dabei auf ein Ionenpaar i,j mit unterschiedlichen Vorzeichen der Ladung ((m+, n-) bzw. (m-, n+)). Für gleichgeladene Ionenpaare ((m+, n+) bzw. (m-, n-)) und für ungeladene Spezies ist ε(i, j) = 0. Dies ist berechtigt, da ε(i, j) die Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite beschreibt, und Ionen gleicher Polarität, bedingt durch ihre gegenseitige elektrostatische Abstoßung, und neutrale Spezies weit genug voneinander entfernt sind. Für den Fall, dass die Konzentration des Hintergrundelektrolyten viel größer ist als die Konzentration der Spezies, die an der chemischen Reaktion beteiligt sind, kann Gl. (2.34) weiter vereinfacht werden, indem die Summe $\sum\varepsilon\ (i,\ j)\ .\ m_j$ nur Wechselwirkungskoeffizienten zwischen den reagierenden Spezies i und den Elektrolytionen j berücksichtigt.

Für eine chemische Reaktion der **HL** in einem Elektrolyten **NaCl** ergeben sich folgende Beziehungen:

$$HL \rightleftharpoons H^+ + L^- \qquad \text{Gl. (2.35)}$$

$$K^{\circ}_{HL} = \frac{a_{L^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HL}} = \frac{c_{H+} \cdot c_{L^-}}{c_{HL}} \cdot \frac{f_{L^-} \cdot f_{H^+}}{f_{HL}} \qquad \text{Gl. (2.36)}$$

Die Stabilitätskonstanten K_{HL} für eine bestimmte Ionenstärke sind ohne die Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten in der Gleichung (2.37) formuliert.

$$K_{HL} = \frac{c_{H+}\ .\ c_{L^-}}{c_{HL}} = K^{\circ}_{HL} \cdot \frac{f_{HL}}{f_{L^-} \cdot f_{H^+}} \qquad \text{Gl. (2.37)}$$

In logarithmischer Schreibweise wird Gleichung (2.38) zu:

$$\lg K_{HL} = \lg K^{o}_{HL} + \lg f_{HL} - \lg f_{L^-} - \lg f_{H^+} \qquad \text{Gl. (2.38)}$$

Der Aktivitätskoeffizient f_i eines Ions i berechnet sich nach der SIT für den gegebenen Fall wie folgt:

$$\lg f_{L^-} = -z^2_{L^-} \cdot D + \varepsilon (Na^+, L^-) \cdot m_{Na^+} \qquad \text{Gl. (2.39)}$$

$$\lg f_{H^+} = -z^2_{H^+} \cdot D + \varepsilon (Cl^-, H^+) \cdot m_{Cl^-}$$

Einsetzen von Gl. (2.39) in Gl. (2.38) liefert folgendes lineares Gleichungssystem:

$$\lg K_{HL} = \lg K^o_{HL} + 2 \cdot D - \varepsilon (Na^+, L^-) \cdot m_{Na^+} - \varepsilon (Cl^-, H^+) \cdot m_{Cl^-} \qquad \text{Gl. (2.40)}$$

$$m_{Na^+} = m_{Cl^-} = I_m \qquad \text{Gl. (2.41)}$$

$$\lg K_{HL} - 2 \cdot D = \lg K^o_{HL} - \Delta\varepsilon \cdot I_{NaCl} \qquad \text{Gl. (2.42)}$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon (Na^+, L^-) + \varepsilon (Cl^-, H^+)$$

Allgemein ist im Rahmen der SIT eine Gleichgewichtskonstante K in einem gegebenem Medium mit der Konstante K° bei I = 0 über folgende Beziehung verknüpft:

$$\lg K - \Delta z^2 \cdot D = \lg K^\circ - \Delta\varepsilon \cdot m_j \qquad \text{Gl. (2.43)}$$

mit: $\Delta z^2 = \Sigma z_i^2$ (Produkte) - Σz_i^2 (Edukte) und

$\Delta\varepsilon = \Sigma\varepsilon_{ij}$ (Produkte) - $\Sigma\varepsilon_{ij}$ (Edukte)

Liegen experimentell ermittelte Stabilitätskonstanten bei unterschiedlichen Ionenstärken vor, lassen sich anhand von Gl. (2.43) die log K°- und die Δε-Werte graphisch ermitteln. Dabei werden die {logK - Δz^2 . D}-Werte gegen I_m aufgetragen, und die Daten durch eine lineare Anpassung erhalten (lineare SIT-Regression).

2.3 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Salzen

Die Löslichkeit eines Stoffes stellt die bei gegebenem Druck und Temperatur bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes in einer Lösungsmittelmenge auflösbare Stoffmenge dar. Die Löslichkeit der meisten Stoffe in Wasser ist begrenzt. Man unterscheidet zwischen leicht und schwer löslichen Stoffen (allg. weniger als 1-2 g/L).

Allgemein formuliert man für ein Löslichkeitsgleichgewicht eines Salzes A_mB_n:

$$A_mB_{n\,(S)} \rightleftharpoons m\,A^{n+} + n\,B^{m-} \qquad \text{Gl. (2.44)}$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Gleichgewicht führt zur thermodynamischen Löslichkeitskonstante K^a_L, oft auch nur als Löslichkeitsprodukt bezeichnet:

$$K_L^a = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n \qquad \text{Gl. (2.45)}$$

Letzteres steht jedoch zumeist für das Konzentrationsprodukt K^c_L das mit K^a_L über den mittleren Aktivitatskoeffizienten verknüpft ist (Gl. 2-46).

$$K_L^a = K_L^c \cdot \gamma_{\pm}^{m+n} \qquad \text{Gl. (2.46)}$$

Dabei gilt, je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist, desto schwerer löst sich ein Salz auf. Die Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Salze können häufig sehr kleine Zahlenwerte annehmen. Aus diesem Grund wird definiert:

$$pK_L = -\lg K_L \qquad \text{Gl. (2.47)}$$

Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, kristallisiert das betreffende Satz aus. Entsprechend kann eine Lösung bezüglich des Löslichkeitsproduktes gesättigt, über- oder untersättigt sein.
Ein Maß hierfür stellt der Quotient Ω mit dem Ionenaktivitätsprodukt IAP dar.

$$\Omega = \frac{IAP}{K_L^a} \qquad \text{Gl. (2.48)}$$

Für $\Omega > 1$, die Lösung bezüglich des Salzes übersättigt.

3. MESSUNGEN MITTELS pH-GLASELEKTRODEN

3.1 Durchführung der Titrationen

Alle Titrationen wurden in einem 120 mL-Doppelmantelgefäß durchgeführt. Die Temperaturkonstanz (25°C ± 0,1°C) wurde durch einen Thermostaten gewährleistet. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Proben diente ein regelbares Magnetrührwerk mit einem teflonummantelten Rührfisch. Das jeweilige Titratorvolumen (Zugabe) wurde durch eine automatische Kolbenbürette zugegeben. Die Messung des pH-Wertes [die Konzentration „freier" H^+ in Lösung] erfolgte mit pH-Glaselektroden. Ausgangspunkt der Titrationen waren Phosphonatlösungen mit verschiedenen Konzentrationen bei verschiedenen Ionenstärken an Natriumchlorid NaCl. Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt.

Als Titratoren und Säure bzw. Basenzusätze wurden Maßlösungen von Salzsäure (HCl) und Natronlauge (NaOH) mit Konzentrationen von 0,01 mol/ L H_2O verwendet.

Die Konzentrationseinstellung erfolgte durch Auflösen entsprechender Mengen in entionisiertem und ausgekochtem Wasser.

Die Probe der Phosphonate wurde einer potentiometrisch kontrollierten Säure-Base Titration mit schrittweiser konstanter Volumenzugabe unterzogen. Nach dem Eintropfen der Lauge wurde etwa 20 Sekunden gewartet, bis sich das Elektrodengleichgewicht einstellte. Die Elektrodenparameter wurden durch eine Blanktitration vor und im Anschluss jeder Messreihe jeder Phosphonatlösung bestimmt. Sie entstammen der erweiterten Nernstgleichung Gl. (3.1).

$$E = E_0 + (R \cdot T/ F) \cdot \ln C_{H+} \qquad \text{Gl. (3.1)}$$

E Elektrodenpotential — E° Standardelektrodenpotential

R Gaskonstante — T absolute Temperatur

F Faraday-Konstante — C_{H+} Wasserstoffionenkonzentration

Für T= 298 K (25°C) erhält man aus Gl. (3.1) durch Einsetzen der Zahlenwerte für die Konstanten und Berücksichtigung des Umwandlungsfaktors von ln in lg.

$$E = E_0 + 0{,}059 \cdot \lg C_{H+} = E_0 - 0{,}059 \cdot pH \qquad \text{Gl. (3.2)}$$

3. Messungen mittels pH-Glaselektroden

Im Titrationsverlauf wurden unter anderem das Potential der Glaselektrode in mV und das Zugabevolumen im mL registriert. Die Darstellungen der Diagramme erfolgten im Anschluss daran mit Hilfe des Microsoft-Programms EXCEL und des Programms ORIGIN.
Die resultierende Titrationsdatei ist tabellarisch aufgebaut und enthält für jeden Titrationspunkt sein Zugabevolumen V (mL), das Potential E (mV), den daraus berechneten pH-Wert und die Temperatur T (°C). Danach wurde die Datei mit dem Programm HYPERQUAD2006 bearbeitet. Dabei wurden die aus Blanktitrationsdaten mit dem Programm Origin berechneten Parameter der erweiterten Nernstschen Gleichung verwendet. Daraus wurden die Konstanten (Dissoziations- oder Komplexbildungskonstante) bestimmt. Für die ausgewählten Phosphonate wurden in zwei Versuchsreihen die Dissoziationskonstanten der Phosphonate und ihre Komplexbildungs-konstanten mit Ca-Ionen ermittelt.
Im Zuge dieser Arbeit sind die angegebenen pKs-Werte die Mittelwerte drei mit HYPERQUAD ausgewerteten unabhängigen Einzeltitrationen angegeben. Und jede Titrationskurve bestand aus mindestens 70 Messpunkten. Die Ergebnisse für jede Phosphonsäure wurden in der Form $\bar{a} \pm x$ angegeben, dabei sind $\bar{a}$ der Mittelwert und x die Standardabweichung.

3.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurden alle Titrationen bei 25°C und einer Ionenstärke von X mol/kg H_2O NaCl [X =1,000 mol/kg H_2O, 0,500 mol/kg H_2O, oder 0,100 mol/kg H_2O] durchgeführt. Die potentiometrischen Titrationen der Phosphonsäuren wurden mit verschiedenen Konzentrationen von Y mol/kg H_2O [Y ist in etwa von 0,001 mol/kg H_2O oder 0,0025 mol/kg H_2O, oder 0,005 mol/kg H_2O] ermittelt. Dazu wurden vor und nach jeder Titration einer 20 mL (0,01 m HCl + X m NaCl + Y m Phosphonsäure)- Lösung mit einer (0,01 m NaOH + X m NaCl)- Lösung eine Blanktitration von 20 mL (0,01 m HCl + X m NaCl)- Lösung mit einer (0,01 m NaOH + X m NaCl)- Lösung durchgeführt.

3.2.1 Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure HEDP

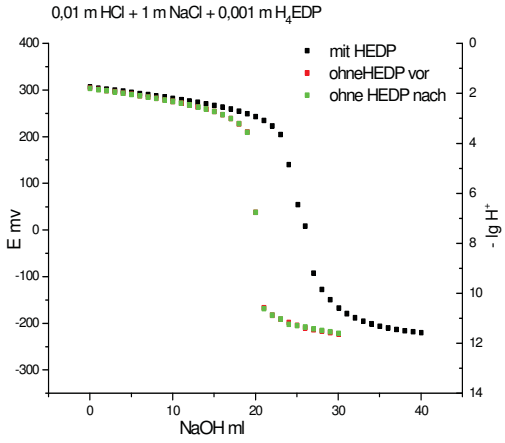
3.2.1.1 Bestimmung der Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Ionenstärken an NaCl

Bei der Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit wird die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure als vierbasige Säure H_4L behandelt. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der HEDP erfolgte bei drei verschiedenen Ionenstärken von etwa 1,0 mol / kg H_2O, 0,5 mol / kg H_2O, und 0,1 mol / kg H_2O NaCl.
Die potentiometrischen Titrationen wurden mit HEDP-Lösungen der Konzentrationen 0,001 m, 0,0025 m und 0,005 m und den oben angegebenen Molalitäten von NaCl durchgeführt.

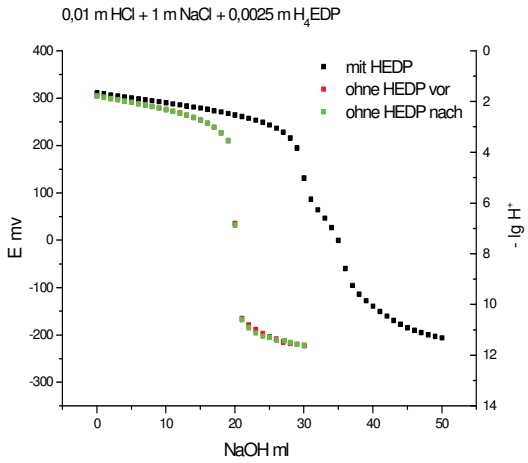
Die Abbildung (3-1) zeigt typische Titrationsverläufe von (0,01m HCl + 1m NaCl + 0,001m, 0,0025m, 0,005m) HEDP-Lösung mit einer (0,01 m NaOH + 1 m NaCl)- Lösung und die zugehörigen Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonattitration. Die Titrationsverläufe der HEDP-Lösungen für die anderen Ionenstärken von 0,5 m und 0,09m NaCl sind im Anhang A1 /A1-1; A1-4/ dargestellt.

3.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten

0,001 m HEDP



0,0025 m HEDP



0,005 m HEDP

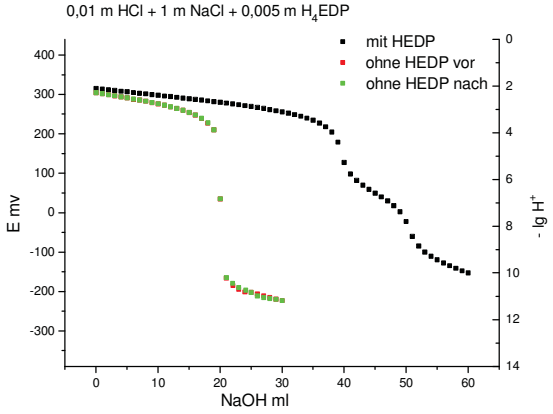


Abb. 3-1: Der Titrationsverlauf von HEDP mit 0,01 m NaOH-Lösung bei I = 1m NaCl und zughörige Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonsäuretitration.

Nachdem die Daten aus den Titrationen der HEDP-Lösungen vorlagen, wurde mit Hilfe des Programms HYPERQUAD ausgewertet, um die Dissoziationskonstanten zu bestimmen. In Abbildung (3-2) zeigen die blauen Symbole (◊) den experimentellen Titrationsverlauf der HEDP-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und bei einer Ionenstärke von 1m NaCl und die punktierte rote Kurve die Fittung der potentiometrischen Daten.

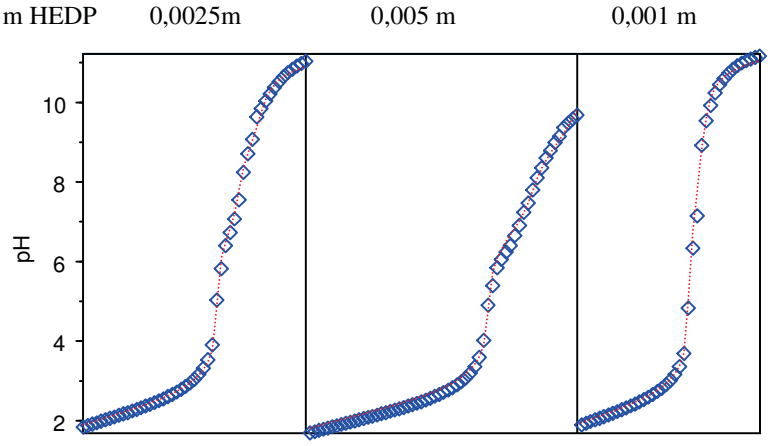


Abb. 3-2: Der experimentelle Titrationsverlauf und die Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD für HEDP bei m_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O .

Die Mittelwerte der pK_S-Werte aus drei unabhängigen Einzelmessungen von HEDP bei den verschiedenen Ionenstärken an NaCl mit Standardabweichungen sind in Tab. (3-1) zusammengestellt.

Tab. 3-1: Dissoziationskonstanten von HEDP bei verschiedenen Ionenstärken von NaCl.

I_m NaCl / pK_n	**1,000** mol / kg H_2O	**0,500** mol / kg H_2O	**0,090** mol / kg H_2O
pK_1	1,19 ± 0,03	1,39 ± 0,02	1,75 ± 0,02
pK_2	2,39 ± 0,04	2,45 ± 0,03	2,49 ± 0,05
pK_3	6,68 ± 0,06	6,61 ± 0,05	7,22 ± 0,04
pK_4	8,9 ± 0,04	9,17 ± 0,06	10,21 ± 0,06
RMS	0,11	0,20	0,13

Aus den bestimmten Konstanten ergibt sich folgende in Abb. (3-3) dargestellte errechnete Teilchenverteilung des HEDP mit Hilfe des Programms HYSS bei einer Ionenstärke von 1 mol / kg H_2O NaCl über einen pH-Bereich von 2,0 bis 10,5. Die Teilchenverteilung der HEDP bei einer Ionenstärke von 0,5 mol / kg H_2O NaCl und 0,09 mol / kg H_2O NaCl ist in Anhang A1 /A1-3; A1-6/ dargestellt.

Von pH=2 bis pH=7 dominiert das [LH_2]-Teilchen, welches sukzessive über [LH] zu [L] deprotoniert wird, welches ab pH=10 die einzige vorliegende Spezies ist. Das Teilchen [LH_3]

taucht nur im sauren pH-Bereich auf und erreicht bei pH=3.5 einen Anteil von unter 10%. Die Spezies [LH_4] mit pK_S-Werten kleiner als zwei treten nur im stark sauren pH-Bereich in der Teilchenverteilung auf. Die drei Verteilungen mit den gewählten Konzentrationen an HEDP sind praktisch identisch, was zu erwarten war.

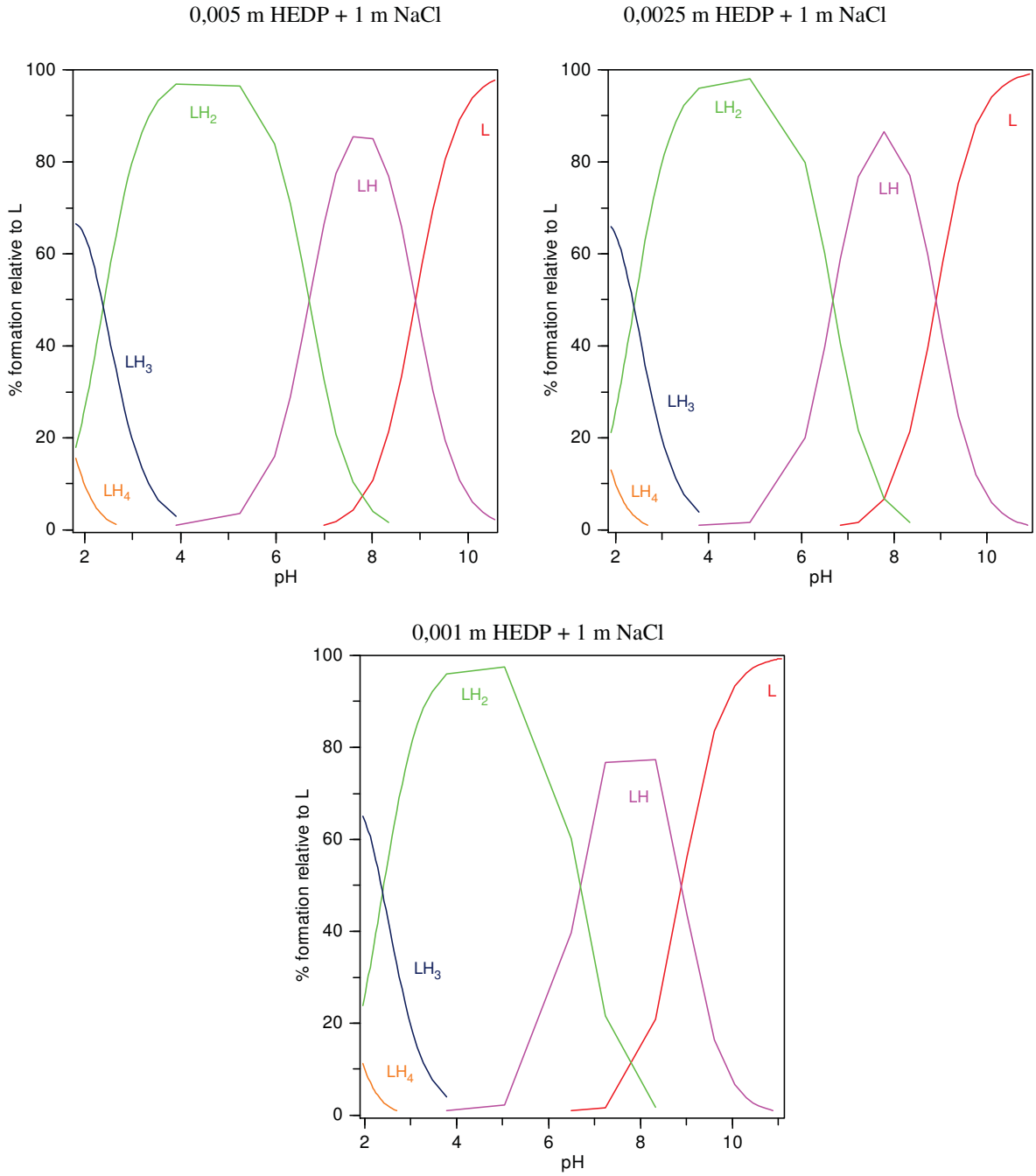


Abb. 3-3: Speziesverteilung von HEDP mittels HYSS, pH=2 -11; c_{HEDP} = 0,005 mol/kg H_2O; 0,0025 mol/kg H_2O und 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol/kg H_2O; T = 25°C.

3.2.1.2 Extrapolation auf Ionenstärke Null

Zur Extrapolation auf Ionenstärke $I_m = 0$ wurde das SIT-Modell angewendet. Für HEDP sind die folgenden chemische Reaktionen zu berücksichtigen, und die Dissoziationskonstanten $K_n°$ werden nach folgenden Gleichungen (3.3) berechnet.

$H_4EDP \rightleftharpoons H_3EDP^- + H^+$	$\lg K_1 - 2 \cdot D = \lg K_1° - \Delta\varepsilon_1 \cdot I_m$	Gl. (3.3)
$H_3EDP^- \rightleftharpoons H_2EDP^{2-} + H^+$	$\lg K_2 - 4 \cdot D = \lg K_2° - \Delta\varepsilon_2 \cdot I_m$	
$H_2EDP^{2-} \rightleftharpoons HEDP^{3-} + H^+$	$\lg K_3 - 6 \cdot D = \lg K_3° - \Delta\varepsilon_3 \cdot I_m$	
$HEDP^{3-} \rightleftharpoons EDP^{4-} + H^+$	$\lg K_4 - 8 \cdot D = \lg K_4° - \Delta\varepsilon_4 \cdot I_m$	

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten $K_n°$ wendet man eine lineare Extrapolation entsprechend der Gleichungen (3.3) an. Hierzu wurden die in dieser Arbeit ermittelten Dissoziationskonstanten bei verschiedener Ionenstärke von NaCl und die gefundenen Literaturdaten bei verschiedenen Ionenstärken der verschiedenen Elektrolyte [Tab. (H-1) in Anhang H] verwendet. In Abbildung (3-4) sind $\{\lg K_n - \Delta z^2 \cdot D\}$ gegen die Ionenstärke I_m aufgetragen. Zum Vergleich wurden entsprechende Literaturdaten für unterschiedliche Elektrolytlösungen dargestellt.

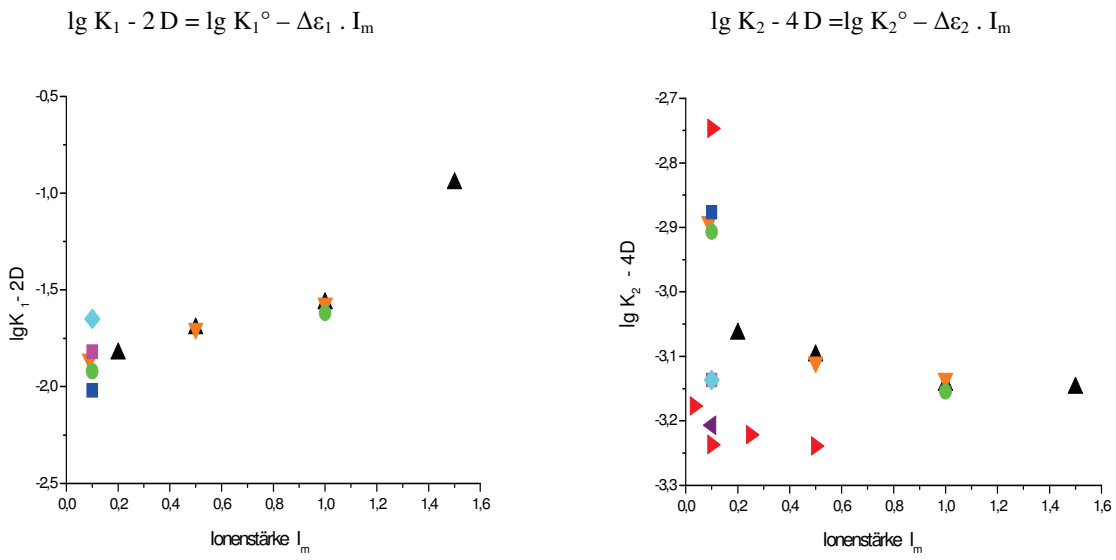


Abb. 3-4: Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten der HEDP von der Ionenstärke der verschiedenen Elektrolytlösungen. ▲ NaCl Lit [Vasi 1983]; ▼ NaCl diese Arbeit; ■ $NaNO_3$ [Popo 2001]; ► $(CH_3)_4NCl$ [Brow 1996] [Flau 1979]; ◄ KCl [Kaba 1967] [Miod 1970]; ■ $NaClO_4$ [Kire 1967]; ♦ KNO_3 [Delu 1995]; ●$(CH_3)_4NNO_3$ [Cale 1984].

$\lg K_3 - 6D = \lg K_3^\circ - \Delta\varepsilon_3 \cdot I_m$ $\lg K_4 - 8D = \lg K_4^\circ - \Delta\varepsilon_4 \cdot I_m$

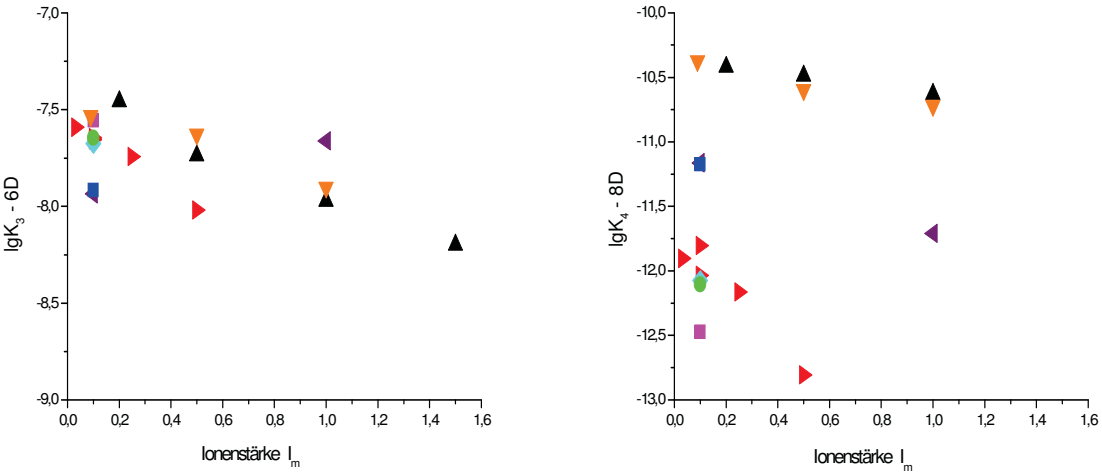


Abb. 3-4 (Fortsetzung): Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten der HEDP von der Ionenstärke der verschiedenen Elektrolytlösungen. ▲ NaCl Lit [Vasi 1983]; ▼ NaCl diese Arbeit; ■ $NaNO_3$ [Popo 2001]; ► $(CH_3)_4NCl$ [Brow 1996] [Flau 1979]; ◄ KCl [Kaba 1967] [Miod 1970]; ■ $NaClO_4$ [Kire 1967]; ♦ KNO_3 [Delu 1995]; ●$(CH_3)_4NNO_3$ [Cale 1984].

Es zeigt sich, dass die Art des Elektrolyten bei gleicher Ionenstärke zu erheblichen Unterschieden in $\lg K_n$ führt. Deshalb wurden für die Extrapolation auf I = 0 nur die Daten für NaCl als Grundelektrolyt selektiert. Abbildung (3-5) zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen $\{\lg K_n - \Delta z^2 \cdot D\}$ und den verschiedenen Ionenstärken der NaCl-Lösungen.
Die Extrapolation der Werte auf eine Ionenstärke von Null liefert die gesuchten Werte der Dissoziationskonstanten K_n°, die in Tabelle (3-2) zusammengefasst sind.

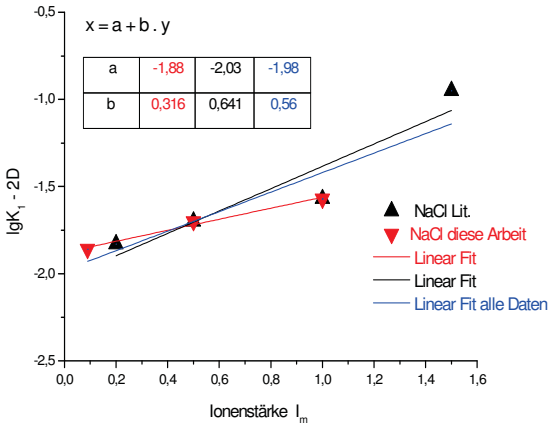
Tab. 3-2: Die Werte der Dissoziationskonstanten pK_n° von HEDP für I = 0 aus Daten in NaCl-Lösungen.

pK_n°	**Daten dieser Arbeit**	**Daten der Literatur**	**Alle Daten**
pK_1°	1,88 ± 0,04	2,03 ± 0,09	1,98 ± 0,08
pK_2°	3,06 ± 0,02	3,06 ± 0,02	3,06 ± 0,01
pK_3°	7,29 ± 0,03	7,40 ± 0,06	7,34 ± 0,04
pK_4°	10,37 ± 0,05	10,36 ± 0,02	10,37 ± 0,03

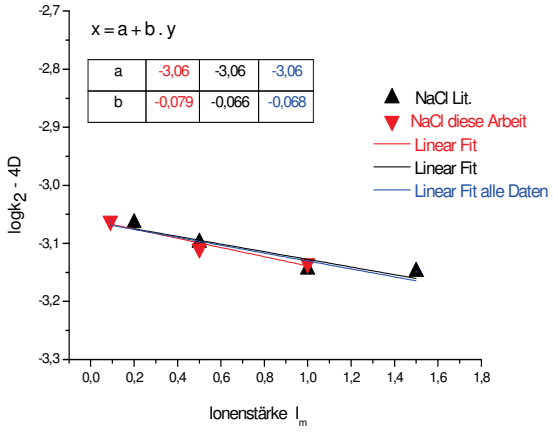
3.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Die hier gefundenen Dissoziationskonstanten der HEDP bei einer Ionenstärke von Null stimmen mit den Werten der Literatur gut überein.

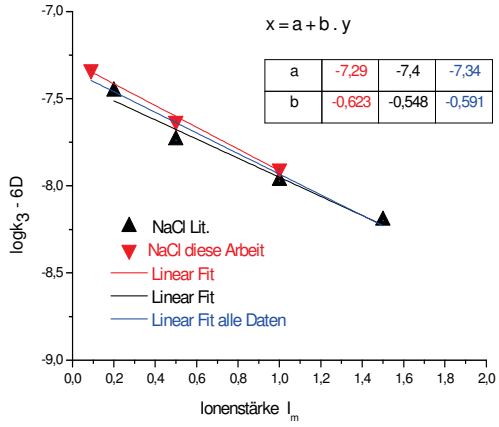
$\lg K_1 - 2D = \lg K_1^\circ - \Delta\varepsilon_1 \cdot I_m$



$\lg K_2 - 4D = \lg K_2^\circ - \Delta\varepsilon_2 \cdot I_m$



$\lg K_3 - 6D = \lg K_3^\circ - \Delta\varepsilon_3 \cdot I_m$



$\lg K_4 - 8D = \lg K_4^\circ - \Delta\varepsilon_4 \cdot I_m$

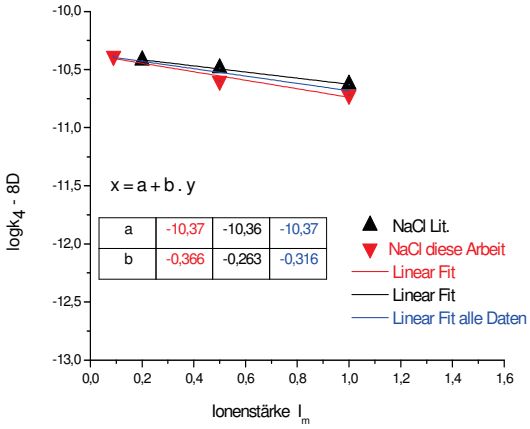


Abb. 3-5: Zusammenhang zwischen der $\{\lg K_n - \Delta z^2 . D\}$ und der Ionenstärke der NaCl.

3.2.2 Aminotris(methylenphosphonsäure) [ATMP]

Es wurden für Na_5ATMP wie auch für H_6ATMP je zwei Messreihen mit zwei verschiedenen Konzentrationen der ATMP-Lösungen zwischen 0,001m und 0,005m und bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl potentiometrisch titriert.
Die Abbildung (3-6) zeigt eine Darstellung des experimentellen Titrationsverlaufs einer H_6ATMP-Lösung mit einer NaOH-Lösung bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl und den Titrationsverlauf der Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch. Die Kurven für Na_5ATMP-Lösungen sind im Anhang A1 /A1-7; A1-8/ dargestellt.

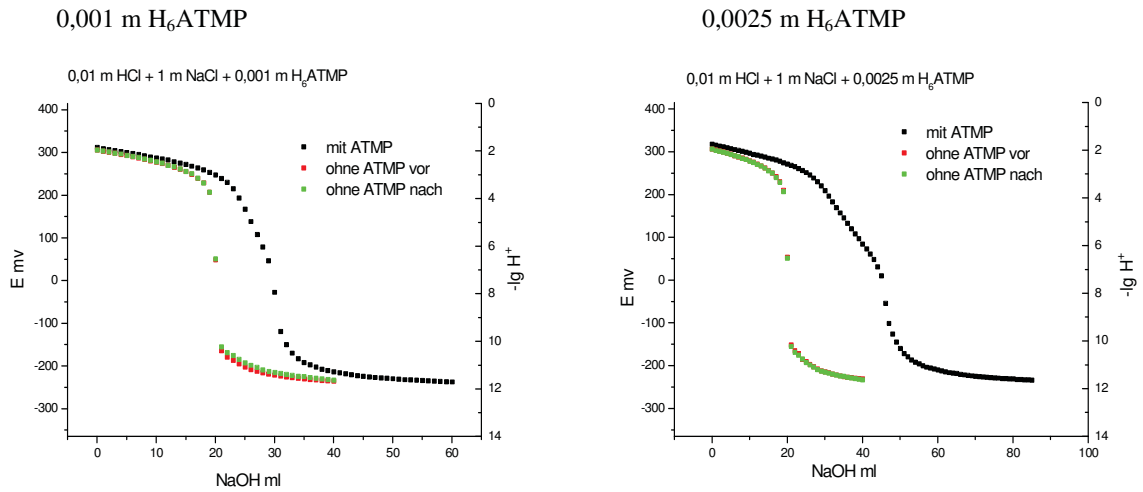


Abb. 3-6: Auftragung des Potentials [mV] und des zugehörigen $-lg[H^+]$ gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung für ATMP-Titrationen.

Das Ergebnis der Anpassung mit HYPERQUAD ist in Abbildung (3-7) dargestellt. Und die Dissoziationskonstanten der ATMP bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl sind in Tab. (3-3) gelistet.

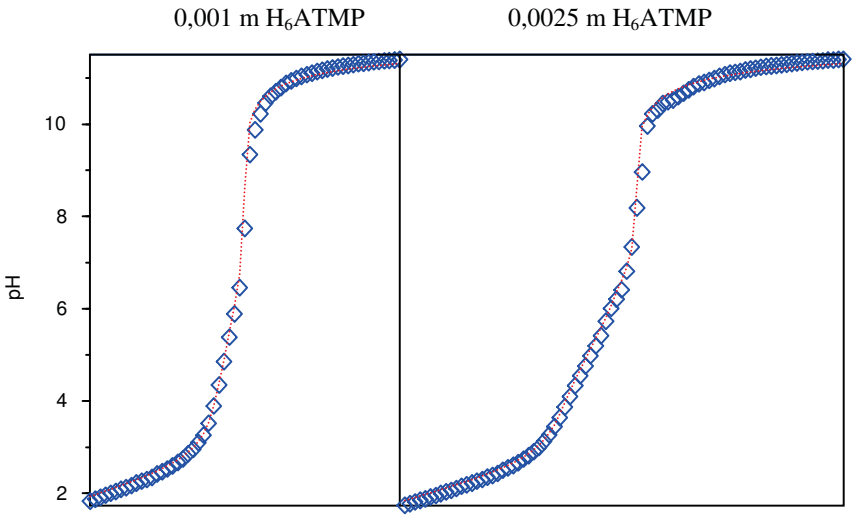


Abb. 3-7: Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche mit ATMP, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

Tab. 3-3: Die Dissoziationskonstanten der ATMP bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl mit H_6ATMP und technische Na_5ATMP als Ausgangslösungen.

pK_n	**H_6ATMP**	**Na_5ATMP**
pK_1	0,53 ± 0,02	0,55 ± 0,03
pK_2	1,24 ± 0,03	1,25 ± 0,02
pK_3	4,35 ± 0,05	4,88 ± 0,04
pK_4	5,44 ± 0,04	5,79 ± 0,03
pK_5	6,69 ± 0,04	6,7 ± 0,05
pK_6	12,09 ± 0,06	12,1 ± 0,06
RMS	0,16	0,22

In nachfolgender Abbildung ist die Teilchenverteilung des H_6ATMP als Ergebnis der potentiometrischen Titrationen dargestellt, die Konstanten wurden Tabelle (3-3) entnommen. In Abb. (3-8) ist die berechnete Teilchenverteilung des ATMP über einen pH-Bereich von 2-11 dargestellt. Ähnliche Teilchenverteilung sind für Na_5ATMP-Lösungen im Anhang A1 /A1-9/ dargestellt.

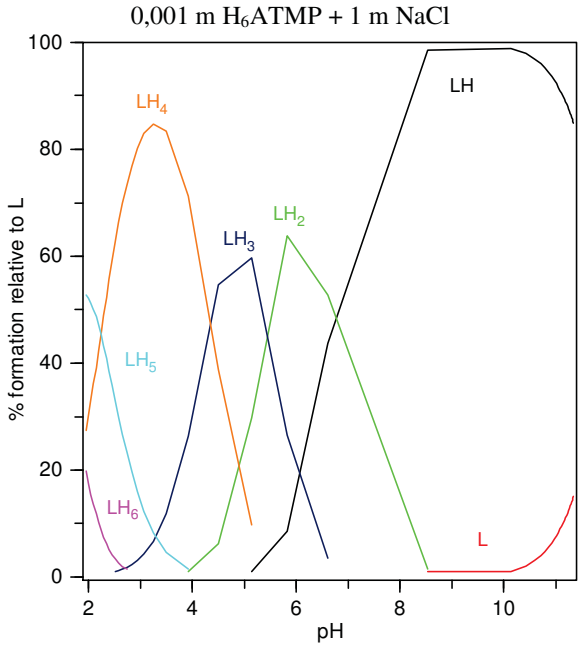


Abb. 3-8: Speziesverteilung von H_6ATMP; pH = 2 – 11; c_{ATMP} = 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O; T = 25°C.

Zu Beginn der Titration liegt die vierfach protonierte Spezies [LH_4] zu 65% vor. Die Deprotonierung führt zur [LH_3] Spezies, die über einen pH Bereich von drei bis sieben die Teilchenverteilung dominiert. Der zweite Deprotonierungsschritt bildet die [LH_2] Spezies, die ihr Verteilungsmaximum von ca. 70% bei pH=6 erreicht. Der einfach protonierte Ligand [LH] ist bei pH=6 zu 10% gebildet und erreicht bei pH=9 mit 98% Anteil sein Maximum. Diese Spezies dominiert die Teilchenverteilung über beinahe fünf pH-Einheiten. Das [L] Teilchen ist bei pH > 11 signifikant. Die Spezies [LH_5] und [LH_6] tauchen nur im sauren pH-Bereich auf und erreichen bei pH = 2 lediglich einen Anteil von 50% und 20%.

3.2.3 Ethylendiamintetra(methylen-phosphonsäure) [EDTMP]

Ähnlich wie bei der vorangegangenen Phosphonsäurelösung wurden H_8EDTMP- und Na_5EDTMP-Lösungen potentiometrisch bei einer Ionenstärke von 1,000 mol/ kg H_2O NaCl mit NaOH-lösung titriert und danach mit HYPERQUAD die potentiometrischen Daten bearbeitet.
Der Titrationsverlauf und die Anpassung für H_8EDTMP mit HYPERQUAD sind in den Abbildungen (3-9) und (3-10) dargestellt.

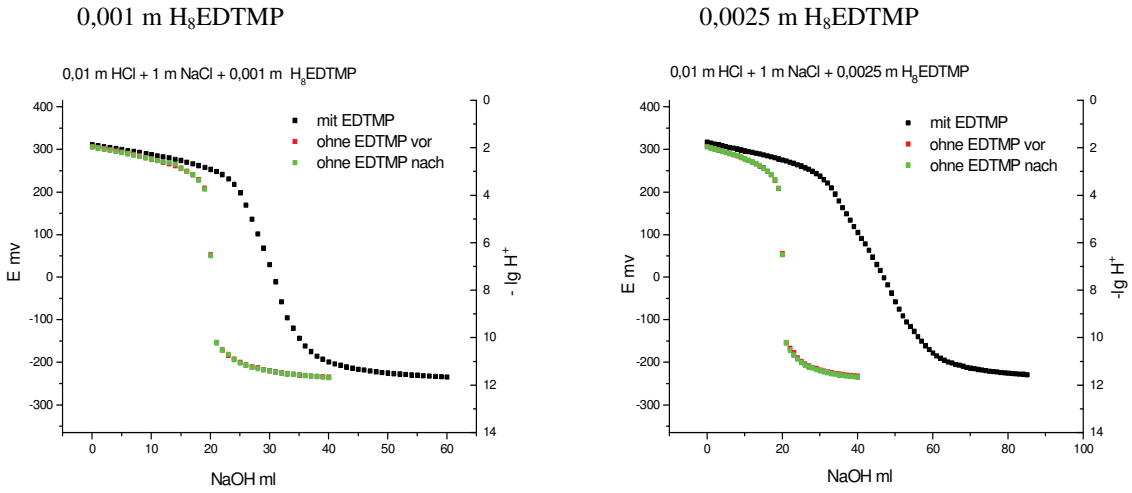


Abb. 3-9: Der Titrationsverlauf von EDTMP-Lösung mit 0,01 m NaOH-Lösung und zughörige Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonsäuretitration.

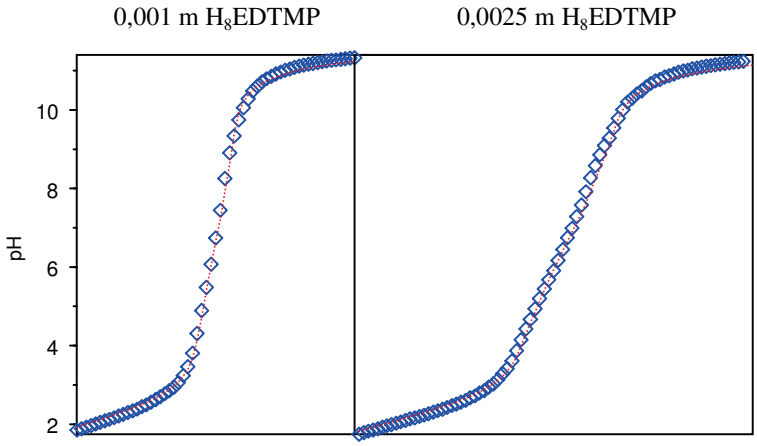


Abb. 3-10: Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche von EDTMP, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

3.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Die gleichen Titrationen mit Na_5EDTMP-Lösungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen und bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl sind im Anhang A1 /A1-10; A1-11/ angefügt. Die erhaltenen Dissoziationskonstanten sind in Tab. 3-4 zusammengestellt.

Tab. 3-4*:* Die Dissoziationskonstanten der EDTMP bei einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl mit H_8EDTMP und technische Na_5EDTMP als Ausgangslösungen.

pK_n	H_8EDTMP	Na_5EDTMP
pK_1	0,86 ± 0,03	0,85 ± 0,02
pK_2	1,1 ± 0,02	1,08 ± 0,04
pK_3	2,67 ± 0,04	2,59 ± 0,03
pK_4	4,72 ± 0,05	4,87 ± 0,04
pK_5	6,07 ± 0,06	5,98 ± 0,05
pK_6	7,2 ± 0,05	6,9 ± 0,04
pK_7	9,63 ± 0,06	9,32 ± 0,06
pK_8	11,75 ± 0,05	11,89 ± 0,05
RMS	0,15	0,10

Unabhängig vom gewählten Ausgangszustand als Säure oder Na-Salz resultieren gleiche Konstanten was in Anbetracht des niedrigen Start-pH und mit NaCl als Grundelektrolyt auch zu erwarten war.

Somit ergibt sich die in Abb. (3-11) errechnete Teilchenverteilung für die H_8EDTMP bei einer Ionenstärke von 1,000 mol/kgH_2O und über einen pH-Bereich von 2 bis 11. Die Teilchenverteilung des Na_5EDTMP bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl ist in Anhang A1 /A1-12/ dargestellt. Die zur Berechnung der Teilchenverteilung benutzten Konstanten entsprechen den Mittelwerten aus den Einzelmessungen /Tab.(3-4)/.

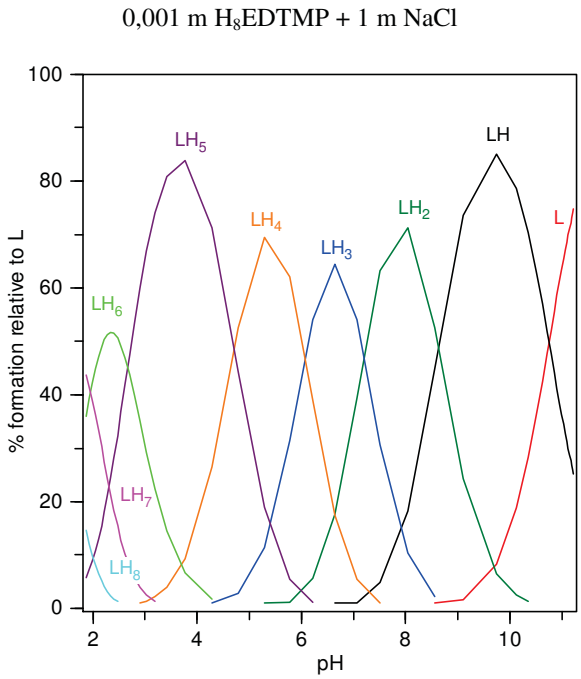


Abb. 3-11: Speziesverteilung von H_8EDTMP, pH = 2 -11; c_{EDTMP} = 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O; T=25°C.

Zu Beginn der Speziesverteilung liegt $[LH_8]$ zu 20% und $[LH_7]^-$ zu 43% vor. Die Deprotonierung führt zur $[LH_6]^{2-}$ Spezies, die über einen pH Bereich von 2 bis 4 die Teilchenverteilung dominiert. Von pH=3 bis pH=5 dominiert das $[LH_5]^{3-}$-Teilchen, das sein Verteilungsmaximum von ca. 85% bei pH=3,8 erreicht. Die fortschreitenden Deprotonierungsschritte erfolgen rasch hintereinander, die gebildeten Spezies $[LH_4]^{4-}$, $[LH_3]^5$, $[LH_2]^{6-}$ erreichen somit lediglich Anteile um 70%. Die Bildung der einfach protonierten $[LH]^{7-}$ Spezies beginnt ab pH=7 und erreicht bei pH=9,8 ihr Maximum. Anschließende Deprotonierung führt zu $[L]^{8-}$-Teilchen dessen Bildung ab pH=9 beginnt und bei pH=11 einen relative Anteil von 75% erreicht.

3.2.4 Diethylentriaminpenta(methylen-phosphonsäure) [DTPMP]

Die potentiometrische Titration der DTPMP wurde bei einer Ionenstärke von 1 m NaCl und mit zwei verschiedenen Substanzen H_{10}DTPMP als Reinstoff, und Na_7DTPMP als technisches Produkt für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten durchgeführt.
H_{10}DTPMP wurde potentiometrisch mit einer (0,01 m HCl + 1,000 m NaCl + 0,0025 m, und 0,001 m H_{10}DTPMP)- Lösung mit einer (0,01 m NaOH + 1 m NaCl)-Lösung titriert. Die Ergebnisse der Titration und Fittung sind in Abb. (3-12) und Abb. (3-13) dargestellt. Die Angaben zu den Titrationen der Na_7DTPMP-Lösungen finden sich im Anhang A1 /A1-13; A1-14/.

In Tab. 3-5 sind die resultierenden Konstanten der DTPMP aufgelistet. Auch hier liefern beide Ausgangsstoffe im Wesentlichen übereinstimmende Werte für pK_1, pK_2, pK_3, pK_4, pK_5 und pK_{10}. Es liegen die Werte der anderen bestimmten Dissoziationskonstanten der DTPMP (als reiner Stoff) um etwas mehr als 1 Einheit höher als die pK-Werte der DTPMP als technisches Produkt. Als Ursache für diese Differenz ist nicht die Salzform des technischen Produktes anzusehen, sondern Verunreinigungen mit anderen Phosphonsäureanteilen mit geringeren Phosphonierungsgrad.

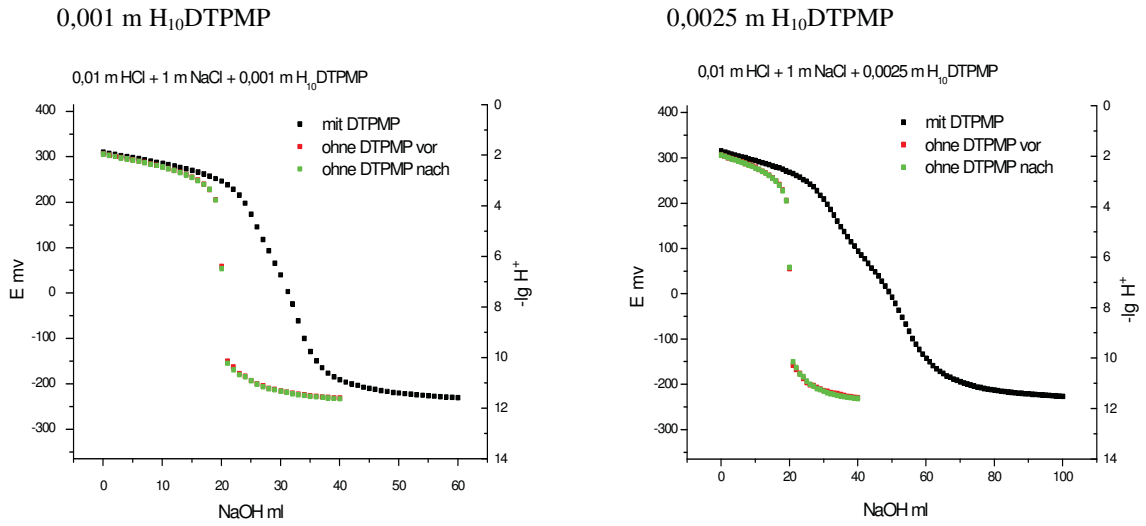


Abb. 3-12: Auftragung des Potentials [mV] und des zugehörigen $-lg[H^+]$ gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung für DTPMP-Titrationen.

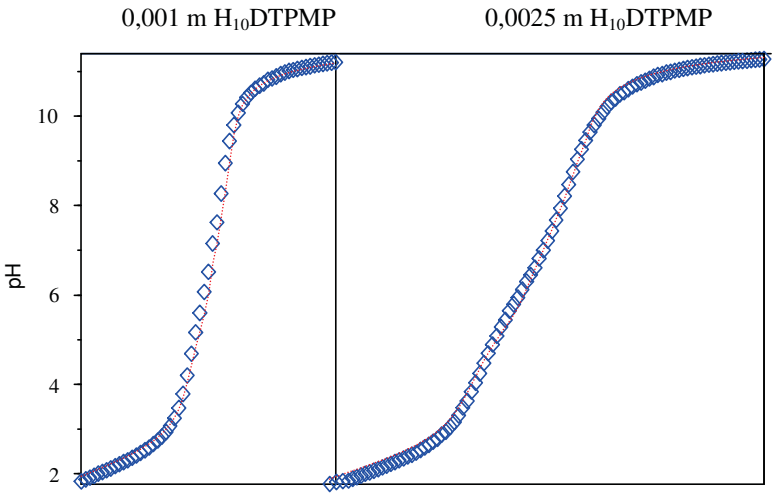


Abb. 3-13: Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

Tab. 3-5: Die Dissoziationskonstante der DTPMP bei einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl mit H_{10}DTPMP und technische Na_7DTPMP als Ausgangslösungen.

pK_n	**H_{10}DTPMP**	**Na_7DTPMP**
pK_1	1,01 ± 0,02	1,14 ± 0,03
pK_2	1,95 ± 0,03	2,11 ± 0,02
pK_3	3,27 ± 0,04	3,01 ± 0,03
pK_4	4,35 ± 0,06	4,31 ± 0,04
pK_5	5,31 ± 0,05	5,11 ± 0,05
pK_6	6,62 ± 0,05	5,83 ± 0,04
pK_7	7,65 ± 0,06	6,36 ± 0,06
pK_8	8,47 ± 0,05	7,31 ± 0,05
pK_9	10,92 ±0,05	8,23 ± 0,06
pK_{10}	12,4 ± 0,06	12,51 ± 0,05
RMS	0,13	0,21

Aus den bestimmten Dissoziationskonstanten des H_{10}DTPMP ergeben sich folgende in Abb. (3-14) dargestellte errechnete Teilchenverteilungen. Die Teilchenverteilung des Na_7DTPMP bei Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl ist in Anhang A1 /A1-15/ dargestellt.

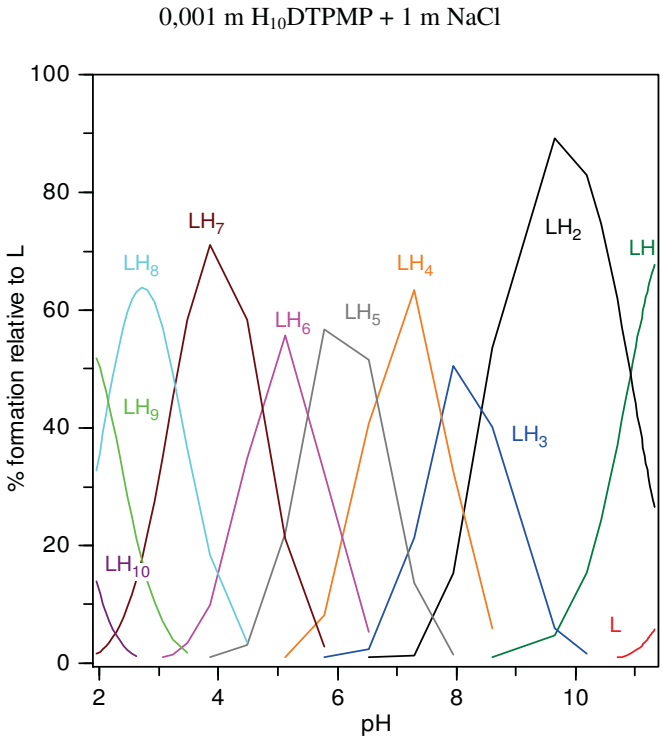


Abb. 3-14: Speziesverteilung von H_{10}DTPMP, pH = 2,0 -11; c_{DTPMP}=0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O; T=25°C.

Bereits zu Beginn der Speziesverteilung bei pH = 2 liegt die erste Deprotonierungsstufe als $[LH9]^-$-Spezies bereits zu 50% vor, welches bei diesem pH sein Verteilungsmaximum bereits durchlaufen hat. Der zweite Deprotonierungsschritt führt zum $[LH_8]^{2-}$ Teilchen, welches bereits bei Beginn der Teilchenverteilung einen Anteil von 30% und bei einem pH-Wert von 2,8 sein Verteilungsmaximum von 64% relativem Anteil erreicht. Es folgen die Spezies LH_7, LH_6, LH_5, LH_4 und LH_3 mit Maxima bei pH-Werten von 4, 5, 6, 7 und 8. Die Verteilungsbreiten der einzelnen Spezies erstrecken sich über ca. 2 pH-Einheiten. Die Bildung der einfach protonierten $[LH]^{9-}$ Spezies beginnt ab pH=8,8 und erreicht bei pH=11 knapp 65% Anteil. Das vollständig deprotonierte Teilchen $[L]^{10-}$ ist zu basisch um im betrachteten Bereich signifikante Anteile zu erreichen.

3.2.5 Ergebnisse im Literaturvergleich

Die in diesem Kapitel bestimmten Dissoziationskonstanten ($\log K_n$-Werte) werden hier noch einmal in Tabellenform zusammengefasst und den Angaben der Literatur gegenübergestellt.

Tab. 3-6: Dissoziationskonstanten-Vergleich eigener Ergebnisse mit solchen der Literatur.

Substanz / L /	Ionenstärke / Elektrolyt	pK_n	diese Arbeit		Literatur
			H_nL	Na_nL	
ATMP	**1,000 mol / kg H_2O NaCl**	**pK_1**	0,53	0,55	0,5*
		pK_2	1,24	1,25	1,2
		pK_3	4,35	4,88	4,39
		pK_4	5,44	5,79	5,48
		pK_5	6,69	6,7	6,64
		pK_6	12,09	12,1	12,07
EDTMP	**1,000 mol / kg H_2O NaCl**	**pK_1**	0,86	0,85	-
		pK_2	1,1	1,08	-
		pK_3	2,67	2,59	-
		pK_4	4,72	4,87	-
		pK_5	6,07	5,98	-
		pK_6	7,2	6,9	-
		pK_7	9,63	9,32	-
		pK_8	11,75	11,89	-
DTPMP	**1,000 mol / kg H_2O NaCl**	**pK_1**	1,01	1,14	1,04**
		pK_2	1,95	2,11	2,08
		pK_3	3,27	3,01	3,11
		pK_4	4,35	4,31	4,15
		pK_5	5,31	5,11	5,19
		pK_6	6,62	5,83	6,23
		pK_7	7,65	6,36	7,23
		pK_8	8,47	7,31	8,3
		pK_9	10,92	8,24	11,18
		pK_{10}	12,4	12,5	12,58

* [Gros 2004], ** [Toms 1994]

Tab. 3-6 (Fortsetzung): Dissoziationskonstanten-Vergleich eigener Ergebnisse mit solchen der Literatur.

Substanz / L /	Ionenstärke / Elektrolyt	pK_n	diese Arbeit	Literatur
HEDP	≈ 0,100 m mol / kg H_2O NaCl	pK_1	1,75	1,7*
		pK_2	2,49	2,47
		pK_3	7,22	7,28
		pK_4	10,21	10,29
	0,500 mol / kg H_2O NaCl	pK_1	1,39	1,35**
		pK_2	2,45	2,4
		pK_3	6,61	6,69
		pK_4	9,17	9,09
	1,000 mol / kg H_2O NaCl	pK_1	1,19	1,16**
		pK_2	2,39	2,33
		pK_3	6,68	6,75
		pK_4	8,9	8,83
	0	pK_1	1,88	2**
		pK_2	3,06	3,04
		pK_3	7,29	7,40
		pK_4	10,37	10,72

Bei der Bestimmung der dritten und vierten Dissoziationskonstanten der ATMP zeigt sich ein Unterschied von etwa 0,5 Einheiten [pK] zwischen den Werten für ATMP als reines Produkt und den Ergebnissen der ATMP als technisches Produkt. Außerdem bestätigt diese Arbeit bei den Dissoziationskonstanten der ATMP [reines oder technisches Produkt] die in der Literatur publizierten Ergebnisse.

Für EDTMP wurden die Konstanten in dieser Arbeit erstmalig bei einer Ionenstärke von 1 mol/kg H_2O NaCl ermittelt.

* [Kaba 1967][2], * * [Vasi 1983]

Die ersten bestimmten Dissoziationskonstanten der DTPMP als reines oder technisches Produkt zwischen pK_1 bis pK_5 stimmen gut mit den in der Literatur publizierten Ergebnissen überein. Für pK_6 bis pK_8 treten größere Unterschiede zu den Daten von Tomson [Toms 1994] auf, wobei die Werte des H_{10}DTPMP als Ausgangsstoff näher zueinander liegen. Sie liegen in dieser Arbeit um etwa 0,4 Einheiten höher als die pK-Werte der Literatur.
Die Daten für HEDP wurden schon bei der SIT-Auswertung verglichen.

In nachfolgender Abbildung (Abb. 3-15) sind die Dissoziationskonstanten der verschiedenen Spezies jeder Phosphonsäure gegen die entsprechende Anzahl der abgegebenen Protonen aufgetragen.

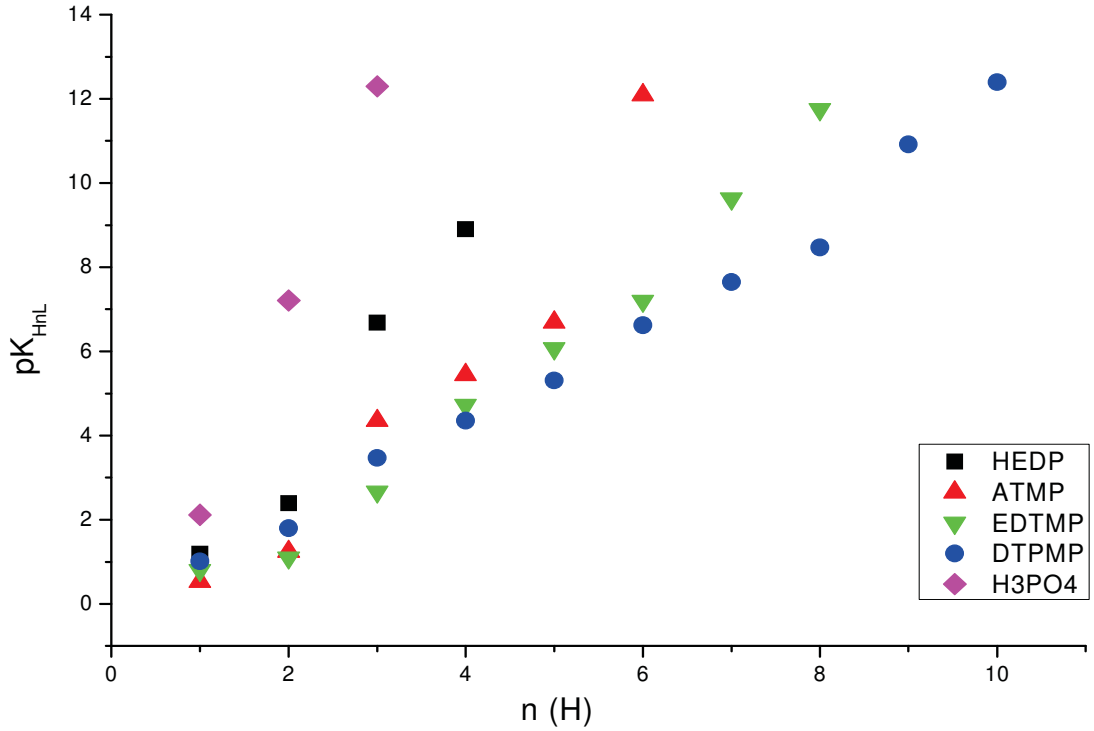


Abb. 3-15: Vergleich der Dissoziationskonstante von verschiedenen Spezies jeder Phosphonsäure gegen die entsprechende Anzahl der abgegebenen Protonen; I_m= 1 mol/kg H_2O NaCl.

Die Auftragung zeigt, dass die Abhängigkeit des pK_s von der Anzahl der abgegebenen Protonen aus linearen Abschnitten besteht.
Im Fall von Aminophosphonsäuren /ATMP, EDTMP, DTPMP/ ist zu bemerken, dass der zusätzliche Stickstoff zu einer Erhöhung des pK_s-Wertes der letzten am Amin gebundenen

Protonen führt. Für ATMP entspricht der höchste pK_s-Wert der Deprotonierung der Aminogruppe. Die Struktur der EDTMP enthält zwei Aminogruppen, wobei die dazugehörigen pK_s-Werte im Plot einen größeren Anstieg aufweisen. Die drei höchsten pK_s-Werte im Fall von DTPMP lassen sich als Dissoziationskonstanten der N-funktionellen Gruppen zuordnen, wiederum gekennzeichnet durch einen größeren Anstieg im Plot.
Im Fall von HEDP liegt die Dissoziationskonstante der Abgabe der letzten beiden abgegebenen Protonen ebenfalls höher als für die ersten beiden. Die beiden tiefsten pK_s-Werte resultieren aus der Deprotonierung für das erste Proton jeder Phosphonatgruppe /PO_3H_2 /. Andererseits gehören die beiden höchsten pK_s-Werte zu der Deprotonierung des zweiten Protons jeder Phosphonatgruppe /PO_3H^- /. Zum Vergleich sind die pK_s-Werte für die ortho-Phosphorsäure /H_3PO_4/ mit ins Diagramm aufgenommen.

Deutlich heben sich bei beiden Aminophosphonsäuren die Abschnitte der Deprotonierung der Stickstoffatome durch einen steileren Anstieg ab. Eine genauere Betrachtung der Plots zeigt auch, dass es auch eine Anstiegsänderung gibt, wenn jede Phosphonatgruppe bereits ein Proton abgegeben hat, an den Aminstickstoff und das Lösungsmittel, Wasser. Dies ist jeweils bei einem n-Wert von 2 der Fall. Zum Vergleich sind auch die pK_s-Werte von ortho-Phosphorsäure / H_3PO_4/ mit ins Diagramm aufgenommen. In diesen Fall erfolgt jeder Deprotonierungsschritt an der gleichen Phosphonatgruppe und ergibt somit auch den größten Anstieg im Plot. Interessant ist auch, dass für HEDP der Anstieg von pK_2^s nach pK_3^s i in dem Bereich in dem sich die Ladung an einer Phosphonatgruppe von -1 auf -2 erhöhen muss, parallel zum H_3PO_4-Plot verläuft. Die erneute Anstiegsverminderung zur letzten Deprotonierungsstufe hin wird man einer relativen Stabilisierung des $HEDP^{4-}$-Anions durch seine räumliche Struktur im Lösungsmittel Wasser unter Einbeziehung von H-Brücken erklären müssen.

3.3 Bestimmung der Bildungskonstanten von Ca-Phosphonat-Komplexen

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Ca-Phosphonsäure-Komplexe erfolgte nach dem in Kapitel (3-1) beschriebenen Verfahren.

Die Potentiometrie ist eine der geeignetsten Techniken um die Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen zu bestimmen. Die Methodik umfasst die Bestimmung von Metallionenkonzentrationen via ionenselektive oder Metall-Elektroden, als auch die normalerweise übliche Bestimmung der Protonenkonzentration einer Lösung mittels pH-Glaselektroden. Bei Einsatz letzterer Methode werden definierte Mengen einer Base (NaOH) zu einer sauren Lösung der Phosphonsäuren mit bekannter Konzentration und Zusammensetzung in An- oder Abwesenheit einer bekannten Metallionenkonzentration zugegeben und die Änderung des pH-Wertes aufgezeichnet. Die Komplexbildung beeinflusst die Protonenkonzentration der Lösung. Bindet ein Metall an den protonierten Liganden, werden Protonen freigesetzt, man beobachtet eine Absenkung der pH-Kurve. Das Ausmaß der pH-Absenkung (im Vergleich zur pH-Kurve der freien Phosphonsäuren) ist somit ein Parameter mit dem die Stärke der Komplexbildung beschrieben werden kann. Aus den so experimentell bestimmen Protonenkonzentrationen können mittels der Gleichungen (2.18) und (2.19) über geeignete Auswerteprogramme, wie dem hier verwendeten HYPERQUAD iterativ die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe berechnet werden.

Hier wurden die vier Substanzen HEDP, ATMP, EDTMP, DTPMP untersucht. Mittels potentiometrischer Titration wurden die Komplexbildungskonstanten bei Ionenstärken von 1 m, oder 0,5 m NaCl, und einer Temperatur von 25°C bestimmt. Die $CaCl_2$- Konzentrationen lagen zwischen 0,001 m und 0,006 m. Auch erfolgte eine Blanktitration vor und nach jedem Versuch, wobei die Titration einer (0,01 m HCl + 1 m NaCl + 0,01m bis 0,006 m $CaCl_2$)-Lösung mit einer (0,01 m NaOH + 1 m NaCl + 0,01m bis 0,006 m $CaCl_2$)-Lösung durchgeführt wurde. Die molaren Verhältnisse von Ca^{2+}: Phosphonsäure lagen im Bereich von 1:2 bis 2:1. Unter diesen Verhältnissen kann zumeist von 1:1- Komplexen ausgegangen werden. Nur bei den höchsten Verhältnissen waren Komplexe mit zwei Ca^{2+}-Ionen signifikant.

3.3.1 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Ca-HEDP-Komplexen

3.3.1.1 Variation der Ionenstärke an NaCl

Die Komplexbildung von Ca-HEDP wurde bei zwei verschiedenen Ionenstärken von 0,500 und 1,000 mol/kg H_2O NaCl verfolgt. Eine Übersicht über die gewählten Konzentrationsverhältnisse gibt Abbildung (3-16) wieder.

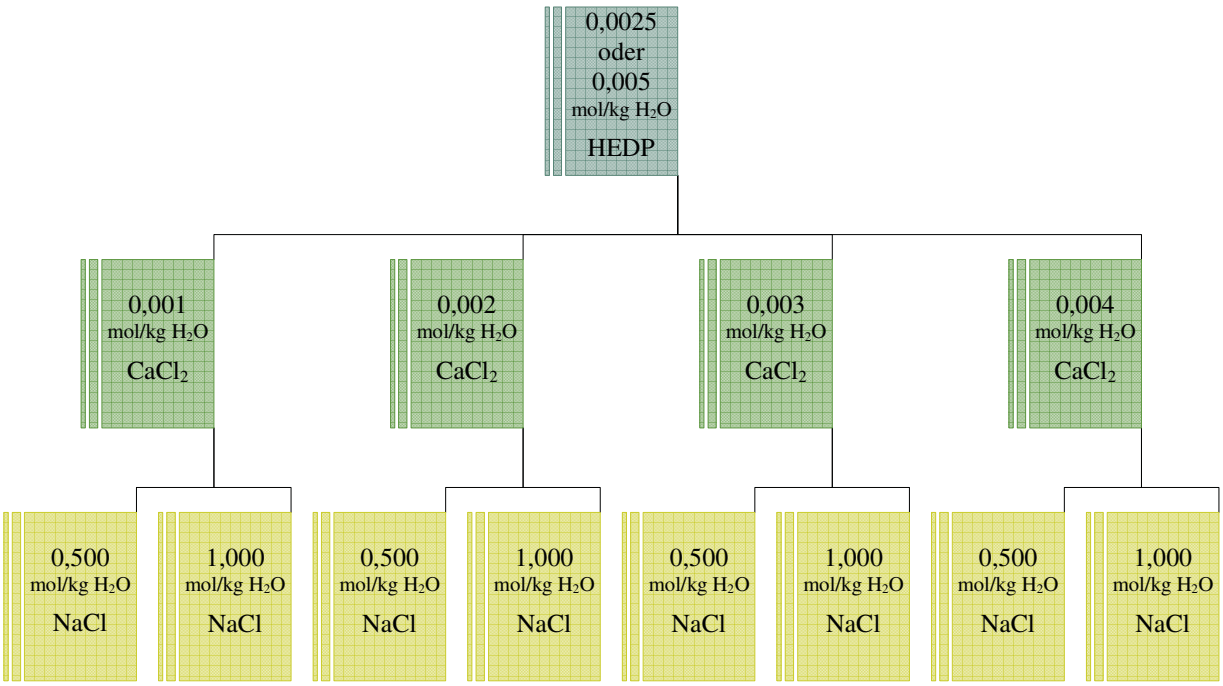


Abb. 3-16: Versuchsplan der Komplexbildung von Ca-HEDP.

In Abbildung (3-17) sind die Titrationskurven für die im Versuchsplan hervorgehobenen Ansätze dargestellt.

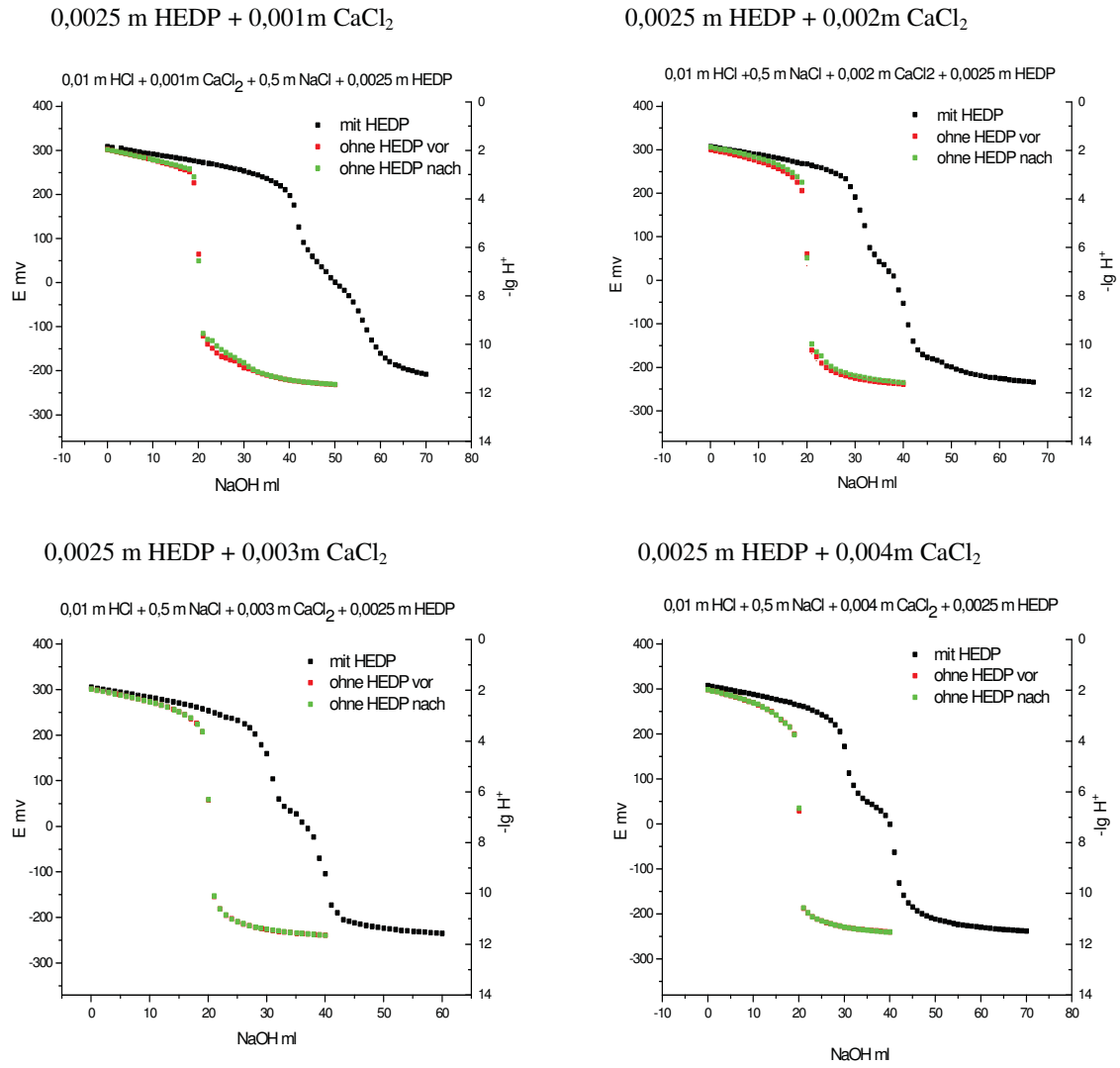


Abb. 3-17: Der Titrationsverlauf von Ca-HEDP-Lösung mit 0,01 m NaOH-Lösung und zugehörige Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonsäuretitration für die m_{NaCl} = 0,500 mol/kgH_2O.

Die Anpassungen mit Hilfe von HYPERQUAD sind in Abbildung (3-18) dargestellt. Die resultierenden Konstanten sind in Tabelle (3-7) gelistet.

Alle weiteren experimentellen Titrationsverläufe der Versuche mit Phosphonat-Lösung mit verschiedenen Konzentrationen und bei einer Ionenstärke von 1 m NaCl bzw. die Titrationsverläufe der Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch sind in Anhang A2 /A2-1; A2-2; A2-3; A2-4/ zusammengestellt.

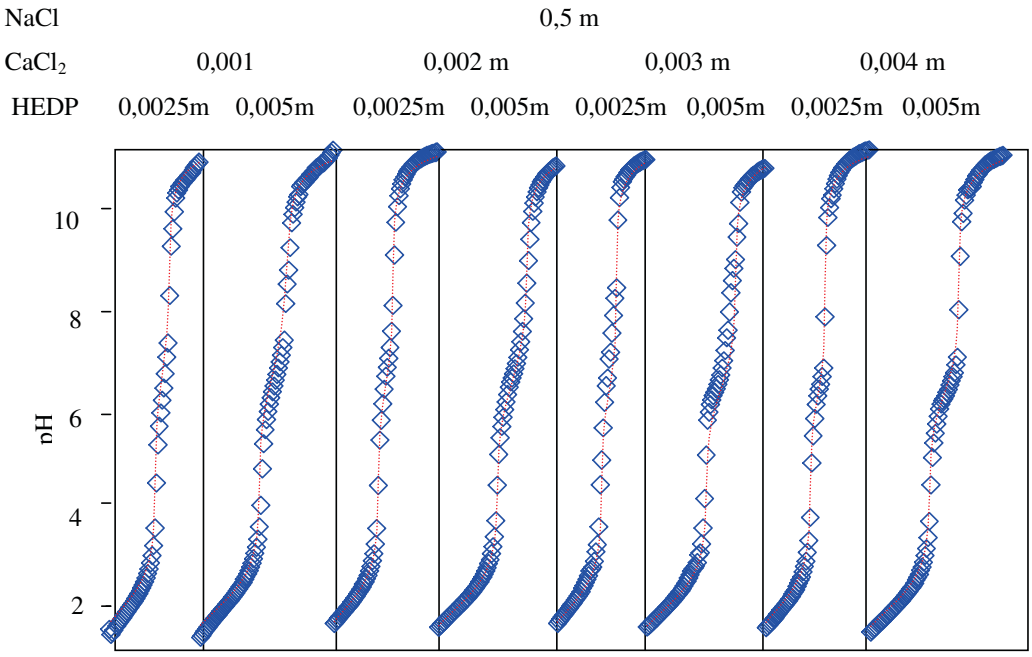


Abb. 3-18: Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche von Ca-HEDP, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

Tab. 3-7: Komplexbildungskonstanten der Ca-HEDP Komplexe bei T = 25°C und verschiedenen Ionenstärken von NaCl.

$\mathbf{lg_{10}\, k_{CaHL}}$	**0,500** mol/kg H_2O	**1,000** mol/kg H_2O
$\mathbf{lg_{10}\, K_{101}}$	5,6 ± 0,05	5,28 ± 0,03
$\mathbf{lg_{10}\, K_{111}}$	7,55 ± 0,03	7,16 ± 0,04
$\mathbf{lg_{10}\, K_{121}}$	6,55 ± 0,04	6,05 ± 0,03
$\mathbf{lg_{10}\, K_{201}}$	3,54 ± 0,02	2,85 ± 0,05
RMS	0,21	0,11

Viele Arbeiten [Kaba1967], [Carr 1968], [Wada 1972], [Cale 1984], [Pett 1995] und [Laco 1999] beschäftigen sich mit der Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Ca-HEDP Komplexen bei verschiedenen Ionenstärken. Aber in der verfügbaren Literatur sind keine Informationen zu den Komplexbildungskonstanten bei den gleichen Messbedingungen wie in dieser Arbeit [Ionenstärke von 1 m NaCl und Temperatur von 25°C] zu finden. Im Anhang H /H-5/ sind die Literaturwerte der Komplexbildungskonstanten der verschiedenen Ca-HEDP Komplexe zusammengestellt. Die publizierten Daten wurden fast ausnahmslos bei I = 0,1 mol / kg H_2O

bestimmt. Die Übereinstimmung ist nur für den CaL-Komplex gut, für die Komplexe CaHL, CaH_2L und Ca_2L übersteigen die Differenzen in den Angaben 1 pK-Einheit.

In Abb. (3-19) ist die Speziesverteilung des HEDP mit Ca^{2+} bei verschiedenen Verhältnissen von Metall zu Ligand über einen pH-Wertbereich von 2 bis 10 dargestellt.

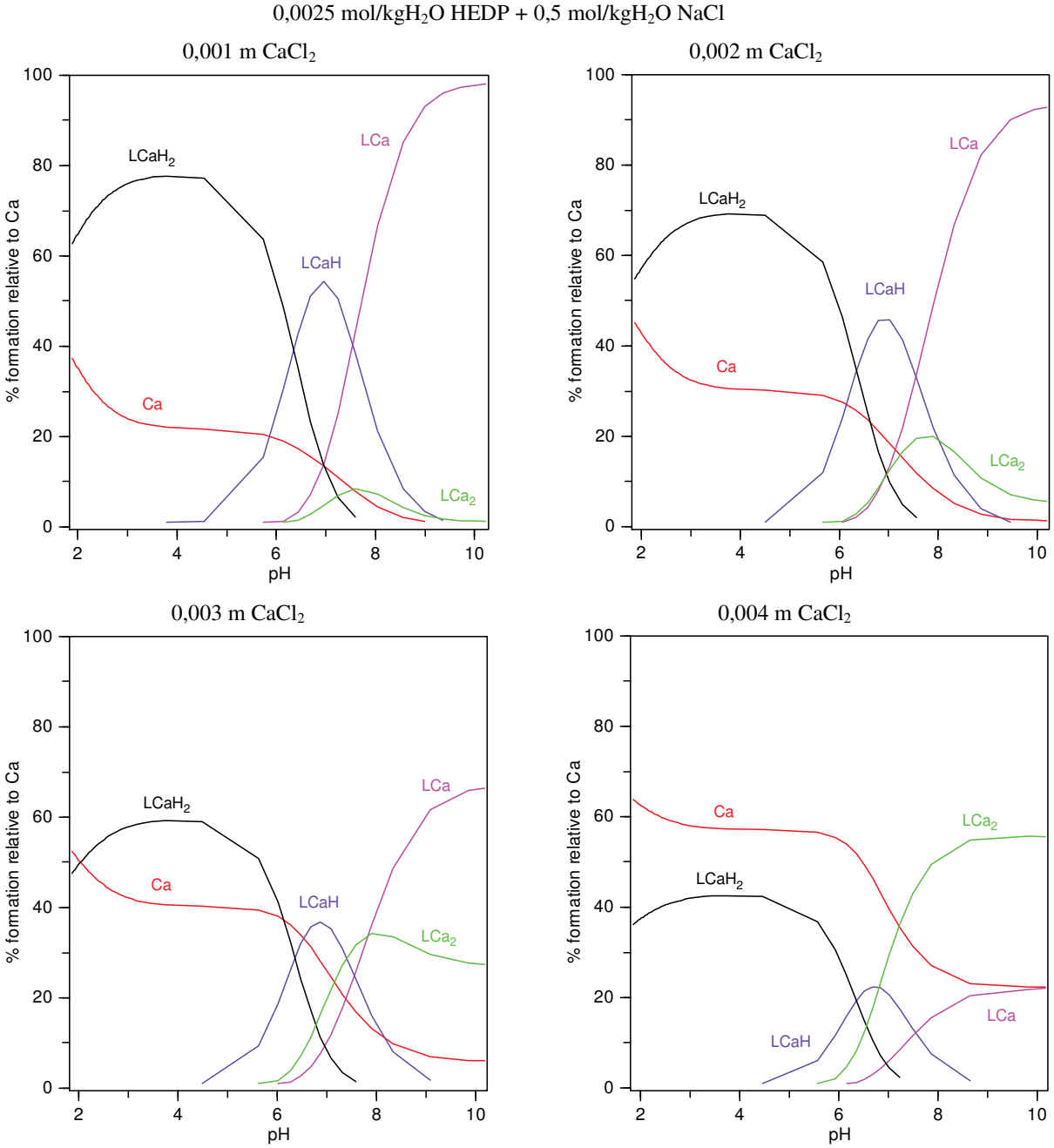


Abb. 3-19: Speziesverteilung von Ca-HEDP, pH = 2 - 10; C_{HEDP} = 0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,001; 0,002; 0,003 und 0,004 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 0,5 mol / kg H_2O, T = 25°C.

In den vier Teilen von Abbildung 3-19 sind alle, bei pH-Bereich von 2 bis 10 auftretenden Ca-haltigen Spezies, dargestellt. Hier ist zu bemerken, dass sich die Speziesverteilungen bei verschiedenem Metall zu Phosphonsäureverhältnissen voneinander unterscheiden. Der Anteil an Komplexen fällt erwartungsgemäß mit steigender Metallkonzentration.
Die Komplexbildung erfolgt bereits bei tiefen pH-Werten, so dass bereits ab pH=2 die [CaH_2L]-Spezies neben den freien Ca-Spezies vorliegen. Zu Beginn dominiert die CaH_2L-Spezies über fast fünf pH-Einheiten, bis sie ab einem pH von 4,5 sukzessive über CaHL zum CaL und Ca_2L Komplex deprotoniert wird.

Die zur Berechnung der Speziesverteilung benutzten Konstanten entsprechen den Mittelwerten aus den Einzelmessungen. Alle weiteren Speziesverteilungen sind in Anhang A2 /A2-5; A2-6; A2-7/ zusammengestellt.

3.3.1.2 Extrapolation auf Ionenstärke Null

Für die Komplexierung von HEDP mit Ca^{2+} wurden nach folgende Stufen im Modell als sinnvoll gefunden und mit der SIT Theorie die individuellen Komplexbildungskonstanten als Funktion der Ionenstärke I_m beschrieben. Dazu gelten die folgenden Beziehungen:

$EDP^{-4} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaEDP^{2-}$	$\lg K_{101} + 16 \cdot D = \lg K_{101}^\circ - \Delta\varepsilon_1 \cdot I_m$	Gl. (3.4)
$CaEDP^{2-} + H^+ \rightleftharpoons CaHEDP^-$	$\lg K_{111} + 4 \cdot D = \lg K_{111}^\circ - \Delta\varepsilon_2 \cdot I_m$	
$CaHEDP^- + H^+ \rightleftharpoons CaH_2EDP$	$\lg K_{121} + 2 \cdot D = \lg K_{121}^\circ - \Delta\varepsilon_3 \cdot I_m$	
$CaEDP^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca_2EDP$	$\lg K_{201} + 8 \cdot D = \lg K_{201}^\circ - \Delta\varepsilon_4 \cdot I_m$	

Zur Ermittlung von K_n° wurden die $\lg K_n$ auf $I_m = 0$ mittels linearer SIT-Regression extrapoliert. Hierzu wurden die in dieser Arbeit ermittelten Komplexbildungskonstanten bei verschiedenen Ionenstärken von NaCl und die verfügbaren Literaturdaten bei verschiedenen Ionenstärken mit unterschiedlichen Elektrolyten [Tab. (H.5) in Anhang H] verwendet. Abbildung (3-20) zeigt die entsprechenden SIT - Plots.

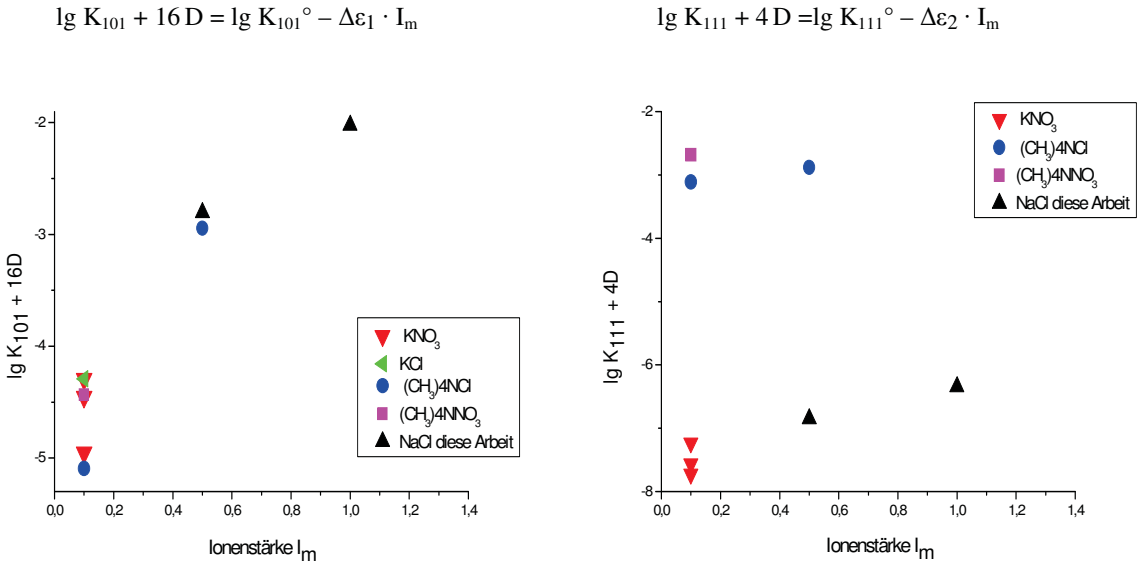


Abb. 3-20: Darstellung der Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten der Ca-HEDP von der Ionenstärke in verschiedenen Elektrolytlösungen. ▲ NaCl diese Arbeit, ▼ KNO_3 [Pett 1995] [Delu 1997] [Laco 1999]; ■ $(CH_3)_4N\,NO_3$ [Cale 1984]; ◀ KCl [Kaba 1967]; ● $(CH_3)_4NCl$ [Carr 1968] [Wada 1972].

$\lg K_{121} + 2D = \lg K_{121}° - \Delta\varepsilon_3 \cdot I_m$ $\lg K_{201} + 8D = \lg K_{201}° - \Delta\varepsilon_4 \cdot I_m$

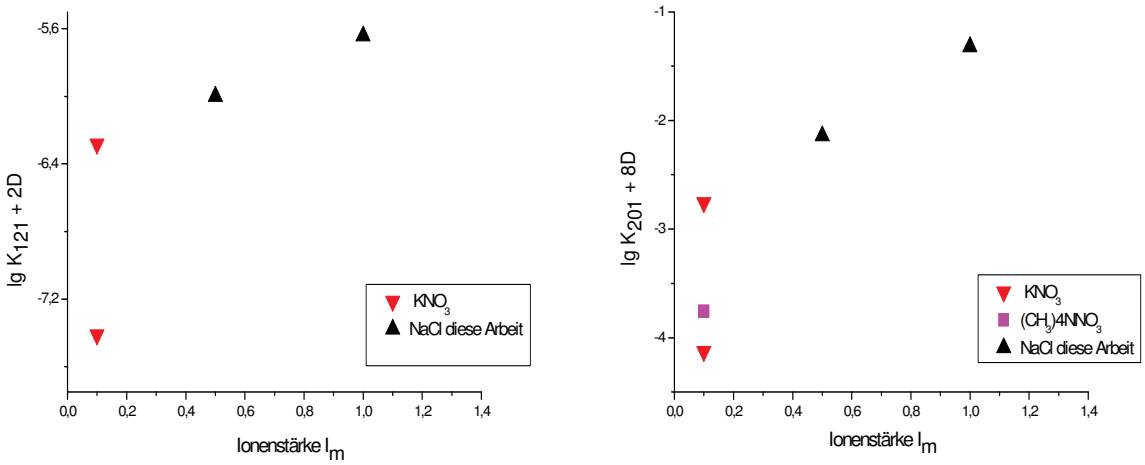


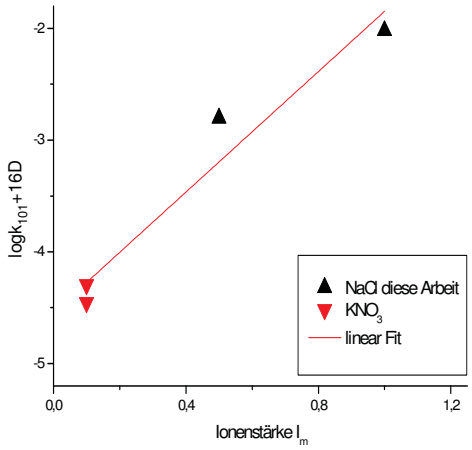
Abb. 3-20 (Fortsetzung): Darstellung der Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten der Ca-HEDP von der Ionenstärke in verschiedenen Elektrolytlösungen. ▲ NaCl diese Arbeit, ▼ KNO_3 [Pett 1995] [Delu 1997] [Laco 1999]; ■ $(CH_3)_4N\,NO_3$ [Cale 1984].

In dieser Arbeit wurden die Komplexbildungskonstanten nur bei zwei verschiedenen Ionenstärken von NaCl ermittelt. Diese experimentellen Daten genügen nicht für die Bestimmung der $K_n°$-Werte mittels linearer Extrapolation, deshalb wurden die Literaturdaten soweit sie sich einordnen ließen als Elektrolyten einbezogen. Die Daten mit Alkylammoniumsalzen als Grundelektrolyte konnten wegen der völlig anderen lgK-Werte nicht berücksichtigt werden. Abbildung (3-21) zeigt die linearen Zusammenhänge zwischen $\{\lg K_n - \Delta z^2 . D\}$ und den verschiedenen Ionenstärken, die für die Extrapolation auf eine Ionenstärke von Null benutzt wurden. Die erhaltenen Werte für $K_n°$ sind in Tabelle (3-8) zusammengefasst.

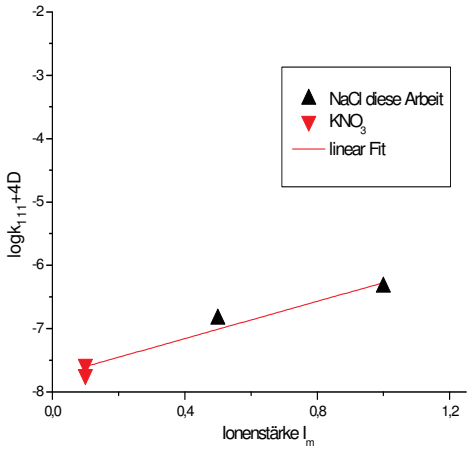
Tab. 3-8: Stufenweise thermodynamische Stabilitätskonstanten $pK_n°$ von Ca-HEDP-Komplexen.

$\mathbf{lg_{10}\, k°_{CaHL}}$ **(25°C)**	
$\mathbf{lg_{10}\, K_{101}°}$	4,54 ± 0,04
$\mathbf{lg_{10}\, K_{111}°}$	7,75 ± 0,06
$\mathbf{lg_{10}\, K_{121}°}$	6,32 ± 0,05
$\mathbf{lg_{10}\, K_{201}°}$	2,96 ± 0,04

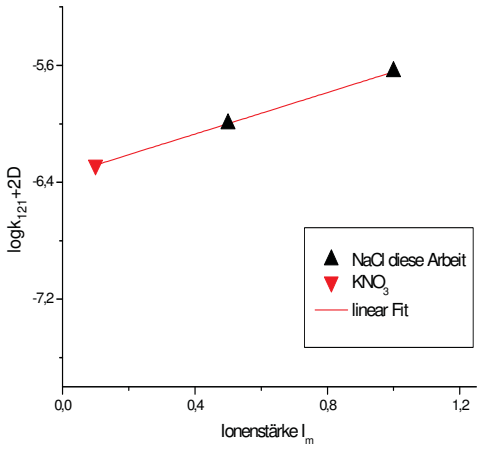
$\lg K_{101} + 16\,D = \lg K_{101}^{\circ} - \Delta\varepsilon_1 \cdot I_m$



$\lg K_{111} + 4\,D = \lg K_{111}^{\circ} - \Delta\varepsilon_2 \cdot I_m$



$\lg K_{121} + 2D = \lg K_{121}^{\circ} - \Delta\varepsilon_3 \cdot I_m$



$\lg K_{201} + 8\,D = \lg K_{201}^{\circ} - \Delta\varepsilon_4 \cdot I_m$

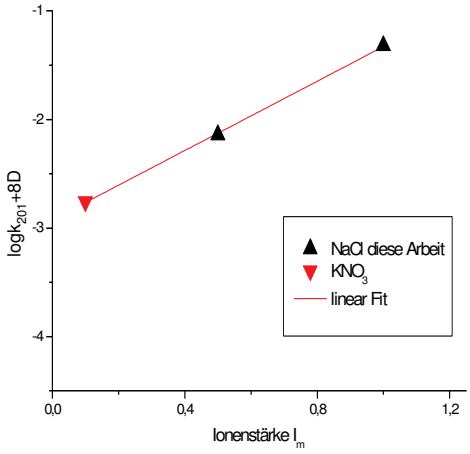


Abb. 3-21: Lineare SIT-Regressionsanalysen für die schrittweise Bildung von Ca-HEDP bei 25°C.

3.3.2 Bestimmung der Komblexbildungskonstanten von Ca-Aminophosphonaten ATMP, EDTMP und DTPMP

Die Komplexierung der Phosphonsäure /L = ATMP, EDTMP und DTPMP/ mit Calcium ist anhand zweier unabhängiger Substanzen der Phosphonsäure-Lösungen untersucht wurden. Die erste Untersuchungsserie erfolgt mit H_nL als Reinstoff. Die zweite Untersuchungenserie wurde mit Na_mL als technisches Produkt durchgeführt.
Die Bestimmung erfolgte ähnlich wie in den anderen Versuchen mittels potentiometrischer Titration, die unter den gleichen gewählten Versuchsbedingungen durchgeführt wurde. Eine Übersicht über die gewählten Konzentrationsverhältnisse gibt Abb. (3-22).

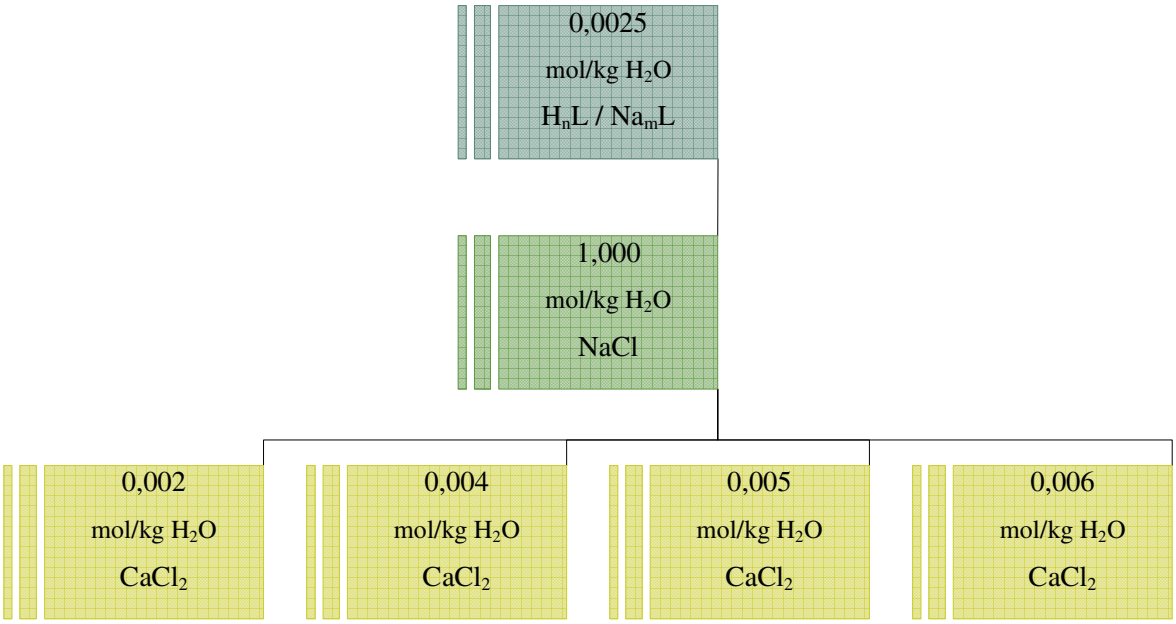


Abb. 3-22: Versuchsplan der Komplexbildung von Ca-Phosphonsäuren Komplexen /L = ATMP, EDTMP und DTPMP/.

Die Titrationsverläufe mit den reinen H_nL-Lösungen mit der Laugenlösung bzw. der Titrationsverlauf der Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch finden sich in der Abbildungen Abb. (3-23), Abb. (3-24), und Abb. (3-25). Die analogen Titrationsverlaufe mit Na_mL sind im Anhang A2-8 bis A2-16 zusammengestellt.

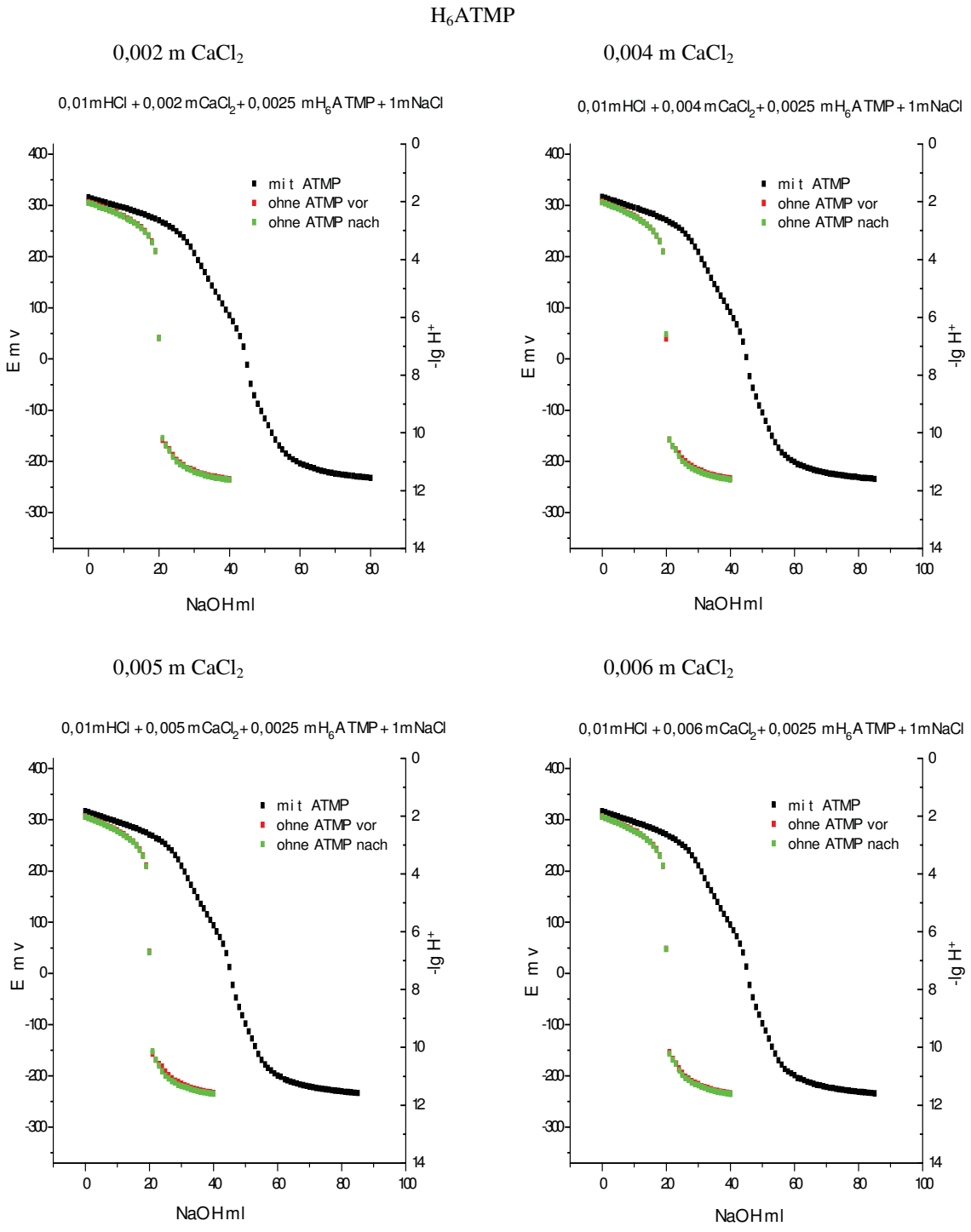


Abb. 3-23: Auftragung des Potentials [mV] der Ca-ATMP Lösungen gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung.

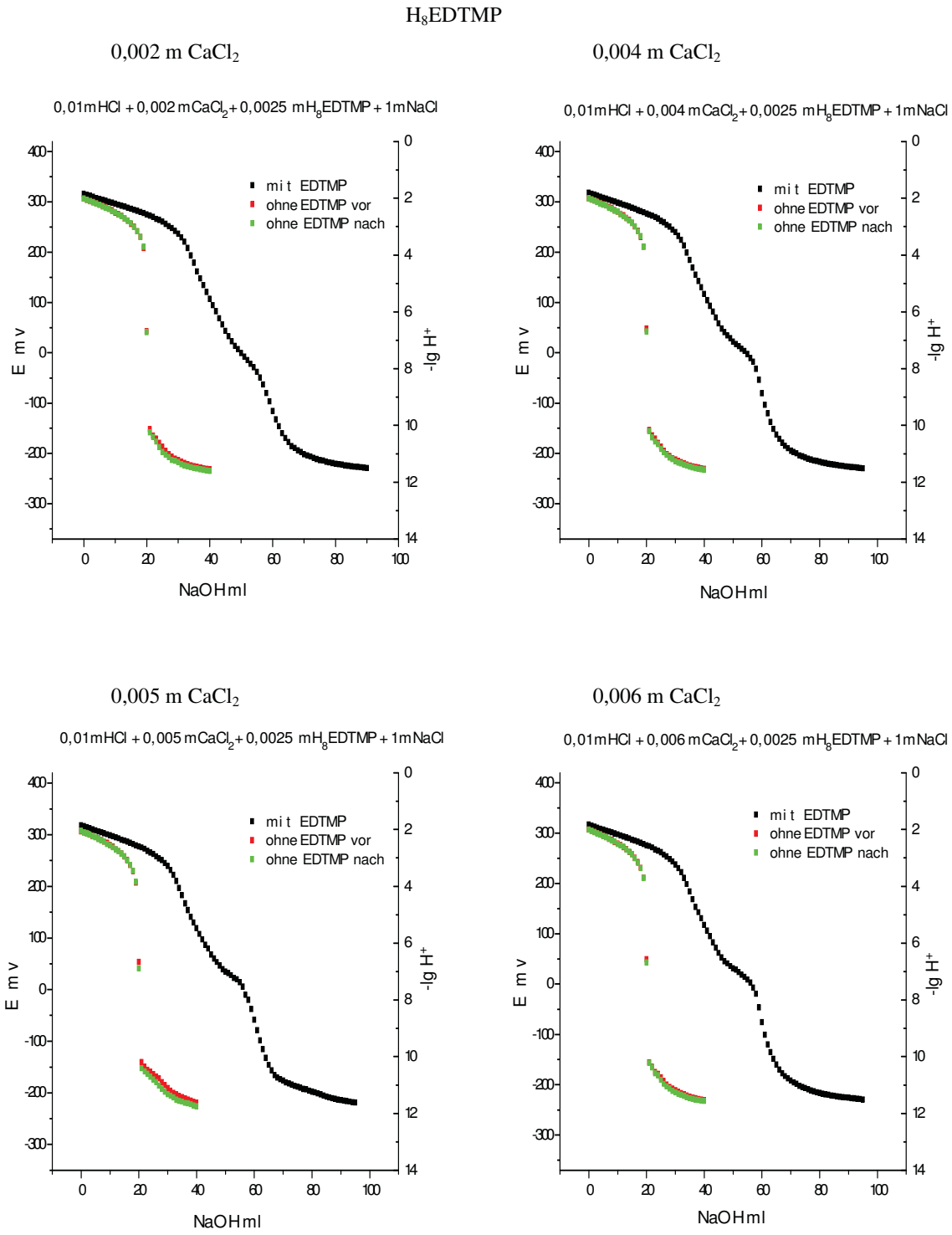


Abb. 3-24: Auftragung des Potentials [mV] der Ca-EDTMP Lösungen gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung.

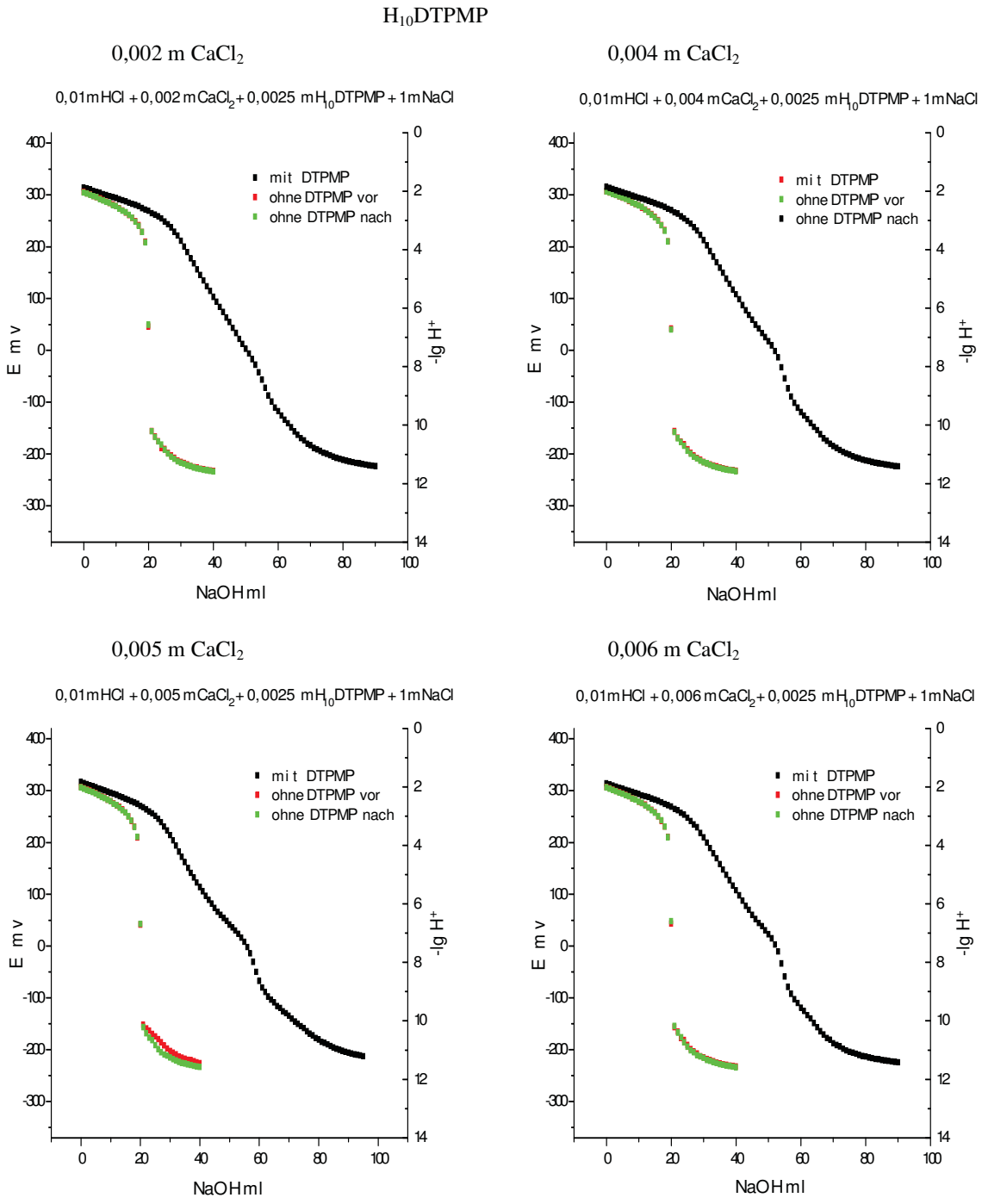


Abb. 3-25: Titrationsverlauf der Ca-DTPMP Lösungen mit Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch für Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.

Die Ergebnisse der Anpassung mit HYPERQUAD sind in den Abbildungen (3-26), (3-27), (3-28) graphisch dargestellt. Daraus resultieren die Komplexbildungskonstanten der CaHL Komplexe, die in Tab. (3-9) zusammengestellt sind.

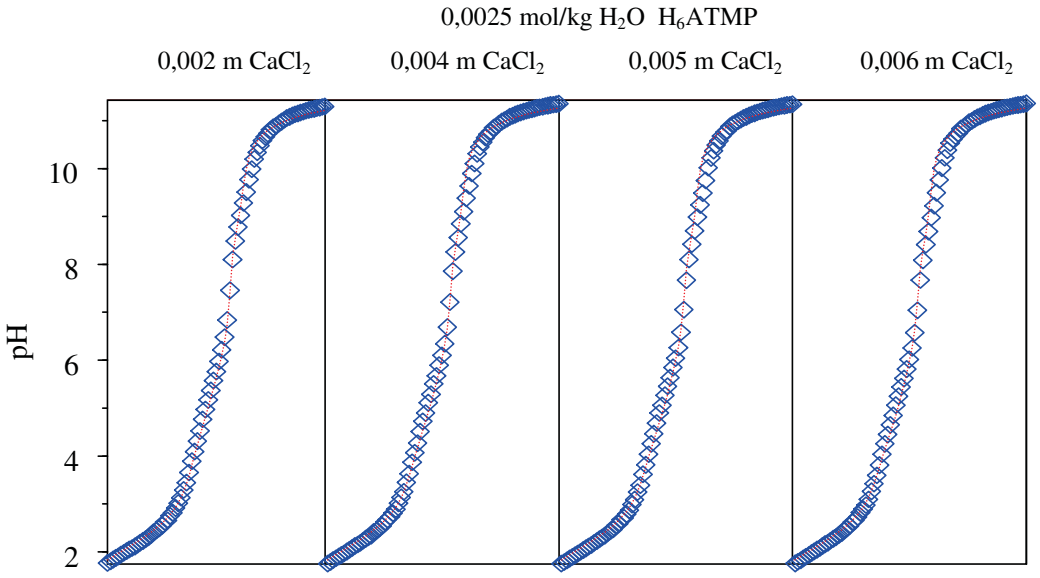


Abb. 3-26: Der experimentelle Titrationsverlauf und die Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD für Ca-H_6ATMP bei Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.

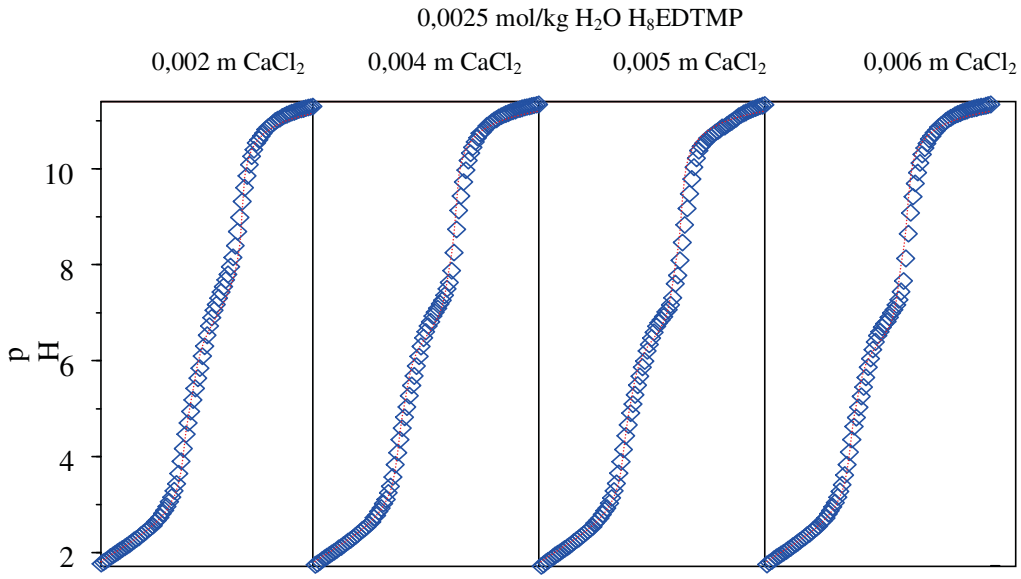


Abb. 3-27: Ein Vergleich zwischen den experimentellen Titrationsverläufen und den manuellen Fittungen der Titrationsdaten mittels HYPERQUAD für Ca-H_8EDTMP bei Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.

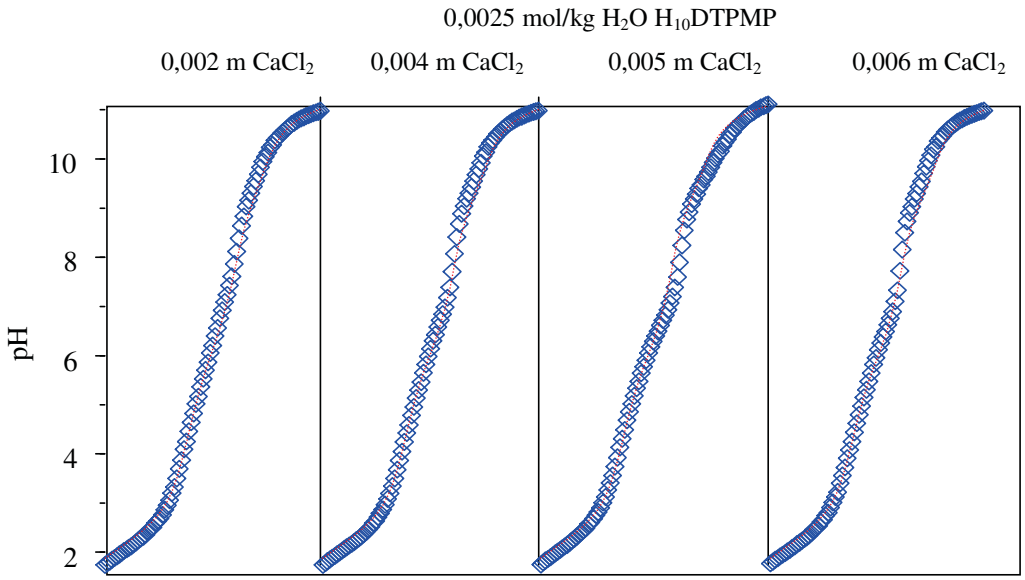


Abb. 3-28: Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD für Ca-H_{10}DTPMP bei Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.

Tab. 3-9: Komplexbildungskonstanten der Ca-L Komplexe bei T = 25°C und Ionenstärken von 1 mol / kg H_2O NaCl.

Substanz / L /	**Ionenstärke**	**$lg_{10}\,K_{CaHL}$**	**Diese Arbeit**		
			H_nL	**Na_nL**	**Reaktion**
ATMP	**1 m NaCl**	**$lg_{10}\,K_{101}$**	7,64 ± 0,03	7,60 ± 0,04	$L^{6-} + Ca^{2+} \rightarrow CaL^{4-}$
		$lg_{10}\,K_{111}$	8,99 ± 0,04	8,61 ± 0,03	$CaL^{4-} + H^{+} \rightarrow CaHL^{3-}$
		$lg_{10}\,K_{121}$	6,17 ± 0,03	6,42 ± 0,03	$CaHL^{3-} + H^{+} \rightarrow CaH_2L^{2-}$
		$lg_{10}\,K_{131}$	5,15 ± 0,05	5,58 ± 0,04	$CaH_2L^{2-} + H^{+} \rightarrow CaH_3L^{-}$
		$lg_{10}\,K_{141}$	4,05 ± 0,05	4,83 ± 0,05	$CaH_3L^{-} + H^{+} \rightarrow CaH_4L$
		$lg_{10}\,K_{201}$	3,13 ± 0,06	2,01 ± 0,06	$CaL^{4-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca_2L^{2-}$
		RMS	0,21	0,16	
EDTMP	**1 m NaCl**	**$lg_{10}\,K_{101}$**	8,8 ± 0,03	8,69 ± 0,04	$L^{8-} + Ca^{2+} \rightarrow CaL^{6-}$
		$lg_{10}\,K_{111}$	8,56 ± 0,04	8,41 ± 0,05	$CaL^{6-} + H^{+} \rightarrow CaHL^{5-}$
		$lg_{10}\,K_{121}$	7,77 ± 0,04	7,89 ± 0,03	$CaHL^{5-} + H^{+} \rightarrow CaH_2L^{4-}$
		$lg_{10}\,K_{131}$	7,25 ± 0,05	7,07 ± 0,05	$CaH_2L^{4-} + H^{+} \rightarrow CaH_3L^{3-}$
		$lg_{10}\,K_{141}$	6,41 ± 0,05	6,24 ± 0,06	$CaH_3L^{3-} + H^{+} \rightarrow CaH_4L^{2-}$
		$lg_{10}\,K_{151}$	5,00 ± 0,06	4,93 ± 0,05	$CaH_4L^{2-} + H^{+} \rightarrow CaH_5L^{-}$
		$lg_{10}\,K_{201}$	4,76 ± 0,04	4,55 ± 0,03	$CaL^{6-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca_2L^{4-}$
		RMS	0, 14	0, 25	
DTPMP	**1 m NaCl**	**$lg_{10}\,K_{101}$**	7,44 ± 0,03	7,01 ± 0,04	$L^{10-} + Ca^{2+} \rightarrow CaL^{8-}$
		$lg_{10}\,K_{111}$	10,32 ± 0,05	7,63 ± 0,03	$CaL^{8-} + H^{+} \rightarrow CaHL^{7-}$
		$lg_{10}\,K_{121}$	9,24 ± 0,04	6,98 ± 0,05	$CaHL^{7-} + H^{+} \rightarrow CaH_2L^{6-}$
		$lg_{10}\,K_{131}$	8,46 ± 0,06	6,79 ± 0,05	$CaH_2L^{6-} + H^{+} \rightarrow CaH_3L^{5-}$
		$lg_{10}\,K_{141}$	7,06 ± 0,04	5,86 ± 0,03	$CaH_3L^{5-} + H^{+} \rightarrow CaH_4L^{4-}$
		$lg_{10}\,K_{151}$	5,68 ± 0,05	5,03 ± 0,04	$CaH_4L^{4-} + H^{+} \rightarrow CaH_5L^{3-}$
		$lg_{10}\,K_{161}$	3,41 ± 0,02	3,18 ± 0,03	$CaH_5L^{3-} + H^{+} \rightarrow CaH_6L^{2-}$
		$lg_{10}\,K_{201}$	2,82 ± 0,04	3,05 ± 0,05	$CaL^{8-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca_2L^{6-}$
		RMS	0,12	0,15	

Anhand der in den rechten Spalten angegebenen Bildungsreaktionen ist zu erkennen, dass mit pK_{101} die Komplexbildung zwischen dem nichtprotonierten Liganden und Ca^{2+} beschrieben wird. Die folgenden Konstanten pK_{1n1} charakterisieren die Protonierung des Komplexes. Trägt man pK_{1n1} gegen n (Anzahl der Protonen) auf (Abb. 3-29) ergeben sich Geraden.

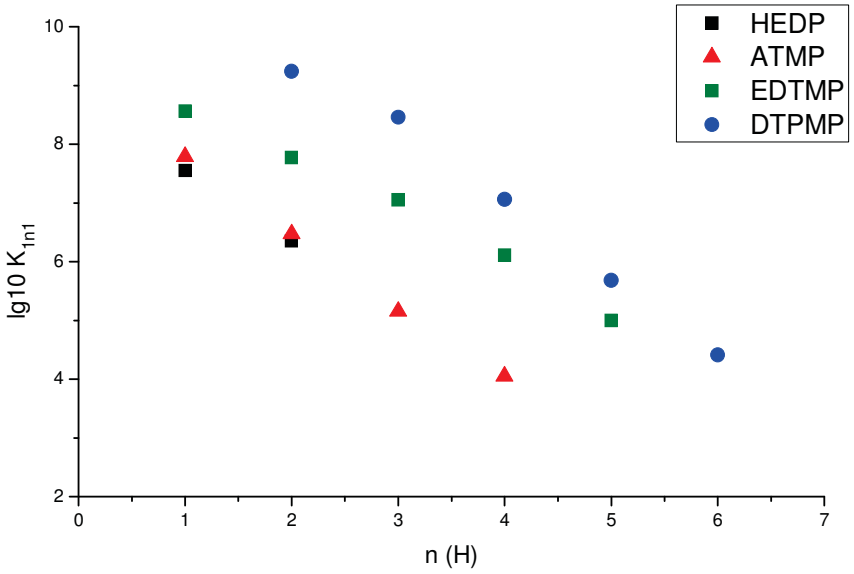


Abb. 3-29: Vergleich der Komplexbildungskonstanten von verschiedenen Spezies jeder Phosphonsäure gegen die entsprechende Anzahl der Protonen; I_m = 1 mol / kg H_2O NaCl.

Ein Vergleich zwischen den bestimmten Komplexbildungskonstanten der Ca-Phosphonat-Komplexe mit Phosphonsäure als reiner Stoff (H_nL) und als technisches Produkt (Na_mL) ergibt Unterschiede besonders bei DTPMP. Die größten Differenzen treten bei den höher protonierten Komplexen auf.

Zahlreiche Veröffentlichungen [Cart1967], [Mote 1976], [Sawa 1993], [Pett 1995], [Duan 1999] und [Klam 2008] beschäftigen sich mit der Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von verschiedenen Ca-Phosphonat-Komplexen bei verschiedenen Ionenstärken, jedoch nicht in Lösung von 1 m NaCl wie in dieser Arbeit. Somit kann ein Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit nur der Orientierung dienen. Im Anhang H (H-5, H-6, H-7) sind die Literaturwerte der Komplexbildungskonstanten der verschiedenen Ca-Phosphonat-Komplexe zusammengefasst.

Für ATMP stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit [Sawa 1995] und [Delu 1997], der Messungen in 0,1 m KNO_3 vornahm. Hingegen weichen die Konstanten von [Cart 1967] und [Hend 1967] für die protonierten Komplexe um mehrere Größenordnungen ab.
Bei EDTMP ist der Vergleich mit der Literatur noch schwieriger, da die Autoren mit unvollständigeren Protonierungsstufen der Ca-Komplexe ausgewertet haben. Für die Komplexe CaL, CaHL und CaH_2L besteht Übereinstimmung innerhalb einer Größenordnung mit [Mole 1976], [Sawa 1993] und [Kalm2008]. Die Konstante für Ca_2L wurde mit 5,15 nur von [Kalm2008] bestimmt und stimmt gut mit dem hier ermittelten Wert von 4,76 überein, wenn man bedenkt, dass [Kalm2008] noch den protonierten Komplex Ca_2HL einbezog und in 0,1 m NaCl arbeitete.
Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Ca-DTPMP-Komplexe sind nur zwei Literaturstellen zu finden. Tomson [Toms 1994] hat die pK_{CaHL}-Werte bei einer Ionenstärke von 1 m NaCl aber einer Temperatur von 70°C bestimmt, deshalb konnten seine Werte nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Tikhonova [Tikh 1968] hat auch die Ca-DTPMP-Komplexe studiert, aber auch ihre pK_{CaHL}-Werte sind mit dieser Arbeit nicht vergleichbar, weil die Bestimmung bei einer Ionenstärke von 0,1 M KCl und einer Temperatur von 20°C durchgeführt wurde.

In Abb. (3-30), Abb. (3-31) und Abb. (3-32) ist die Verteilung der Ca-haltigen Spezies der Phosphonsäure ATMP, EDTMP und DTPMP mit Ca^{2+} über einen pH-Wert von 2 bis 10 dargestellt. Die zur Berechnung der Speziesverteilung benutzten Konstanten entsprechen den Mittelwerten aus den Einzelmessungen [Tab. 3-9].

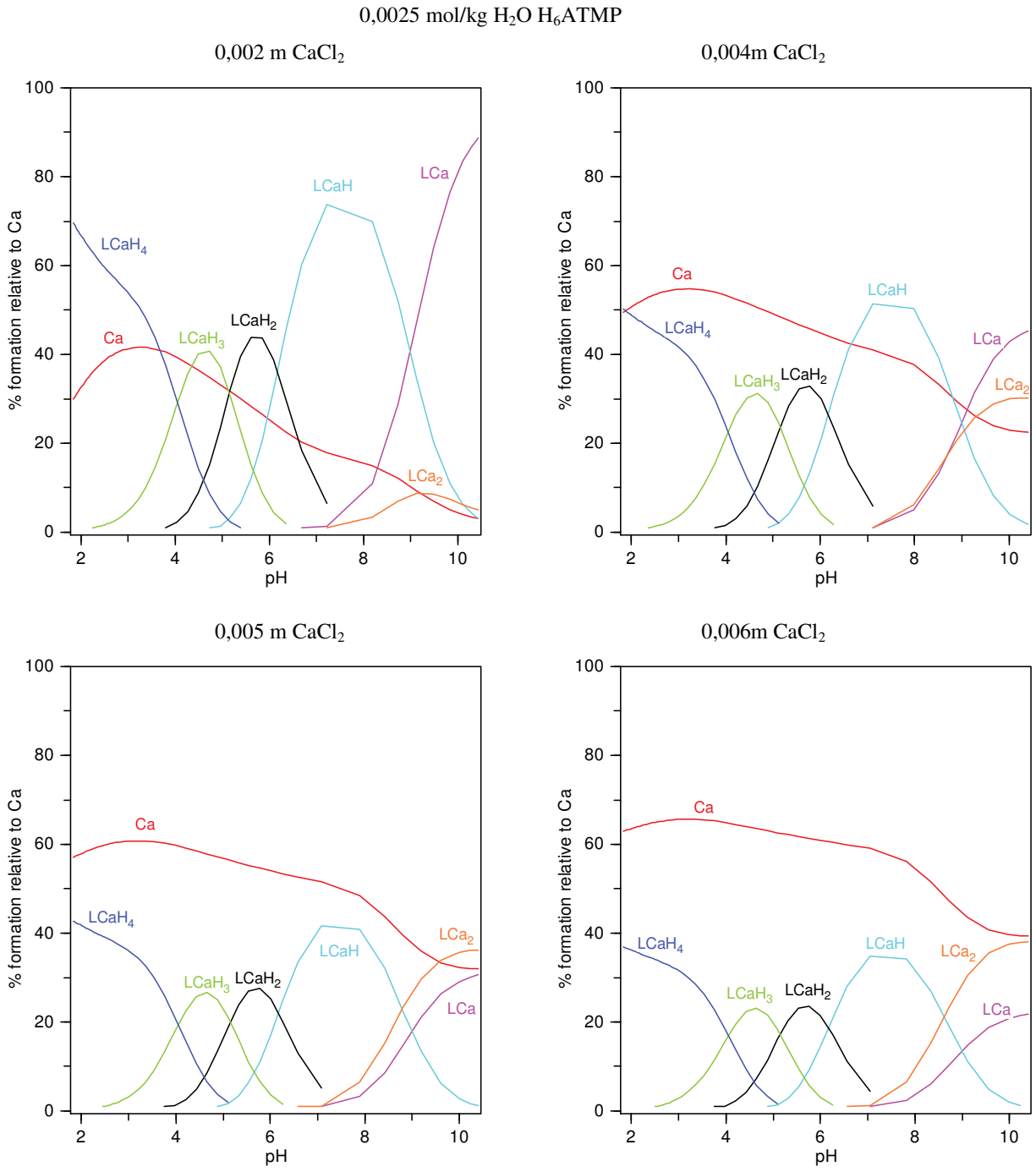


Abb. 3-30: Speziesverteilung von Ca-ATMP, pH = 2 - 10; C_{H_6ATMP} =0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

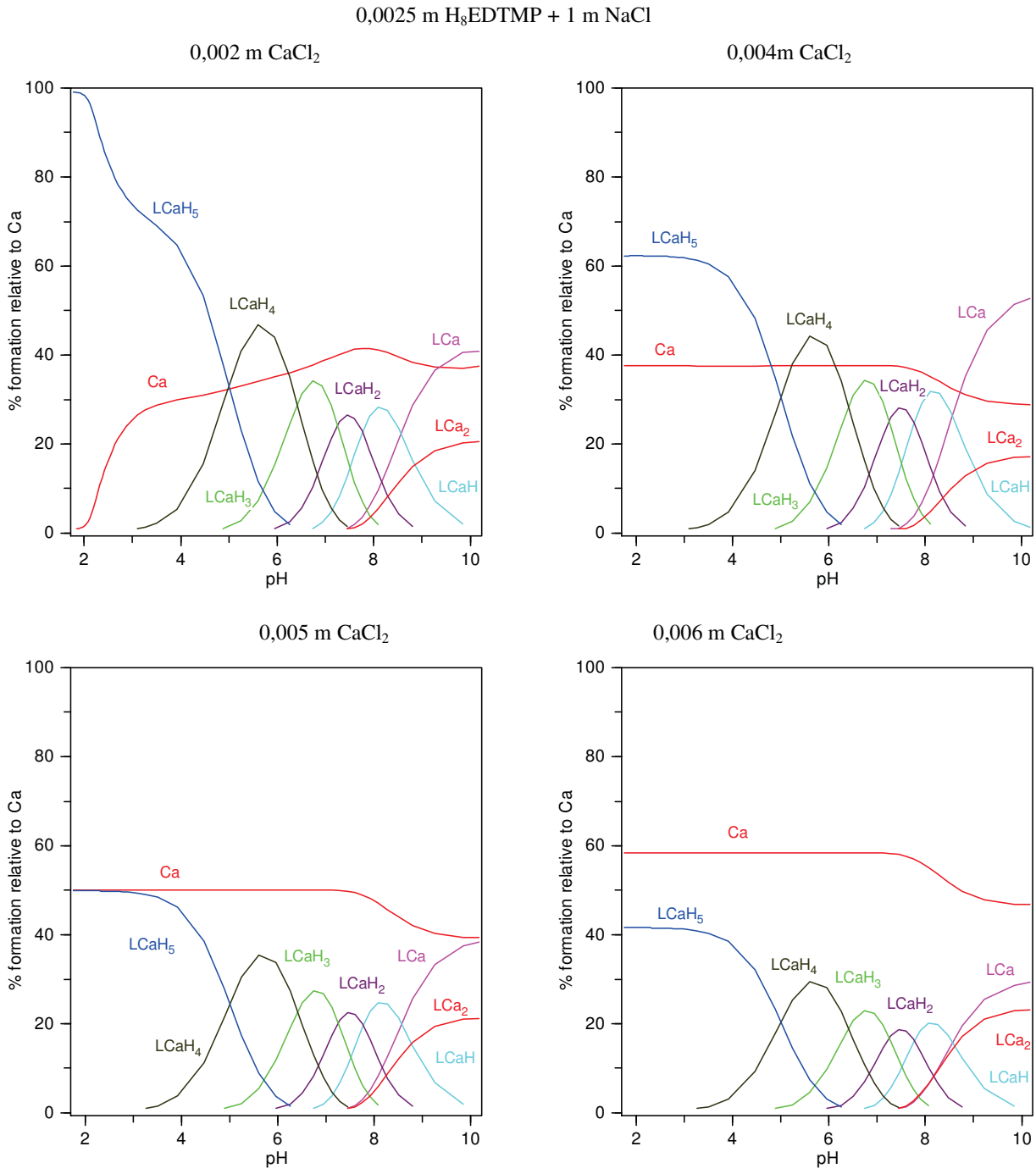


Abb. 3-31: Speziesverteilung von Ca-EDTMP, pH = 2 - 10; $C_{H8EDTMP}$ =0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

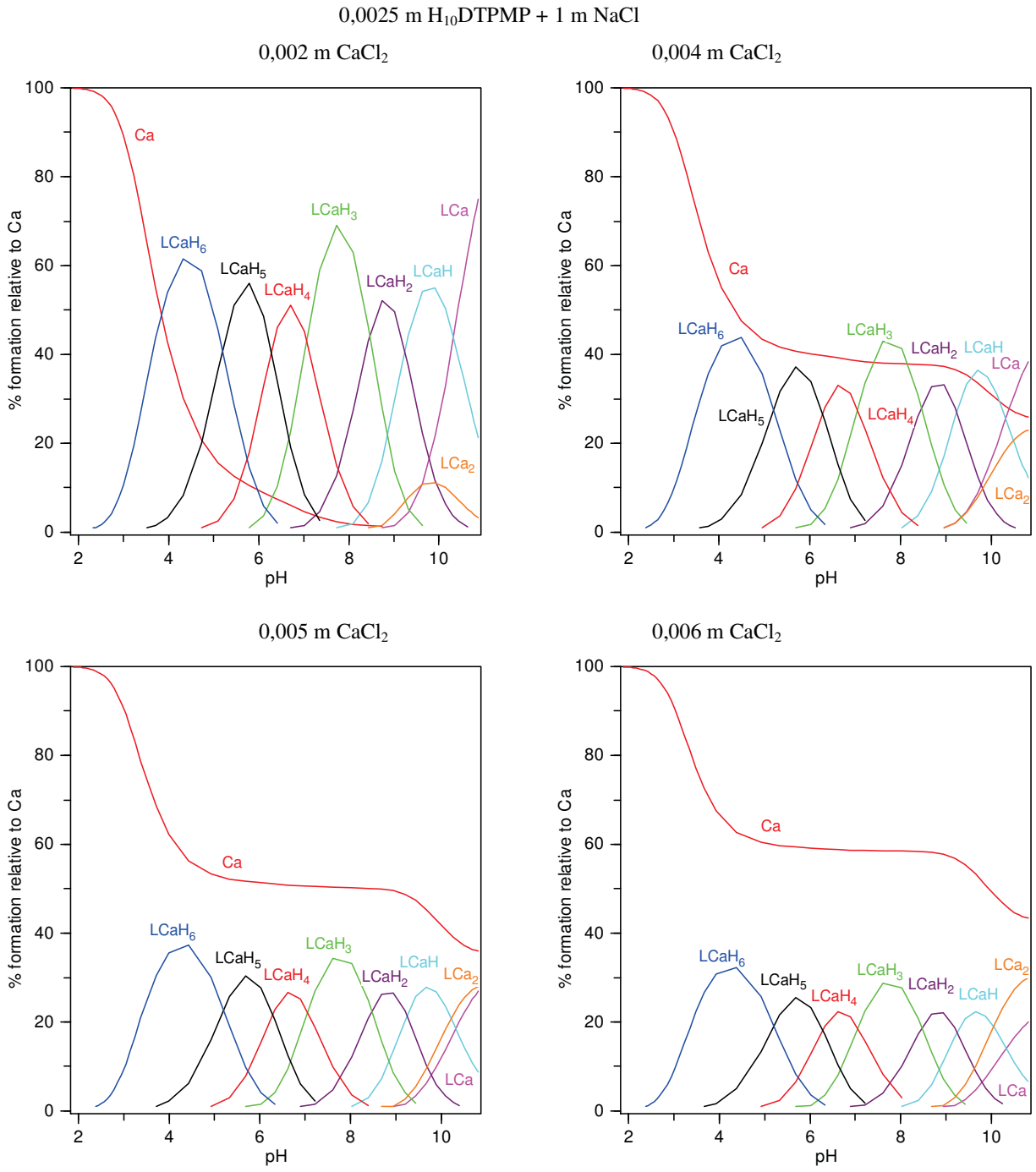


Abb. 3-32: Speziesverteilung von Ca-DTPMP, pH = 2 - 11; $C_{H10DTPMP}$ =0,0025 mol / kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Ca-Phosphonsäure-Komplexe wurden für jede Phosphonsäure vier Titrationen mit verschiedenen Ca-Konzentrationen im pH-Bereich von 2 bis 11 durchgeführt. Für die Auswertung mit dem HYPERQUAD Programm wurden mehrere Modelle getestet. Für den Fall von Ca-ATMP soll die Vorgehensweise im Folgenden diskutiert werden. Die getesteten Modelle für die Ca-ATMP Komplexe sind in Tabelle 3-10 aufgeführt.

Tab. 3-10: Die verwendeten Modelle der Ca-ATMP Komplexe zur potentiometrischen Auswertung. /+ Spezies wurde berücksichtigt, - Spezies wurde nicht berücksichtigt/.

Spezies	**Modelle**										
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
CaL	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CaH L	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
CaH_2L	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
CaH_3L	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
CaH_4L	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
CaH_5L	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaH_6L	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca_2L	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Ca_2HL	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Ca_3L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-

Modell **1** wurde zuerst ausgewertet. Unter dieser Voraussetzung wurden durch die Fittung der berechneten und gemessenen Titrationskurve die Stabilitätskonstanten der Komplexspezies erzielt. In Abbildung (3-33) ist die Güte der Anpassung zwischen experimenteller und berechneter Titrationskurve für H_6ATMP = 0,0025 mol / kg H_2O, Ca = 0,006 mol / kg H_2O und NaCl = 1 mol / kg H_2O zu sehen.

In den nachfolgenden Abbildungen (3-34) bis (3-40) sind die Auswirkungen eines unterschiedlichen Modells Wahl auf die simulierten Titrationskurven dargestellt.

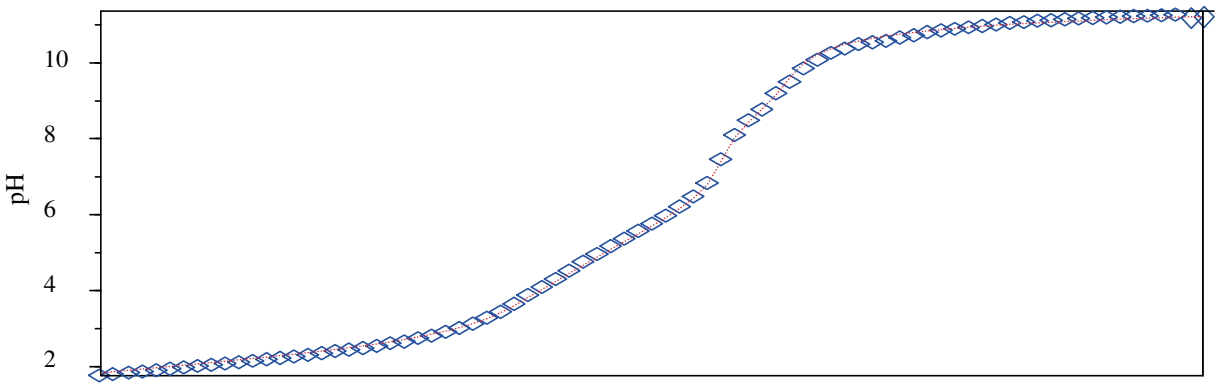


Abb. 3-33: Berechnete und gemessene Titrationskurve für Modell 1.

Im Modell **2** wurden die Spezies CaH_5L und CaH_6L nicht berücksichtigt. Dies führte zu keiner Änderung an der graphischen Auswertung /Abb. 3-34/, deshalb wurden diese Spezies in den weiteren Modellen nicht mehr mitgerechnet.

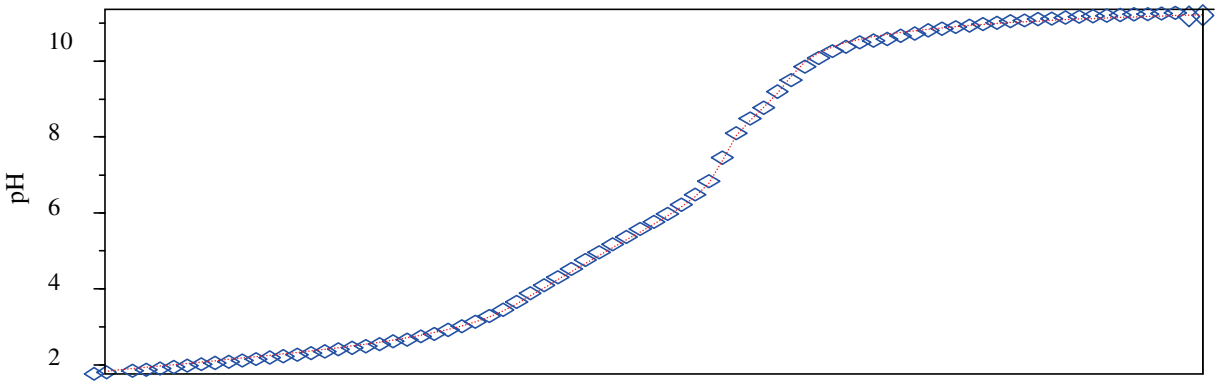


Abb. 3-34: Berechnete und gemessene Titrationskurve für Modell 2.

Die Nichtberücksichtigung der Spezies CaHL in Modell **3** führte zu einer Verschlechterung der Anpassung zwischen gemessener und berechneter Titrationskurve im pH-Bereich von 6 bis 9.

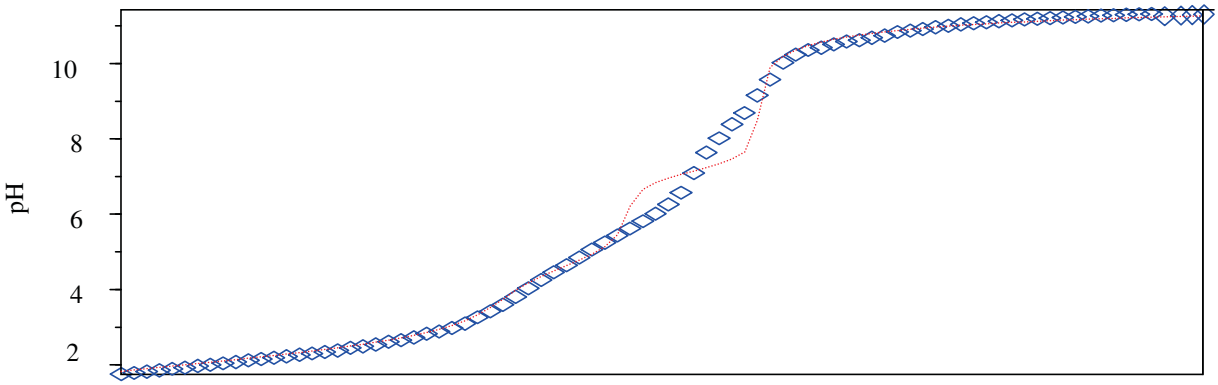


Abb. 3-35: Anpassung mit Modell 3 ohne Berücksichtigung der Spezies CaHL.

In Modell **4** und **5** wurden die Spezies CaH_2L, bzw. CaH_3L nicht berücksichtigt. Dies führte bei beiden Modellen jeweils zu einer mangelhaften Anpassung zwischen gemessener und berechneter Titrationskurve.

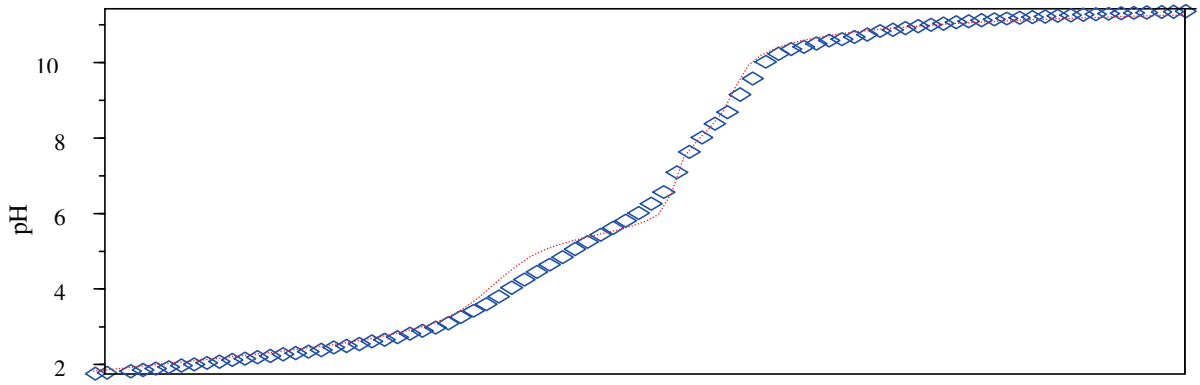


Abb. 3-36: Anpassung mit Modell 4 ohne Berücksichtigung der Spezies CaH_2L.

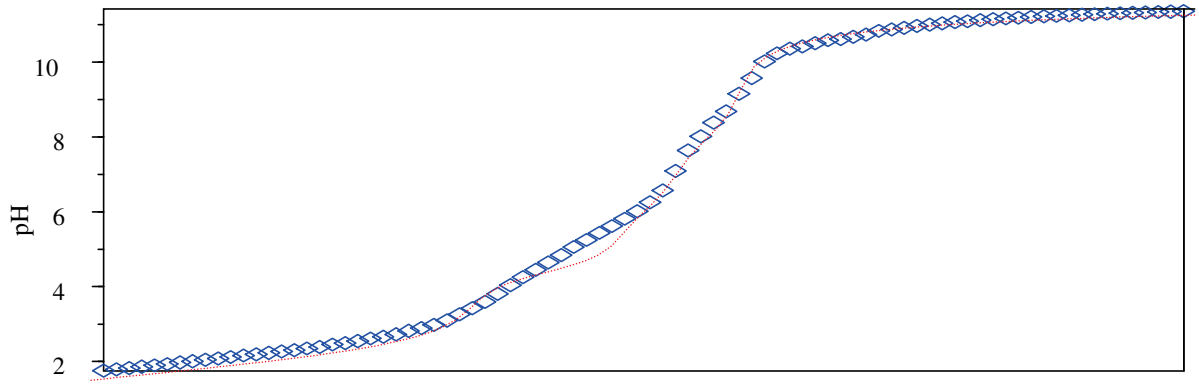


Abb. 3-37: Anpassung mit Modell 5 ohne Berücksichtigung der Spezies CaH_3L.

In Modell **6** wurde getestet, ob die Abwesenheit von CaH_4L die Anpassung zwischen experimenteller und gerechneter Titrationskurve beeinflusst. Die Abwesenheit von CaH_4L führt zu einer Verschlechterung der Anpassung im sauren Bereich.

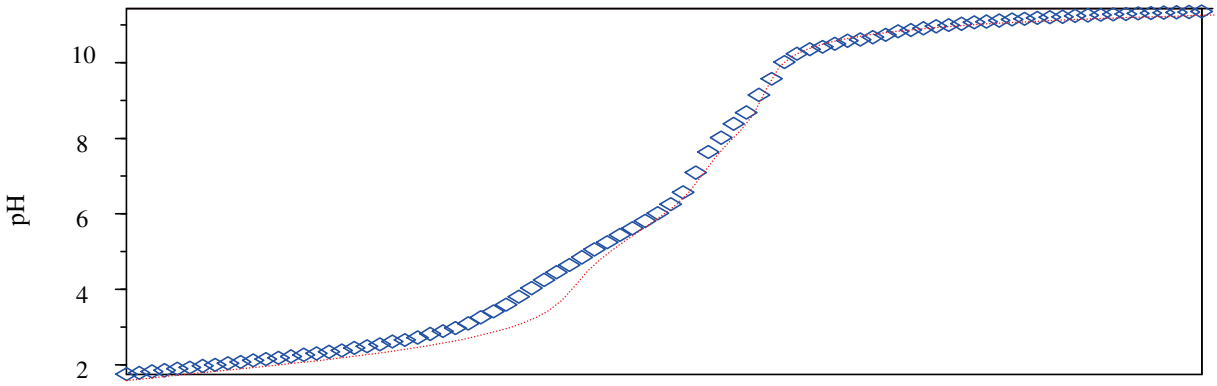


Abb. 3-38: Titrationskurven für Modell 6 ohne Berücksichtigung der Spezies CaH_4L.

Ebenfalls als untauglich erwies sich Modell **7**, bei dem auf die Spezies Ca_2L verzichtet wurde. Die Vernachlässigung dieser Spezies führte dazu, dass im alkalischen Bereich der berechnete pH-Wert größer als der wirklich beobachtet pH-Wert wurde.

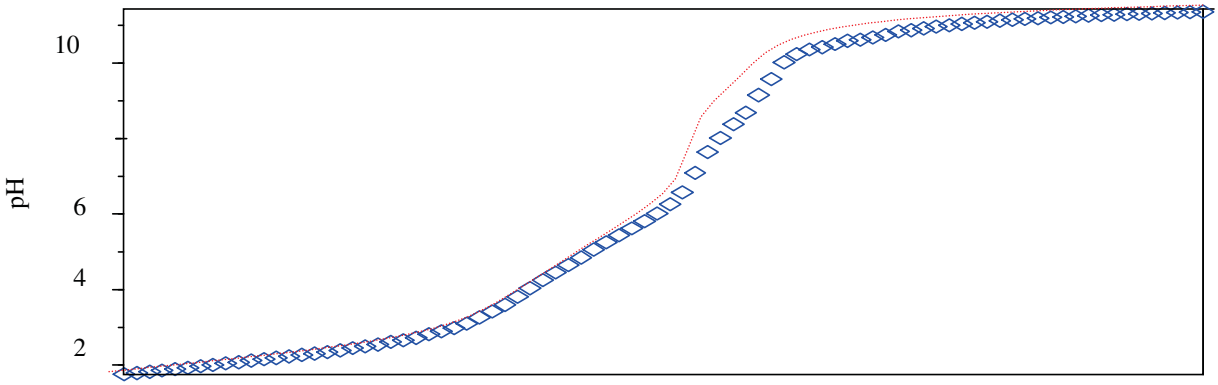


Abb. 3-39: Anpassung mit Modell 7 ohne Berücksichtigung der Spezies Ca_2L.

In den weiteren Modellen wurden andere mögliche Spezies getestet. In den Modellen **8, 10** wurden die Spezies Ca_2HL bzw. Ca_3L mitberücksichtigt, während sie in den Modellen **9, 11** vernachlässigt wurden. Die Nichtberücksichtigung der Spezies führt zu keiner Verschlechterung der Anpassung zwischen gemessener und berechneter Titrationskurve.

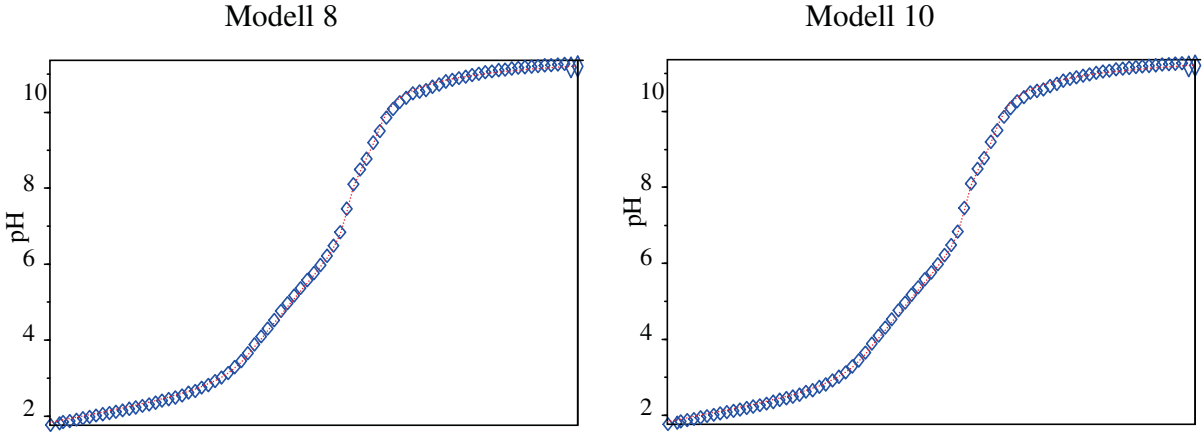


Abb. 3-40: Vergleich zwischen die Anpassung der Titrationskurven für Modelle 8 und 10.

Ähnliche Modelle wurden bei An- und Abwesenheit von Ca_2H_2L, Ca_2H_3L, Ca_2H_4L getestet. In diesen Modellen war zu bemerken, dass die Nichtberücksichtigung dieser Spezies keine negative Auswirkung auf die Anpassung zwischen gemessener und berechneter Titrationskurve hat.
Für die endgültige Auswertung wurde Modell **2** verwendet.

Für die Bestimmung der Komplexbildungskonstante von Calcium mit den anderen Phosphonsäuren HEDP, EDTMP, und DTPMP wurde auf ähnliche Art und Weise die Modelle mit allen sinnvollen Spezies getestet.

4. LÖSLICHKEIT VON CALCIUMPHOSPHONATEN

4.1 Präparation und Charakterisierung der Calciumphosphonate

Phosphonsäuren liegen bereits im Neutralen weitgehend dissoziiert vor und bilden im basischen pH-Bereich schwer lösliche Salze mit mehrwertigen Kationen.

Die Präparation der Calciumphosphonat-Salze erfolgte bei zwei verschiedenen Temperaturen, bei 25°C und 100°C. Für die Versuche wurden wässrige Lösungen von Calciumchlorid mit einer Konzentration von 0,5 mol/ kg H_2O bereitet. Diese wurden in verschiedenen Volumenanteilen mit 0.5 mol/ kg H_2O Phosphonsäurelösungen so gemischt, dass je 60 g einer Lösung mit den in Tabelle (4-1) angegebenen Mischungsverhältnissen resultieren.

Tab. 4-1: Die verschiedenen Ansätze der Proben (Phosphonsäure : $CaCl_2$) .

Phosphonsäure 0,5 mol/ kg H_2O	**$CaCl_2$** 0,5 mol/ kg H_2O	**Kurzschreibweise**
5 Teile	1 Teil	5:1
5 Teile	5 Teile	5:5
5 Teile	10 Teile	5:10
5 Teile	15 Teile	5:15

Die in der Tabelle (4-1) erwähnte Kurzschreibweise wird im weiteren Verlauf für die Angabe der Phosphonsäure-Calcium-Verhältnisse benutzt.

Es zeigte sich für einige Ansätze sofort oder nach wenigen Minuten bei Zugabe des Calcium-chlorides zur Phosphonat-Lösung bei Raumtemperatur ein weißer bis beigefarbener Niederschlag, was auf eine Bildung von Calcium-Phosphonat hinweist (Tabelle 4-2).

Die Präparation der anderen Lösungen erfolgte bei einer Temperatur von 100°C mit den gleichen Ansätzen in einem 100 mL-Rundkolben, der mit Hilfe eines Ölbades auf 100°C für zwei Wochen temperiert wurde. Zur gleichmäßigen Durchmischung der Proben diente ein regelbares Magnetrührwerk. Um das verdampfende Wasser wieder in die Lösung zurückführen, wurde ein Rückfluss-Kühler auf den Rundkolben aufgesetzt. Für alle Ansätze ist mit Ende der Temperierung der Proben eine weiße bis beigefarbene Fällung zu beobachten.

Tab. 4-2: Beobachtung der Fällung von Calciumphosphonaten bei Raumtemperatur und mit variierten Phosphonat-Lösungen und variierten Mischungsverhältnissen.

Phosphonat : Ca	**5 : 1**	**5 : 5**	**5 : 10**	**5 : 15**
HEDP	wenig	deutlich	viel	viel
ATMP	kein	deutlich	viel	viel
EDTMP	kein	wenig	deutlich	viel
DTPMP	kein	kein	deutlich	viel

Danach wurden die Fällungsprodukte, die bei Temperaturen von 25°C und 100°C hergestellt wurden, von der Mutterlösung abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Die erhaltenen Produkte jeder Phosphonsäure der verschiedenen Ansätze konnten die gleichen oder verschiedene stöchiometrische Verhältnisse zwischen Ca-Ionen und Phosphonsäure aufweisen.

Röntgendiffraktometrische und Raman-Untersuchungen wurden für jede hergestellte Fällung durchgeführt, um zu erkennen, welche Ansätze jeder Phosphonsäure zu gleichen oder verschiedenen Phasen führten.

Die Ramanspektren der HEDP- Produkte, der verschiedenen Ansätze bei 25°C, und 100°C sind in den Abbildungen (4-1) und (4-2) gezeigt. Alle weiteren Ramanspektren der hergestellten Feststoffe sind im Anhang (B) zusammengestellt.

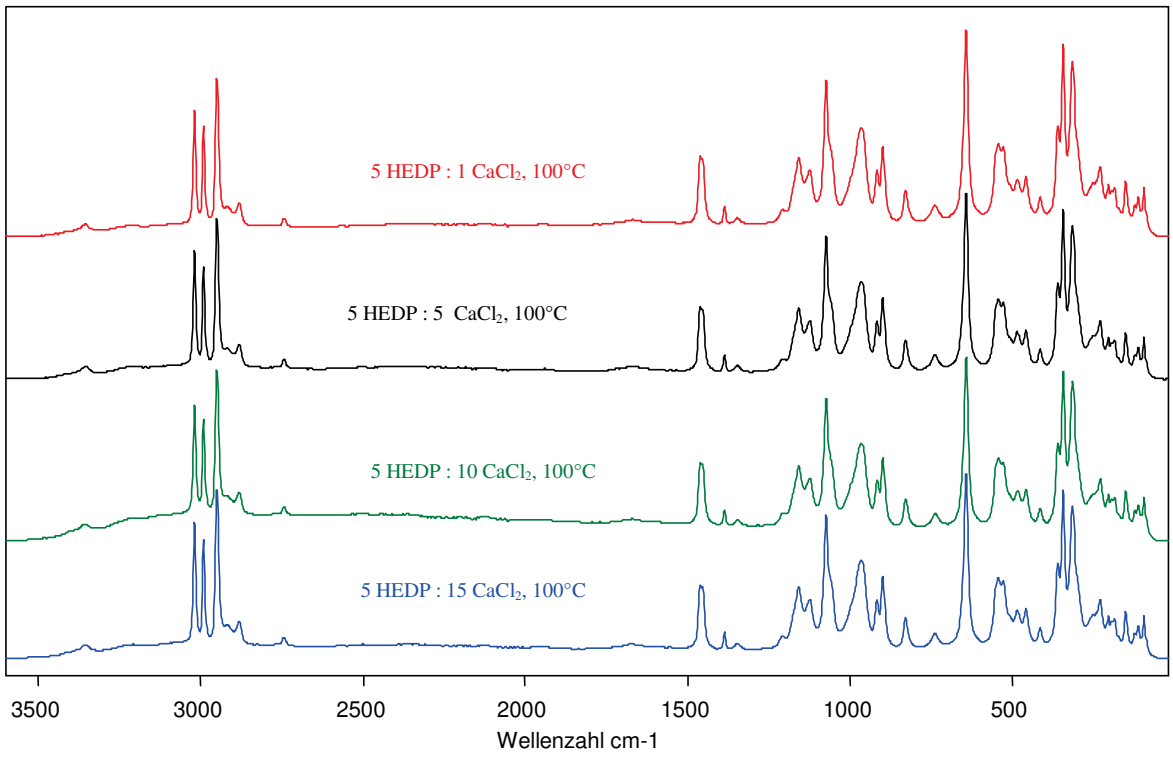


Abb. 4-1: Ramanspektren der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

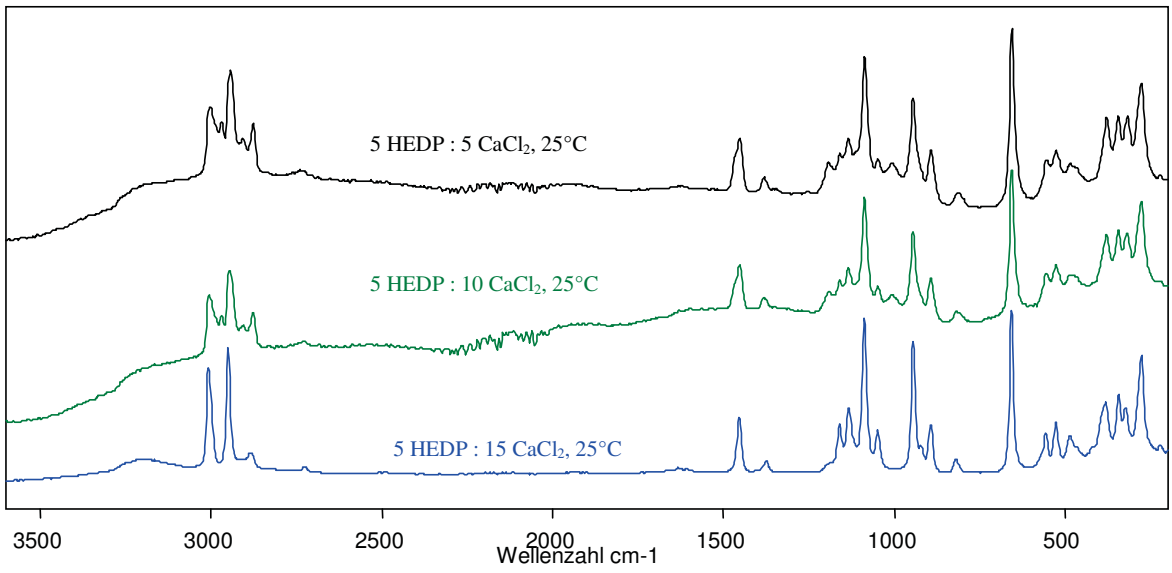


Abb. 4-2: Ramanspektren der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

Aus den übereinstimmenden Bandlagen [Abb. (4-1)] kann man schlussfolgern, dass bei den verschiedenen Ansätzen bei 100°C dieselbe Substanz entstanden ist. Andererseits sieht man bei 25°C anhand der unterschiedlichen Bandlagen [Abb. (4-2)], dass es sich um 2 verschiedene Substanzen handelt, wobei keine mit der bei 100°C präparierten identisch ist. Eine Übersichtsdarstellung der Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Ansätze jeder Phosphonsäure [Anhang C] zeigte die gleiche Übereinstimmung unter den Proben wie aus den Beobachtungen der Ramanspektren. Für die weitere Kennzeichnung der Proben wurde ein Code eingeführt, der in den Tabellen (4-3) und (4- 4) definiert ist.

Tab. 4-3: Codes für die unterschiedlichen, bei 25°C präparierten Feststoffe nach Ramanspektroskopie und PXRD. [$Z_{n,p,T}$, mit n= Zusammensetzungsnummer der Produkte, p= Art der Phosphonsäure (H=HEDP, A=ATMP, E=EDTMP, D=DTPMP), T= Herstellungstemp.]

Ansätze / Phosphonsäure	**5 : 5**	**5 : 10**	**5 : 15**
HEDP	$Z_{1,H,25}$	$Z_{1,H,25}$	$Z_{2,H,25}$
ATMP	$Z_{1,A,25}$	$Z_{1,A,25}$	$Z_{1,A,25}$
EDTMP	$Z_{1,E,25}$	$Z_{1,E,25}$	$Z_{1,E,25}$
DTPMP	-	$Z_{1,D,25}$	$Z_{1,D,25}$

Tab. 4-4: Codes für die unterschiedlichen, bei 100°C präparierten Feststoffe nach Raman-spektroskopie und PXRD. [$Z_{n,P,T}$, mit n= Zusammensetzungsnummer der Produkte, P= Art der Phosphonsäure (H=HEDP, A=ATMP, E=EDTMP, D=DTPMP), T= Herstellungstemp.]

Ansätze / Phosphonsäure	**5 : 1**	**5 : 5**	**5 : 10**	**5 : 15**
HEDP	$Z_{1,H,100}$	$Z_{1,H,100}$	$Z_{1,H,100}$	$Z_{1,H,100}$
ATMP	$Z_{1,A,100}$	$Z_{1,A,100}$	$Z_{1,A,100}$	$Z_{2,A,100}$
EDTMP	$Z_{1,E,100}$	$Z_{1,E,100}$	$Z_{2,E,100}$	$Z_{2,E,100}$
DTPMP	$Z_{1,D,100}$	$Z_{1,D,100}$	$Z_{2,D,100}$	$Z_{2,D,100}$

Aus Tabelle (4-3) ist ersichtlich, dass die verschiedenen Ansätze der ATMP, EDTMP, und DTPMP bei 25°C unabhängig von Mischungsverhältnis jeweils immer die gleiche Substanz

liefern. Nur bei HEDP gibt es zwei unterschiedliche feste Phasen. Für die anschließenden Löslichkeitsuntersuchungen wurden nur Feststoffproben ausgesucht, die nach den Ramanspektren und PXRD unterschiedlich sind. Das führt zu zwölf Proben für die ausgewählten Phosphonate. In Tabelle (4-5) können die Ausgangsstoffe der für die Löslichkeitsuntersuchungen ausgewählten Phosphonate entnommen werden.

Tab. 4-5: Die Ausgangsstoffe der Löslichkeitsuntersuchungen der ausgewählten Phosphonate.

HEDP	**ATMP**	**EDTMP**	**DTPMP**
5 : 10, 100°C $Z_{1,H,100}$	5 : 15, 100°C $Z_{2,A,100}$	5 : 15, 100°C $Z_{2,E,100}$	5 : 15, 100°C $Z_{2,D,100}$
5 : 10, 25°C $Z_{1,H,25}$	5 : 5, 100°C $Z_{1,A,100}$	5 : 5, 100°C $Z_{1,E,100}$	5 : 5, 100°C $Z_{1,D,100}$
5 : 15, 25°C $Z_{2,H,25}$	5 : 15, 25°C $Z_{1,A,25}$	5 : 15, 25°C $Z_{1,E,25}$	5 : 15, 25°C $Z_{1,D,25}$

4.2 Durchführung der Löslichkeitsuntersuchungen

Die Löslichkeitsuntersuchungen erfolgten durch Rühren entsprechender Mengen jedes der in Tab. (4-5) angegebenen präparierten Produkte (1 g) in 100 g Natriumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 1,000 mol / kg H_2O. Die Probengefäße wurden in einem Wasserbad auf 25°C ± 0,5°C temperiert. Für die Vermischung der Proben diente ein Magnetrührwerk mit teflonummanteltem Rührfisch. Die Löslichkeitsexperimente wurden für jedes präparierte Produkt dreimal bei den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Proben wurden für drei Monate temperiert, um ein Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper und seiner Mutterlösung einzustellen. Um zu testen, ob ein Gleichgewicht in den Proben erreicht ist, wurde mit einer pH-Glaselektrode zu verschiedenen Zeiten der pH-Wert gemessen. Innerhalb der Versuchsdauer trat eine signifikante Änderung des Potentials auf. Unter der Annahme, dass sich die gemessenen Potentialwerte linear mit dem Logarithmus der freien H^+ Konzentrationen in der Lösung ($-\lg H^+$) ändern, wurde der Konzentrationsverlauf über die Zeit mittels einer Kalibrierkurve ermittelt. Dazu wurde vorher eine Kalibrationstitration einer (0,01m HCl + 1 m NaCl)- Lösung mit einer (0,01m NaOH + 1 m NaCl)- Lösung durchgeführt. Die pH-Werte der Proben am Beginn der Versuche sind in Tabelle 4-6 angegeben.

Tab. 4-6: pH-Werte der Lösungen der verschiedenen Proben am Beginn der Versuche.

Phosphonsäure	Bedd. Der Proben-präparation	pH-Werte		
		Erste Ansatz	Zweite Ansatz	Dritte Ansatz
HEDP	**5:10, 100°C**	4,50 ± 0,03	4,49 ± 0,04	4,48 ± 0,03
	5:10, 25°C	-	3,90 ± 0,03	3,88 ± 0,03
	5:15, 25°C	-	3,93 ± 0,02	3,95 ± 0,02
ATMP	**5:15, 100°C**	5,44 ± 0,03	5,50 ± 0,02	5,52 ± 0,03
	5:5, 100°C	6,43 ± 0,02	6,48 ± 0,02	6,42 ± 0,04
	5:15, 25°C	5,52 ± 0,02	5,48 ± 0,03	5,45 ± 0,02
EDTMP	**5:15, 100°C**	6,18 ± 0,02	6,17 ± 0,03	6,17 ± 0,04
	5:5, 100°C	6,01 ± 0,03	6,02 ± 0,04	6,03 ± 0,05
	5:15, 25°C	-	6,01 ± 0,02	5,92 ± 0,02
DTPMP	**5:15, 100°C**	6,10 ± 0,03	6,09 ± 0,04	6,11 ± 0,02
	5:5, 100°C	5,97 ± 0,02	5,94 ± 0,02	5,90 ± 0,03
	5:15, 25°C	5,82 ± 0,03	5,80 ± 0,03	5,86 ± 0,05

Nach drei Monaten blieb der Potentialwert der Proben innerhalb von ± 5 mV pro Woche für eine Woche konstant, sodass ab diesem Zeitpunkt keine weitere Änderung erwartet wurde. Die pH-Werte ändern sich im Verlauf der Equilibrierung maximal von 0,5 Einheiten.

4.3 Charakterisierung und Analyse der Bodenkörper der Löslichkeitversuche

Nach dem Erreichen konstanter pH-Werte [Tab. 4-7] in den Lösungen der verschiedenen Proben wurden die Bodenkörper von ihrer Mutterlösung durch Filtration getrennt, bei Raumtemperatur getrocknet, charakterisiert, und analysiert.

Von den Bodenkörpern der Löslichkeitsversuche wurden Ramanspektren und Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Danach wurden die Bodenkörper mittels ICP-OES, Elementaranalyse und Thermoanalyse untersucht.

Tab. 4-7: pH-Werte der Lösungen der verschiedenen Proben nach dem Erreichen des Gleichgewichtes zwischen dem Bodenkörper und seiner Mutterlösung.

Phosphonsäure	**Bedd. Der Proben-präparation**	**pH-Werte**		
		Erste Ansatz	**Zweite Ansatz**	**Dritte Ansatz**
HEDP	**5:10, 100°C**	4,56 ± 0,02	4,58 ± 0,03	4,54 ± 0,02
	5:10, 25°C	-	4,23 ± 0,04	4,19 ± 0,03
	5:15, 25°C	-	4,21 ± 0,03	4,23 ± 0,02
ATMP	**5:15, 100°C**	5,29 ± 0,03	5,34 ± 0,02	5,33 ± 0,03
	5:5, 100°C	6,19 ± 0,02	6,15 ± 0,02	6,21 ± 0,04
	5:15, 25°C	5,31 ± 0,02	5,32 ± 0,03	5,29 ± 0,02
EDTMP	**5:15, 100°C**	5,86 ± 0,04	5,87 ± 0,02	5,82 ± 0,02
	5:5, 100°C	6,23 ± 0,02	6,19 ± 0,03	6,21 ± 0,03
	5:15, 25°C	-	5,90 ± 0,04	5,87 ± 0,05
DTPMP	**5:15, 100°C**	6,05 ± 0,02	6,03 ± 0,02	6,07 ± 0,03
	5:5, 100°C	5,67 ± 0,02	5,64 ± 0,04	5,70 ± 0,02
	5:15, 25°C	5,13 ± 0,04	5,12 ± 0,03	5,17 ± 0,04

4.3.1 Ramanspektroskopie und Pulverdiffraktometrie

Es sollte getestet werden, ob es eine Änderung in der Zusammensetzung der Produkte der verschiedenen Proben nach den Löslichkeitsversuchen gab. Abbildung (4-3) zeigt die Ramanspektren der Bodenkörper der HEDP-Proben. Es ist in den Ramanspektren der einzelnen Proben der HEDP kaum ein Unterschied zu erkennen. Sie gleichen alle den Spektren der zuvor präparierten festen Phasen bei 100°C (Abb. 4-1).

Auch die PXRD-Aufnahmen sind identisch (Anhang D Abb. D-1). Aus der Übereinstimmung der pulverdiffraktometrischen und Raman-Untersuchungen der Festkörper der HEDP-Proben wurde geschlossen, dass die drei Bodenkörper der HEDP-Proben nach dem Rühren ein und dieselbe Substanz sind. Das heißt, die ursprünglich bei 25°C gefällten Ca-Phosphonate haben sich im Verlauf von 3 Monaten in die Phase umgewandelt, die bei Fällung bei 100°C erhalten wird. Jedoch sind im Fall der DTPMP-Proben unterschiedliche Ramanspektren [Abb. (4-4)] und Pulverdiffaktogramme waren nicht gut zu erkennen. Daher ist davon auszugehen, dass in den DTPMP-Proben nach dem Rühren Salze mit unterschiedlicher Stöchiometrie ausgebildet wurden.

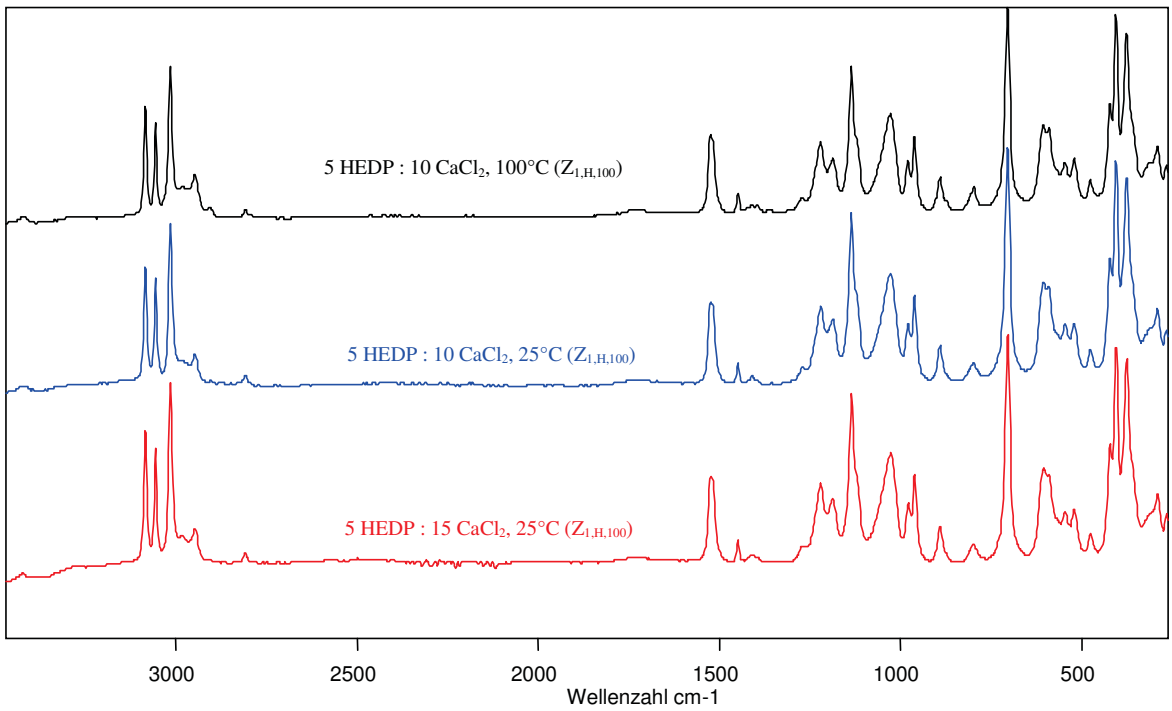


Abb. 4-3: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit HEDP-Proben.

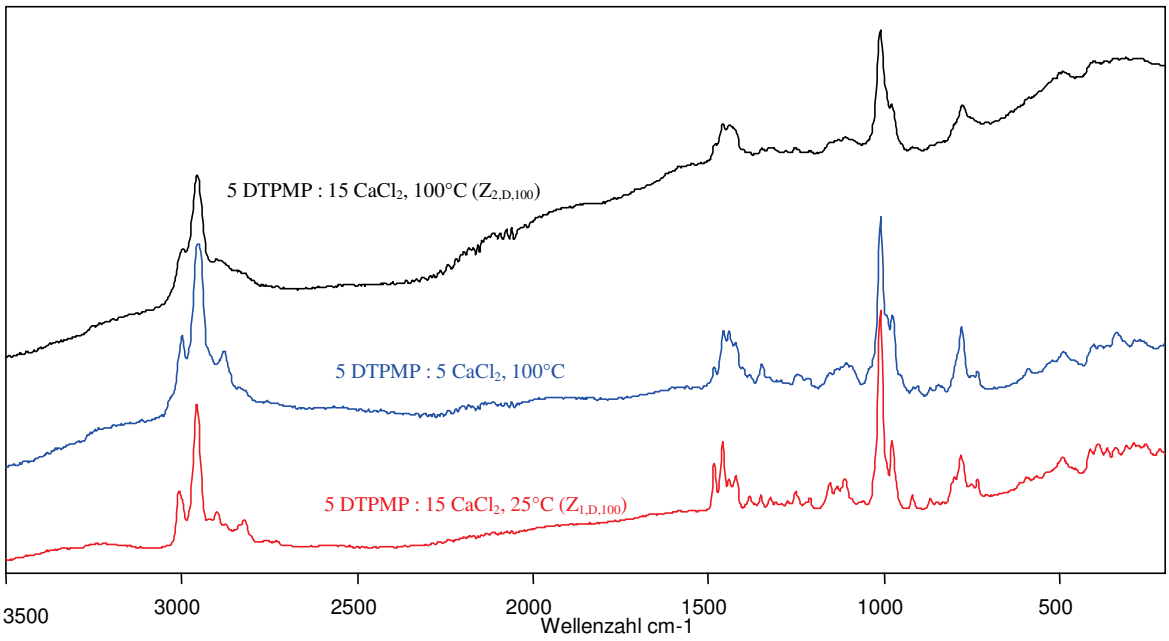


Abb. 4-4: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit DTPMP-Proben.

Die Übersichtsdarstellungen der Pulverdiffraktogramme [Anhang D Abb. D-2, D-3] und der Ramanspektren [Abb. (4-5) und Abb. (4-6)] von Bodenkörpern der ATMP- und EDTMP-Proben zeigen, dass die Festkörper der Proben, die als (5:15, 100°C) und (5:15, 25°C) gekennzeichnet sind, dieselbe Substanz sind. Beim Festkörper der Probe (5:5, 100°C) handelt es sich jeweils um ein anderes der Ca-Phosphonat.

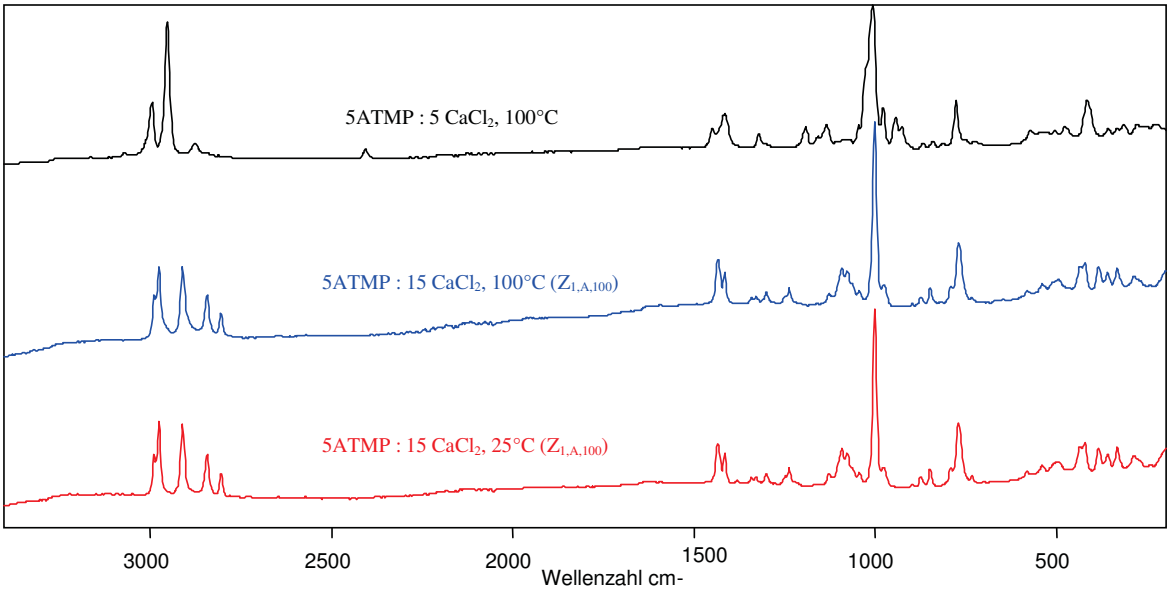


Abb. 4-5: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit ATMP-Proben.

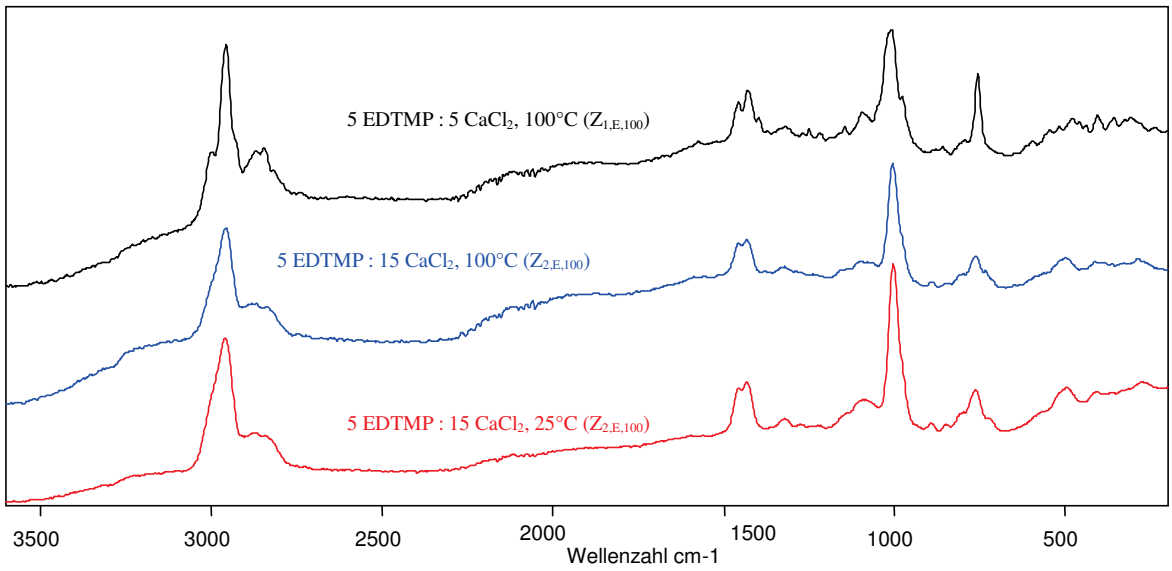


Abb. 4-6: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit EDTMP-Proben.

Die Spektren und Diffraktogramme des ersten, zweiten und dritten Ansatzes einer Versuchsserie waren immer identisch. In Tabelle (4-8) sind für die Bodenkörper der unterschiedlichen Proben nach dem Rühren bei 25°C Angaben zu den Beobachtungen der Zusammensetzung und die Zuordnung eines neuen Codes angegeben.

Tab. 4-8: Beobachtungen der Zusammensetzungen von Bodenkörpern der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C mittels pulverdiffraktometrischen und Raman-Untersuchungen. [$Z'_{n,p}$ mit n= Zusammensetzungsnummer der Produkte, p= Art der Phosphonsäure (H=HEDP, A=ATMP, E=EDTMP, D=DTPMP)]

Phosphonsäure	Ansätze	Beobachtung der Zusammensetzung*	Alter Code**	Bemerkung
HEDP	**5 : 10, 100°C**	$Z'_{1,H} = Z_{1,H,100}$	$Z_{1,H,100}$	Die Feststoffe sind eine Substanz
	5 : 10, 25°C	$Z'_{1,H} = Z_{1,H,100}$	$Z_{1,H,25}$	
	5 : 15, 25°C	$Z'_{1,H} = Z_{1,H,100}$	$Z_{2,H,25}$	
ATMP	**5 : 5, 100°C**	$Z'_{1,A}$	$Z_{1,A,100}$	Die Feststoffe sind zwei verschiedene Substanzen
	5 : 15, 100°C	$Z'_{2,A} = Z_{1,A,100}$	$Z_{2,A,100}$	
	5 : 15, 25°C	$Z'_{2,A} = Z_{1,A,100}$	$Z_{1,A,25}$	
EDTMP	**5 : 5, 100°C**	$Z'_{1,E} = Z_{1,E,100}$	$Z_{1,E,100}$	Die Feststoffe sind zwei verschiedene Substanzen
	5 : 15, 100°C	$Z'_{2,E} = Z_{2,E,100}$	$Z_{2,E,100}$	
	5 : 15, 25°C	$Z'_{2,E} = Z_{2,E,100}$	$Z_{1,E,25}$	
DTPMP	**5 : 5, 100°C**	$Z'_{1,D}$	$Z_{1,D,100}$	Die Feststoffe sind drei verschiedene Substanzen
	5 : 15, 100°C	$Z'_{2,D}$	$Z_{2,D,100}$	
	5 : 15, 25°C	$Z'_{3,D} = Z_{1,D,100}$	$Z_{1,D,25}$	

* Links neuer Code, rechts alter Code, falls nur ein Code angegeben, so ist keine Vergleichbarkeit der neuen Phase mit einer eingesetzten Phase möglich.

** Charakteristik der eingesetzten Feststoffe (Tab. 4-5)

Eine Übersichtsdarstellung der Pulverdiffraktogramme und der Ramanspektren der resultierenden Feststoffe des zweiten und des dritten Versuchs zeigt eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen des ersten Versuchs, so dass die Phasenbildung reproduzierbar ist.

4.3.2 ICP-OES Messung und Elementaranalyse

Um die Zusammensetzungen der Festkörper der verschiedenen Proben, die nach dem Rühren bei 25°C verschiedene Substanzen sind, zu ermitteln, wurden ICP-OES Messungen zur Bestimmung des Ca- und P-Gehaltes und Elementaranalysen zur Bestimmung des N-, C- und H-Gehaltes für die Festkörper durchgeführt.

Die Kalibrationen für die ICP-OES Bestimmung erfolgte mit Standardlösungen von bekannten Konzentrationen für jedes gemessenes Element (Ca, P). Daher wurde Calciumchloridlösung als Standardlösung für Calcium und Natriumdihydrogenphosphatlösung als Standardlösung für Phosphor festgelegt. Die Konzentration des Elements in den Standardlösungen wurde so gewählt, dass der gewünschte Arbeitsbereich abgedeckt wurde. Die Festkörper der Proben wurden in Salpetersäurelösung (HNO_3) gelöst sowie die Standardlösungen mit Salpetersäurelösung angesäuert.
Für jedes zu untersuchende Element (Ca und P) wurde eine Kalibrationsgerade mit mindesten fünf Konzentrationen und einer Blindwertlösung aufgenommen. Geräteintern wurden für jeden Messwert mindestens drei Messungen durchgeführt. Bei jeder Probenserie sind geeignete Standardlösungen zu messen, die die in Frage kommenden Elemente enthalten. Nach der Kalibration konnten die Aufschlusslösungen gemessen werden. Die Messung der Proben erfolgte unter denselben Bedingungen wie die der Standards.

Die mittels ICP-OES bestimmten Gehalte an P und Ca der Bodenkörper der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C sind in den Tab. (4-9) und Tab. (4-10) angegeben.

Tab. 4-9: Mittels ICP-OES bestimmte Gehalte an P des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.

Phospho-nsäure	Analyt / Probe	Erster Ansatz		Zweiter Ansatz		Dritter Ansatz	
		P mol/g Einwaage	± Fehler mol/g Einwaage	P mol/g Einwaage	± Fehler mol/g Einwaage	P mol/g Einwaage	± Fehler mol/g Einwaage
HEDP	**5:10, 100°C**	6,50E-03	1,92E-04	6,85E-03	2,12E-04	6,42E-03	2,08E-04
	5:10, 25°C	-	-	6,99E-03	1,91E-04	6,83E-03	2,11E-04
	5:15, 25°C	-	-	6,75E-03	2,02E-04	6,24E-03	1,99E-04
ATMP	**5:15, 100°C**	5,14E-03	1,78E-04	5,13E-03	1,82E-04	5,14E-03	1,82E-04
	5:5, 100°C	5,25E-03	1,74E-04	5,19E-03	1,86E-04	5,05E-03	1,82E-04
	5:15, 25°C	5,26E-03	1,53E-04	5,07E-03	1,83E-04	4,99E-03	1,83E-04
EDTMP	**5:15, 100°C**	4,55E-03	1,62E-04	4,56E-03	1,71E-04	4,64E-03	1,77E-04
	5:5, 100°C	5,33E-03	1,60E-04	5,18E-03	1,86E-04	5,21E-03	1,83E-04
	5:15, 25°C	-	-	4,80E-03	2,19E-04	5,09E-03	2,23E-04
DTPMP	**5:15, 100°C**	4,13E-03	1,68E-04	4,44E-03	2,03E-04	4,46E-03	2,01E-04
	5:5, 100°C	4,01E-03	1,57E-04	4,61E-03	1,72E-04	3,92E-03	1,61E-04
	5:15, 25°C	3,99E-03	1,27E-04	4,85E-03	1,84E-04	4,07E-03	1,61E-04

Tab. 4-10: Mittels ICP-OES bestimmte Gehalte an Ca des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.

Phospho n-säure	Analyt / Probe	Erster Ansatz		Zweiter Ansatz		Dritter Ansatz	
		Ca mol /g Einwaage	± Fehler mol /g Einwaage	Ca mol /g Einwaage	± Fehler mol /g Einwaage	Ca mol /g Einwaage	± Fehler mol /g Einwaage
HEDP	**5:10, 100°C**	3,21E-03	8,76E-05	3,46E-03	2,56E-04	3,19E-03	2,50E-04
	5:10, 25°C	-	-	3,55E-03	2,25E-04	3,68E-03	2,30E-04
	5:15, 25°C	-	-	3,19E-03	2,14E-04	3,34E-03	2,04E-04
ATMP	**5:15, 100°C**	5,00E-03	1,07E-04	4,98E-03	3,05E-04	4,97E-03	2,99E-04
	5:5, 100°C	5,09E-03	1,13E-04	4,97E-03	2,98E-04	4,89E-03	2,86E-04
	5:15, 25°C	4,98E-03	1,18E-04	5,09E-03	2,69E-04	5,11E-03	2,71E-04
EDTMP	**5:15, 100°C**	3,20E-03	8,75E-05	3,37E-03	2,39E-04	3,54E-03	2,45E-04
	5:5, 100°C	3,88E-03	6,31E-05	3,99E-03	2,42E-04	3,84E-03	2,38E-04
	5:15, 25°C	-	-	3,57E-03	3,08E-04	3,77E-03	3,18E-04
DTPMP	**5:15, 100°C**	3,36E-03	8,90E-05	3,45E-03	2,94E-04	3,57E-03	2,97E-04
	5:5, 100°C	3,37E-03	7,18E-05	3,57E-03	2,54E-04	3,35E-03	2,43E-04
	5:15, 25°C	3,23E-03	6,49E-05	4,12E-03	2,93E-04	3,21E-03	2,42E-04

Aus Tab. 4-9 und 4-10 folgt direkt das Molverhältnis Ca / P. In Tab. 4-11 sind die Mittelwerte der bestimmten Gehalte an Ca und P des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C bzw. die Molverhältnis P / Ca und die Chemische Formel des Salzes angegeben.

Tab. 4-11: Mittelwerte der bestimmten Gehalte an Ca und P des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C bzw. die Molverhältnis P / Ca und die Chemische Formel des Salzes.

Phosphon-säure	Analyt / Probe	P mol /g Einwaage	Ca mol /g Einwaage	Mol-Verhältniss P / Ca	Mol-Verhältniss P : Ca	Chemische Formel des Salzes
HEDP	**5:10, 100°C**	6,59E-03	3,29E-03	2,01	2 : 1	Ca . H_2EDP
	5:10, 25°C	6,91E-03	3,62E-03	1,91	2 : 1	Ca . H_2EDP
	5:15, 25°C	6,50E-03	3,27E-03	1,99	2 : 1	Ca . H_2EDP
ATMP	**5:15, 100°C**	5,14E-03	4,98E-03	1,03	1 : 1	Ca_3 . ATMP
	5:5, 100°C	5,16E-03	4,98E-03	1,04	1 : 1	Ca_3 . ATMP
	5:15, 25°C	5,11E-03	5,06E-03	1,01	1 : 1	Ca_3 . ATMP
EDTMP	**5:15, 100°C**	4,58E-03	3,37E-03	1,36	1,36 : 1	Ca_3 . H_2EDTMP
	5:5, 100°C	5,24E-03	3,90E-03	1,34	1,34 : 1	Ca_3 . H_2EDTMP
	5:15, 25°C	4,95E-03	3,67E-03	1,35	1,35 : 1	Ca_3 . H_2EDTMP
DTPMP	**5:15, 100°C**	4,34E-03	3,46E-03	1,26	1,26 : 1	Ca_4 . H_2DTPMP
	5:5, 100°C	4,28E-03	3,43E-03	1,25	1,22 : 1	Ca_4 . H_2DTPMP
	5:15, 25°C	4,30E-03	3,52E-03	1,22	1,22 : 1	Ca_4 . H_2DTPMP

Als Zusammenfassung der mittels ICP-OES bestimmten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass der Feststoff jeder Probe in den drei verschiedenen Versuchen dieselbe Zusammensetzung hat. Deshalb wurden in der weiteren Analyse mittels Elementaranalyse nur die Proben eines Versuchs untersucht.

Es wurde der Stickstoff-Gehalt und Kohlenstoff-Gehalt der Festkörper der verschiedenen Proben in Prozent (%) bestimmt. Daraus wurde die Stoffmenge (Anzahl der Mole) von Stickstoff und

Kohlenstoff der Bodenkörper der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C (Tab. 4-12) berechnet.

Tab. 4-12: Mittels Elementaranalyse bestimmte Gehalte bzw. die errechneten Verhältnisse /Stoffmenge/ der N und C des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.

Phosphon-säure	Analyt / Probe	Gehalt aus Analyse		Anzahl der mol			
		N %	**C** %	**N** mol /g Einwaage	**C** mol /g Einwaage	**N** mol /g Phosphonat	**C** mol /g Phosphonat
HEDP	**5:10, 100°C**	-	8,29	-	6,90E-03	-	2,09
	5:10, 25°C	-	8,61	-	7,17E-03	-	2,07
	5:15, 25°C	-	8,18	-	6,81E-03	-	2,10
ATMP	**5:15, 100°C**	2,39	6,34	1,71E-03	5,28E-03	1,00	3,08
	5:5, 100°C	2,42	6,09	1,73E-03	5,07E-03	1,00	2,95
	5:15, 25°C	2,45	6,28	1,75E-03	5,23E-03	1,03	3,07
EDTMP	**5:15, 100°C**	3,22	8,17	2,30E-03	6,80E-03	2,01	5,94
	5:5, 100°C	3,69	9,38	2,63E-03	7,81E-03	2,01	5,96
	5:15, 25°C	3,42	8,92	2,44E-03	7,43E-03	1,98	6,01
DTPMP	**5:15, 100°C**	3,8	9,41	2,71E-03	7,83E-03	3,12	9,02
	5:5, 100°C	3,71	9,34	2,65E-03	7,78E-03	3,09	9,08
	5:15, 25°C	3,79	9,41	2,71E-03	7,83E-03	3,14	9,10

In Tabelle 4-13 sind die ermittelten Verhältnisse des Ca und P in den Feststoffen als Mittelwert der drei verschiedenen Versuche und dazu auch die Verhältnisse des N und C in den Feststoffen bzw. die chemischen Formeln der Salze aufgelistet.

Tab. 4-13: Mittels ICP-OES und Elementaranalyse (EA) errechneten molare Verhältnisse und die chemische Formel des Salzes.

Phosphonsäure	Analyt / Probe	molare Verhältnisse (mol / g Phosphonat)				Chemische Formel des Salzes
		Ca aus ICP	P aus ICP	N aus EA	C aus EA	
HEDP	**5:10, 100°C**	1,02	2,04	-	2,17	Ca . H_2EDP. nH_2O
	5:10, 25°C	1,11	2,13	-	2,19	Ca . H_2EDP. nH_2O
	5:15, 25°C	1,01	1,99	-	2,19	Ca . H_2EDP. nH_2O
ATMP	**5:15, 100°C**	2,93	3,02	1,01	3,13	Ca_3 . ATMP. nH_2O
	5:5, 100°C	2,93	3,09	1,02	2,91	Ca_3 . ATMP. nH_2O
	5:15, 25°C	2,98	3,01	1,03	3,08	Ca_3 . ATMP. nH_2O
EDTMP	**5:15, 100°C**	2,97	4,05	2,09	6,18	Ca_3 . H_2EDTMP. nH_2O
	5:5, 100°C	3,00	4,03	2,03	5,92	Ca_3 . H_2EDTMP. nH_2O
	5:15, 25°C	2,94	3,96	2,03	6,19	Ca_3 . H_2EDTMP. nH_2O
DTPMP	**5:15, 100°C**	3,99	5,02	3,04	9,17	Ca_4 . H_2DTPMP.n H_2O
	5:5, 100°C	4,13	5,01	3,08	9,10	Ca_4 . H_2DTPMP.n H_2O
	5:15, 25°C	4,06	4,98	2,99	9,12	Ca_4 . H_2DTPMP.n H_2O

Ausgehend von diesen Daten konnte das molare Verhältnis von Calcium, Phosphor, Stickstoff und Kohlenstoff in den Feststoffen der verschiedenen Proben bestimmt werden. Daraus ergibt sich für jede Phosphonsäure die Stöchiometrie bzw. die chemische Formel des Salzes, die als /Ca_x . L_y . n H_2O/ gekennzeichnet wurde.

Für die Ermittlung der Wassergehalte werden thermogravimetrische Messungen herangezogen.

4.3.3 Thermogravimetrie

Mittels Thermogravimetrie sollte in dieser Arbeit versucht werden, den Wassergehalt aus der Einwaage und der Masse des nach Gl. (4-1) zurückbleibenden /Ca_x . L_y/ zu bestimmen.

$$Ca_x \cdot L_y \cdot n\ H_2O \rightarrow Ca_x \cdot L_y + n\ H_2O \qquad \text{Gl. (4-1)}$$

Die Proben wurden mit einer konstanten Heizrate von 5 K/min bis auf 500°C erhitzt, und die Massenabnahme bei der thermischen Entwässerung bestimmt. In Abb. (4-7) ist der Vergleich zwischen den gemessenen TG-Kurven der Bodenkörper der Phosphonat-Proben nach dem Rühren bei 25°C dargestellt.

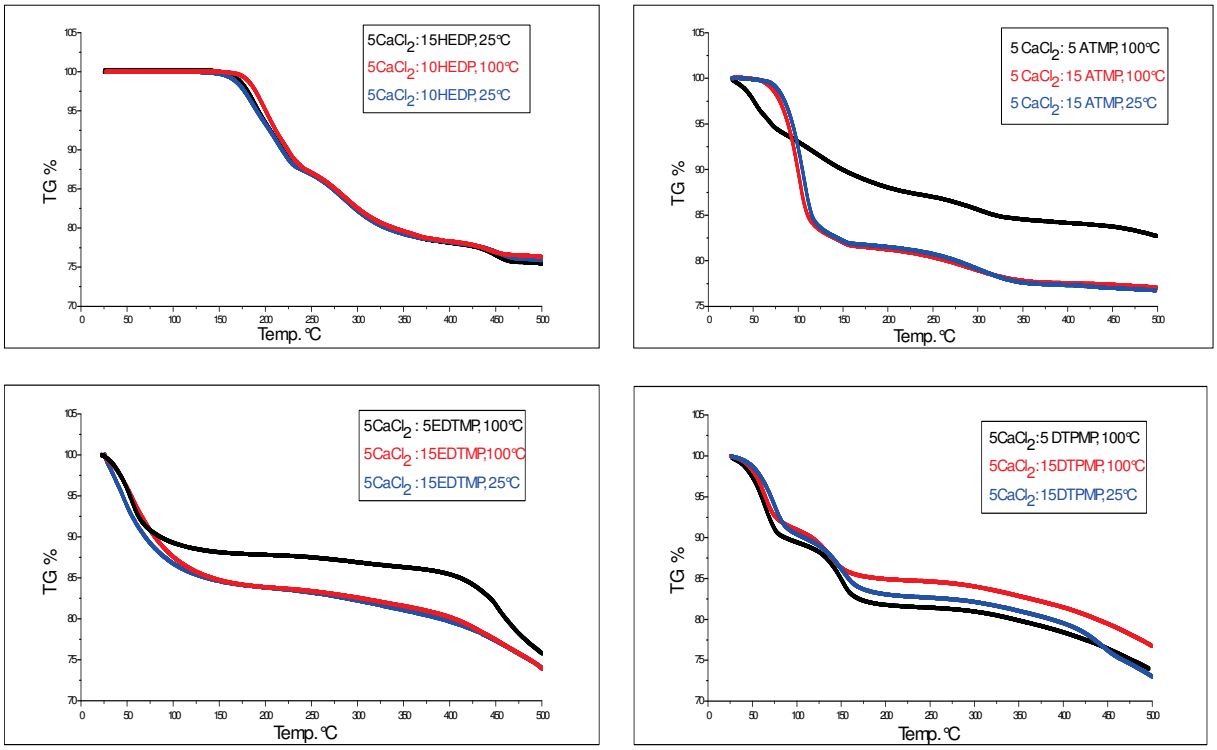


Abb. 4-7: Vergleich der TG-Kurven der Bodenkörper der verschiedenen Phosphonat-Proben der Löslichkeitsversuche, im Kästchen die Ansätze der eingesetzten Bodenkörper.

Ähnliche Beobachtungen zu den, die in den Ramanspektren und Pulverdiffraktogrammen der Bodenkörper der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C beobachtet wurden [Kapitel 4.3.1 – Tab. (4-8)], konnten auch in den thermogravimetrischen (TG) Messungen [Abb. (4-7)] der gleichen Proben bemerkt werden.

In der Abb. (4-7) erkennt man, dass die TG-Kurven der Bodenkörper der verschiedenen Phosphonat-Proben nach dem Rühren bei 25°C mehrstufige Kurven sind. Deshalb wurde für jede Phosphonsäure eine Probe TG/DSC gekoppelt mit IR-Spektroskopie gemessen, um festzustellen, ob außer Wasser andere gasförmige Zersetzungsprodukte auftreten. Die [TG / DSC + IR] Kurven sind in Abb. (4-8) dargestellt.

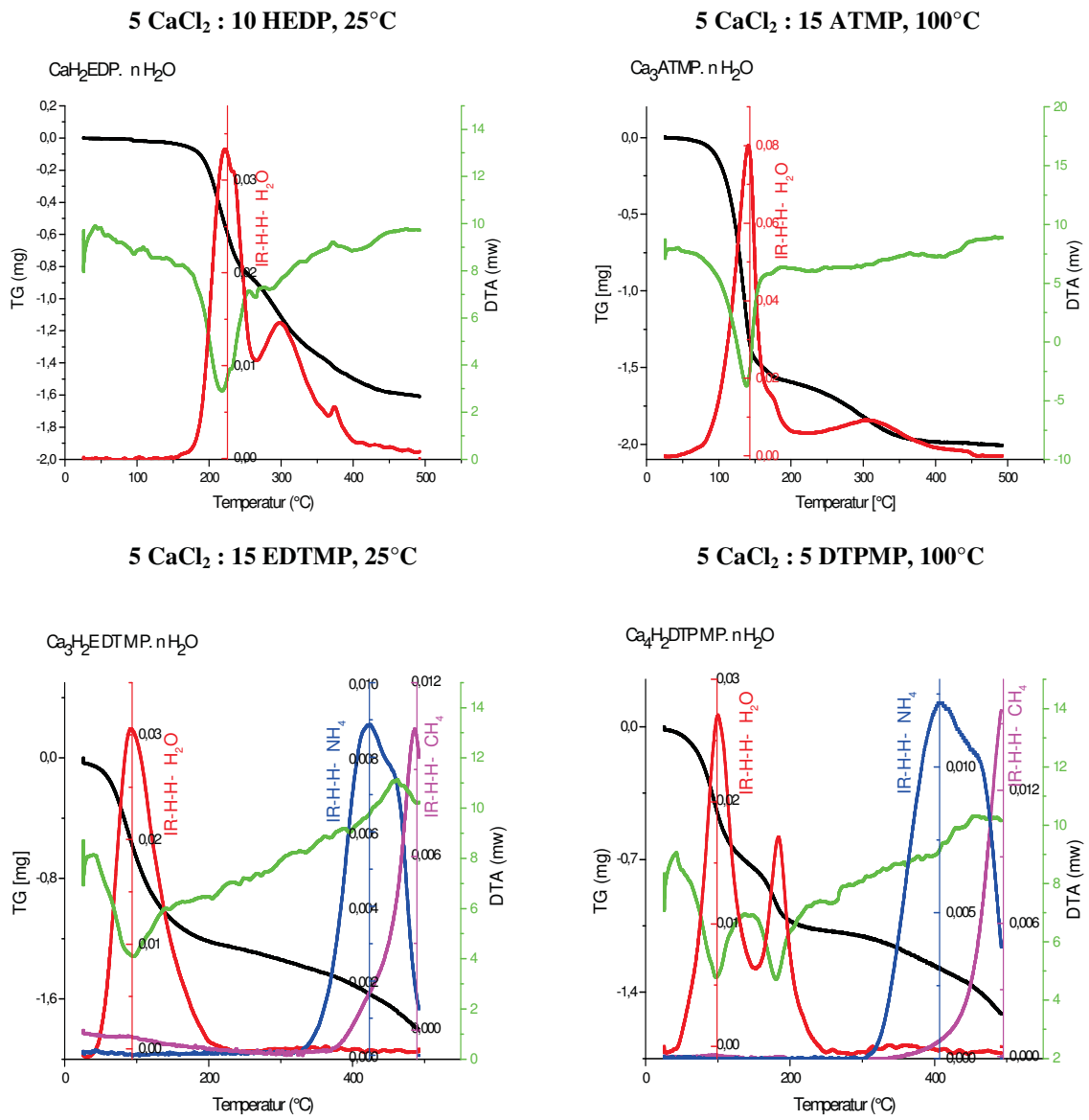


Abb. 4-8: Die Kurven der Messung von TG/DSC gekoppelt mit IR-Spektroskopie der Bodenkörper der verschiedenen Phosphonsäure-Proben nach den Löslichkeitsversuchen.

Die IR-Messung der EDTMP- und DTPMP-Proben zeigt die Schwingungsbanden des Wassers bei einer Wellenzahl von 1506,4 cm^{-1} im Temperaturbereich von 20°C bis 300°C. Außerdem treten im Temperaturbereich oberhalb 300°C Banden bei Wellenzahlen von 964,5 cm^{-1} und von 3016,7 cm^{-1} auf, die von NH_3 bzw. CH_4 stammen.
Laut TG/DSC + IR Analyse der EDTMP- und DTPMP- Proben tritt ab einer Temperatur von 20°C eine Gewichtsabnahme unter Verdampfung von Wasser in den Proben auf. Eine weitere Gewichtsabnahme gehört ab einer Temperatur oberhalb von 300°C nicht mehr zur Wasserverdampfung sondern zur Zersetzung der Probe.
Die Betrachtung der Messergebnisse in der TG/DSC –IR gekoppelten Messung der HEDP- und ATMP-Proben lassen sich ausschließlich die IR-Schwingungsbanden von Wasser bei einer Wellenzahl von 1506,4 cm^{-1} erkennen, sodass der thermische Masseverlust in den TG-Kurven der Proben nur zum Wasser gehört.
Die mehrstufigen TG-Kurven weisen oft aufgrund dicht aufeinanderfolgender oder sich überlagernder Massenänderungen keinen Kurvenabschnitt mit konstanter Masse auf. In solchen Fällen wird der Masseverlust als Bereich ermittelt. Der Bereich des Masseverlusts und die berechneten Wassergehalte der verschiedenen Proben sind aus Tabelle (4-14) ersichtlich.
Alle TG / DTA–Kurven sind in Anhang (E) dargestellt.

Es ist möglich auch den Wassergehalt von dem mittels Elementaranalyse bestimmten H-Gehalt jeder Probe zu bestimmen. Mittels Elementaranalyse wurde der totale H-Gehalt der Bodenkörper der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C ermittelt. Hier sind H_{total} die H der Phosphonsäure ($H_{Phos.}$) und die H des Wassers (H_{H2O}). In Tab. (4-15) sind die ermittelten Verhältnisse der H in den Feststoffen.

Ein Vergleich zwischen den bestimmten Wassergehalten in Tab. 4-14 und 4-15 zeigt eine Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden.

Tab. 4-14: Bereich der Masseverluste, Wassergehalte bzw. chemische Formeln der Salze mittels TG/DTA.

Phosphonsäure	Bedd. der Proben-präparation	Bereich des Masseverlust des Salzes (%)	Bereich des Wassergehaltes des Salzes (mol / g Phosphonat)	Chemische Formel des Salzes
HEDP	**5 : 10, 100°C**	22,1 - 22,9	3,8 – 4,0	Ca H_2EDP. 4H_2O
	5 : 10, 25°C	22,2 - 23,5	3,9 - 4,1	Ca H_2EDP. 4H_2O
	5 : 15, 25°C	22 - 23,2	3,8 - 4,1	Ca H_2EDP. 4H_2O
ATMP	**5 : 15, 100°C**	22,8 - 23,5	6,8 - 7,1	Ca_3ATMP. 7H_2O
	5 : 5, 100°C	15,1 - 16,2	4,1 - 4,4	Ca_3ATMP. 4H_2O
	5 : 15, 25°C	22,9 - 23,7	6,8 - 7,1	Ca_3ATMP. 7H_2O
EDTMP	**5 : 15, 100°C**	16 - 17,2	5,8 - 6,3	Ca_3 H_2EDTMP. 6H_2O
	5 : 5, 100°C	11,7 - 12,8	4,0- 4,4	Ca_3 H_2EDTMP. 4H_2O
	5 : 15, 25°C	16,2 - 17,1	5,9 - 6,3	Ca_3 H_2EDTMP. 6H_2O
DTPMP	**5 : 15, 100°C**	14,8 - 15,6	6,9 - 7,4	Ca_4 H_2DTPMP. 7H_2O
	5 : 5, 100°C	18,2 - 18,9	8,9 - 9,3	Ca_4 H_2DTPMP. 9H_2O
	5 : 15, 25°C	16,7 - 17,5	8,0- 8,4	Ca_4 H_2DTPMP. 8H_2O

Tab. 4-15: Mittels Elementaranalyse bestimmte H-Gehalte bzw. H_2O-Gehalte der Bodenkörper der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.

Phosphon-säure	Analyt / Probe	H_{total} %	$H_{Phos.}$ %	H_{H2O} %	H_{H2O} mol / 100 g Einwaage	H_{H2O} mol / g Phosphonat	H_2O mol / g Phosphonat	Chemische Formel des Salzes
HEDP	**5:10, 100°C**	4,99	2,14	2,85	2,64	8,02	4,01	Ca . H_2EDP. 4H_2O
	5:10, 25°C	5,19	2,24	2,95	2,73	7,91	3,95	Ca . H_2EDP. 4H_2O
	5:15, 25°C	4,94	2,10	2,83	2,62	8,08	4,04	Ca . H_2EDP. 4H_2O
ATMP	**5:15, 100°C**	3,68	1,11	2,57	2,38	13,91	6,95	Ca_3 . ATMP. 7H_2O
	5:5, 100°C	2,60	1,12	1,48	1,37	7,97	3,98	Ca_3 . ATMP. 4H_2O
	5:15, 25°C	3,70	1,10	2,60	2,40	14,13	7,06	Ca_3 . ATMP. 7H_2O
EDTMP	**5:15, 100°C**	3,21	1,73	1,48	1,37	11,97	5,99	Ca_3 . H_2EDTMP. 6H_2O
	5:5, 100°C	3,13	1,98	1,15	1,06	8,11	4,05	Ca_3 . H_2EDTMP. 4H_2O
	5:15, 25°C	3,49	1,87	1,62	1,50	12,15	6,07	Ca_3 . H_2EDTMP. 6H_2O
DTPMP	**5:15, 100°C**	3,18	1,88	1,30	1,21	13,89	6,94	Ca_4 . H_2DTPMP.7 H_2O
	5:5, 100°C	3,52	1,85	1,67	1,55	18,05	9,03	Ca_4 . H_2DTPMP.9 H_2O
	5:15, 25°C	3,36	1,86	1,50	1,39	16,16	8,08	Ca_4 . H_2DTPMP.8 H_2O

4.3.4 ^{31}P–NMR–Untersuchungen

Die festen Calciumphosphonate wurden mit Ramanspektroskopie und Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse der angewendeten Untersuchungsmethoden wurden genutzt, um die Festkörperproben in Gruppen einzuteilen. Mittels ICP- und Elementaranalyse sowie der Thermogravimetrie konnten die chemischen Zusammensetzungen ermittelt werden. Aufgrund der schlechten Kristallinität einiger Proben, waren die PXRD-Aufnahmen nicht eindeutig genug.
Um die strukturelle Identität der Verbindungen weiter abzusichern wurden an den Calciumphosphonaten ^{31}P-Festkörper-NMR Untersuchungen durchgeführt. Die ^{31}P- NMR-Festkörper –Spektroskopie ist für die Bestimmung von strukturellen Eigenschaften bei schlecht kristallisierten oder amorphen Verbindungen besser als die bisher angewendeten Methoden geeignet. Von S. Kutter [Kutter 2012] wurden ^{31}P-NMR-Spektren der präparierten Calciumphosphonatproben der Phosphonsäuren HEDP, ATMP, EDTMP und DTPMP aufgenommen.

Die Spektren der Fällungsprodukte HEDP 5:10 25°C und HEDP 5:15 25°C zeigen die gleiche Verbindung, unterscheiden sich aber im Spektrum des Fällungsproduktes HEDP 5:10 100°C. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Ramanspektren, laut denen es sich um drei verschiedene Fällungsprodukte handeln sollte.
Die ^{31}P-NMR Spektren der Gleichgewichtsfestkörperproben von HEDP mit Calcium HEDP 5:10 25°C, HEDP 5:15 25°C und HEDP 5:5 100°C zeigen, dass diese Proben alle die gleiche Verbindung sind. Dies bestätigt die Ergebnisse der Ramanuntersuchungen und Pulverdiffraktometrie. Auch die Fällungsprobe HEDP 5:10 100°C gehört zu dieser gleichen Verbindung mit der vermuteten chemischen Formel $CaH_2EDP \cdot 4\ H_2O$.
Die NMR-Messungen bestätigen also, dass bei den Fällungsversuchen der HEDP mit Calcium, die bei 100°C durchgeführt wurden, sofort die Verbindung $CaH_2EDP{\cdot}4H_2O$ mit der wässrigen Lösung im Gleichgewicht steht.

Die Spektren der Gleichgewichtsproben ATMP 5:15 25°C und ATMP 5:15 100°C sind gleich und zeigen somit die gleiche Verbindung für die Wassergehalt von 7 mol festgestellt wurde. Dagegen unterscheidet sich das Spektrum der Gleichgewichtsprobe ATMP 5:5 100°C von den

anderen beiden Spektren. Daher kann ausgeschlossen werden, dass das Gleichgewichtsprodukt ATMP 5:5 100°C die chemische Zusammensetzung Ca_3ATMP · 4 H_2O hat. Dies bestätigt wiederum die Ergebnisse der Ramanuntersuchungen und Pulverdiffraktometrie.
Die Spektren der Fällungsproben ATMP 5:1 100°C und ATMP 5:5 100°C entsprechen den Spektren der Gleichgewichtsproben ATMP 5:15 25°C und ATMP 5:15 100°C und gehören zu einer Verbindung mit der vermuteten chemischen Formel Ca_3ATMP · 7 H_2O.

Die Anzahl der verschiedenen Calcium-EDTMP-Verbindungen in den Fällungs- und in der Gleichgewichtsprobe können aus den ^{31}P-NMR-Spektren nicht ermittelt werden. Anhand der Änderung der Signalintensitäten durch die Löslichkeitsuntersuchung zeigt sich, dass sich die relativen Mengen der verschiedenen Calcium-EDTMP-Verbindungen durch diese Untersuchung ändern. Damit verbunden könnte auch die Bildung anderer Calcium-EDTMP-Verbindungen sein, da in den Spektren nicht nur Veränderungen der Signalintensitäten zu beobachten sind.
Für die mit der ^{31}P-NMR-Spektroskopie untersuchten Calcium-EDTMP-Proben können keine Aussagen zur Stöchiometrie, im Speziellen zu den Zusammensetzungen der Gleichgewichtsprodukte, gemacht werden. Die Proben sind entweder amorph oder Stoffgemische. Für die Stoffgemische ist es nicht möglich die Anzahl und die Mengen der einzelnen Calcium-EDTMP-Verbindungen zu bestimmen.

Die Spektren für die Gleichgewichtsproben DTPMP 5:15 25°C, DTPMP 5:5 100°C und DTPMP 5:15 100°C zeigen alle das gleiche NMR-Spektrum. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Ramanuntersuchungen und Pulverdiffraktometrie, wonach aus den Fällungsprodukten jeweils verschiedene Gleichgewichtsprodukte während der Löslichkeitsuntersuchungen entstanden sind. Die chemischen Zusammensetzungen der Proben, die sich im Kristallwassergehalt unterschieden, schienen dies zu bestätigen. Das Ergebnis der Löslichkeitsversuche ist immer die Verbindung Ca_4 . H_2DTPMP . n H_2O (n = 7,8,9).
Die ^{31}P-NMR-Spektren der Ca-Phosphonate von EDTA und DTPMP zeigen größere Anteile fehlgeordneter bis amorpher Phase an. Diese sind in den PXRD-Aufnahmen und Ramanspektren nicht direkt, sondern nur an größeren Peak- bzw. Bandenbreiten erkennbar. Insofern bestätigen die NMR-Spektren die beobachtet schlechte Kristallinität, um weiterführende Aussagen aus den

NMR-Spektren abzuleiten wären vertiefte Untersuchungen notwendig, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen.

4.4 Löslichkeitsprodukte der Ca-Phosphonat Salze

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Ca-Phosphonate wurden die Mutterlösungen der Proben (Kapital 4-2) mittels ICP-OES analysiert. Es wurden die Gleichgewichtskonzentrationen von Ca und P für jeden Versuch bestimmt. In Tabelle (4-16) und (4-17) sind die Ergebnisse mit Fehlerangaben aufgelistet.

In Tabelle (4-18) wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse der P- und Ca-Gehalte einschließlich der gemessenen pH-Werte nach dem Erreichen des Gleichgewichtes zwischen dem Bodenkörper und seiner Mutterlösung [Tab. 4-7/Kapitel (4.3)] angegeben. In der ersten Spalte sind die aus den Untersuchungen der festen Phasen ermittelten Stöchiometrien angegeben.

Tab. 4-16: Mittels ICP-OES bestimmte P-Gehalte der Mutterlösungen.

Phosphon-säure	**Bedd. der Proben-präparation**	**Erster Ansatz**		**Zweiter Ansatz**		**Dritter Ansatz**	
		P-Gehalt mol / kg H_2O	**± Fehler** mol / kg H_2O	**P-Gehalt** mol / kg H_2O	**± Fehler** mol / kg H_2O	**P-Gehalt** mol / kg H_2O	**± Fehler** mol / kg H_2O
HEDP	**5:10, 100°C**	7,16E-03	6,23E-04	7,36E-03	3,77E-04	6,65E-03	3,97E-04
	5:10, 25°C	-	-	7,07E-03	3,78E-04	7,27E-03	3,91E-04
	5:15, 25°C	-	-	7,29E-03	3,78E-04	7,23E-03	3,94E-04
ATMP	**5:15, 100°C**	1,20E-02	1,96E-04	1,27E-02	8,33E-04	1,68E-02	4,15E-04
	5:5, 100°C	9,36E-03	2,53E-04	8,20E-03	4,01E-04	6,31E-03	3,83E-04
	5:15, 25°C	1,56E-02	7,17E-03	1,95E-02	8,53E-04	1,59E-02	8,52E-04
EDTMP	**5:15, 100°C**	2,17E-02	3,84E-03	2,09E-02	9,08E-04	2,41E-02	8,79E-04
	5:5, 100°C	2,02E-02	3,64E-03	1,99E-02	8,68E-04	1,76E-02	8,59E-04
	5:15, 25°C	-	-	2,35E-02	8,96E-04	2,53E-02	9,03E-04
DTPMP	**5:15, 100°C**	3,51E-02	8,87E-03	3,55E-02	9,65E-04	3,45E-02	9,59E-04
	5:5, 100°C	2,40E-02	8,40E-03	2,79E-02	8,61E-04	1,950E-02	8,88E-04
	5:15, 25°C	1,971E-02	7,32E-03	1,95E-02	9,01E-04	2,51E-02	9,02E-04

Tab. 4-17: Mittels ICP-OES bestimmte Ca-Gehalte der löslichen Bestandteile.

Phosphon-säure	Bedd. der Proben-präparation	Erster Ansatz		Zweiter Ansatz		Dritter Ansatz	
		Ca -Gehalt mol / kg H_2O	**± Fehler** mol / kg H_2O	**Ca -Gehalt** mol / kg H_2O	**± Fehler** mol / kg H_2O	**Ca -Gehalt** mol / kg H_2O	**± Fehler** mol / kg H_2O
HEDP	**5:10, 100°C**	3,68E-03	1,03E-04	3,77E-03	1,15E-04	3,92E-03	1,13E-04
	5:10, 25°C	-	-	3,75E-03	1,16E-04	3,49E-03	1,12E-04
	5:15, 25°C	-	-	3,89E-03	1,15E-04	3,62E-03	1,13E-04
ATMP	**5:15, 100°C**	6,98E-03	1,34E-04	6,79E-03	1,24E-04	7,92E-03	1,29E-04
	5:5, 100°C	2,11E-03	1,34E-04	1,85E-03	1,02E-04	1,61E-03	1,01E-04
	5:15, 25°C	7,09E-03	1,03E-04	7,99E-03	1,33E-04	7,08E-03	1,26E-04
EDTMP	**5:15, 100°C**	1,56E-02	1,39E-04	1,55E-02	1,72E-04	1,62E-02	1,81E-04
	5:5, 100°C	9,46E-03	1,24E-04	9,79E-03	1,43E-04	9,52E-03	1,41E-04
	5:15, 25°C	-	-	1,43E-02	1,77E-04	1,52E-02	1,69E-04
DTPMP	**5:15, 100°C**	1,93E-02	1,97E-04	1,97E-02	2,01E-04	1,93E-02	1,04E-04
	5:5, 100°C	2,40E-03	1,05E-04	2,51E-03	1,15E-04	2,19E-03	1,69E-04
	5:15, 25°C	8,52E-03	1,38E-04	8,35E-03	1,42E-04	8,32E-03	1,33E-04

Tab. 4-18: pH-Werte und Gehalte der löslichen Bestandteile in den Lösungen der verschiedenen Proben der drei Versuchsreihen.

Formel des Salzes	Erster Ansatz			Zweiter Ansatz			Dritter Ansatz		
	Ca-Gehalt mol/kg H_2O	P -Gehalt mol/kg H_2O	pH	Ca-Gehalt mol/kg H_2O	P -Gehalt mol/kg H_2O	pH	Ca-Gehalt mol/kg H_2O	P -Gehalt mol/kg H_2O	pH
Ca H_2EDP. 4H_2O	3,68E-03	7,16E-03	4,56	3,77E-03	7,36E-03	4,58	3,92E-03	6,65E-03	4,54
Ca H_2EDP. 4H_2O	-	-	-	3,75E-03	7,07E-03	4,23	3,49E-03	7,27E-03	4,19
Ca H_2EDP. 4H_2O	-	-	-	3,89E-03	7,29E-03	4,21	3,62E-03	7,23E-03	4,23
Ca_3ATMP. 7H_2O	6,98E-03	1,21E-02	5,29	6,79E-03	1,27E-02	5,34	7,92E-03	1,68E-02	5,33
Ca_3ATMP. 4H_2O	2,11E-03	9,36E-03	6,19	1,85E-03	8,20E-03	6,15	1,61E-03	6,31E-03	6,21
Ca_3ATMP. 7H_2O	7,09E-03	1,56E-02	5,31	7,99E-03	1,95E-02	5,32	7,08E-03	1,59E-02	5,29
Ca_3H_2EDTMP. 6H_2O	1,54E-02	2,17E-02	5,86	1,55E-02	2,09E-02	5,87	1,62E-02	2,41E-02	5,82
Ca_3H_2EDTMP. 4H_2O	9,46E-03	2,02E-02	6,23	9,79E-03	1,99E-02	6,19	9,52E-03	1,76E-02	6,21
Ca_3H_2EDTMP. 6H_2O	-	-	-	1,43E-02	2,35E-02	5,90	1,52E-02	2,53E-02	5,87
Ca_4H_2DTPMP. 7H_2O	1,93E-02	3,51E-02	6,05	1,97E-02	3,55E-02	6,03	1,93E-02	3,45E-02	6,07
Ca_4H_2DTPMP. 9H_2O	2,40E-03	2,40E-02	5,67	2,51E-03	2,79E-02	5,64	2,19E-03	1,95E-02	5,70
Ca_4H_2DTPMP. 8H_2O	8,52E-03	1,97E-02	5,13	8,35E-03	1,95E-02	5,20	8,32E-03	2,51E-02	5,17

In Tab. (4-19) sind die Mittelwerte der pH-Werte und Gehalte der löslichen Bestandteile in den Lösungen der verschiedenen Proben der drei Versuche angegeben.

Tab. 4-19: Mittelwerte der pH-Werte und Gehalte der löslichen Bestandteile in den Lösungen der verschiedenen Proben der drei Versuche.

Bedd. der Proben-präparation	**Formel des Salzes**	**Ca - Gehalt** mol / kg H_2O	**P - Gehalt** mol / kg H_2O	**pH**
5:10, 100°C	Ca H_2EDP. 4H_2O	3,8E-03 ± 8,7E-05	7,1E-03 ± 2,7E-04	4,56 ± 0,02
5:10, 25°C	Ca H_2EDP. 4H_2O	3,6E-03 ± 1,3E-04	7,2E-03 ± 1,0E-04	4,21 ± 0,04
5:15, 25°C	Ca H_2EDP. 4H_2O	3,8E-03 ± 1,3E-04	7,3E-03 ± 3,0E-05	4,22 ± 0,02
5:15, 100°C	Ca_3ATMP. 7H_2O	7,2E-03 ± 4,6E-04	1,4E-02 ± 1,9E-03	5,32 ± 0,03
5:5, 100°C	Ca_3ATMP. 4H_2O	1,9E-03 ± 1,7E-04	7,9E-03 ± 1,1E-03	6,18 ± 0,03
5:15, 25°C	Ca_3ATMP. 7H_2O	7,4E-03 ± 4,0E-04	1,7E-02 ± 1,7E-03	5,31 ± 0,02
5:15, 100°C	Ca_3 H_2EDTMP. 6H_2O	1,6E-02 ± 3,3E-04	2,2E-02 ± 1,2E-03	5,85 ± 0,03
5:5, 100°C	Ca_3 H_2EDTMP. 4H_2O	9,6E-03 ± 1,3E-04	1,9E-02 ± 1,1E-03	6,21 ± 0,02
5:15, 25°C	Ca_3 H_2EDTMP. 6H_2O	1,5E-02 ± 3,0E-04	2,4E-02 ± 6,0E-04	5,88 ± 0,04
5:15, 100°C	Ca_4 H_2DTPMP. 7H_2O	1,9E-02 ± 1,8E-04	3,5E-02 ± 3,6E-04	6,05 ± 0,02
5:5, 100°C	Ca_4 H_2DTPMP. 9H_2O	2,4E-03 ± 1,2E-04	2,4E-02 ± 2,9E-03	5,67 ± 0,03
5:15, 25°C	Ca_4 H_2DTPMP. 8H_2O	8,4E-03 ± 8,2E-05	2,1E-02 ± 2,4E-03	5,17 ± 0,04

Ausgehend von diesen Gehalten, den gemessenen Gleichgewichts-pH-Werten [Tab. 4-18] und den zuvor ermittelten Säure- und Komplexbildungskonstanten konnten die Konzentrationen aller möglichen Spezies in den Gleichgewichtslösungen der Proben mit Hilfe des HySS-Programms (Hyperquad Simulation and Speciation Programm) in der 1 m NaCl-Lösung berechnet werden.
Im Kapitel (4-2) wurden die Zusammensetzungen der Feststoffe der verschiedenen Proben, die im Gleichgewicht mit den Mutterlösungen der gleichen Proben sind, bestimmt.
Diese Daten ermöglichen die Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der Ca-Phosphonate. In Abbildung (4-9) sind die Speziesverteilungen jeder Phosphonatart für einen Versuchsansatz in den Gleichgewichtslösungen dargestellt. Für alle weiteren Ansätze siehe Anhang F (Abb. F-1 bis Abb. F-4).

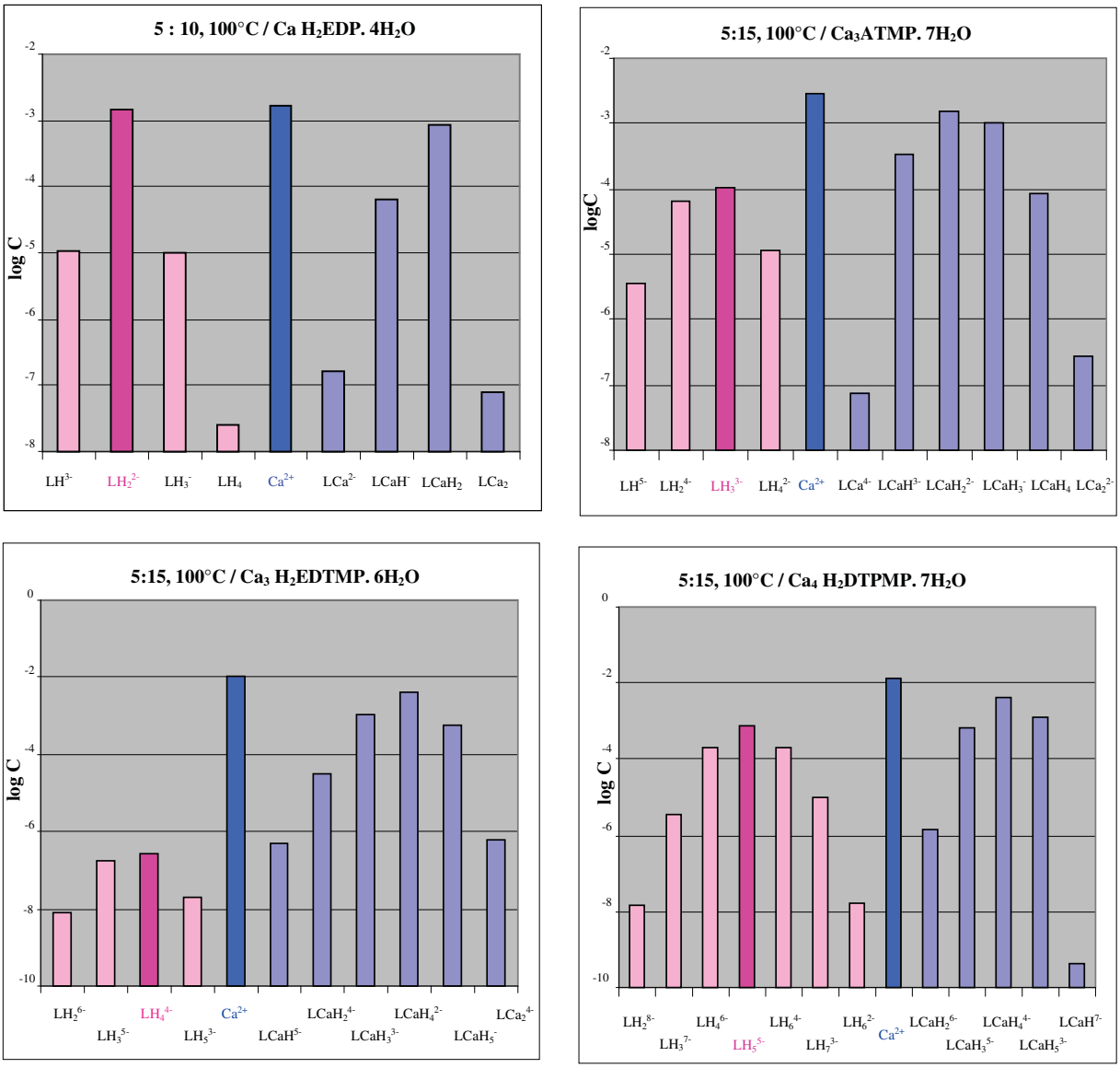


Abb. 4-9: Berechneter Speziesverteilung in den Gleichgewichtslösungen. [häufigste Spezies sind dunkel hervorgehoben / Spezies mit Konzentrationen $\leq 10^{-8}$ bzw. 10^{-10} mol / kg H_2O nicht dargestellt].

Prinzipiell kann die Bildungsreaktion der festen Phase mit allen Kombinationen der beteiligten Spezies formuliert werden. Es ist jedoch vorteilhaft, das Löslichkeitsproduckt mit den Spezies zu formulieren, die in der Gleichgewichtslösung die größten Konzentrationen aufweisen.

In Tabelle (4-20) ist eine Zusammenfassung der häufigen Spezies von den verschiedenen Proben in den Gleichgewichtslösungen angegeben.

Tab. 4-20: Die häufigsten Spezies in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Proben jeder Phosphonsäure.

Phosphon-säure	Formel des Salzes	Häufigste Spezies
HEDP	$Ca\ H_2EDP.\ 4H_2O$	**Ca^{2+} / H_2EDP^{2-}**
	$Ca\ H_2EDP.\ 4H_2O$	
	$Ca\ H_2EDP.\ 4H_2O$	
ATMP	$Ca_3ATMP.\ 7H_2O$	**Ca^{2+} / H_3ATMP^{3-}**
	$Ca_3ATMP.\ 4H_2O$	
	$Ca_3ATMP.\ 7H_2O$	
EDTMP	$Ca_3\ H_2EDTMP.\ 6H_2O$	**Ca^{2+} / H_4EDTMP^{4-}**
	$Ca_3\ H_2EDTMP.\ 4H_2O$	
	$Ca_3\ H_2EDTMP.\ 6H_2O$	
DTPMP	$Ca_4\ H_2DTPMP.\ 7H_2O$	**Ca^{2+} / H_5DTPMP^{5-}**
	$Ca_4\ H_2DTPMP.\ 9H_2O$	
	$Ca_4\ H_2DTPMP.\ 8H_2O$	

Das Löslichkeitsprodukt der Ca-Phosphonatsalze /Ca_mH_nL, n = Anzahl der H^+ im Salz, m = Anzahl der Ca^{+2} im Salz/ wurde unter Berücksichtigung der jeweiligen Gleichgewichte entsprechend der Gleichungen 4.2 und 4.3 berechnet.

$$Ca_mH_nL_{(s)} \rightleftharpoons m\ Ca^{2+} + H_nL^{2m-} \qquad \text{Gl. (4.2)}$$

$$H_nL^{2m-} + a\ H_2O \rightleftharpoons H_xL^{y-} + b\ OH^- \qquad \text{Gl. (4.3)}$$

Dabei ist H_xL^{y-} die häufigste Spezies des Liganden in den Gleichgewichtslösungen und es gilt die Gleichung (4.4): $n + 2\ .\ a = x + b$ und $-2\ .\ m = -y - b$ Gl. (4.4)

Aus Gl. (4.2) und Gl. (4.3) lässt sich die Gl. (4.5) wie folgt formulieren:

$$Ca_mH_nL_{(s)} + a\ H_2O \rightleftharpoons m\ Ca^{2+} + H_xL^{y-} + b\ OH^- \qquad \text{Gl. (4.5)}$$

Dadurch lässt sich die Gl. (4.5) für jedes Phosphonat wie folgt formulieren:

$$CaH_2EDP_{(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2EDP^{2-} \qquad \text{Gl. (4.6)}$$

$$Ca_3ATMP_{(s)} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + H_3ATMP^{3-} + 3\,OH^-$$

$$Ca_3H_2EDTMP_{(s)} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + H_4EDTMP^{4-} + 2\,OH^-$$

$$Ca_4H_2DTPMP_{(s)} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Ca^{2+} + H_5DTPMP^{5-} + 3\,OH^-$$

Der Kristallwassergehalt wird in den Berechnungen nicht explizit berücksichtigt, geht also indirekt in die Konstanten ein. Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt hierfür ist definiert nach Gl. (4.7).

$$K_L = [\,Ca^{2+}]^m \cdot [\,H_xL^{y-}\,] \cdot [\,OH^-]^b \qquad \text{Gl. (4.7)}$$

Die für Gleichung (4.7) benötigten Konzentrationen der relevanten Spezies wurden mit dem Programm HySS berechnet und sind in Tabelle (4-21) dargestellt.

Tab. 4-21: Die berechneten Konzentrationen der Gleichgewichtsspezies mit den größten Konzentrationen.

Formel des Salzes	**Erster Ansatz**		**Zweiter Ansatz**		**Dritter Ansatz**	
HEDP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_2EDP^{2-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_2EDP^{2-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_2EDP^{2-}** mol/kgH_2O
Ca H_2EDP. 4H_2O	1,63E-03	1,50E-03	1,65E-03	1,53E-03	1,89E-03	1,28E-03
Ca H_2EDP. 4H_2O	-	-	1,70E-03	1,46E-03	1,50E-03	1,61E-03
Ca H_2EDP. 4H_2O	-	-	1,75E-03	1,48E-03	1,59E-03	1,55E-03
ATMP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_3ATMP^{3-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_3ATMP^{3-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_3ATMP^{3-}** mol/kgH_2O
Ca_3ATMP. 7H_2O	3,13E-03	8,78E-05	2,75E-03	9,66E-05	2,60E-03	1,368E-04
Ca_3ATMP. 4H_2O	1,18E-04	1,33E-04	1,19E-04	1,30E-04	1,50E-04	7,20E-05
Ca_3ATMP. 7H_2O	2,19E-03	1,54E-04	1,90E-03	2,17E-04	2,10E-03	1,68E-04
EDTMP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_4EDTMP^{4-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_4EDTMP^{4-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_4EDTMP^{4-}** mol/kgH_2O

Ca_3 H_2EDTMP.6H_2O	9,93E-03	2,77E-07	1,03E-02	2,58E-07	1,02E-02	3,03E-07
Ca_3 H_2EDTMP.4H_2O	4,40E-03	4,69E-07	4,81E-03	4,38E-07	5,12E-03	3,56E-07
Ca_3 H_2EDTMP.6H_2O	-	-	8,47E-03	3,46E-07	8,89E-03	3,59E-07
DTPMP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_5DTPMP^{5-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_5DTPMP^{5-}** mol/kgH_2O	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_5DTPMP^{5-}** mol/kgH_2O
Ca_4 H_2DTPMP.7H_2O	6,06E-04	3,58E-03	6,30E-04	3,61E-03	5,96E-04	3,51E-03
Ca_4 H_2DTPMP.9H_2O	7,57E-03	6,67E-04	7,30E-03	7,35E-04	7,08E-03	9,09E-04
Ca_4 H_2DTPMP.8H_2O	1,47E-03	2,01E-03	1,47E-03	2,30E-03	1,41E-03	1,67E-03

In den Fällen der ATMP, EDTMP und DTPMP wird die OH^--Konzentration neben den Konzentrationen der Gleichgewichtsspezies von Ca^{2+} und H_xL^{y-} benötigt [Tab. 4-22]. Die OH^--Konzentrationen könnten mittels HySS Programms wie auch aus den pH-Messungen abgeleitet werden.

Tab. 4-22: Die berechneten Konzentrationen der OH^- in mol/kg H_2O in den Gleichgewichtslösungen mittels HySS Programms.

Phosphon-säure	**Formel des Salzes**	**Erster Ansatz**	**Zweiter Ansatz**	**Dritter Ansatz**
		OH^-	**OH^-**	**OH^-**
ATMP	Ca_3ATMP. 7H_2O	3,09E-09	3,35E-09	3,20E-09
	Ca_3ATMP. 4H_2O	2,75E-08	2,82E-08	2,76E-08
	Ca_3ATMP. 7H_2O	3,48E-09	3,66E-09	3,49E-09
EDTMP	Ca_3H_2EDTMP. 6H_2O	1,22E-08	1,16E-08	1,09E-08
	Ca_3H_2EDTMP. 4H_2O	1,78E-08	1,65E-08	1,58E-08
	Ca_3H_2EDTMP. 6H_2O	-	1,36E-08	1,26E-08
DTPMP	Ca_4 H_2DTPMP.7 H_2O	6,89E-08	6,15E-08	6,99E-08
	Ca_4 H_2DTPMP.9 H_2O	2,47E-08	2,61E-08	2,50E-08
	Ca_4 H_2DTPMP.8 H_2O	7,88E-08	7,45E-08	8,95E-08

Die nach den Gl. (4.6) – (4.7) berechnete Löslichkeitsprodukte sind in Tabelle (4-23) zusammengestellt.

Tab. 4-23: Die berechneten Löslichkeitsprodukte der Ca-Phosphonate.

Phosphon-säure	Formel des Salzes	Erster Ansatz	Zweiter Ansatz	Dritter Ansatz
		pK_L	pK_L	pK_L
HEDP	$CaH_2EDP.\ 4H_2O$	5,61	5,60	5,62
	$CaH_2EDP.\ 4H_2O$	-	5,61	5,62
	$CaH_2EDP.\ 4H_2O$	-	5,58	5,61
ATMP	$Ca_3ATMP.\ 7H_2O$	37,10	37,12	37,11
	$Ca_3ATMP.\ 4H_2O$	38,35	38,31	38,29
	$Ca_3ATMP.\ 7H_2O$	37,17	37,137	37,18
EDTMP	$Ca_3H_2EDTMP.\ 6H_2O$	28,39	28,43	28,42
	$Ca_3H_2EDTMP.\ 4H_2O$	28,90	28,88	28,92
	$Ca_3H_2EDTMP.\ 6H_2O$	-	28,41	28,39
DTPMP	$Ca_4H_2DTPMP.\ 7H_2O$	36,80	36,88	36,82
	$Ca_4H_2DTPMP.\ 9H_2O$	34,48	34,43	34,45
	$Ca_4H_2DTPMP.\ 8H_2O$	35,34	35,35	35,33

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Ca-Phosphonate wurde für jedes Salz eine gute Übereinstimmung zwischen den bestimmten Werten der pK_L bei den ersten und wiederholten Versuchen gefunden.

Tab. (4-24) sind die Mittelwerte der berechneten Konzentrationen der Gleichgewichtsspezies mit den größten Konzentrationen, der berechneten Konzentrationen der OH^- in den Gleichgewichtslösungen und der berechneten Löslichkeitsprodukte der Ca-Phosphonat Salze zusammengestellt.

Tab. 4-24: Mittelwerte der berechneten Konzentrationen der häufigsten Gleichgewichtsspezies und den pK_L-Werten.

Formel des Salzes				
HEDP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_2EDP^{2-}** mol/kgH_2O	**OH^-** mol/kgH_2O	**pK_L**
Ca H_2EDP. 4H_2O	1,72E-03	1,44E-03	-	5,61 ± 0,01
Ca H_2EDP. 4H_2O	1,60E-03	1,54E-03	-	5,61 ± 0,01
Ca H_2EDP. 4H_2O	1,67E-03	1,52E-03	-	5,60 ± 0,02
ATMP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_3ATMP^{3-}** mol/kgH_2O	**OH^-** mol/kgH_2O	**pK_L**
Ca_3ATMP. 7H_2O	2,83E-03	1,07E-04	3,21E-09	37,09 ± 0,03
Ca_3ATMP. 4H_2O	1,29E-04	1,12E-04	2,78E-08	38,29 ± 0,06
Ca_3ATMP. 7H_2O	2,06E-03	1,80E-04	3,54E-09	37,16 ± 0,02
EDTMP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_4EDTMP^{3-}** mol/kgH_2O	**OH^-** mol/kgH_2O	**pK_L**
Ca_3 H_2EDTMP. 6H_2O	1,01E-02	2,79E-07	1,16E-08	28,41 ± 0,02
Ca_3 H_2EDTMP. 4H_2O	4,78E-03	4,21E-07	1,67E-08	28,89 ± 0,03
Ca_3 H_2EDTMP. 6H_2O	8,68E-03	3,53E-07	1,31E-08	28,40 ± 0,01
DTPMP	**Ca^{2+}** mol/kgH_2O	**H_5DTPMP^{5-}** mol/kgH_2O	**OH^-** mol/kgH_2O	**pK_L**
Ca_4 H_2DTPMP.7 H_2O	6,11E-04	3,57E-03	6,68E-08	36,83 ± 0,05
Ca_4 H_2DTPMP.9 H_2O	7,32E-03	7,70E-04	8,09E-08	34,45 ± 0,03
Ca_4 H_2DTPMP.8 H_2O	1,45E-03	1,99E-03	2,53E-08	35,33 ± 0,02

Die individuellen Löslichkeitsprodukte entsprechend der Reaktionen (Gl. 4.6) können durch Kombination mit den entsprechenden Säurekonstanten der Phosphonsäuren in Bruttokonstanten **pK_L^B** für Lösegleichgewichte des Typs nach Reaktion Gl. (4.8) umgerechnet.

$$Ca_mH_nL_{(s)} \rightleftharpoons m\,Ca^{2+} + H_nL^{2m-} \qquad \text{Gl. (4.8)}$$

$$m = 1, 2, \ldots ; n = 0, 1, 2, \ldots$$

In den Fällen von $Ca_3ATMP_{(s)}$, $Ca_3H_2EDTMP_{(s)}$ und $Ca_4H_2DTPMP_{(s)}$ lässt sich die Gl. (4.8) wie folgt formulieren:

$$Ca_3ATMP_{(s)} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + H_3ATMP^{3-} + 3\,OH^- \qquad pK_L$$
$$H_3ATMP^{3-} \rightleftharpoons ATMP^{6-} + 3\,H^+ \qquad pK_4 + pK_5 + pK_6$$
$$Ca_3ATMP_{(s)} \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + ATMP^{6-} \qquad pK_L^B = pK_L + pK_4 + pK_5 + pK_6$$

$$Ca_3H_2EDTMP_{(s)} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + H_4EDTMP^{4-} + 2\,OH^- \qquad pK_L$$
$$H_4EDTMP^{4-} \rightleftharpoons H_2EDTMP^{6-} + 2\,H^+ \qquad pK_5 + pK_6$$
$$Ca_3H_2EDTMP_{(s)} \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+} + H_2EDTMP^{6-} \qquad pK_L^B = pK_L + pK_5 + pK_6$$

$$Ca_4H_2DTPMP_{(s)} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 4\,Ca^{2+} + H_5DTPMP^{5-} + 3\,OH^- \qquad pK_L$$
$$H_5DTPMP^{5-} \rightleftharpoons H_2DTPMP^{8-} + 3\,H^+ \qquad pK_6 + pK_7 + pK_8$$
$$Ca_4H_2DTPMP_{(s)} \rightleftharpoons 4\,Ca^{2+} + H_2DTPMP^{8-} \qquad pK_L^B = pK_L + pK_6 + pK_7 + pK_8$$

Die berechnete Bruttokonstanten $\mathbf{pK_L^B}$ sind in Tabelle (4-25) zusammengestellt.

Tab. 4-24: Die berechnete Löslichkeitsprodukte pK_L und Bruttokonstante pK_L^B der Ca-Phosphonate.

Formel des Salzes	$\mathbf{pK_L}$	$\mathbf{pK_L^B}$
$Ca_3ATMP.\ 7H_2O$	37,09	61,31
$Ca_3ATMP.\ 4H_2O$	38,29	62,51
$Ca_3ATMP.\ 7H_2O$	37,16	61,38
$Ca_3\ H_2EDTMP.\ 6H_2O$	28,41	41,68
$Ca_3\ H_2EDTMP.\ 4H_2O$	28,89	42,16
$Ca_3\ H_2EDTMP.\ 6H_2O$	28,40	41,67
$Ca_4\ H_2DTPMP.7\ H_2O$	36,83	59,84
$Ca_4\ H_2DTPMP.9\ H_2O$	34,45	57,46
$Ca_4\ H_2DTPMP.8\ H_2O$	35,33	58,34

4. **Löslichkeit der schwerlöslichen Salze**

In der Literatur sind sehr wenige Arbeiten zu finden, in denen die Löslichkeit der Calcium-Salze mit den verschiedenen Phosphonsäuren HEDP, ATMP, EDTMP und DPMP bestimmt wurde.
Für die Salze des HEDP mit Calcium sind zwei Literaturquellen von Interesse. Browning [Brow 1996] beobachtet die Bildung eines Calciumsalzes mit einem Ca:HEDP Verhältnis von 1:1 als Kristall. Mit höherer Calciumkonzentration, bezogen auf das Phosphonat mit einem Ca:HEDP Verhältnis von 2:1 als amorph erhalten. Die Löslichkeit des 1:1-Salzes wird mit 1,38 $mmol_{EDP}$ /kg H_2O und die des amorphen Niederschlages 2:1 mit 12,2 μmol_{EDP} /kg H_2O angegeben [Brow 1996]. Schneider hat in ihrer Dissertation $Ca_2HEDP.9H_2O$ als Kristall bei höheren Calcium-konzentrationen in der Lösung oder bei Verwendung von NaOH im basischen pH-Bereich präpariert und die Löslichkeitsprodukte der Kristalle bestimmt. Dabei wurde die Löslichkeit des kristallinen HEDP-Salzes aus UV/vis- und ICP-Messung erhalten, indem die Gleichgewichtskonzentrationen des Phosphonates in der Lösung mit einem Wert von 20 μmol_{EDP}/kg H_2O bzw. der Calciumionen in der Lösung mit 13,56 $mmol_{Ca}$/kg H_2O ermittelt wurden [Schn 2010]. In dieser Arbeit wurde ein HEDP-Salz mit einem Ca:HEDP Verhältnis von 1:1 erhalten, und die Gleichgewichtskonzentration des HEDP-Salzes in Lösung bei den verschiedenen Versuchen hat einen Wert zwischen 1,28 und 1,61 $mmol_{HEDP}$ /kg H_2O [Tab. (4-21)], was gut mit der Löslichkeitsangabe des Salzes von 1,38 $mmol_{EDP}$ /kg H_2O [Brow 1996] übereinstimmt.
Kan et. al haben zwei verschiedene Arten der Ca_3H_4DTPMP-Verbindung bei einer Temperatur von 70°C, einer Ionenstärke von 1,12 m oder 2 m NaCl und verschiedenen pH-Werten als amorphe oder kristalline Phase präpariert. Die Löslichkeitsprodukte der Salze wurden bei verschiedenen Temperaturen von 25°C bis 90°C und verschiedenen Ionenstärken von 0,2 - 3 m NaCl bestimmt [Kan1994].
Für die Calcium-ATMP- und Calcium-EDTMP-Verbindungen sind in der Literatur keine Löslichkeitsangaben veröffentlicht worden.

Extrapolation der Löslichkeitskonstante von $CaH_2EDP_{(s)}$ auf Ionenstärke I = 0

Für das Löslichkeitsgleichgewicht des $CaH_2EDP_{(s)}$-Salzes in der Form (Gl. 4.8) ergibt sich für die thermodynamische Löslichkeitskonstante Gl. (4.9):

$$CaH_2EDP_{(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2EDP^{2-} \qquad \text{Gl. (4.8)}$$

$$K_L^\circ = a_{L^-} \cdot a_{H^+} = [Ca^{2+}] \cdot [H_2EDP^{2-}] \cdot f_{H_2EDP^{2-}} \cdot f_{Ca^{2+}} \qquad \text{Gl. (4.9)}$$

Das Löslichkeitsprodukt K_L für eine bestimmte Ionenstärke ist über die Aktivitätskoeffizienten mit der thermodynamischen Konstante $K_L°$ nach Gl. (4.10) verknüpft.

$$K_L = [Ca^{+2}] . [H_2EDP^{-2}] = K_L^\circ \cdot \frac{1}{f_{H2EDP^{-2}} . f_{Ca^{+2}}} \qquad \text{Gl. (4.10)}$$

Gemäß der Specific Ion Interaction Theory (SIT) resultiert für die Aktivitätskoeffizienten f_i und den Zusammenhang zwischen K_L und $K_L°$ die Gleichungen (4.11 – 4.13).

$$\lg f_i = -z_i^2 . D + \varepsilon . I_m \qquad \text{Gl. (4.11)}$$

$$\lg K_L - \Delta z^2 . D = \lg K_L° - \Delta\varepsilon . I_m \qquad \text{Gl. (4.12)}$$

wobei Δz^2 und $\Delta\varepsilon$ sind:

$$\Delta z^2 = z^2 (Ca^{2+}) + z^2 (H_2EDP^{2-})$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon (Ca^{2+}, Cl^-) + \varepsilon (H_2EDP^{2-}, Na^+)$$

mit: z_i = Ladung des Ions i,

ε_{ij} = Wechselwirkungsparameter für ein Paar von entgegengesetzt geladenen Ionen.

$$\lg K_L - 8 . D = \lg K_L° - \varepsilon (Ca^{2+}, Cl^-). I_m - \varepsilon (H_2EDP^{2-}, Na^+). I_m \qquad \text{Gl. (4.13)}$$

Die bestimmten $\lg K_L$-Werte des $CaH_2EDP_{(s)}$- Salzes bei I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O wurden Tabelle [Tab. (4-25)] entnommen, D und ε (Ca^{2+}, Cl^-) sind bekannte Konstanten [ε (Ca^{2+}, Cl^-) = 0,14 $kg.mol^{-1}$, $D = A \cdot I_m^{½} / (1 + B \cdot a_j \cdot I_m^{½})$ [Gren 1997]]. Für die Bestimmung der $\lg K_L°$-Werte wird nur der ε (H_2EDP^{-2}, Na^+)-Wert benötigt. Zur Bestimmung des ε (H_2EDP^{2-}, Na^+)-Wertes wendet man das bereits beschriebene Extrapolationsverfahren an.

Die Extrapolation der Werte von lg K_n auf eine Ionenstärke von Null in Kapitel (3.2.1.2) liefert die gesuchten Werte der Dissoziationskonstanten $K_n°$ und $\Delta\varepsilon_n$, die in Gl. (3-3) und Abb. (3-5) zusammengefasst sind.

$\Delta\varepsilon_1 = -0{,}317 = \varepsilon(H^+, Cl^-) + \varepsilon(H_3EDP^-, Na^+)$ Gl. (4.14)

$\Delta\varepsilon_2 = 0{,}079 = \varepsilon(H^+, Cl^-) + \varepsilon(H_2EDP^{2-}, Na^+) - \varepsilon(H_3EDP^-, Na^+)$

$\Delta\varepsilon_3 = 0{,}623 = \varepsilon(H^+, Cl^-) + \varepsilon(HEDP^{3-}, Na^+) - \varepsilon(H_2EDP^{2-}, Na^+)$

$\Delta\varepsilon_4 = 0{,}366 = \varepsilon(H^+, Cl^-) + \varepsilon(EDP^{4-}, Na^+) - \varepsilon(HEDP^{3-}, Na^+)$

Dabei folgt aus diesen vier Gleichungen durch schrittweises Einsetzen [$\varepsilon(H^+, Cl^-) = 0{,}12$ kg . mol^{-1} [Gren 1997]], [Gl.(4.14)] der $\varepsilon(H_2EDP^{2-}, Na^+)$-Wert zu -0,289 kg.$mol^{-1}$ [$\varepsilon(H_2EDP^{2-}, Na^+) = -0{,}289$ kg . mol^{-1}].

Ausgehend von diesen erhaltenen Konstanten errechnen sich die lg $K_L°$-Werte nach Gl. (4.13).

Die berechneten Löslichkeitsprodukte bei Ionenstärke Null sind in Tabelle (4-25) zusammengefasst.

Tab. 4-25: Die berechneten Löslichkeitsprodukte der Ca-HEDP-Salze bei Ionenstärke Null.

Formel des Salzes	**Erster Ansatz**	**Zweiter Ansatz**	**Dritter Ansatz**
	$pK_L°$	**$pK_L°$**	**$pK_L°$**
$CaH_2EDP.\ 4H_2O$	7,39	7,37	7,39
$CaH_2EDP.\ 4H_2O$	-	7,38	7,39
$CaH_2EDP.\ 4H_2O$	-	7,36	7,39

Aus den Ergebnissen kann man für $pK_L°$ einen gerundeten Wert von 7,4 ableiten. Der Vergleich mit dem pK_L-Wert von 5,6 in 1 m NaCl (Tab. 4-23) macht den großen Einfluss der Ionenstärke deutlich. Um Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten in thermodynamischen Datenbanken für die Modellierungen von Phosphonatlösungen verwenden zu können, müssten noch wesentlich mehr Abhängigkeiten der Konstanten von der Ionenstärke und dem Elektrolyten experimentell bestimmt werden.

Für orientierende Modellierungen von HEDP-haltigen Lösungen, die Ca^{2+} enthalten und eventuell auch in Kontakt mit Carbonaten stehen wurden die ermittelten Konstanten für I = 0 in eine Datenbasis für das Programm CHEMSAGE eingebaut (Anhang G). Mit CHEMSAGE können Komplexe Gleichgewichte berechnet werden. Für die Wechselwirkungen zwischen den Spezies wird das Pitzer – Modell verwendet. In der vorliegenden Datenbasis wurden die ionenspezifischen Wechselwirkungsparameter mit den HEDP-Spezies null gesetzt. Für das 2 : 1-Salz, Ca_2HEDP wurde die Löslichkeitskonstante von [Schn 2010] verwendet. Alle Daten werden entsprechend den Anforderungen des Programms über $\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln K$ in Bildungs-Gibbs-Energie umgerechnet.

Abbildung (4-10) zeigt die berechnete Speziesverteilung der HEDP-Säure in Abhängigkeit vom pH-Wert.

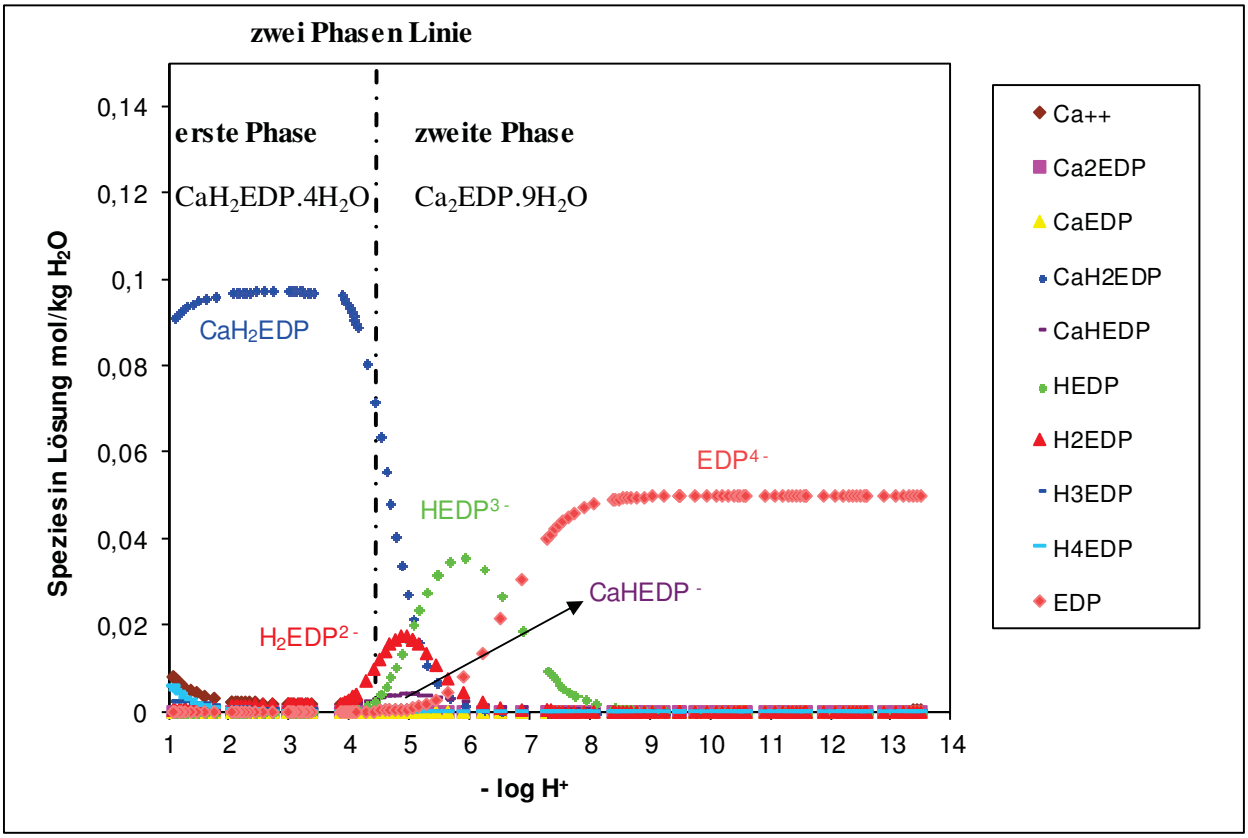


Abb. 4-10: Berechnete Speziesverteilung der H_4EDP-Säure und Ca-HEDP Komplexe bei steigendem pH-Wert. [$m_{CaH2EDP.4H2O}$ = 0,1 mol/kg H_2O; m_{NaCl} = 1 mol/kg H_2O; pH = 1 bis 13,5]

4. **Löslichkeit der schwerlöslichen Salze**

Im sauren pH-Bereich bis etwa pH = 4,2 liegt das $CaH_2EDP.4H_2O$ Salz als stabiler Bödenkörper vor. Oberhalb eines pH von 4,5 ist $Ca_2EDP.9H_2O$ der stabile Bodenkörper. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Arbeit von Fischer /Fisc 1990/, der in seiner Arbeit eine gleichzeitige Bildung von 1 : 1- und 2 : 1-Salzen vermutet.

5. PRÄPARATION UND KRISTALLSTRUKTUR VON Na_5ATMP · 13 H_2O

Aus einer Na-phosphonsäure-Lösung wurde versucht, Kristalle zu erzeugen, mit welchen eine Einkristallstrukturanalyse möglich ist. Dabei wurden teilweise mit NaOH neutralisierte Lösungen der Säuren von ATMP, EDTMP und DTPMP verwendet. Für die Kristallisationsversuche wurden jeweils 30 mL Phosphonat-Lösung verwendet. Die Proben wurden eine gewisse Zeit in Bechergläsern bei Raumtemperatur stehen gelassen, um eine Kristallisation durch Verdunsten zu erzielen. Neben der Kristallzüchtung durch Lösungsverdunstung wurde eine Kristallisation durch Diffusionsvorgang zwischen Ethanol, n-Hexan, und den verschiedenen Phosphonat-Lösungen durchgeführt. Bei dem Diffusionsvorgang konnte jedoch keine Kristallbildung beobachtet werden. Es wurde auch versucht, eine Kristallisation von Ca-Phosphonat mit verschiedenen Molverhältnissen von Ca : Phosphonat bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Aber die Ca-Phosphonat-Salze wurden als amorph ausgefällt.

Es konnte nur von Na_5ATMP eine Kristallbildung durch Verdunstung erzielt werden, die geeignete Kristalle für eine Strukturbestimmung mittels Einkristallstrukturanalyse lieferten. Die erhaltenen Kristalle sind farblose Nadeln [Abb. (5-1)]. Die berechnete Kristallform aus der Struktur stimmt mit der beobachteten überein, wobei die Größe der einzelnen Flächen mit Cerius[2] [ACCELRYS] verfeinert wurde.

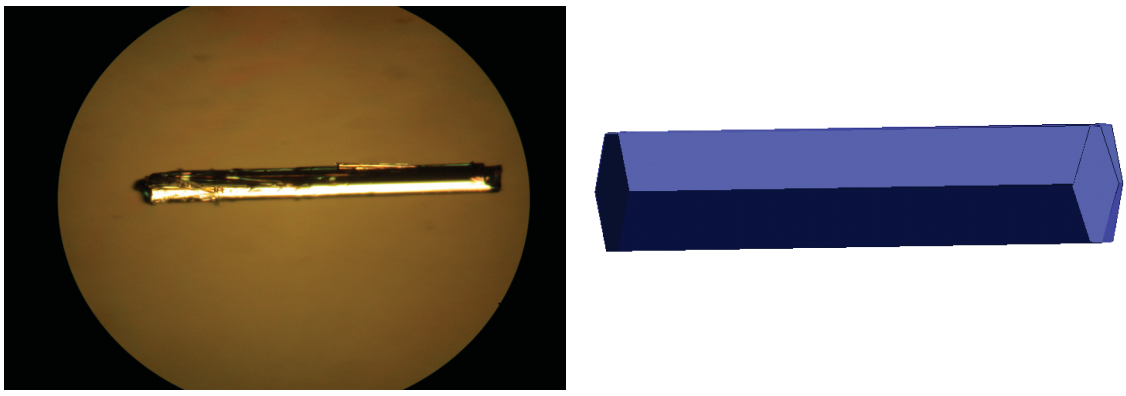


Abb. 5-1: Kristallmorphologie des Na-ATMP-Salzes. Links: Lichtmikroskopische Aufnahme, Rechts: Aus Daten der Einkristallröntgendiffraktometrie mit Cerius berechnete Kristallform.

Anhand von Röntgendiffraktogrammen eines Einkristalls erfolgte die Strukturaufklärung und die Auswertung der Daten mit dem Programm SHELXL-97. Die Messung wurde mit einem Bruker

5. Präparation und Kristallstruktur des Na_5 ATMP · 13 H_2O:

X8 Kappa Diffraktometer, ausgestattet mit einem APEX II Flächendetektor und Mo-Kα Röntgenröhre durchgeführt. Die Strukturdaten (CIF - File) befinden sich im Anhang (L).

Die Verfeinerung der Struktur wurde primär mit SHELXL97 [Shel 2008] und zusätzlich mit JANA2006 [Petr 2006] durchgeführt. Die Darstellung der Struktur erfolge mit DIAMOND [Bran 2006]. Die Strukturanalyse ergab die Formel Na_5 ATMP · 13 H_2O und ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P 2_1/c. Die Gitterparameter sind in Tabelle (5-1) angegeben.

Tab. 5-1: Daten von Na_5 ATMP · 13H_2O aus der Einkristallstrukturanalyse.

a	18.129(4) Å
b	21.513(4) Å
c	19.025(4) Å
β	160.867(5)°
V	2432.0 (8) $Å^3$
M_T	100 K

In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. In Abbildung 5-2 ist die Elementarzelle von Na_5 ATMP · 13H_2O dargestellt.

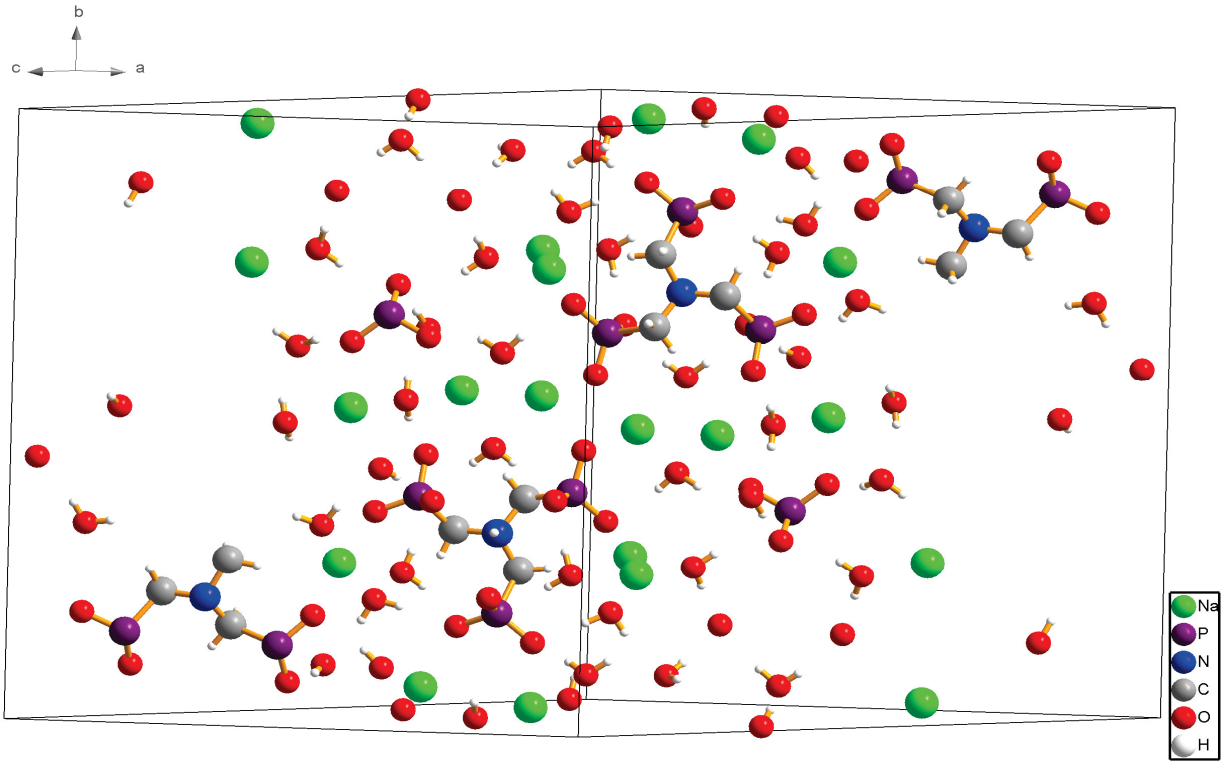


Abb. 5-2: Elementarzelle von Na_5 ATMP · 13H_2O.

5. Präparation und Kristallstruktur des Na_5 ATMP · 13 H_2O:

Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 5-3 dargestellt. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstrukturist zu bemerken, dass die Stickstoffe protoniert sind (Abb. 5-3).

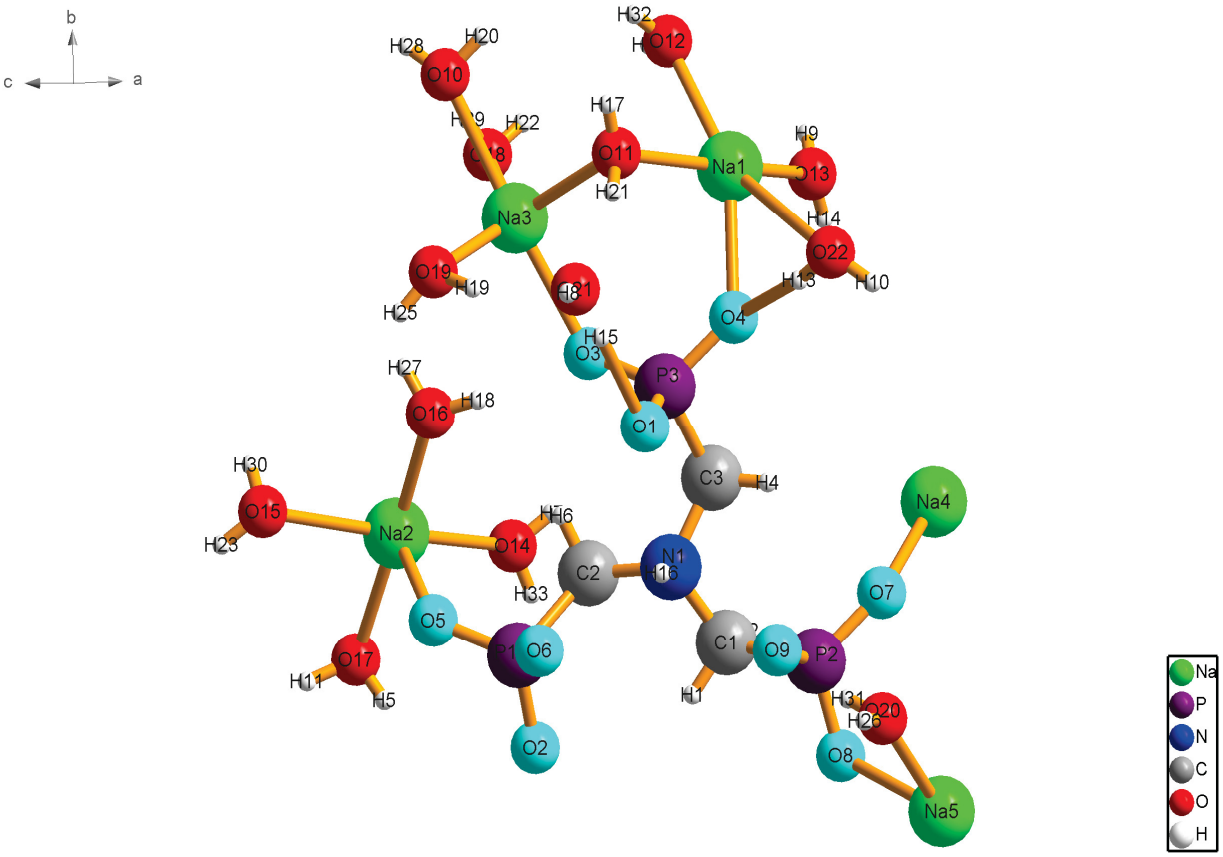


Abb. 5-3: Asymmetrischer Einheit der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O (O-Atome der PO_3-Gruppe sind in hellem Blau angezeigt).

Es gibt in der Kristallstruktur keinen wesentlichen Unterschied zwischen den P-O-Abständen in den Phosphonatgruppen [Tab. 5-2]. Das zeigt, dass die Ladungen in den Phosphonatgruppen delokalisiert sind.

Tab. 5-2: P-O-Abstände in den Phosphonatgruppen in der Kristallstruktur.

P1-O	Abstand	P2-O	Abstand	P3-O	Abstand
P1-O2	1,518 A°	P2-O7	1,511 A°	P3-O1	1,525 A°
P1-O5	1,509 A°	P2-O8	1,512 A°	P3-O4	1,516 A°
P1-O6	1,532 A°	P2-O9	1,536 A°	P3-O3	1,523 A°

5. Präparation und Kristallstruktur des Na_5 ATMP · 13 H_2O:

In der Kristallstruktur gibt es drei verschiedene Phosphonatgruppen, die sich hinsichtlich ihrer Verbrückung zum Natriumatom unterscheiden (Abb. 5-4):

$P1O_3$ enthält nur ein Sauerstoffatom O5 das an zwei Natriumatome (Na4 und Na2) koordiniert ist.

In $P2O_3$ sind zwei Sauerstoffatome (O7 und O8) jeweils an zwei Natriumatome gebunden [O7 mit Na2 und Na4, O8 mit Na5 und Na5].

Im Fall von $P3O_3$ sind zwei Sauerstoffatome (O4 und O3) mit je einem Natrimatom verbunden.

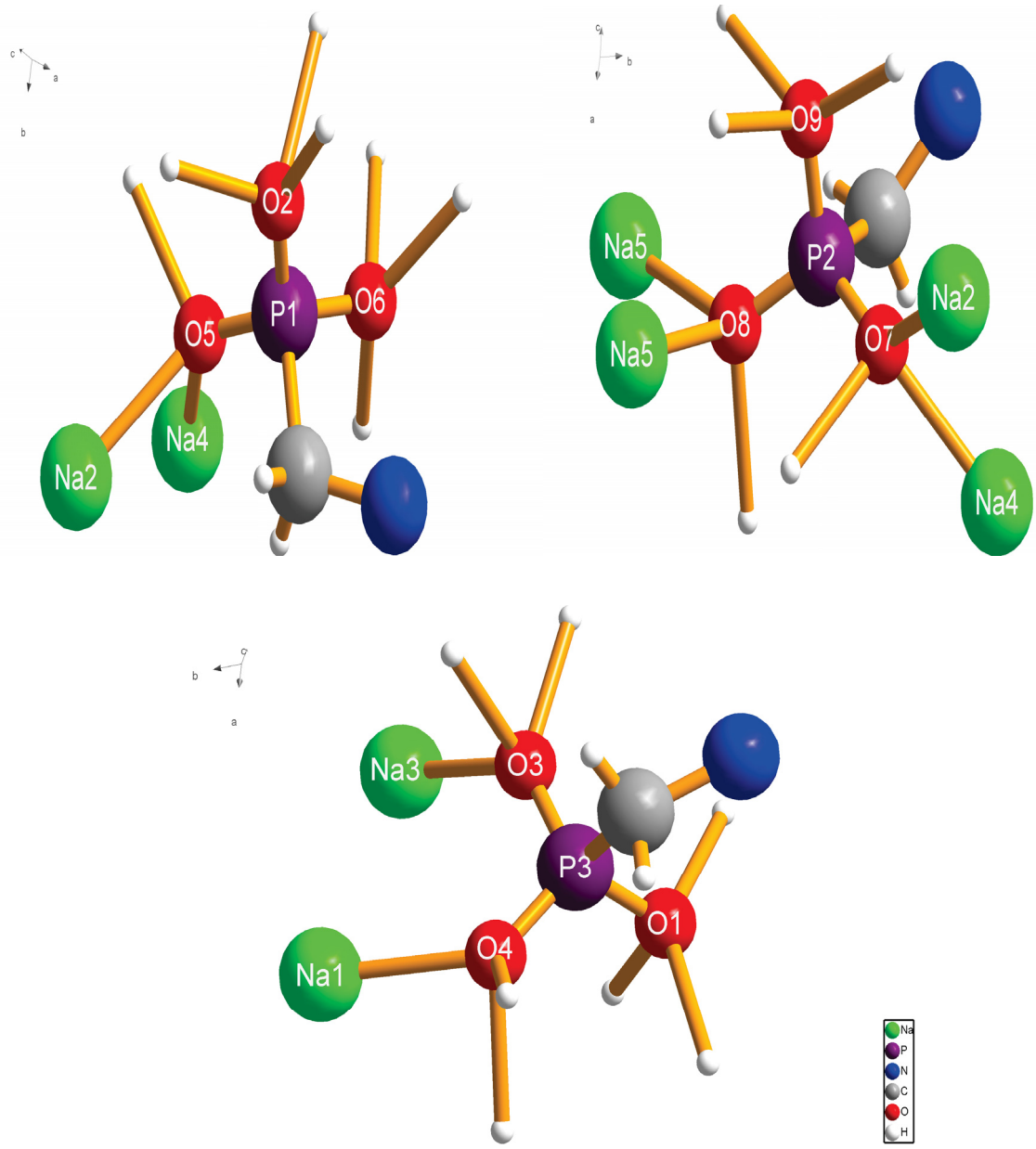


Abb. 5-4: Struktur von verschiedenen Phosphonatgruppen in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.

In jeder dieser Gruppen existiert mindestens ein Sauerstoffatom, das nicht mit einem Natriumatom bunden ist. Drei von diesen Sauerstoffatomen (O1, O6 und O9) bilden untereinander einen über 3 H_2O-Moleküle vermittelten Wasserstoffbrücken-Ring, in dessen Zentrum das Stickstoffatom sitzt. Das am Stickstoff gebundene H-Atom ragt in die Mitte dieses Ringes [Abb. 5-5].

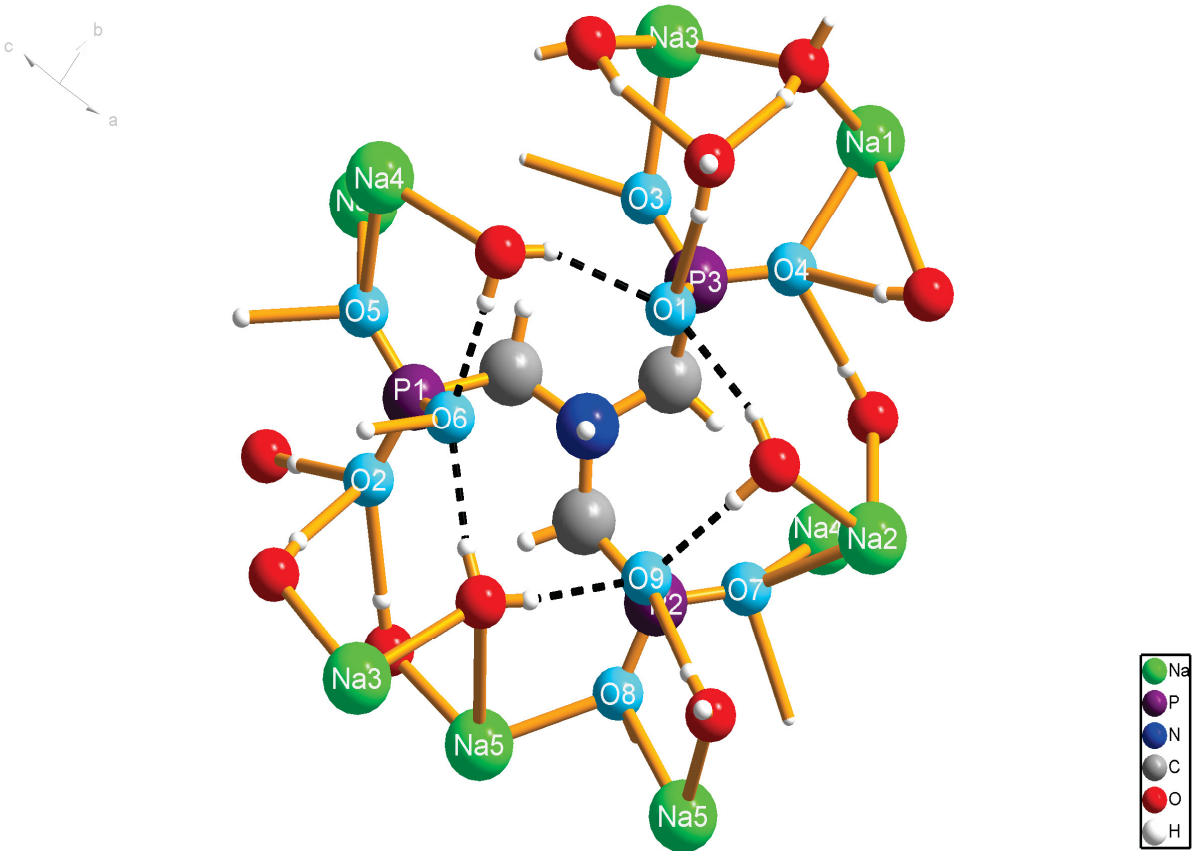


Abb. 5-5: Struktur des Wasserstoffbrücken-Rings in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O (O-Atome der PO_3-Gruppe sind in helleblau angezeigt).

Die Na-O Abstände sind in der Struktur liegen zwischen 2,3 Å und 2,6 Å. Die Na2 und Na4 Atome sind sechsfach von Sauerstoffatomen koordiniert und die Atome Na1, Na3 und Na5 fünffach. Aber es können auch weitere Na-O Abstände im Bereich von 3Å bis 3,39Å beobachtet werden. Davon werden die Na1, Na3 und Na5 Atome mit einer Koordinationszahl von sechs von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 5-6).

Martinez [Marti. 2000] hat Kristalle mit einer Zusammensetzung von (Na_2 ATMP · 1,5 H_2O) erzeugt. Die Na-O Abstände in Martinez Kristallstruktur sind auch in einer Größe von 2,3 Å bis 2,6 Å. Daher werden die Na1 und Na2 Atome fünffach koordiniert. Aber es werden auch in der

Kristallstruktur Na_2 ATMP · 1,5 H_2O größere Na-O Abstände von 3,1 Å beobachtet. Daher sind Na1 und Na2 mit einer Koordinationzahl von sechs von Sauerstoffatomen umgeben.

In der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O wurden fünf verschiedene Natriumpositionen gefunden, die jeweils von vier Wassermolekülen und einem Sauerstoffatom der Phosphonatgruppe koordiniert werden. Daraus ergibt sich für Na2, Na4 und Na5 eine Koordinationszahl von sechs, die zusätzlich von noch einem Sauerstoff der OH-Gruppe des Phosphonates koordiniert werden.

Na1 und Na3 werden noch von einem zusätzlichen Wassermolekül koordiniert, wodurch sich für Na1, Na3 eine 6-Fache Koordination ergibt [Abb. 5-6]. Es resultiert eine verzerrte oktaedrische Umgebung der Natrium.

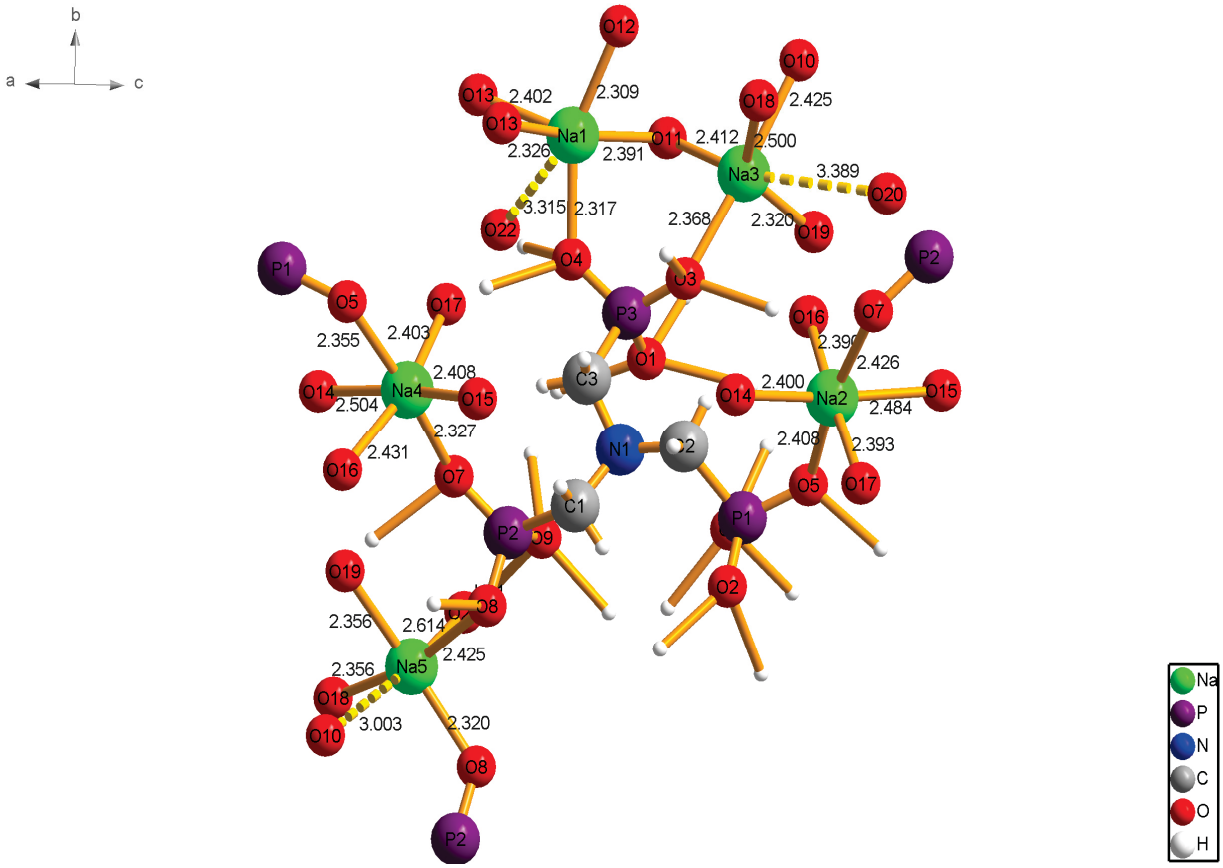


Abb. 5-6: Sauerstoffkoordination von verschiedenen Natrium-Atomen in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.

Die Na1, Na3 und Na5 Atome bilden einen Ring in der Kristallstruktur aus (Abb. 5-7). Die Ringe sind miteinander verknüpft und bilden eine Schicht in der Kristallstruktur parallel zur a-c-Ebene (Abb. 5-8).

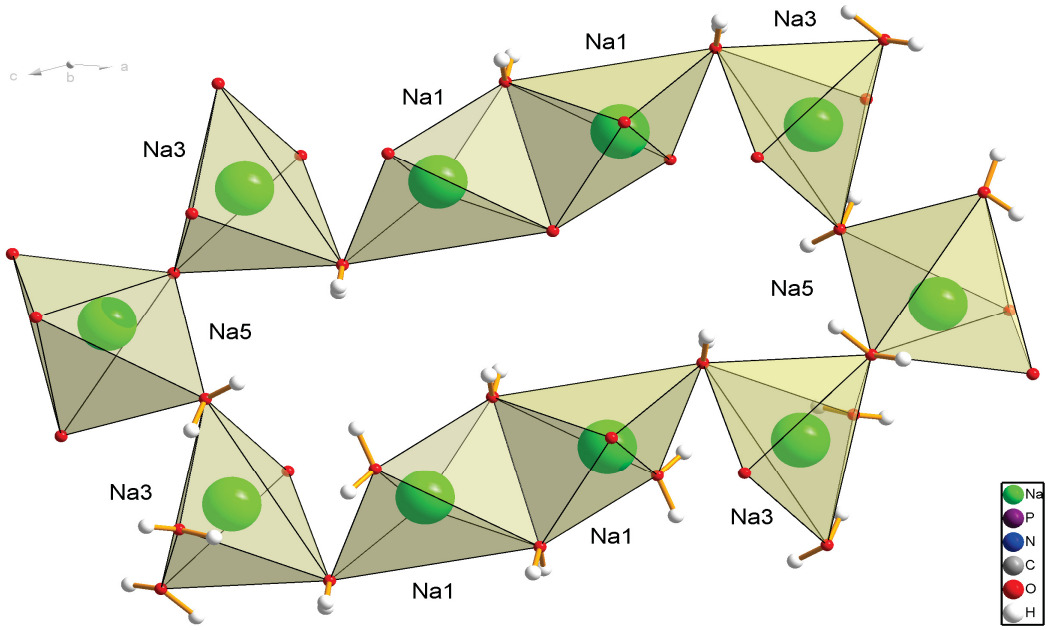


Abb. 5-7: Ring aus Natrium- und Sauerstoffatomen in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.

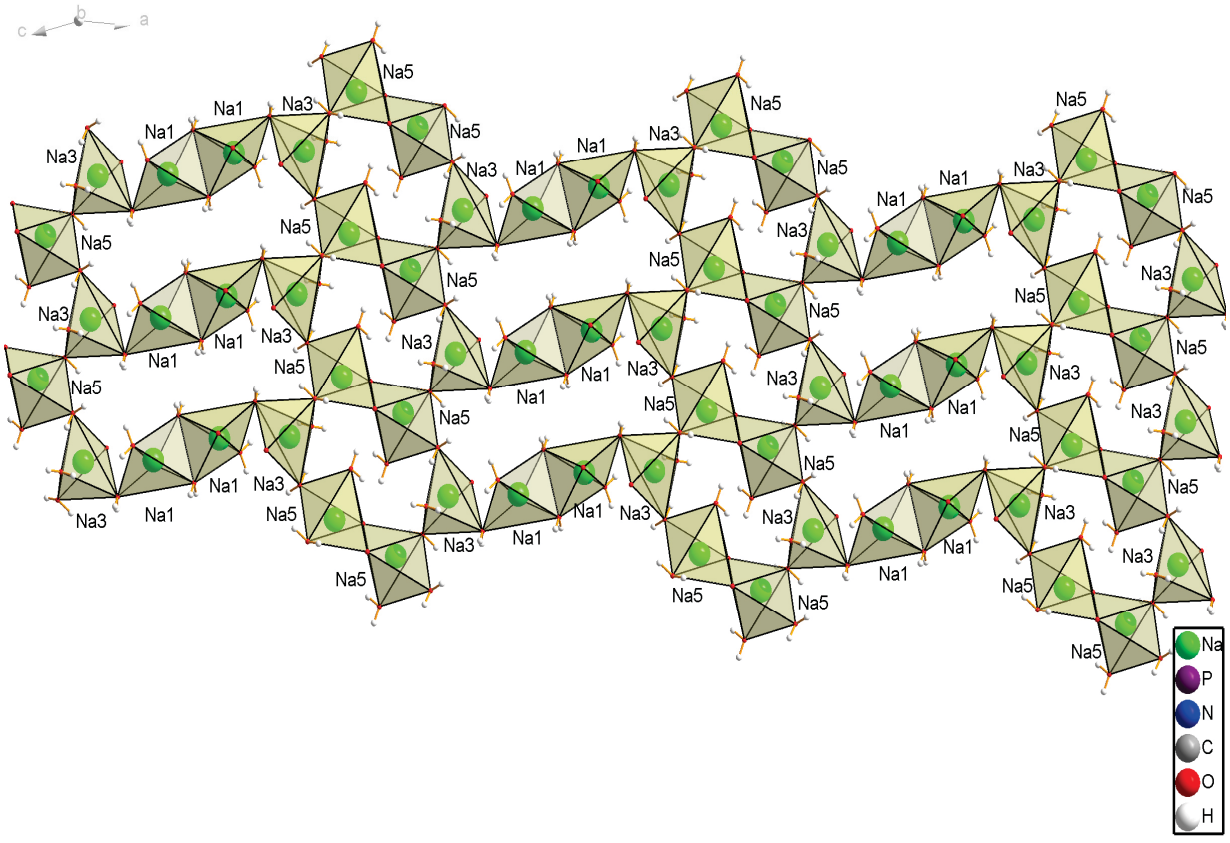


Abb. 5-8: Struktur einer Na-Schicht in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.

Die Na2 und Na4 Atome sind zu Ketten nahezu senkrecht zu den Schichten angeordnet (Abb. 5-9). In den Lücken zwischen den Ketten und Schichten befinden sich die ATMP- Moleküle (Abb. 5-10 und Abb. 5-11).

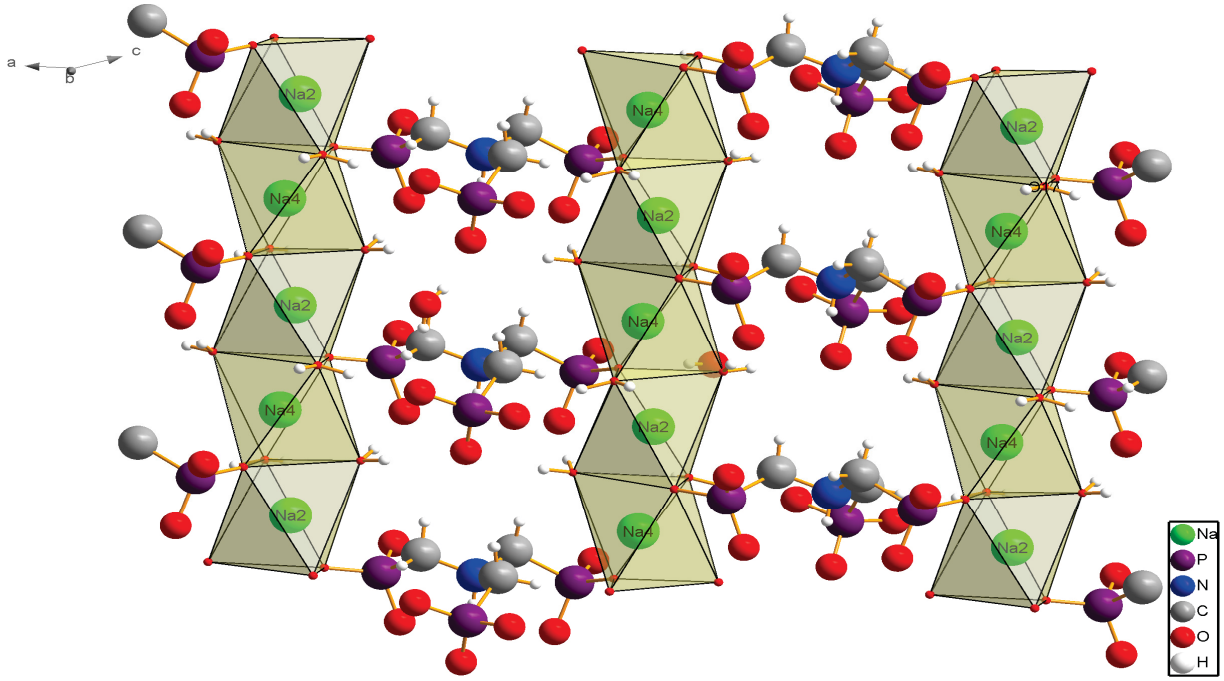


Abb. 5-9: Struktur von Na-Ketten in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.

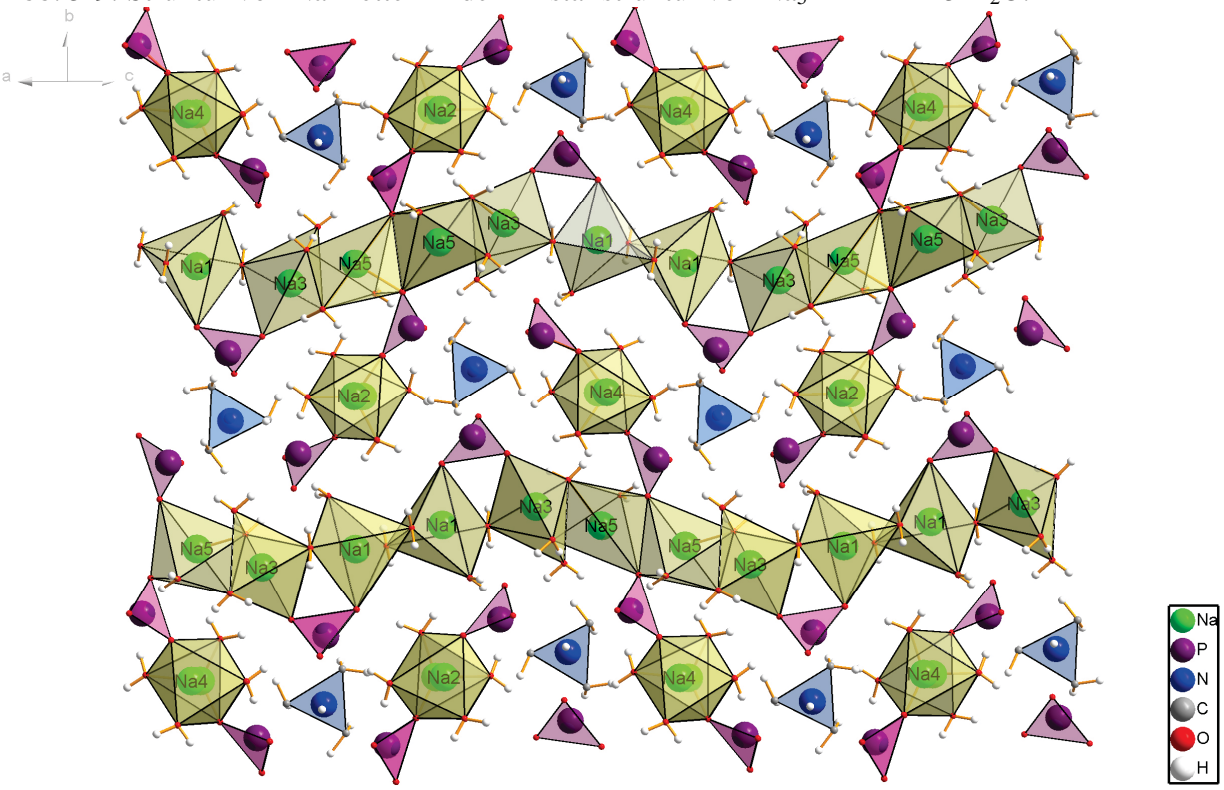


Abb. 5-10: Schicht-Struktur von Kristallstruktur der Na_5 ATMP · 13 H_2O.

5. Präparation und Kristallstruktur des Na_5 ATMP · 13 H_2O:

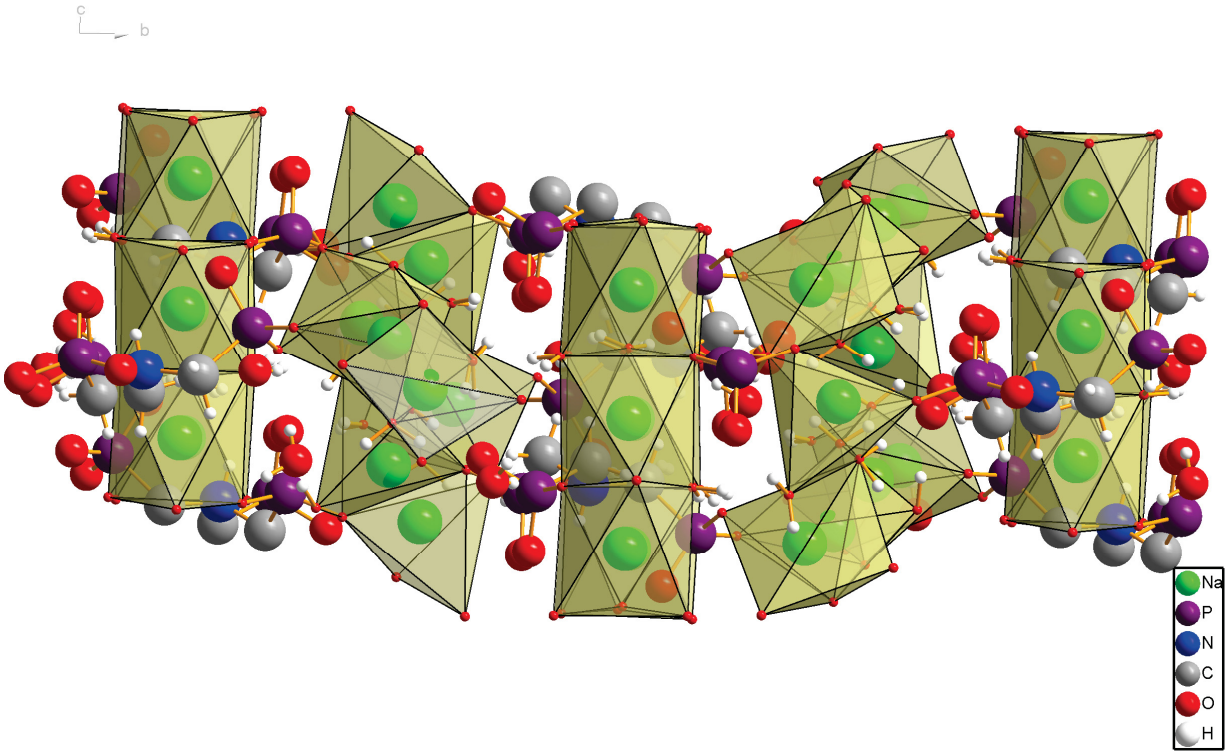


Abb. 5-11: b-c Ebene der Elementarzelle von Na_5 ATMP · 13 H_2O.

Mit Hilfe der TG-DTA konnte der Wassergehalt der Kristalle ermittelt werden Abb. (5-12) rot]. Es kann bei T= 55°C die sofortige Abgabe von 13 mol Wasser, begleitet vom endothermen Effekt in der DTA-Kurve [Abb. (5-12) blau], beobachtet werden. Es kann ein weiterer Masseverlust bei T= 395°C beobachtet werden, der durch eine Kondensationsreaktion verursacht sein könnte. Der Hydratwassergehalt des Salzes wird mit 36,65 % = 13,08 mol H2O / mol ATMP demnach durch die TG-Messung bestätigt.

Man könnte diese Wasserabgabe nochmals in zwei Bereiche zwischen 55 – 90°C und 90 – 200°C unterteilen, die auf unterschiedlich stark gebundenes Wasser hinweisen.

Der Hydratwassergehalt des Salzes wird in Bereiche zwischen 55 – 90°C mit 28,06 % = 10,02 mol H2O / mol ATMP und in Bereiche zwischen 90 – 200°C mit 34,8 % = 12,43 mol H2O / mol ATMP ermittelt.

5. Präparation und Kristallstruktur des Na_5 ATMP · 13 H_2O:

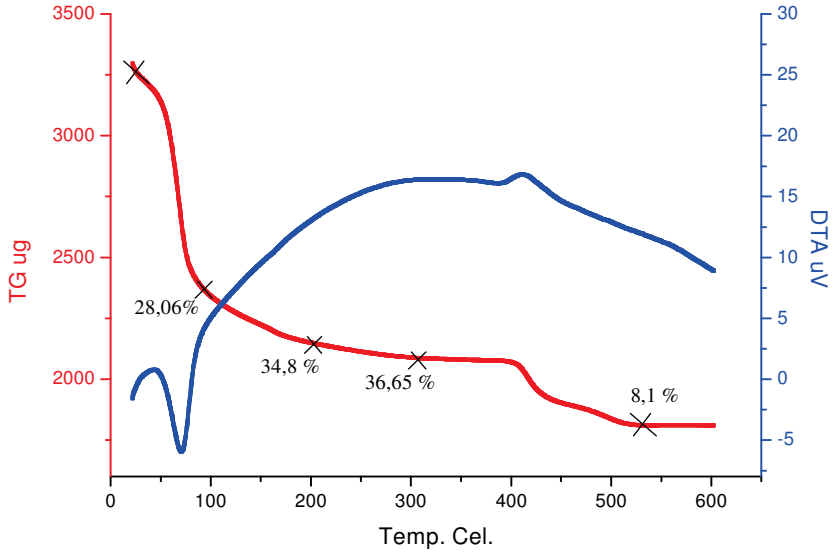


Abb. 5-12: TG / DTA – Kurven des kristallinen Na_5. ATMP. 13 H_2O Salzes.

6. GERÄTE

6.1 Differentialthermoanalyse / Thermogravimetrie

Die Thermoanalyse bzw. Thermogravimetrie /TG-DTA-Messungen/ wurden an einem TG/DTA 22 von Seiko Instruments vorgenommen. Die Proben wurden in Platintiegeln gemessen. Dabei wurde die Temperatur je nach zu untersuchender Substanz mit einer Heizrate von 5 K/min linear von 20 auf 500 bzw. 600°C erhöht. Als Referenzsubstanz diente Al_2O_3. Als inertes Spülgas wurde 5.0 Argon mit einem konstanten Volumenstrom von 300 mL/min verwendet. Eine Messwertaufnahme erfolgte jeweils jede Sekunde.

6.2 Pulverröntgendiffraktometrie

Die Pulverröntgendiffraktometrie wurde mit einem Bruker ehem. Siemens D5000 Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Als Röntgenröhre wurde eine Cu-Kα-Röhre mit einer Wellenlänge von 1.5406 Å, und als Detektor ein Szintillationszähler eingesetzt.
Die Präparate wurden als Flachpräparate in Reflexion vermessen. Soweit nicht anders aufgeführt, wurden die Spektren standardmäßig mit einer Zählzeit von 1 s und einer Schrittweite 0.02° im Bereich von 5 – 60° 2 Theta aufgenommen. Für manche Messungen wurde auch ein Winkelbereich von 15 - 80° 2 Theta vermessen.

6.3 Einkristallstrukturanalysen

Die Messungen am Einkristalldiffraktometer wurden an einem Bruker X8 Kappa-Diffraktometer mit einem APEX 2 CCD-Detektor durchgeführt. Dabei kam eine Mo-Kα-Röntgenröhre mit einer Wellenlänge von 0.7173 Å verwendet. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 180 K durchgeführt. Die Proben wurden dazu mittels Siliconöl bzw. Zweikomponentenkleber auf einer Glasfaser fixiert. Die Kristallstrukturanalysen wurden von Dr. H. Schmidt (Institut für Anorganische Chemie der TU Bergakademie Freiberg).

6.4 Ramanspektrometrie

Die Ramanspektren wurden mit einem RFS 100/S-Spektrometer der Bruker Corp. Mit einem Nd:YAG-Laser (1500 mW) bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einem Ge-Detektor aufgenommen. Wasser unempfindliche Feststoffe wurden in Al-Probentiegeln Gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurde mit einer Ausgangslaserleistung von 50 mW und einer Scanzahl von 200 Scans pro Messung gearbeitet.

6.5 ICP-OES Messung:

Die ICP-OES (Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) Messung wurden an einem Optima 3000 Instrument (Perkin Elmer) mit einem Zerstäubergasstrom von 0,8 l /min, einem Plasmagasstrom von 16 l/min und einem Hilfsgasstrom von 0.5 l/min ausgeführt. Die maximale Hochfrequenzleistung beträgt 1300 W. Zur Messung wurde für Calcium (Ca) eine Wellenlänge von 396,847 nm und für Phosphor (P) eine Wellenlänge von 213,617 nm verwendet.

6.6 Potentiometrische Titrationen:

Zur Bestimmung der Säurestärken und Stabilitätskonstanten der untersuchten Liganden wurde eine Titrationsapparatur verwendet. Diese besteht aus dem Thermostaten F25-ED der Firma JULABO, der automatische Kolben-bürette Titronic Universal der Firma SCHOTT, dem pH-Meter SvenMulti S80 der Firma METTLER TOLEDO GmbH und eine H+ sensitiven Glaselektrode InLab 412 der Firma METTLER TOLEDO GmbH. Für die Auswertung und die grafische Darstellung der Messdaten wurde das Programm Hyperquad 2006 sowie das Programm HySS 2006 verwendet. Beide Programme stammen von der Firma Protonic Software.

7. CHEMIKALIEN

Für die durchgeführten Versuche wurden die aufgeführten Chemikalien eingesetzt. Die Angaben zur Reinheit entsprechen dabei den vom jeweiligen Hersteller angegebenen Zusammensetzungen und Reinheiten.

Tab. 7-1: Anorganischer Chemikalien

	Hersteller
Natronlauge	Merck
Salzsäure	Merck
Salpetersäure	Merck
Natriumchlorid	Merck
Calciumchlorid	Fluka

Tab. 7-2 : Organischer Chemikalien

Phosphonat	**Hersteller**	**Bemerkungen**
H_4-HEDP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Lösung
H_6-ATMP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Feststoff
Na_5-ATMP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Lösung
H_8-EDTMP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Feststoff
Na_5-EDTMP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Lösung
H_{10}-DTPMP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Feststoff
Na_7-DTPMP	Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG	Lösung

Die Phosphonate stammen von der Firma „Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH und Co KG“. ATMP, EDTMP und DTPMP, die in Form ihrer Säuren vorlagen, wurden als Feststoff in Pulverform geliefert. Und die als Na_n-L wurden als Lösung geleifert. Die Bestimmung des Na-Gehaltes des Na_nL wurden mit Hilfe ICP-OES Messungen bestätigt.
HEDP dagegen als wässrige Lösung mit einer Konzentration von 7,59 mol / kg(H2O).

8. ZUSAMMENFASSUNG

In der Industrie gibt es für Phosphonate zunehmend mehr Anwendungsgebiete. Genutzt werden sie unter anderem bei der Öl- und Erdgasgewinnung, in der Baustoffindustrie und bei der Trinkwassergewinnung. Ein Grund für die Nutzung von Phosphonaten ist die Fähigkeit Calciumionen komplex zu binden. Somit können Ausfällungen und Kristallisationen anderer Calciumsalze wie zum Beispiel Calciumsulfat verhindert, reduziert oder verzögert werden. Obwohl Phosphonate für diesen Zweck schon länger genutzt werden, sind momentan genauere Wirkmechanismen unklar. In der Literatur sind nur wenige oder keine thermodynamischen wie auch strukturelle Informationen zu den Phosphonaten und im Speziellen zu den Calciumphosphonaten auffindbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufgrund ihrer Relevanz für die Phosphonate 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) HEDP, Amino-tris(methylenphosphonsäure) ATMP, Ethylendiamintetra-(metylenphosphonsäure) EDTMP und Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) DTPMP untersucht.

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, die Löslichkeitskonstanten von Calciumphosphonaten zu bestimmen.
Die Bildung von Calciumphosphonat-Salzen wurde bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die einzelnen Ansätze für die Präparation der Calciumphosphonate unterschieden sich in den Phosphonsäure-Calcium-Verhältnissen und in den Temperaturen der Lösungen während der Ausfällung. Gewählt wurden die Phosphonsäure : Calcium-Verhältnisse für die Ansätze als 5:1, 5:5, 5:10 und 5:15. Die gewählten Temperaturen sind 25°C und 100°C.
Nicht bei allen Ansätzen für die Fällungsversuche bei 25°C bildeten sich Niederschläge. Bei den Ansätzen, bei denen sich Niederschläge zeigten, waren die Mengen der Ausfällungen unterschiedlich stark ausgeprägt. Dagegen entstanden bei allen Ansätzen, die bei 100°C angesetzt wurden, Niederschläge. Alle gefällten Feststoffe (Calciumphosphonate) wurden mit Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht.

Aus den Ramanspektren und den Pulverdiffraktogrammen wurde geschlossen, dass zum Teil die gleichen Calcium-Phosphonat-Verbindungen gebildet wurden trotz unterschiedlicher Phosphonsäure-Calcium-Verhältnisse der einzelnen Ansätze.

Mit den gefällten und unterschiedlichen Calciumphosphonaten wurden die Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden von den Festkörperproben je 1g zusammen mit 100 g der Natriumchloridlösung in Probengefäße gegeben. Die Probengefäße wurden in einem Wasserbad bei 25°C ± 0,5°C für drei Monate temperiert. Ziel war es, ein Lösungsgleichgewicht zwischen den Festkörperproben und den Lösungen zu erreichen. Es wurden die Potentialwerte der einzelnen Proben mit einer pH-Glaselektrode mehrmals mit zeitlichem Abstand gemessen, bis die Potentialwerte der einzelnen Proben konstant blieben. Unter der Annahme, dass sich der Potentialwert linear mit dem Logarithmus der freien Oxoniumion-Konzentration in der Lösung ändert, wurde der zeitliche Konzentrationsverlauf mittels einer Kalibrierkurve ermittelt.

Die Festkörper wurden ebenfalls mit der Ramanspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie untersucht. Aus den Ramanspektren und den Pulverdiffraktogrammen ergab sich, dass aus ursprünglich unterschiedlichen Fällungsprodukten über den Zeitraum der Equilibrierung zum Teil die gleichen Gleichgewichtsprodukte entstanden sind.

Die Gleichgewichtsproben wurden chemisch analysiert, um die Zusammensetzung dieser Verbindungen zu ermitteln. Dazu wurden ICP-OES-Messungen, Elementaranalysen und Thermoanalysen genutzt. Die ICP-Messungen lieferten die Calcium- und Phosphorgehalte der Gleichgewichtsproben. Die Elementaranalysen lieferten die Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte. Bei der Thermogravimetrie wurden die Wassergehalte der Gleichgewichtsproben bestimmt.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der ICP-Messungen, der Elementaranalysen und der Thermogravimetrien an den einzelnen Gleichgewichtsproben lieferte deren Stöchiometrie bzw. chemische Formel, die als $Ca_x \,.\, L_y \,.\, nH_2O$ gekennzeichnet wurde.

Zur Bestimmung der Löslichkeitsprodukte dieser Calciumphosphonat-Salze wurden die Mutterlösungen der Gleichgewichtsproben mittels ICP-OES-Messung analysiert, um die Calcium- und Phosphorgehalte der Gleichgewichtsproben in den Mutterlösungen zu ermitteln. Ausgehend von diesen gemessenen Gehalten und den Dissoziations- bzw. Komplexbildungskonstanten wurden die Konzentrationen der Spezies in den unterschiedlichen

Protonisierungs- und Komplexierungszuständen berechnet. Hierzu stand das Programm HYSS zu Verfügung.

Diese Daten ermöglichten die Berechnung der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Calciumphosphonat-Salze. Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Löslichkeitsprodukte der verschiedenen Ca-Phosphonate wurde für jedes Salz eine gute Übereinstimmung zwischen den bestimmten Werten der pK_L bei den ersten und wiederholten Versuchen gefunden

Die für die Berechnung notwendigen Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten wurden ebenfalls in dieser Arbeit experimentell bestimmt. Hierzu wurde die pH-Potentiometrie angewandt. Die Titrationen der Phosphonsäuren erfolgte mit 0,01 m NaOH mit 1 m NaCl-Lösung als Grundelektrolyt. Für die Kalibration wurden vor und nach jeder Titration Blank-Titrationen gegen 0,01 m HCl durchgeführt. Für die Auswertung der Titrationskurven und Anpassung des Dissoziations- und Komplexierungsmodells wurde das Programm HYPERQUAD herangezogen.
Die hier ermittelten Werte stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Für DTPMP wurden die Stabilitätskonstanten der Ca-Komplexe erstmalig bestimmt. Im Fall von ATMP und EDTMP wurden Konstanten für erweitere Dissoziations- und Komplexbildungmodelle ermittelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, Kristalle aus verschiedenen Phosphonsäurelösungen mit Calcium und auch mit Natrium zu erzeugen. Aber es konnte nur von Na_5ATMP eine Kristallbildung erzielt werden. Diese Kristallstruktur wurde bestimmt und ergab die Verbindung Na_5 ATMP $\cdot$ 13 H_2O.

9. LITERATURSVERZEICHNIS

[Akyo 2009] E. Akyol, M. Oner, E. Barouda, K. D. Demadis, Systematic Structural Determinants of the Effects of Tetraphosphonates on Gypsum Crystallization, Crystal Growth & Design 9 (2009) 5145-5154.

[Alde 1999] L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, Vacca A., Hyperquad simulation and speciation (HYSS): a utility program for the investigation of equlibria involving soluble and partially soluble species. Coord. Chem. Rev.1999, 184, 311-318.

[Amja 1994] Z. Amjad, J. Hooley, Effect of Antiscalants on the Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions, Tenside Surfactants Detergents, 31(1994)12.

[Amja 1997] Z. Amjad, J. Zibrida, and R. Zuhl, Polymer Performance in Cooling Water: The Influence of Process Variables, Materials Performance, 36(1997)32.

[Amja 2000] Z. Amjad, R. W. Zuhl, and J. A. Thomas-Wohlever, Performance of Anionic Polymers as Precipitation Inhibitors for Calcium Phosphonates: The Influence of Cationic Polyelectrolytes, Advances in Crystal Growth Inhibitor Technologies, Kluwer Academie Publishers, New York, 2000.

[Agud 2006] E. Ruiz-Agudo, C. Rodriguez-Navarro, and E. Sebastian-Pardo, Sodium Sulfate Crystallization in the Presence of Phosphonates: Implications in Ornamental Stone Conservation, Crystal Growth & Design, Vol. 6 No. 7 (2006).

[Augn 2002] S. T. Augner, Neue Entwicklungen zur Durchführung automatisierter NMR-kontrollierter Titrationen von Phosphon- und Phosphinsäuren, Dissertation Universität Düsseldorf (2002).

[Baey 1973] H. von Baeyer, K.A. Hofmann, Acetophosphorige Säure, Ber. dtsch. Chem Ges., 30 (1973)1897.

[Blas 1971] B. Blaser, K.-H. Worms, H.-G. Germscheid, K. Wollmann, Über 1 Hydroxyalkan- 1,1-diphosphonsäuren, Z. anorg. allg. Chem., 381(1971)247.

[Blum 1994] H. Blum, Therapeutisch wirksame Phosphonate: Ergebnisse aus 30 Jahren Entwicklungsarbeiten über Polyphosphonsäuren, J. prakt Chem, 336(1994) 492.

[Bran 2006] K. Brandenburg, 2006, DIAMOND, Crystal Impact Gbr., Bonn.

[Brow 1996] F. H. Browning, H. S. Fogler, Effect of Precipitating Conditions on the Formation of Calcium-HEDP Precipitates, Langmuir 12 (1996)5231-5238.

[Cart 1967] R. P. Carter, R. L. Carroll, and R. R. Irani, Nitrilotri (methy1enephosphonic acid), Ethyliminodi (methy1enephosphonic acid), and Diethylaminomethyl-phosphonic Acid: Acidity and Calcium (I1) and Magnesium (I1) Complexing, Inorganic Chemistry, Vol. 6 No. 5(1967) 939-942.

[Carr 1968] R. L. Carroll, and R. R. Irani, On The ΔH and ΔS of Metal Ion Interaction With Substituted Methylene Diphosphonates, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 30 (1968)2971-2976.

[Chen 2000] R. Chen, A. Schlossmann, E. Breuer, G. Hägele, C. Tillmann, J.M.Van Gelder, G. Golomb, Long-Chain Functional Bisphosphonates: Synthesis, Anticalcification, and Antiresorption Activity, Heteroat. Chem., 11/7 (2000) 470.

[Clae 1984] R. A. Claessens, J. G. van der Linden, Stability Constants of Tin (II) and Calcium Diphosphonate Complexes, J. Inorganic Biochemistry, 21(1984)73-82.

[Cocc 2001] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, P. A. Lorenzo Luis, S. Midollini, A. Orlandini, D. Dakternieks, A. Duthie, S. Dominguez, E. Berti, and A. Vacca, Complexes of the tripodal nitrilotrimethylenetrisphosphonic (H_6L) and P,P',P"-triphenylnitrilotrimethylenetrisphosphinic ($H_3L°$) acids with the copper(II) ion. Synthesis and characterization of [Hpy][Cu(H_3L)(H_2O)] and [Cu($HL°$)(py)]$_2$.2Me_2CO, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2001) 211–217.

[Coll 1975] A. G. Collins, Geochemistry of Oilfield Waters: Elsevier, (1975).

[Cove 1998] P. V. Coveney, R. J. Davey, J. L. W. Griffin and A. Whiting, Molecular design and testing of organophosphonates for inhibition of crystallisation of ettringite and cement hydration, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1998)

1467-1468.

[Cukr 2007] I. Cukrowski, L. Popovic, W. Barnard, S. O. Paul, P. H. van Rooyen, D. C. Liles, Modeling and spectroscopic studies of bisphosphonate–bone interactions. The Raman, NMR and crystallographic investigations of Ca–HEDP complexes, Bone, 41(2007)668–678.

[Delu 1995] V. Deluchat, B. Serpaud, et C. Caullet, Constantes De Protonation Et De Complexation De L'acide 1-Hydroxyethane-1,l'-Diphosphonique (HEDP) Vis-A-Vis De Cations Divalents: Etude De Complexes Peu Solubles De HEDP Avec Pb (11) Et Cd (11), Phosphorus. Sulfur, and Silicon, 104 (1995)81-92.

[Delu 1997] V. Deluchat, J. C. Bollinger, B. Serpaud, and C. Caullet, Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters, Talanta, 44 (1997) 897-907.

[Dema 2004] K. D. Demadis and S. D. Katarachia, Metal-Phosphonate Chemistry: Synthesis, Crystal Structure of Calcium-Aminotris-(Methylene Phosphonate) and Inhibition of $CaCO_3$ Crystal Growth, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 179(2004) 627–648.

[Dema 2005][1] K. D. Demadis, S. D. Katarachia, M. Koutmos, Crystal growth and characterization of zinc–(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic–inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion, Inorganic Chemistry Communications, 8 (2005) 254–258.

[Dema 2005][2] K. D. Demadis, R. G. Raptis, and P, Baran, Chemistry of Organophosphonate Scale Growth Inhibitors: 2. Structural Aspects of 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid Monohydrate ($PBTC{\cdot}H_2O$), Chemistry of Organophosphonate Scale Growth, Vol. 3(2005)119-134

[Dema 2006] K. D. Demadis, S. D. Katarachia, R. G. Raptis, H. Zhao, and P. Baran, Alkaline Earth Metal Organotriphosphonates: Inorganic-Organic Polymeric Hybrids from Dication-Dianion Association, Crystal Growth & Design, Vol. 6 No. 4(2006)836-838.

[Dema 2006] K. D. Demadis, E. Barouda, N. Stavgianoudaki, and H. Zhao, Inorganic-Organic Hybrid Molecular Ribbons Based on Chelating/Bridging, “Pincer”

Tetraphosphonates, and Alkaline-Earth Metals, Crystal Growth & Design, Vol. 9 No. 3(2009)1250-1253.

[Diec 2000] S. tom Dieck, E.D. Gundelfinger, Chemische Synapsen im Zentralnervensystem, Chemie in unserer Zeit, 34(2000)140.

[Diet 1976] P. Dietsch, T. Günther, M. Röhnelt, Dissociation Constants of Ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate [EHDP] and Dichloromethylene- diphosphonates [Cl_2MDP] for H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} and Zn^{2+}, Z. Naturforsch., 31c (1976)661.

[Erik 1980] B. Eriksson, A. Larsson, E. Helgstrand, N.G. Johansson, B. Öberg, Pyrophosphate Analogues as Inhibitors of Herpes Simpelx Virus Type I DNA Polymerase, Biochim. Biophys. Acta, 608 (1980)53.

[Erne 2004] M. Ernestová, V. Jedináková-Krfí ová, and P. Vanfura, Potentiometric Study of Holmium Complexes with EDTMP, Croat. Chem. Acta, 77(4) (2004) 633-637.

[Fisc 1990] K. Fischer, Transformation of Sedimentary Ca Minerals Under the Influence of the Synthetic Chelating Agent HEDP, Naturwissenschaften, 77(1990)533-534.

[Flau 1979] T. J. Flautt, 0. T. Quimby, and R. J. Grabenstetter, The Acid Dissociation Constants of Substituted Methanediphosphonic Acids: A Correlation with P31 Magnetic Resonance Chemical Shift and with Taft σ^*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 71 No. I9 (1967)

[Flei 1991] H. Fleisch, Bisphosphonates - Pharmacology and use in the treatment of tumor-induced hypercalcaemic and metastatic bone disease, Drugs, 42 (1991)919.

[Flei 1998] H. Fleisch, Bisphosphonates: mechanisms of action, Endocr Rev., 19(1998) 80–100.

[Gans 1996] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca: Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs. Talanta, 43 (1996)m1739-1753.

[Gera 1995] L. Gerard, D. Salmon-Céron, Pharmacology and clinical use of foscarnet, Int. J. Antimicrob. Agents, 5(1995)209.

[Gill 1989] R. D. Gillard, P. D. Newman, and J. D. Collins, Speciation in Aqueous Solutions of Di-Ethylenetriamine-N,N,N',N",N"- Pentamethylenephosphonic Acid and Some Metal Complexes, Pdyhedron, Vol. 8 No. 16(1989) 2077-2086.

[Gren 1997] I. Grenthe, I. Puigdomenech (Eds.), Modelling in Aquatic Chemistry, OECD publications, Paris (1997) 325-426.

[Gros 2004] G. Grossmann a, K. A. Burkov, G. Hägele, L. A. Myund, S. Hermens, C. Verwey, S. M. Arat-ool, Nitrilotris(methylenephosphonates) in aqueous solution and solid state – dilatometric, potentiometric and NMR investigations, Inorganica Chimica Acta, 357 (2004) 797–808.

[Häge 2000] G. Hägele, Z. Szakács, J. Ollig, S. Hermens und C. Pfaff, NMR-controlled titrations: Characterizing aminophosphonates and related structures, Heteroatom Chem., 11 (2000), 562

[Hend 1967] H. S. Hendrickson, Comparison of the Metal-Binding Properties of Nitrilotri (methylene-phosphonic) Acid and Nitrilotriacetic Acid: Calcium (II), Nickel (II), Iron (III), and Thorium (IV) Complexes, Analytical Chemistry VOL. 39 NO. 8 (1967).

[Iran 1966] R. Irani, K. Moedritzer, The Direct Synthesis of -Aminomethylphosphonic Acids. Mannich-Type Reaction with Orthophosphonic Acid, J. Org. Chem., 31 (1966) 1603.

[Jawo 2002] J. Jaworska, H. Van Genderen-Takken, A. Hanstveit, E. van de Plassche, T. Feijtel, Environmental risk assessment of phosphonates, used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, Chemosphere, 47(2002)655–665.

[Jone 1983] M. M. Jones, M. A. Basinger, S. J. Gibbs, Ethylenediaminetetra(methylene-phosphonic) Acid (EDTPO) as a Therapeutic Agent, Toxicology Letters, 16 (1983) 117.

[Kaba 1967][1] M. I. Kabachnik, N. M. Dyatlova, T. Ya. Medved, Y. F. Belguin, V. V. Sidorenko, Complex-Forming Properties of EDTMP and Diethylene-Triamine-N,N,N',N",N"-Penta (methylene phosphonic) Acids, Proc. Acad. Sci USSR, 175 (1967)621.

[Kaba 1967][2] M. I. Kabachnik, R. P. Lastovskii, T. Ya. Medev, V. V. Medyntsev, I. D. Kolpakov, N. M. Dyatlova, The complexing properties of hydroxyethylidene-diphosphonic acid in aqueous Solutions, Dokl. Akad. Nauk SSR, 177 (1967) 582.

[Kaba 1968] M. I. Kabacknik, T. Ya. Medved, N. M. Dyatlova, O. G. Arkhipova, and M. V. Rudomino, Organophosphorus Complexones, Russian Chemical Reviews, 37, 7 (1968)503.

[Kaba 1974] M. I. Kabacknik, T. Ya. Medved, N. M. Dyatlova, and M. V. Rudomino, Organophosphorus Complexones, Russian Chemical Reviews, 43 (1974)9.

[Kalm 2008] F. K. Kalman, R. Kiraly and E. Brücher, Stability Constants and Dissociation Rates of the EDTMP Complexes of Samarium (III) and Yttrium (III), Eur. J. Inorg. Chem., (2008) 4719-4727.

[Kan 2003] A. T. Kan, G. Fu, M Al-Thubaiti, J. Xiao, M. B. Tomson, A new approach to inhibitor squeeze design, Society of Petroleum Engineers (SPE 80230)

[Kan 2005] A. T. Kan, G. Fu, M. B. Tomson, Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite, Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 275–284.

[Kire 1967] A. Kireeva, N. Dyatlova, Khim. Reakt. Prep.,Nauchn. Tr. Vses. Nauchnoissled.Inst. Khim. Reakt., Oosobo Chist. Khim. Veschestv. 34, 12, (1967).

[Kiss 1997] T. Kiss, P. Buglyó, M. Dyba, M. Jezowska-Bojczuk, H. Kozłowski and S. Boushina, Complexes of Aminophosphonates - 10. Copper (II) Complexes of Phosphonic Derivatives of Iminoacetate and Nitrilotriacetate, Polyhedron, 16 (1997) 3447.

[Klep 1998] P. G. Klepetsanis, P. G. Koutsoukos, Kinetics of calcium sulfate formation in aqueous media: effect of organophosphorus compounds, J. of Crystal Growth, 193(1998)156.

[Klum 1985] S. Klumpp, J. E. Schultz, Calcium und Calmodulin, Pharmazie in unserer Zeit, 14 (1985) 19.

[Laco 1999] S. Lacour, V. Deluchat, J.-C. Bollinger und B. Serpaud, Influence of

Carbonate and Calcium Ions on the Phosphonate Complexation with Cu, Zn, Cd and Ni in Fresh Waters: An Evaluation of Thermodynamic Constants and a Chemical Model, Environmental Technology, Vol. 20 (1999) 249-257

[Lesu 2005] C. Lesueur, M. Pfeffer, M. Fuerhacker, Photodegradation of Phosphonates in Water, Chemosphere, 59 (2005) 685-691.

[Lewi 1996] V. J. Lewington, Cancer therapy using bone-seeking isotopes, Phys MedBiol, 41 (1996) 2027–42.

[Mann 1995] R. Mannhold, Calciumantagonisten vom Dihydropyridintyp: Medizinisch chemische und molekularpharmakologische Eigenschaften, Pharmazie in unserer Zeit., 24 (1995) 137.

[Marc 2004] V. Di Marco, M. Kilyen, T. Jakusch, P. Forgo´, G. Dombi, and T. Kiss, Complexation Properties of Ethylenediaminetetramethylenephosphonic Acid (EDTMP) with AlIII and VIVO, Eur. J. Inorg. Chem., (2004) 2524-2532.

[Mart 1989] A. E. Martell and R. M. Smith, Critical Stability Constants, Vol. 1 to 6, Plenum Press, New-York, 1974 to1989.

[Mart 1992] A. E. Martell and R. J. Motekaitis, Determination and Use of Stability Constants, New York1992.

[Mart 2000] H. S. Martinez - Tapia, A. Cabeza, S. Bruque, P. Pertierra, S. Garcia - Granda, and M. A. G. Aranda, Synthesis and Structure of $Na_2[(HO_3PCH_2)_3NH]1.5H_2O$: The First Alkaline Triphosphonate, Journal of Solid State Chemistry 151 (2000) 122-129.

[Matt 1988] j. M. Matty, and M. B. Tomson, Effect of multiple precipitation inhibitors on Ca carbonate nucleation, App. Geochem., 3 (1988) 549-556.

[Mikr 1987] J. A. Mikroyannidis, Hydroxy and/or Carboxy Substituted Phosphonic and Bisphosphonic Acids Usable as Corrosion and Scale Inhibitors, Phosphorus and Sulfur, 32 (1987) 113.

[Miod 1979] T. Mioduski, Protonation Constants Of l-Hydroxydthylidene-l,l-Diphosphonic Acid, Diethylenetriamino-N,N,N',N",N"-Penta-Acetic Acid and Trans-1,2Diaminocyclohexane-N,N,N',N'-Tetra-Acetic Acid, Talanta, 21 (1979) 299-303,

[Mote 1976] R. Motekaitis, I. Murase, A. Martell, Equilibria of Ethylene-N,N,N',N' tetrakis(methylenephosphonic) Acid with Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Mg (II), Ca(II), and Fe (III) Ions in Aqueos Solution, Inorg. Chem., 15 (1976) 2303.

[Mote 1971] R. Motekaitis, I. Murase, A. Martell, New multidentale ligands – XI synthesis and chelating tendencies of Ethylenediamine-N,N´-di(methylenephosphinic) acid, Ethylenediamine-N,N,N´,N´-tetra (methylenephosphonic) acid and Ethylenediamine-N,N´-di(methylenephosphonic) acid, J. Inorg. nucl. Chem., 33 (1971) 3353

[Nowa 1997] B. Nowack, Determination of phosphonates in natural waters by ion-pair highperformance liquid chromatography, Journal of Chromatography A, 773 (1997) 139–146.

[Nowa 1998] B. Nowack, Behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland, Water Res., 32 (1998) 1271–9.

[Nowa 2002] B. Nowack, Environmental chemistry of aminopolycarboxylate chelating agents, Environ. Sci. Technol., 36 (2002) 4009-4016.

[Nowa 2006] B. Nowack, A. T. Stone, Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite, Water Res., 40 (2006) 2201–2209.

[Olli 1996] J. Ollig, M. Morbach, G. Hägele and E. Breuer, Biorelevant Phosphonic Acids - Protonation And Complexformation Equilibria, Phosphorus, Sulf. and Silic., 111 (1996) 55.

[Ostr 1979] A. A. Ostroff, Introduction to Oilfield Water Technology, Natl. Assoc. of Corrosion.

[Over 1974] L. R. Overby, E. E. Robishaw, J. B. Schleicher, A. Rueter, N. I. Shipkowitz, J. C. Mao, Inhibition of Herpes Simplex Virus Replication by Phosphonoacetic Acid , Antimicrob. Agents Chemotherapy, 6 (1974) 360.

[Papa 2006] S. E. Papapoulos, Bisphosphonate actions: physical chemistry revisited, Bone, 38 (2006) 613–6.

[Petr 2006] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, 2006, JANA2006, Institute of Physics, Praha.

[Pris 2006] M. Prisciandaro† Emilia Olivieri, A. Lancia, and D. Musmarra, Gypsum Precipitation from an Aqueous Solution in the Presence of Nitrilotri-methylenephosphonic Acid, Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 2070-2076.

[Poly 1985] G. V. Polyanchuk, L. M. Shkol'nikova, M. V. Rudomino, N. M. Dyatlova,and S. S. Makarevich, X-Ray Diffraction Structural Analysis Of Organic Complexone Ligands. IX. Crystal And Molecular Structure Of Ethylenediaminetetra-Methylphosphonic Acid Dihydrate -- An EDTA Analog, Zhurnal Strukturnoi Khimii, 26 (1985) 109-118.

[Popo 1999] K. Popov, E. Niskanen, H. Rönkkömäki**,** and L. H. J. Lajunen, **31**P NMR Study of organophosphonate protonation equilibrium at high pH, New J. Chem., 23 (1999) 1209.

[Popo 2001] K. Popov, H. Rönkkömäki, L. H. J. Lajunen; Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids. Pure Appl. Chem., 73 (2001) 1641–1677.

[Reno 1978] J. M. Reno, L. F. Lee, J. A. Boezi, Inhibition of Herpesvirus Replication and Herpesvirus-Induced Deoxyribonucleic Acid Polymerase by Phosphono-formate, Antimicrob. Agents Chemotherapy, 13 (1978) 188.

[Rizk 1979] E. Rizkalla, M. Zaki, Stability of Some Ethylene-N,N,N',N'-tetrakis(methylenephosphonic) Acid Metal Chelates, Talanta, 26 (1979) 507.

[Roge 2000] M. J. Rogers, S. Gordon, H. L. Benford, F. P. Coxon, S. P. Luckman, J. Monkkonen, J. C. Frith, Cellular and molecular mechanisms of action of bisphosphonates. Skelet Complic Malign, Suppl Cancer, 88 (2000) 2961 – 78.

[Sawa 1987] K. Sawada, T. Araki, and T. Suzuki, Complex Formation of Amino Polyphosphonates. 1. Potentiometric and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Nitrilotris(methy1enephosphonato) Complexes of the Alkaline-Earth-Metal Ions, Inorganic Chemistry, Vol. 26 No. 8 (1987).

[Sawa 1993][1] K. Sawada, T. Kanda, Y. Naganuma and T. Suzuki, Formation and Protonation of Aminopolyphosphonate Complexes of Alkaline-earth and Divalent Transition-metal Ions in Aqueous Solution, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1993) 2557-2562.

[Sawa 1993][2] K. Sawada, T. Miyagawa, T. Skaguchi, K. Doi, Structure and Thermodynamic Properties of Aminopolyphosphonate Complex of the Alkine-Earth Metal Ions, J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1993) 3777.

[Schn 2010] J. Schneider, Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen, Dissertation Technische Universität Bergakademie Freiberg (2010).

[Schw 1988] A. Schwarz, A. Steinsträßer, Tc-99m-ω-Alkylphosphinico-1-hydroxyalkan-1,1-diphosphonate enthaltene Präparate zur Knochenszintigraphie und Verfahren zur Herstellung dieser Präparate Offenlegungsschrift DE 3810819 A1, Deutsches Patent- und Markenamt, München (1988).

[Scri 2000] G. K. E. Scriba, Bisphosphonate im Überblik, Pharmazie in unserer Zeit, 29 (2000) 50.

[Shel 2008] G. M. Sheldrick, Acta Crystallographica A 2008, 64, 112.

[Shri 1992] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C.H. Langford, Anorganische Chemie, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1992).

[Spie 1987] B. Spiess, E. Harraka, D. Wencker and P. Laugel, Complexing Properties of Nitrilotri(Methylenephosphonic) Acid with Various Transition and Heavy Metals in A 10: 90 Ethanol-Water Medium, Polyhedron Vol. 6 No. 6 (1987) 1247-1249.

[Tikh 1968] L. I. Tikhonova, Complex Formation by Diethylenetriamine-NNN'N'-penta (methylphosphonic) Acid with Various Alkaline Earth and Rare-earth Elements, Russ. J. Znorg. Chem., 13 (1968) 1384.

[Toms 1983] M. B. Tomson, Effect of precipitation inhibitors on calcium carbonate scale formation, J. Crystal Growth, 62 (1983) 106-112.

[Toms 1986] M. B. Tomson, L. A. Rogers, K. Varughese, S. M. Prestwich, G. G. Waggett, J. E. Oddo, and M. H. Salimi, Use of inhibitors for scale control in brine-producing gas and oil wells. SPE J. Prod. Eng., Paper no. SPE 15457.

[Toms 1994] M. B. Tomson, A. T. Kan, and J. E. Oddo, Acid/Base and Metal Complex Solution Chemistry of the Polyphosphonate DTPMP versus Temperature and Ionic Strength, Langmuir, 10 (1994) 1442-1449.

[Vasil 1983] V. P. Vasilev, G. A. Zatiseva, E. V. Kozlovskii, and I. N. Borisova, Dissociation of Oxyethylidenediphosphoric Acid in Aqueous Solutions, Zhurnal Obschei Khimii, Vol. 53 No 9 (1983)1985-1989.

[Vett 1973] O. J. Vetter, The chemical squeeze process-some new information on some old misconceptions, J. Petrol Tech., 3 (1073) 339-353.

[Wada 1971] H. Wada and Q. Fernando, Determination of Formation Constants of Copper (II) Complexes of Ethane-1-hydroxy-1,l-diphosphonic Acid with a Solid State Cupric Ion-Selective Electrode, Analytical Chemistry**,** Vol. 43 No. 6 (1971).

[Wada 1972] H. Wada and Q. Fernando, Interaction of Methanehydroxyphosphonic Acid and Ethane-1-hydroxy-1,l-diphosphonicA cid with Alkali and Alkaline Earth Metal Ions, Analytical Chemistry, Vol. 44 No. 9 (1972).

[West 1965] S. Westerback, K.S. Rajan, A.E. Martell, New Multidentate Ligand. III. Amino Acids Containing Methylenephosphonate Groups, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 2567.

[Witt 1996] G. C. de Witt, P. M. May, J. Webb, Glenn Hefter, Biospeciation, by potentiometry and computer simulation, of Sm-EDTMP, a bone tumor palliative agent, BioMetals, 9 (l996) 351-361.

[Yano 1973] Y. Yano, J. Mc Rae, D.C. Van Dyke, H.O. Anger, Technetium-99m-Labeled Stannous ethane-1-hydroxy-1 1-diphosphonate: A New Bone Scanning Agent, J. Nucl. Med., 14 (1973) 73.

10. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2-1:	Dissoziationsschema von HEDP.	7
Abb. 2-2:	delokalisiertes Elektrons in der Phosphonsäuregruppe	8
Abb. 2-3:	Dissoziationsschema von Aminotris-methylenphosphonsäure ATMP	9
Abb. 2-4:	Dissoziationsschema von EDTMP.	10
Abb. 2-5:	Dissoziationsschema von Diethylenetriaminepenta(methylen-phosphonsäure) DTPMP.	11
Abb. 2-6:	: Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Ca H_2EDP · $2H_2O$ und zusätzliche O-Atome zur die Koordination um Ca1(in einer hellen Farbe angezeigt) [Ucht 1972] [Cukr 2007].	14
Abb. 2-7:	Koordination der zwei verschiedenen Calcium-Ionen in der Kristallstruktur von Ca_2HEDP·$9H_2O$ (Ca1 7-fach koordiniert, C2 8-fach koordiniert) [Schn 2010].	15
Abb. 2-8:	Struktur von Na_4O_{16} in der Kristallstruktur von Na_2 H_4ATMP · 1,5 H_2O [Mart 2000].	16
Abb. 2-9:	Terminale (**I**) und als Brücken zwischen den Calciumatomen dienende (**II**) Phosphonsäuregruppen in der Verbindung [CaH_4ATMP (H_2O)]∞ · 3,5 H_2O [Bish2003].	16
Abb. 2-10:	Kristallstruktur von [CaH_4ATMP (H_2O)]∞·3,5H_2O (Ca: Grün; N: Blau; P: Violett; O: Rot; C: Weiß) [Bish2003].	17
Abb. 2-11:	Struktur von Ca-Koordination Umgebung[Akyo2009].	18
Abb. 2-12:	Methode 1: Titration mit äquidistanten Inkrementen ΔV für den Titrator.	26
Abb. 2-13:	Methode 2: Titration mit äquidistanten Inkrementen von pH.	27
Abb. 3-1:	Der Titrationsverlauf von HEDP mit 0,01 m NaOH-Lösung bei I = 1m NaCl und zughörige Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonsäuretitration.	40
Abb. 3-2:	Der experimentelle Titrationsverlauf und die Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD für HEDP bei	41

	m_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O .	
Abb. 3-3:	Speziesverteilung von HEDP mittels HYSS, pH=2 -11; c_{HEDP} = 0,005 mol/kg H_2O; 0,0025 mol/kg H_2O und 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol/kg H_2O; T = 25°C.	42
Abb. 3-4:	Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten der HEDP von der Ionenstärke der verschiedenen Elektrolytlösungen.	43
Abb. 3-5:	Zusammenhang zwischen der $\{lgK_n - \Delta z^2 . D\}$ und der Ionenstärke der NaCl.	45
Abb. 3-6:	Auftragung des Potentials [mV] und des zugehörigen $-lg[H^+]$ gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung für ATMP-Titrationen.	46
Abb. 3-7:	Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche mit ATMP, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.	47
Abb. 3-8:	Speziesverteilung von H_6ATMP; pH = 2 – 11; c_{ATMP} = 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O; T = 25°C.	48
Abb. 3-9:	Der Titrationsverlauf von EDTMP-Lösung mit 0,01 m NaOH-Lösung und zughörige Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonsäuretitration.	49
Abb. 3-10:	Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche von EDTMP, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.	49
Abb. 3-11:	Speziesverteilung von H_8EDTMP, pH = 2 -11; c_{EDTMP} = 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O; T=25°C.	51
Abb. 3-12:	Auftragung des Potentials [mV] und des zugehörigen $-lg[H^+]$ gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung für DTPMP-Titrationen.	52
Abb. 3-13:	Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.	53
Abb. 3-14:	: Speziesverteilung von H_{10}DTPMP, pH = 2,0 -11; c_{DTPMP}=0,001	54

	mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1,000 mol / kg H_2O; T=25°C.	
Abb. 3-15:	Vergleich der Dissoziationskonstante von verschiedenen Spezies jeder Phosphonsäure gegen die entsprechende Anzahl der abgegebenen Protonen; I_m= 1 mol/kg H_2O NaCl.	57
Abb. 3-16:	Versuchsplan der Komplexbildung von Ca-HEDP.	60
Abb. 3-17:	Der Titrationsverlauf von Ca-HEDP-Lösung mit 0,01 m NaOH-Lösung und zugehörige Blanktitrationen vor und nach jeder Phosphonsäuretitration für die m_{NaCl} = 0,500 mol/kgH_2O.	61
Abb. 3-18:	Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche von Ca-HEDP, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.	62
Abb. 3-19:	Speziesverteilung von Ca-HEDP, pH = 2 - 10; C_{HEDP} = 0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,001; 0,002; 0,003 und 0,004 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 0,5 mol / kg H_2O, T = 25°C.	63
Abb. 3-20:	Darstellung der Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten der Ca-HEDP von der Ionenstärke in verschiedenen Elektrolytlösungen.	65
Abb. 3-21:	: Lineare SIT-Regressionsanalysen für die schrittweise Bildung von Ca-HEDP bei 25°C.	67
Abb. 3-22:	Versuchsplan der Komplexbildung von Ca-Phosphonsäuren Komplexen /L = ATMP, EDTMP und DTPMP/.	68
Abb. 3-23:	Auftragung des Potentials [mV] der Ca-ATMP Lösungen gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung.	69
Abb. 3-24:	Auftragung des Potentials [mV] der Ca-EDTMP Lösungen gegen das Zugabevolumen [mL] der 0,01 m NaOH-Lösung.	70
Abb. 3-25:	Titrationsverlauf der Ca-DTPMP Lösungen mit Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch für Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.	71
Abb. 3-26:	Der experimentelle Titrationsverlauf und die Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD für Ca-H_6ATMP bei Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.	72
Abb. 3-27:	Ein Vergleich zwischen den experimentellen Titrationsverläufen und	72

	den manuellen Fittungen der Titrationsdaten mittels HYPERQUAD für Ca-H_8EDTMP bei Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.	
Abb. 3-28:	Blaue diamantene Symbole: experimenteller Titrationsverlauf der Versuche, punktierte rote Kurven: Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD für Ca-H_{10}DTPMP bei Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl.	73
Abb. 3-29:	Vergleich der Komplexbildungskonstanten von verschiedenen Spezies jeder Phosphonsäure gegen die entsprechende Anzahl der Protonen; I_m = 1 mol / kg H_2O NaCl.	75
Abb. 3-30:	Speziesverteilung von Ca-ATMP, pH = 2 - 10; C_{H6ATMP} =0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.	77
Abb. 3-31:	Speziesverteilung von Ca-EDTMP, pH = 2 - 10; $C_{H8EDTMP}$ =0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.	78
Abb. 3-32:	Speziesverteilung von Ca-DTPMP, pH = 2 - 11; $C_{H10DTPMP}$ =0,0025 mol / kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.	79
Abb. 3-33:	Berechnete und gemessene Titrationskurve für Modell 1.	81
Abb. 3-34:	Berechnete und gemessene Titrationskurve für Modell 2.	81
Abb. 3-35:	Anpassung mit Modell 3 ohne Berücksichtigung der Spezies CaHL.	81
Abb. 3-36:	Anpassung mit Modell 4 ohne Berücksichtigung der Spezies CaH_2L.	82
Abb. 3-37:	Anpassung mit Modell 5 ohne Berücksichtigung der Spezies CaH_3L.	82
Abb. 3-38:	Titrationskurven für Modell 6 ohne Berücksichtigung der Spezies CaH_4L.	82
Abb. 3-39:	Anpassung mit Modell 7 ohne Berücksichtigung der Spezies Ca_2L.	83
Abb. 3-40:	Vergleich zwischen die Anpassung der Titrationskurven für Modelle 8 und 10.	83
Abb. 4-1:	Ramanspektren der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.	87
Abb. 4-2:	Ramanspektren der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die	87

bei 25°C hergestellt wurden.

Abb. 4-3: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit HEDP-Proben. 92

Abb. 4-4: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit DTPMP-Proben. 93

Abb. 4-5: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit ATMP-Proben. 93

Abb. 4-6: Ramanspektren der Bodenkörper der Löslichkeitsversuche mit EDTMP-Proben. 94

Abb. 4-7: Vergleich der TG-Kurven der Bodenkörper der verschiedenen Phosphonat-Proben der Löslichkeitversuche, im Kästchen die Ansätze der eingesetzten Bodenkörper. 101

Abb. 4-8: Die Kurven der Messung von TG/DSC gekoppelt mit IR-Spektroskpie der Bodenkörper der verschiedenen Phosphonsäure-Proben nach den Löslichkeitsversuchen. 102

Abb. 4-9: Berechneter Speziesverteilung in den Gleichgewichtslösungen. [häufigste Spezies sind dunkel hervorgehoben / Spezies mit Konzentrationen $\leq 10^{-8}$ bzw. 10^{-10} mol / kg H_2O nicht dargestellt]. 112

Abb. 4-10: Berechnete Speziesverteilung der H_4EDP-Säure und Ca-HEDP Komplexe bei steigendem pH-Wert. 122

Abb. 5-1: Kristallmorphologie des Na-ATMP-Salzes. Links: Lichtmikroskopische Aufnahme, Rechts: Aus Daten der Einkristallröntgendiffraktometrie mit Cerius berechnete Kristallform. 124

Abb. 5-2: Elementarzelle von Na_5 ATMP · $13H_2O$. 125

Abb. 5-3: Asymmetrischer Einheit der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O (O-Atome der PO_3-Gruppe sind in hellem Blau angezeigt). 126

Abb. 5-4: Struktur von verschiedenen Phosphonatgruppen in der Kristallstruktur. 127

Abb. 5-5: Struktur des Wasserstoffbrücken-Rings in der Kristallstruktur (O-Atome der PO_3-Gruppe ist in helle Blau angezeigt). 128

Abb. 5-6:	Sauerstoffkoordination von verschiedenen Natrium-Atomen in der Kristallstruktur.	129
Abb. 5-7:	Ring aus Natrium- und Sauerstoffatomen in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.	130
Abb. 5-8:	Struktur einer Na-Schicht in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.	130
Abb. 5-9:	Struktur von Na-Ketten in der Kristallstruktur von Na_5 ATMP · 13 H_2O.	131
Abb. 5-10:	Struktur von Kristallstruktur der Na_5 ATMP · 13 H_2O.	131
Abb. 5-11:	b-c Ebene der Elementarzelle von Na_5 ATMP · 13 H_2O.	132
Abb. 5-12:	TG / DTA – Kurven des kristallinen Na_5. ATMP. 13 H_2O Salzes.	133

11. TABELLENSVERZEICHNIS:

Tab. 2-1:	Formel, Struktur und molare Masse der ausgewählten Phosphonsäuren.	5
Tab. 2-2:	pK_s-Werte der verschiedenen Phosphonate bei Raumtemperatur t = 25°C.	6
Tab. 3-1:	Dissoziationskonstanten von HEDP bei verschiedenen Ionenstärken von NaCl.	41
Tab. 3-2:	Die Werte der Dissoziationskonstanten $pK_n°$ von HEDP für I = 0 aus Daten in NaCl-Lösungen.	44
Tab. 3-3:	Die Dissoziationskonstanten der ATMP bei einer Ionenstärke von 1,000 mol / kg H_2O NaCl mit H_6ATMP und technische Na_5ATMP als Ausgangslösungen.	47
Tab. 3-4:	Die Dissoziationskonstanten der EDTMP bei einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl mit H_8EDTMP und technische Na_5EDTMP als Ausgangslösungen.	50
Tab. 3-5:	Die Dissoziationskonstante der DTPMP bei einer Temperatur von 25°C und einer Ionenstärke von 1,000 mol/kg H_2O NaCl mit H_{10}DTPMP und technische Na_7DTPMP als Ausgangslösungen.	53
Tab. 3-6:	Dissoziationskonstanten-Vergleich eigener Ergebnisse mit solchen der Literatur.	55
Tab. 3-7:	Komplexbildungskonstanten der Ca-HEDP Komplexe bei T = 25°C und verschiedenen Ionenstärken von NaCl.	62
Tab. 3-8:	Stufenweise thermodynamische Stabilitätskonstanten $pK_n°$ von Ca-HEDP-Komplexen.	66
Tab. 3-9:	Komplexbildungskonstanten der Ca-L Komplexe bei T = 25°C und Ionenstärken von 1 mol / kg H_2O NaCl.	74
Tab. 3-10:	Die verwendeten Modelle der Ca-ATMP Komplexe zur potentiometrischen Auswertung. /+ Spezies wurde berücksichtigt, - Spezies wurde nicht berücksichtigt/.	80

11. Tabellenverzeichnis

Tab. 4-1:	Die verschiedenen Ansätze der Proben (Phosphonsäure : $CaCl_2$) .	85
Tab. 4-2:	Beobachtung der Fällung von Calciumphosphonaten bei Raumtemperatur und mit variierten Phosphonat-Lösungen und variierten Mischungsverhältnissen.	86
Tab. 4-3:	Codes für die unterschiedlichen, bei 25°C präparierten Feststoffe nach Ramanspektroskopie und PXRD.	88
Tab. 4-4:	Codes für die unterschiedlichen, bei 100°C präparierten Feststoffe nach Raman-spektroskopie und PXRD.	88
Tab. 4-5:	Die Ausgangsstoffe der Löslichkeitsuntersuchungen der ausgewählten Phosphonate.	89
Tab. 4-6:	pH-Werte der Lösungen der verschiedenen Proben am Beginn der Versuche.	90
Tab. 4-7:	pH-Werte der Lösungen der verschiedenen Proben nach dem Erreichen des Gleichgewichtes zwischen dem Bodenkörper und seiner Mutterlösung.	91
Tab. 4-8:	Beobachtungen der Zusammensetzungen von Bodenkörpern der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C mittels pulverdiffraktometrischen und Raman-Untersuchungen.	95
Tab. 4-9:	Mittels ICP-OES bestimmte Gehalte an P des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.	97
Tab. 4-10:	Mittels ICP-OES bestimmte Gehalte an Ca des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.	97
Tab. 4-11:	Mittelwerte der bestimmten Gehalte an Ca und P des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C bzw. die Molverhältnis P / Ca und die Chemische Formel des Salzes.	98
Tab. 4-12:	Mittels Elementaranalyse bestimmte Gehalte bzw. die errechneten Verhältnisse /Stoffmenge/ der N und C des Bodenkörpers der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.	99
Tab. 4-13:	Mittels ICP-OES und Elementaranalyse (EA) errechneten molare Verhältnisse und die chemische Formel des Salzes.	100

Tab. 4-14:	Bereich der Masseverluste, Wassergehalte bzw. chemische Formeln der Salze mittels TG/DTA.	104
Tab. 4-15:	Mittels Elementaranalyse bestimmte H-Gehalte bzw. H_2O-Gehalte der Bodenkörper der verschiedenen Proben nach dem Rühren bei 25°C.	104
Tab. 4-16:	Mittels ICP-OES bestimmte P-Gehalte der Mutterlösungen.	108
Tab. 4-17:	Mittels ICP-OES bestimmte Ca-Gehalte der löslichen Bestandteile.	109
Tab. 4-18:	pH-Werte und Gehalte der löslichen Bestandteile in den Lösungen der verschiedenen Proben der drei Versuchsreihen.	110
Tab. 4-19:	Mittelwerte der pH-Werte und Gehalte der löslichen Bestandteile in den Lösungen der verschiedenen Proben der drei Versuche.	111
Tab. 4-20:	Die häufigsten Spezies in den Gleichgewichtslösungen der verschiedenen Proben jeder Phosphonsäure.	113
Tab. 4-21:	Die berechneten Konzentrationen der Gleichgewichtsspezies mit den größten Konzentrationen.	114
Tab. 4-22:	Die berechneten Konzentrationen der OH^- in mol/kg H_2O in den Gleichgewichtslösungen mittels Hyss Programms.	115
Tab. 4-23:	Die berechneten Löslichkeitsprodukte der Ca-Phosphonate.	116
Tab. 4-24:	Mittelwerte der berechneten Konzentrationen der häufigsten Gleichgewichtsspezies und den pK_L-Werten.	117
Tab. 4-24:	Die berechnete Löslichkeitsprodukte pK_L und Bruttokonstante pK_L^B der Ca-Phosphonate.	118
Tab. 4-25:	Die berechneten Löslichkeitsprodukte der Ca-HEDP-Salze bei Ionenstärke Null.	121
Tab. 5-1:	Daten von Na_5 ATMP · $13H_2O$ aus der Einkristallstrukturanalyse.	125
Tab. 5-2:	P-O-Abstände in den Phosphonatgruppen in der Kristallstruktur.	126

12. ANHANG

Inhaltsverzeichnis des Anhangs

1. **Anhang A-** Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von verschiedenen Phosphonatlösungen und bei verschieden Ionenstärken von NaCl.

2. **Anhang B-** Ramanspektren den hergestellten Feststoffe, die von verschiedenen Ansätzen für jede Phosphonsäuere bei 25°C, und 100°C präpariert wurden.

3. **Anhang C-** Pulverdiffraktogrammen den hergestellten Feststoffe, die von verschiedenen Ansätzen für jede Phosphonsäuere bei 25°C, und 100°C präpariert wurden.

4. **Anhang D-** Pulverdiffraktogrammen der Feststoffe /Ca-Phosphonate/, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt wurden.

5. **Anhang E-** TG / DTA Kurven der Feststoffe /Ca-Phosphonate/, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C eine gewisse Zeit gerührt wurden.

6. **Anhang F-** Die Speziesverteilung in der Gleichgewichtslösung berechnet mit Hilfe des HySS Programms.

7. **Anhang G-** CEMSAGE-Datenfile.

8. **Anhang L-** Strukturdaten des Na_5. ATMP. 13 H_2O Salzes.

9. **Anhang H-** Literaturen Werte der Dissoziationskonstanten der Phosphonate und Komplex-bildungskonstanten der Ca-Phosphonate-Komplexe.

Anhang A- Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Dissoziation- und Stabilitätskonstanten von verschiedenen Phosphonsäurelösungen bei verschieden Ionenstärken von NaCl :

A1- Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von verschiedenen Phosphonsäurelösungen und bei verschieden Ionenstärken von NaCl.

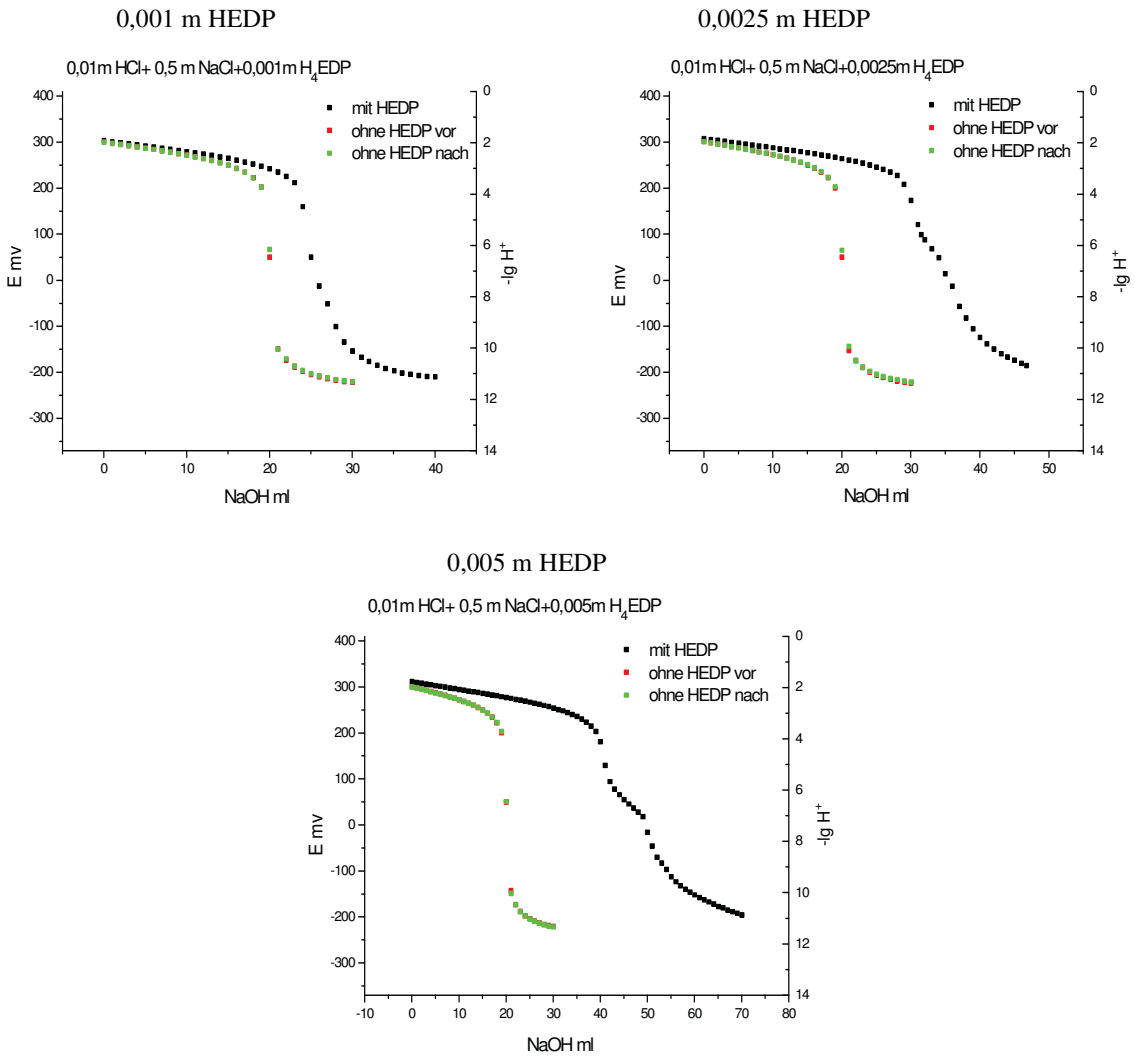


Abb. A1-1: Der Titrationsverlauf von Phosphonsäurelösung mit NaOH-Lösung bei I = 0,5 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

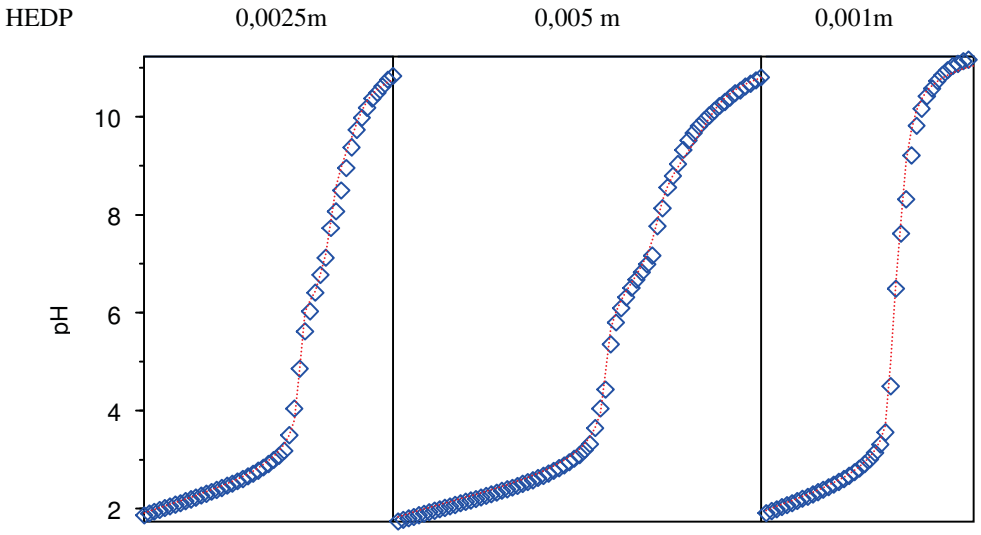


Abb. A1-2: Der experimentelle Titrationsverlauf bei I = 0,5 mol/kg H_2O an NaCl, und die Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD 2006.

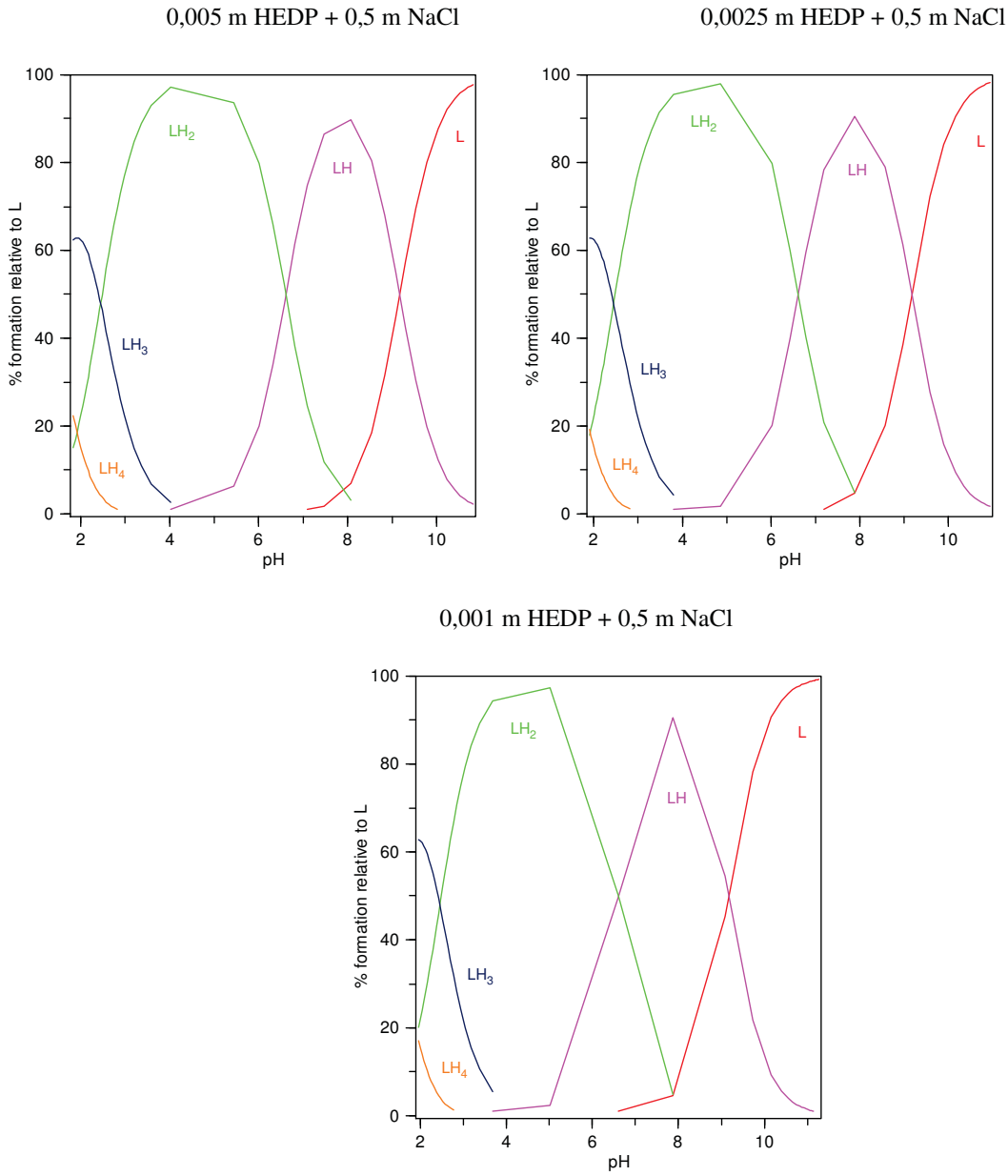


Abb. A1-3: Speziesverteilung von HEDP, pH=2-11; c_{HEDP}=0,005 mol/kg H_2O; 0,0025 mol/kg H_2O und 0,001 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 0,5 mol/kg H_2O; T=25°C.

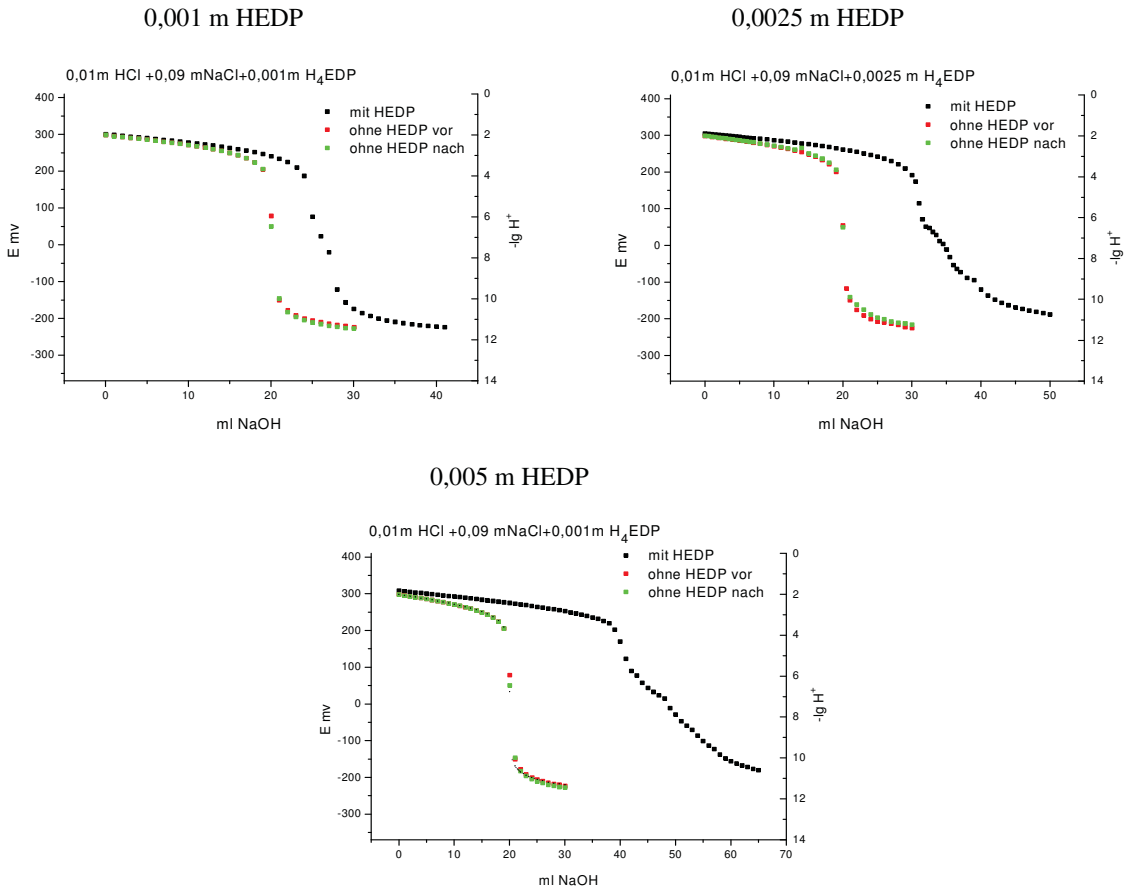


Abb. A1-4: Der Titrationsverlauf von Phosphonsäurelösung mit NaOH-Lösung bei I = 0,09 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

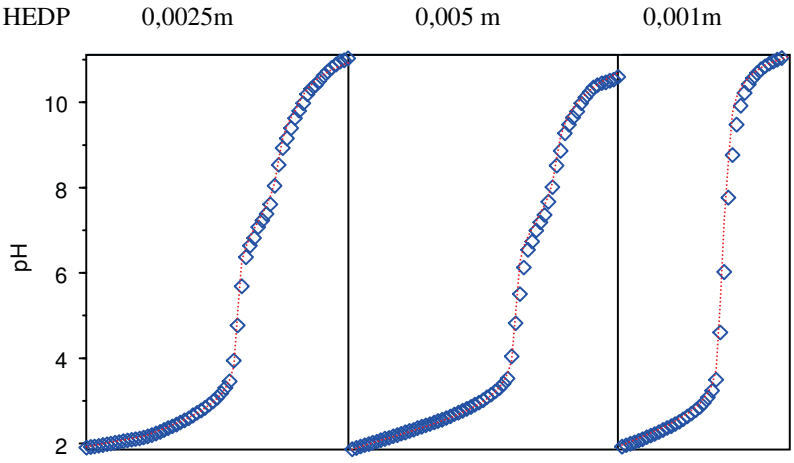


Abb. A1-5: Der experimentelle Titrationsverlauf bei I = 0,09 mol/kg H_2O an NaCl, und die Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

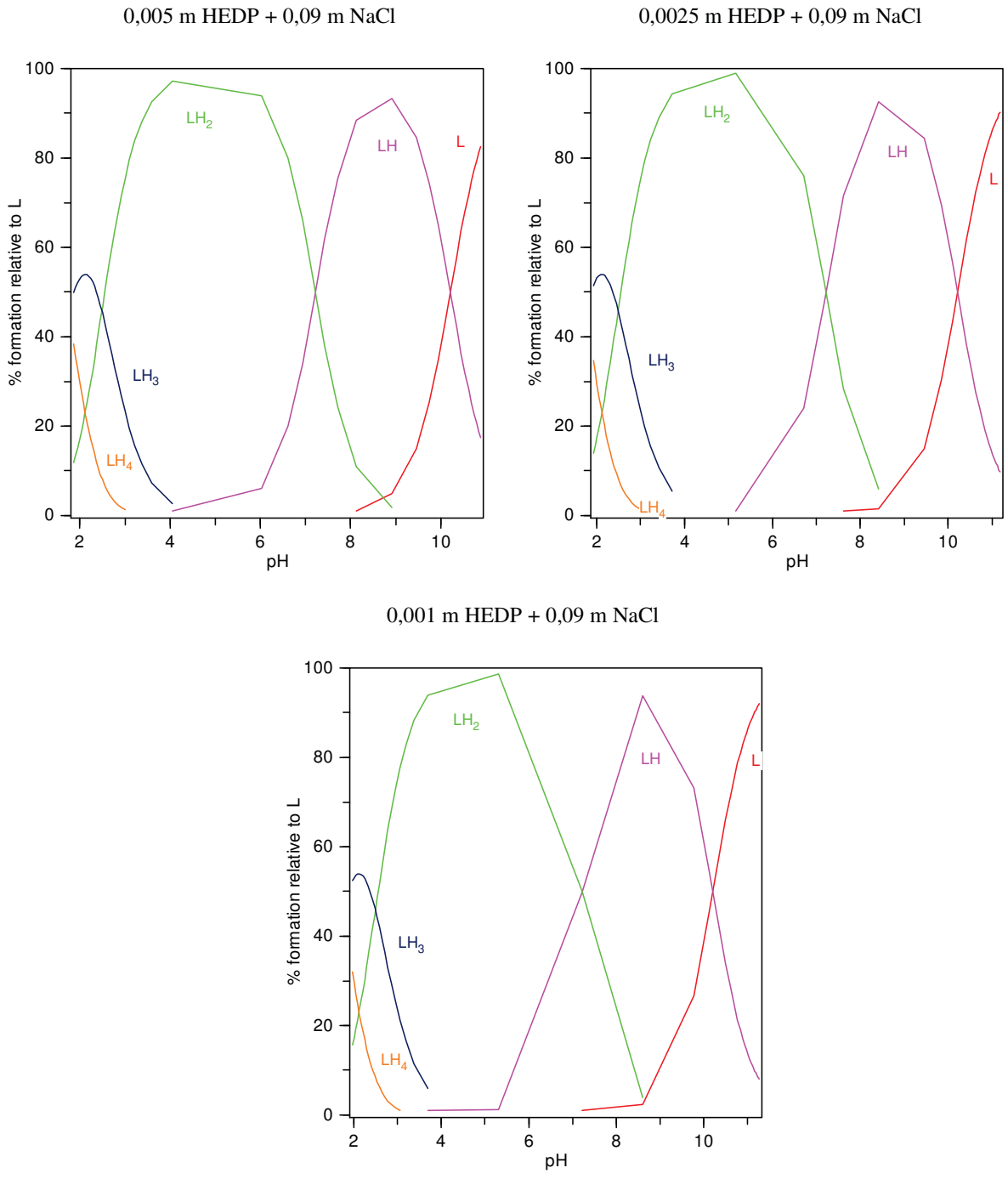


Abb. A1-6: Speziesverteilung von HEDP, pH=2-11; c_{HEDP}=0,005 mol/kg H_2O; 0,0025 mol/kg H_2O und 0,001 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 0,09 mol / kg H_2O; T=25°C.

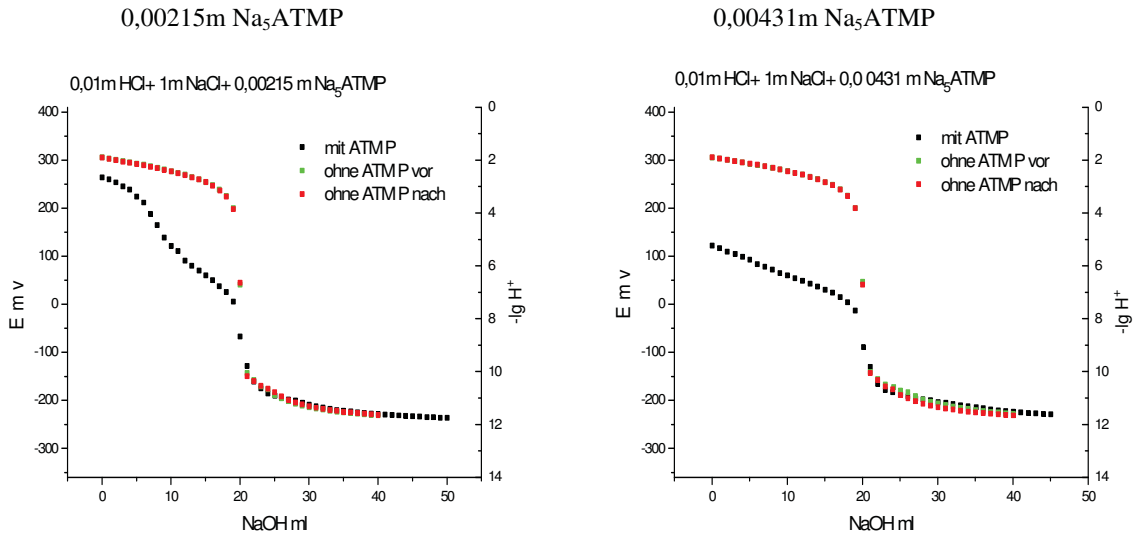


Abb. A1-7: Der Titrationsverlauf von Phosphonsäurelösung mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

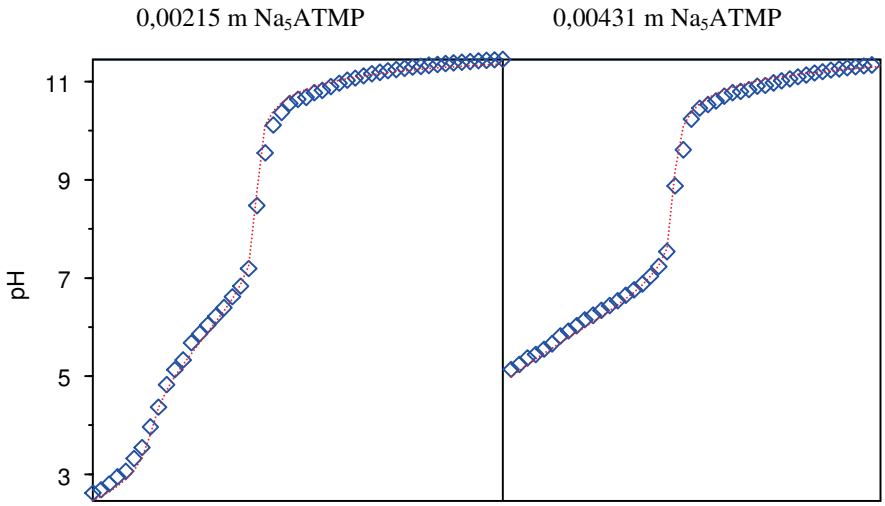


Abb. A1-8: Blaue diamantene Symbole; experimenteller Titrationsverlauf der Versuche bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, punktierte rote Kurven; Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

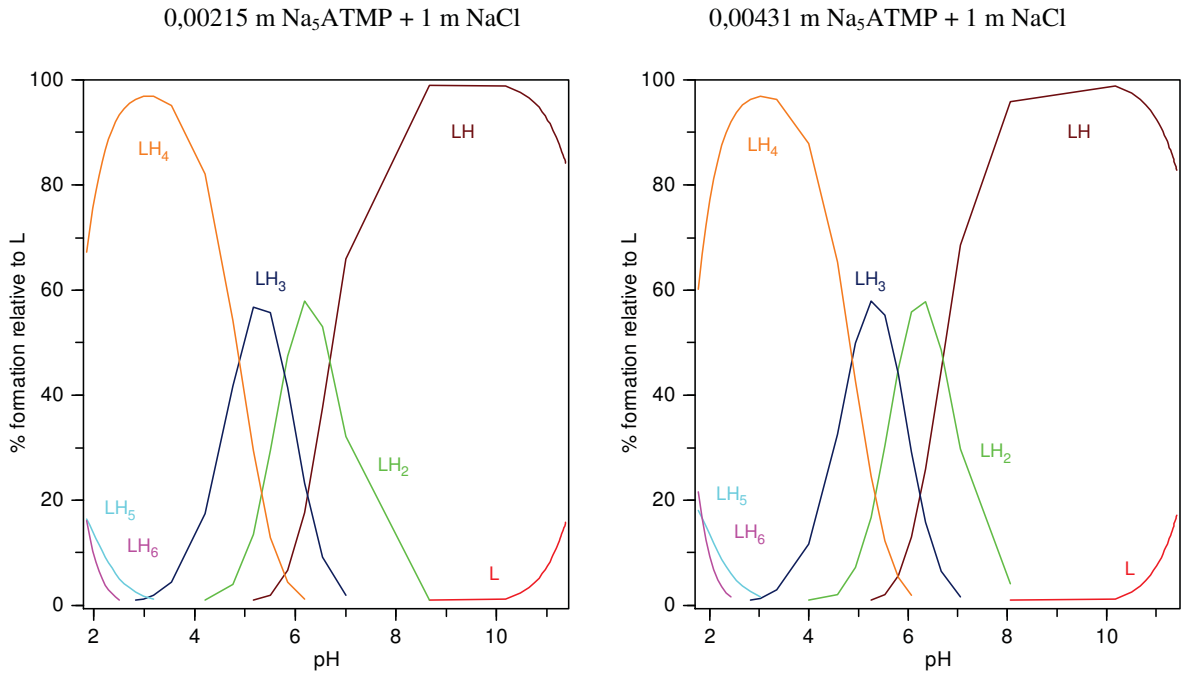


Abb. A1-9: Speziesverteilung von Na_5ATMP, pH = 2 - 11; c_{ATMP}=0,00431 mol/kg H_2O und 0,00215 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O; T=25°C.

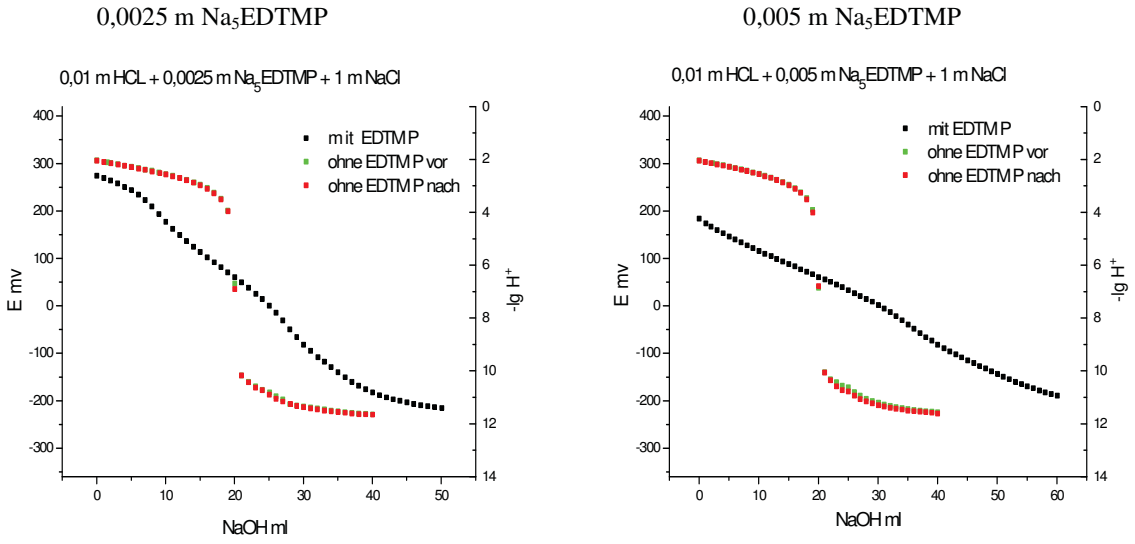


Abb. A1-10: Der Titrationsverlauf von Phosphonsäurelösung mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

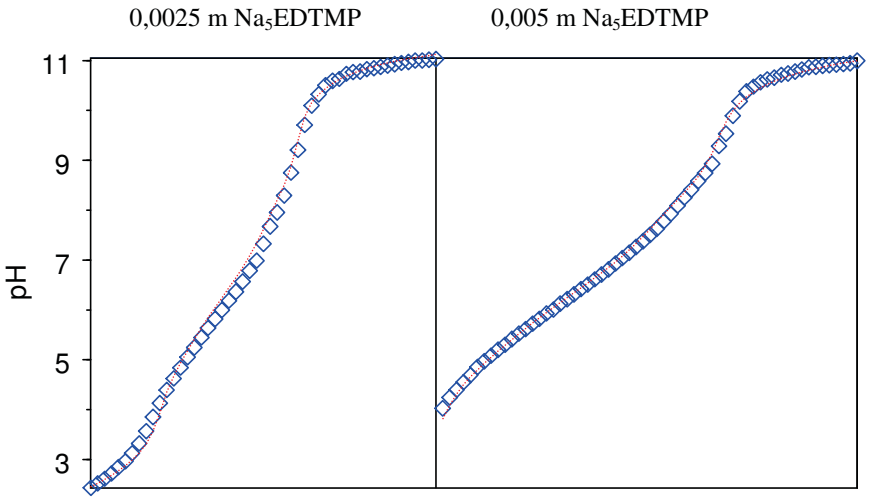


Abb. A1-11: Vergleich zwischen den experimentellen Titrationverläufen bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl und den manuellen Fittungen den Titrationsdaten mittels HYPERQUAD.

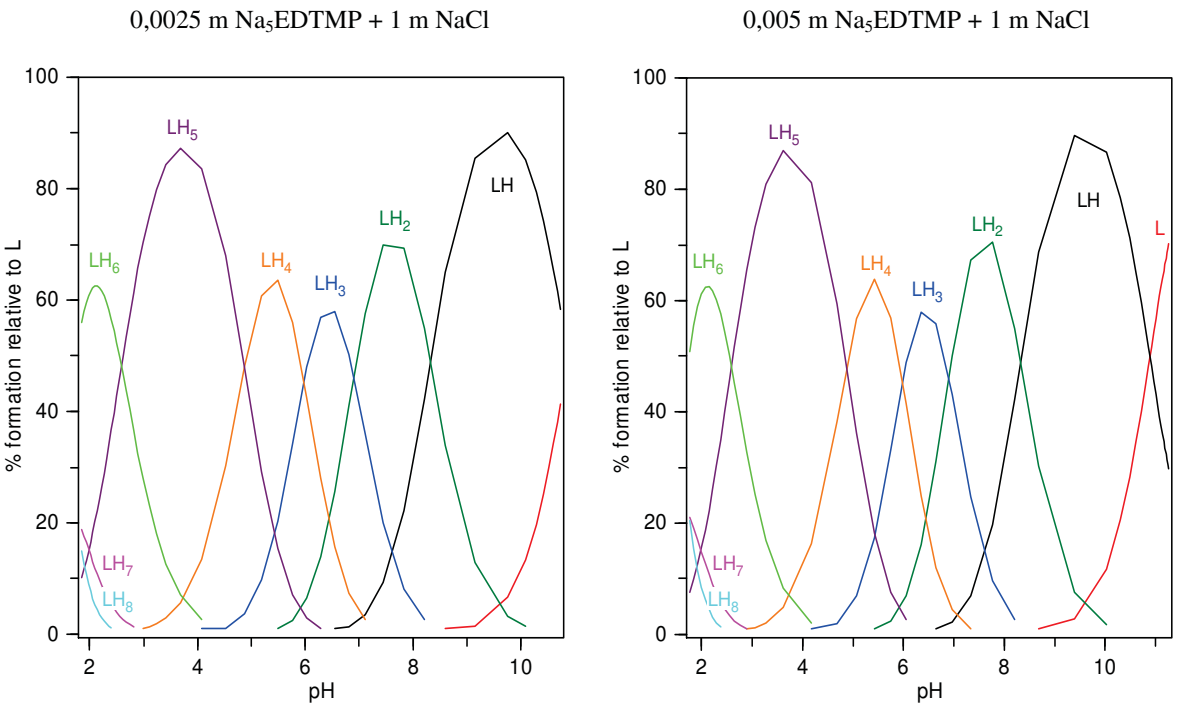


Abb. A1-12: Speziesverteilung von Na_5EDTMP, pH = 2 -11; c_{EDTMP}=0,005 mol/kg H_2O und 0,0025 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O; T=25°C.

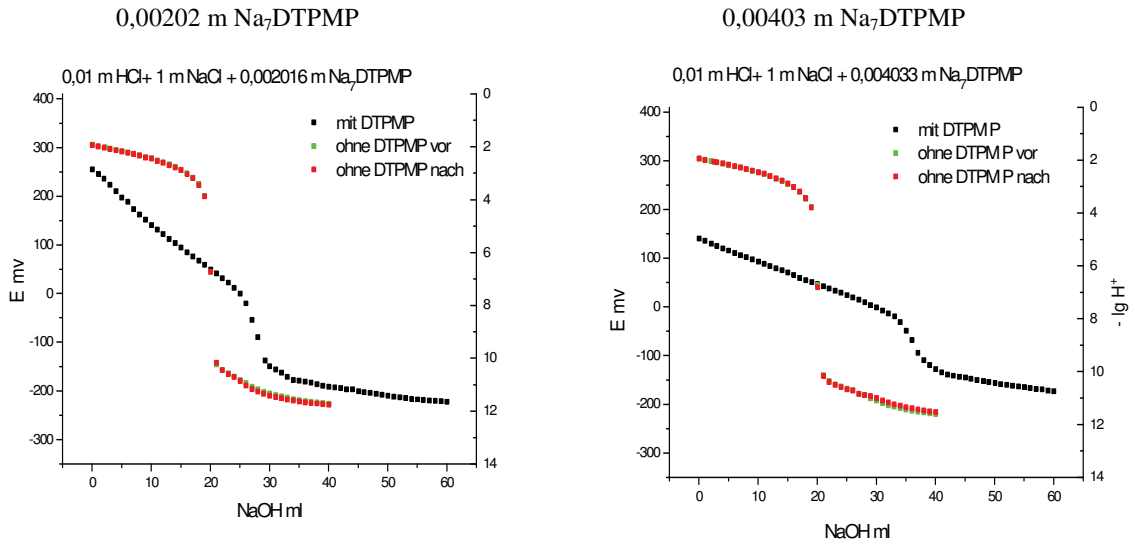


Abb. A1-13: Der Titrationsverlauf von Phosphonsäurelösung mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

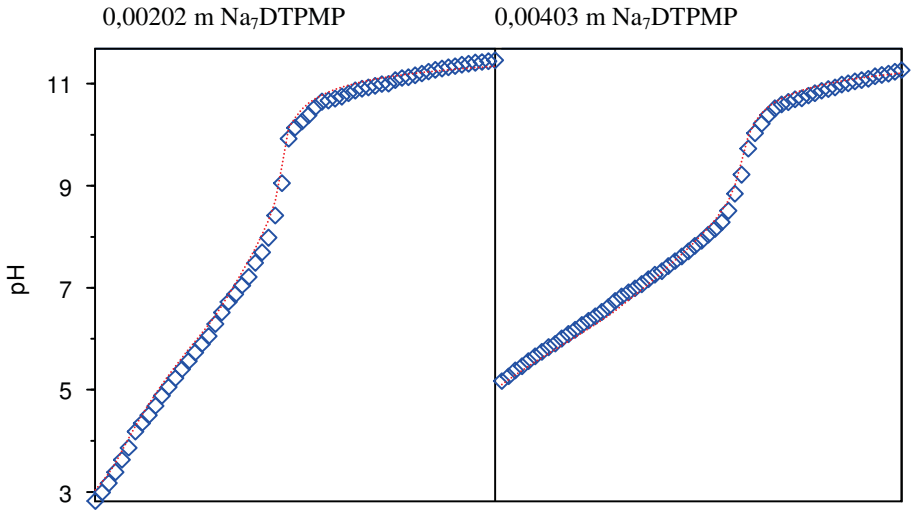


Abb. A1-14: Blaue diamantene Symbole; experimenteller Titrationsverlauf der Versuche bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, punktierte rote Kurven; Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

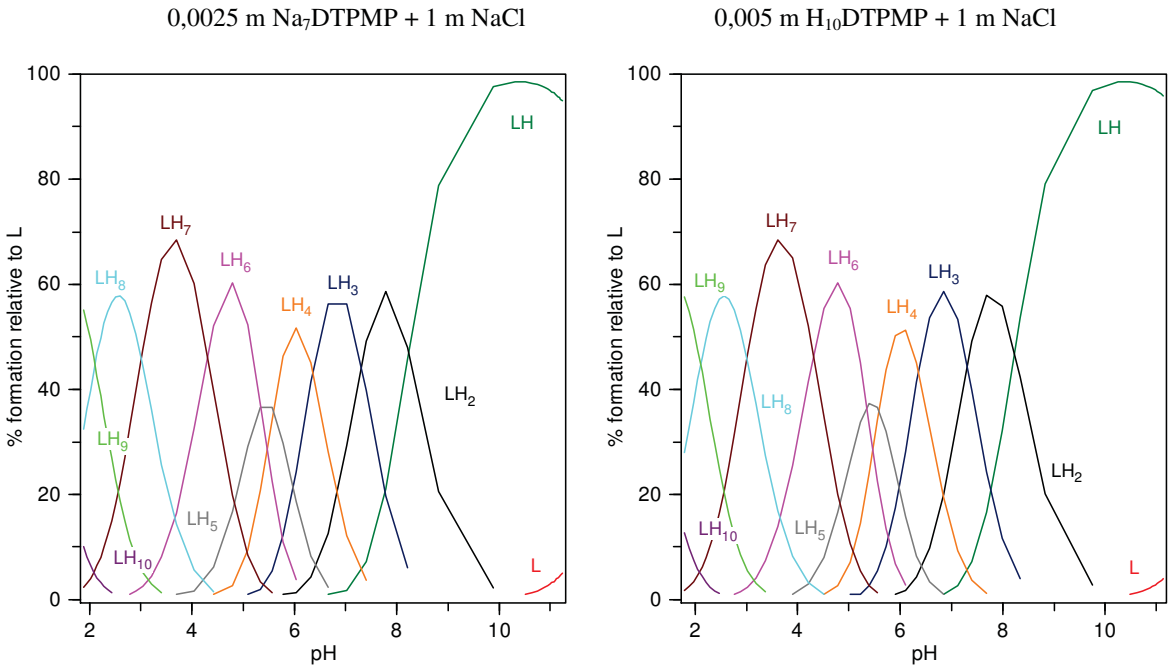
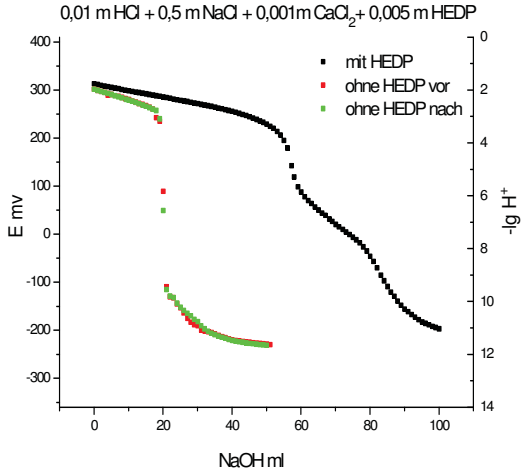


Abb. A1-15: Speziesverteilung von Na_7DTPMP, pH = 2 -11, c_{DTPMP}=0,005 mol/kg H_2O und 0,0025 mol / kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O; T=25°C.

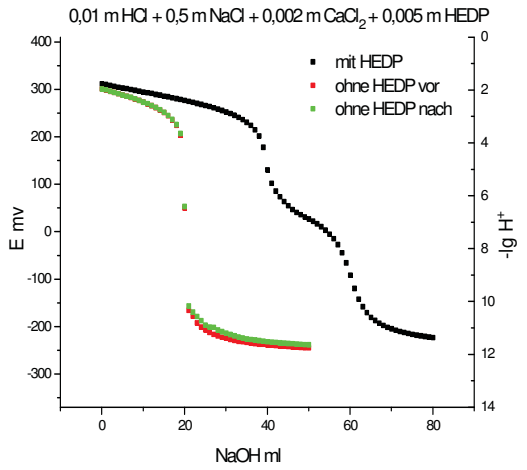
A2- Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Komplexsbildungskonstanten von verschiedenen Phosphonsäurelösungen und bei verschieden Ionenstärken von NaCl.

Ionenstärke von 0,5 m NaCl

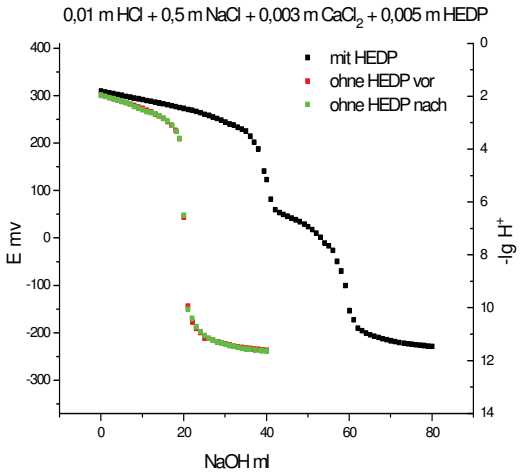
0,005 m HEDP + 0,001m $CaCl_2$



0,005 m HEDP + 0,002m $CaCl_2$



0,005 m HEDP + 0,003m $CaCl_2$



0,005 m HEDP + 0,004m $CaCl_2$

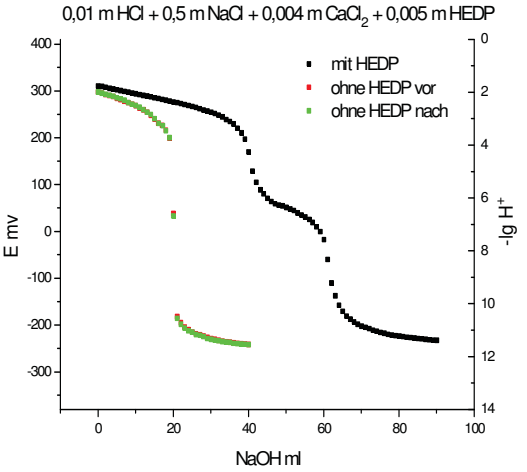
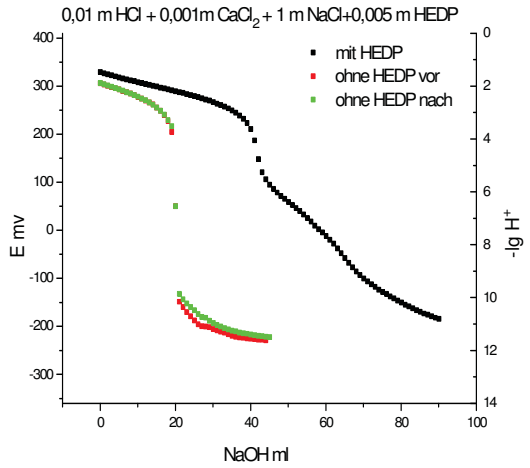
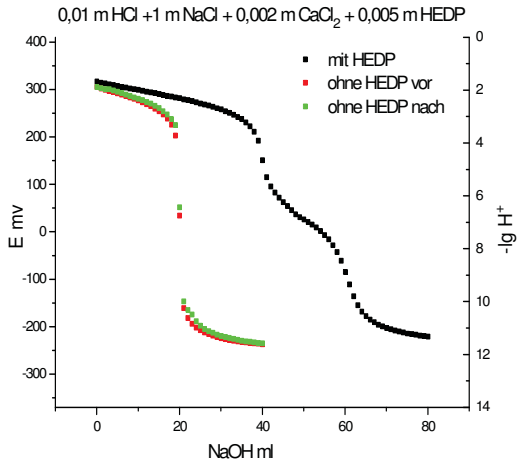


Abb. A2-1: Der Titrationsverlauf von Ca-HEDP mit NaOH-Lösung bei I = 0,5 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

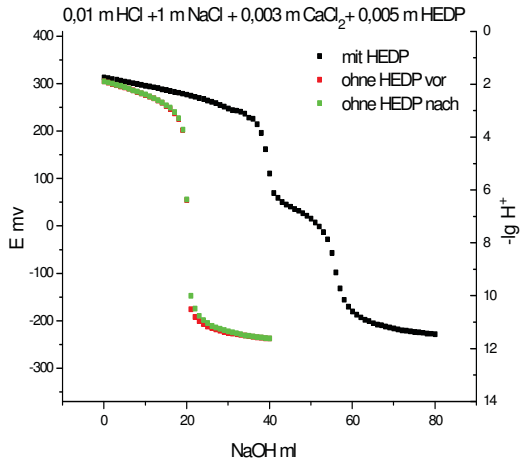
0,005 m HEDP + 0,001m $CaCl_2$



0,005 m HEDP + 0,002m $CaCl_2$



0,005 m HEDP + 0,003m $CaCl_2$



0,005 m HEDP + 0,004m $CaCl_2$

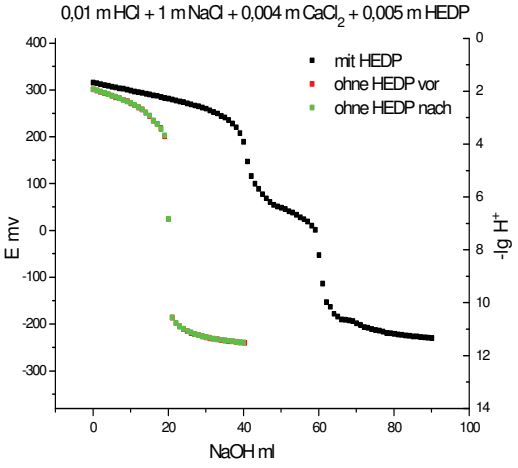
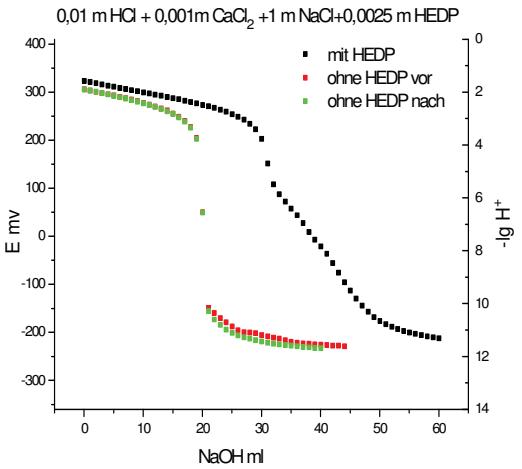
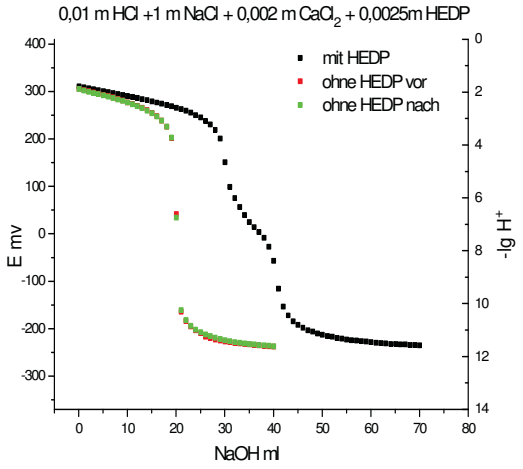


Abb. A2-2: Der Titrationsverlauf von Ca-HEDP mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

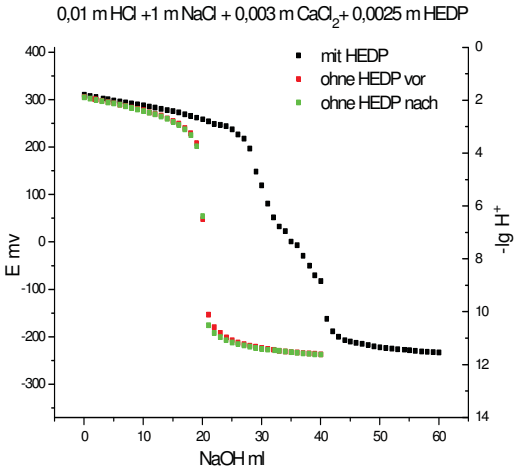
0,0025 m HEDP + 0,001m $CaCl_2$



0,0025 m HEDP + 0,002m $CaCl_2$



0,0025 m HEDP + 0,003m $CaCl_2$



0,0025 m HEDP + 0,004m $CaCl_2$

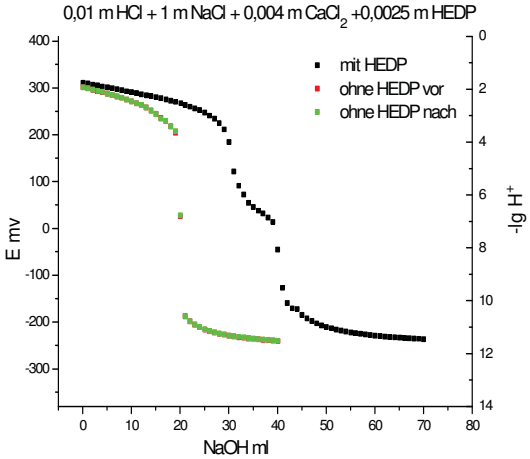


Abb. A2-3: Der Titrationsverlauf von Ca-HEDP mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

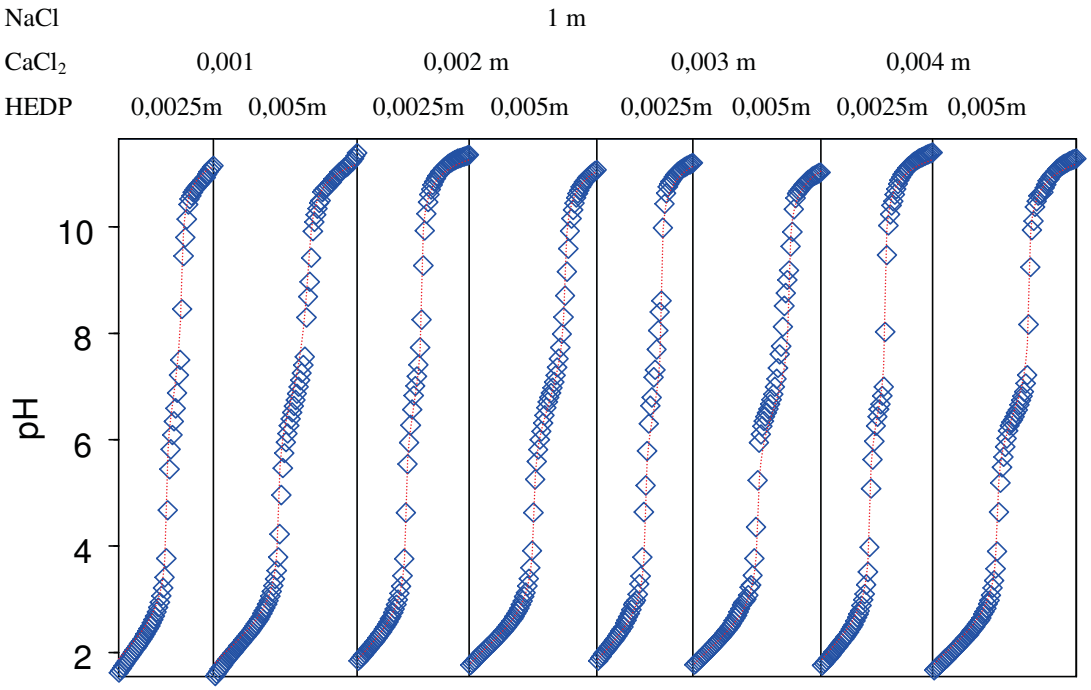


Abb. A2-4: Blaue diamantene Symbole; experimenteller Titrationsverlauf der Versuche bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, punktierte rote Kurven; Fittung der potentiometrischen Daten mittels HYPERQUAD.

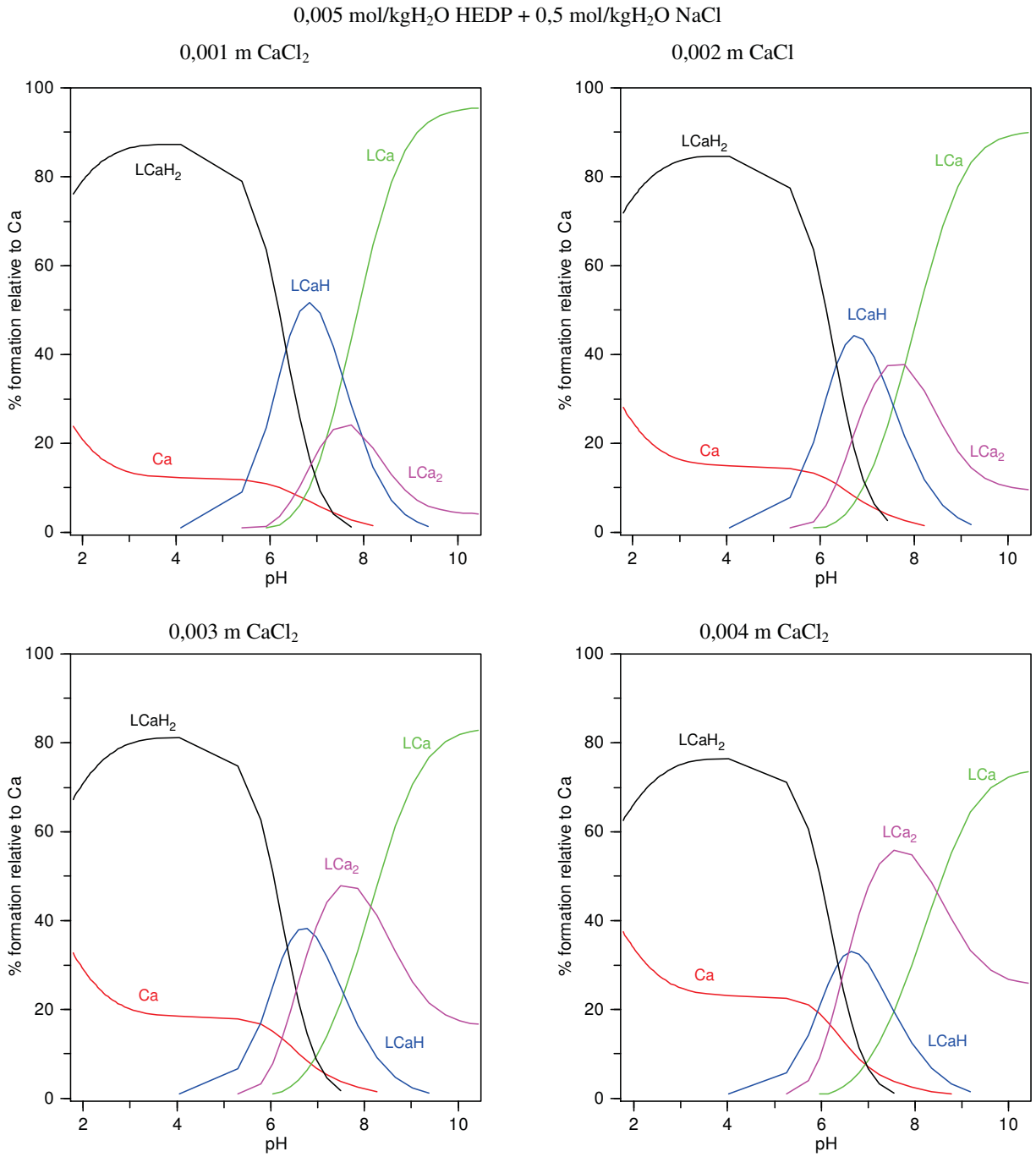


Abb. A2-5: Speziesverteilung von Ca-HEDP, pH = 2 - 10; C_{HEDP}=0,005 mol/kg H_2O; C_{Ca}=0,001; 0,002; 0,003 und 0,004 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 0,5 mol / kg H_2O, T = 25°C.

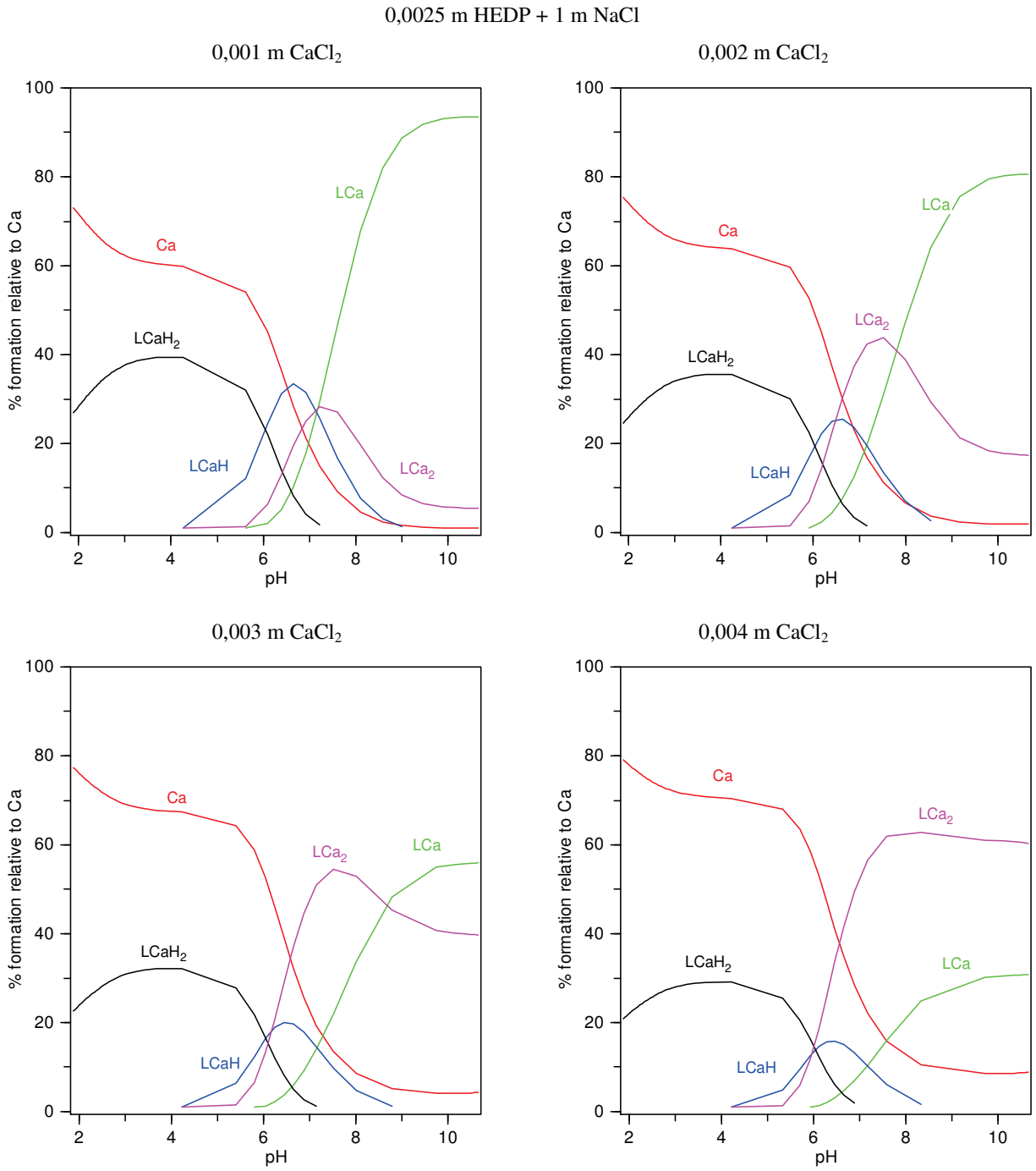


Abb. A2-6: Speziesverteilung von Ca-HEDP, pH = 2 - 10; C_{HEDP}=0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}=0,001; 0,002; 0,003 und 0,004 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

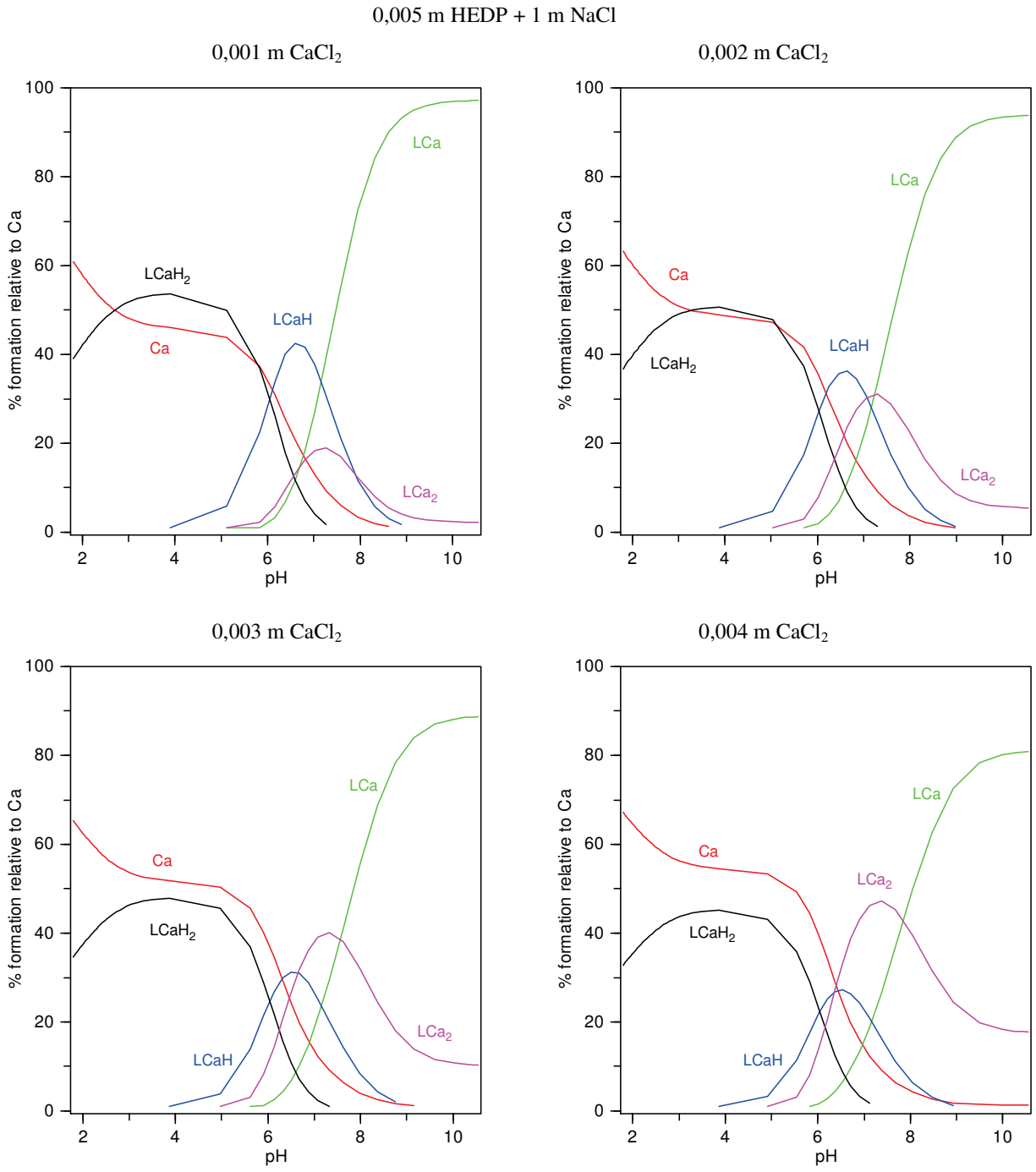


Abb. A2-7: Speziesverteilung von Ca-HEDP, pH = 2 - 10; C_{HEDP}=0,005 mol/kg H_2O; C_{Ca}=0,001; 0,002; 0,003 und 0,004 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

- Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Ca-ATMP Komplexen bei Ionenstärke von 1 m NaCl und mit Na_5ATMP als Ausgangsstoff.

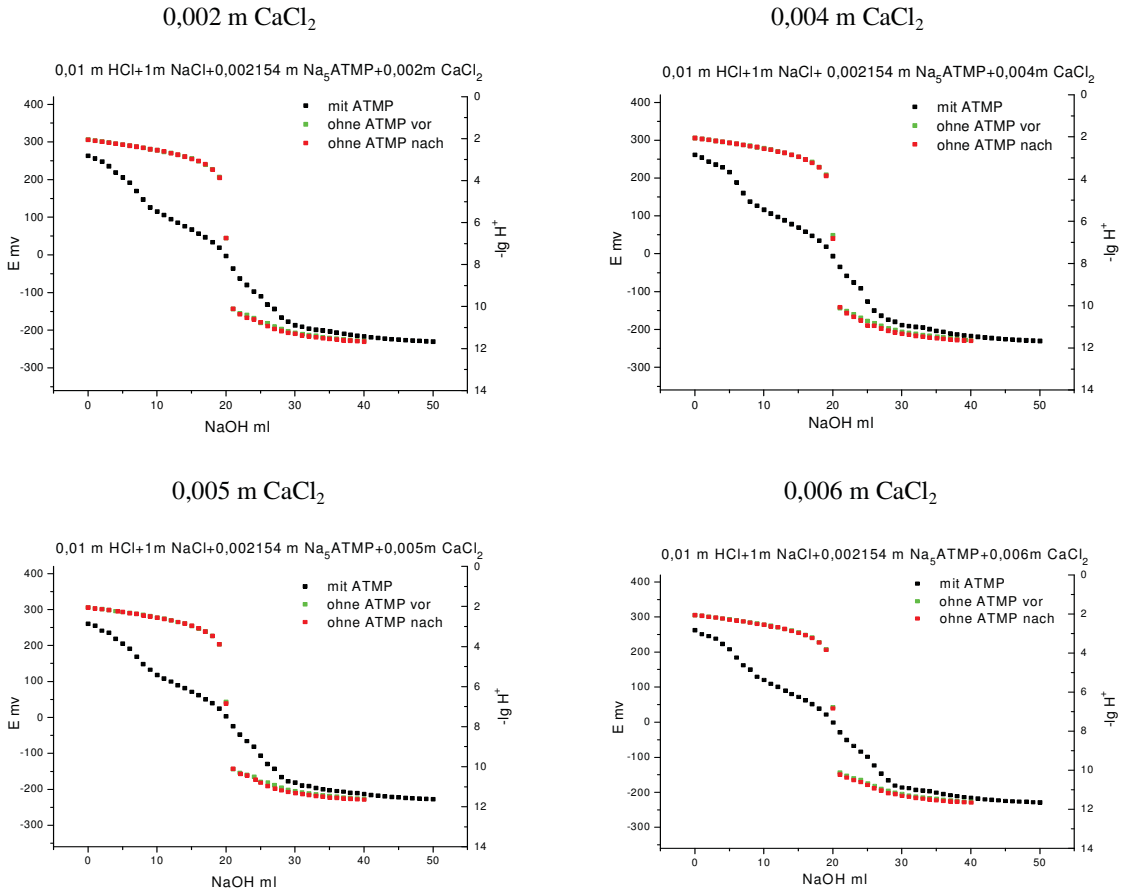


Abb. A2-8: Der Titrationsverlauf von Ca-ATMP mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

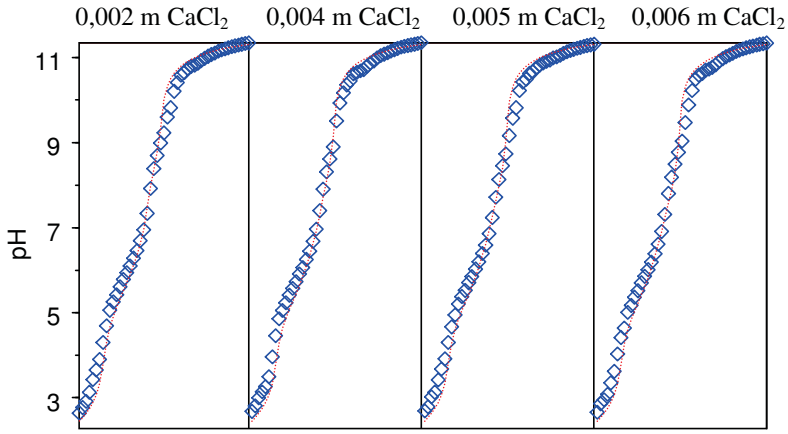


Abb. A2-9: Ein Vergleich zwischen den experimentellen Titrationverläufen bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl und den manuellen Fittungen der Titrationsdaten mittels HYPERQUAD.

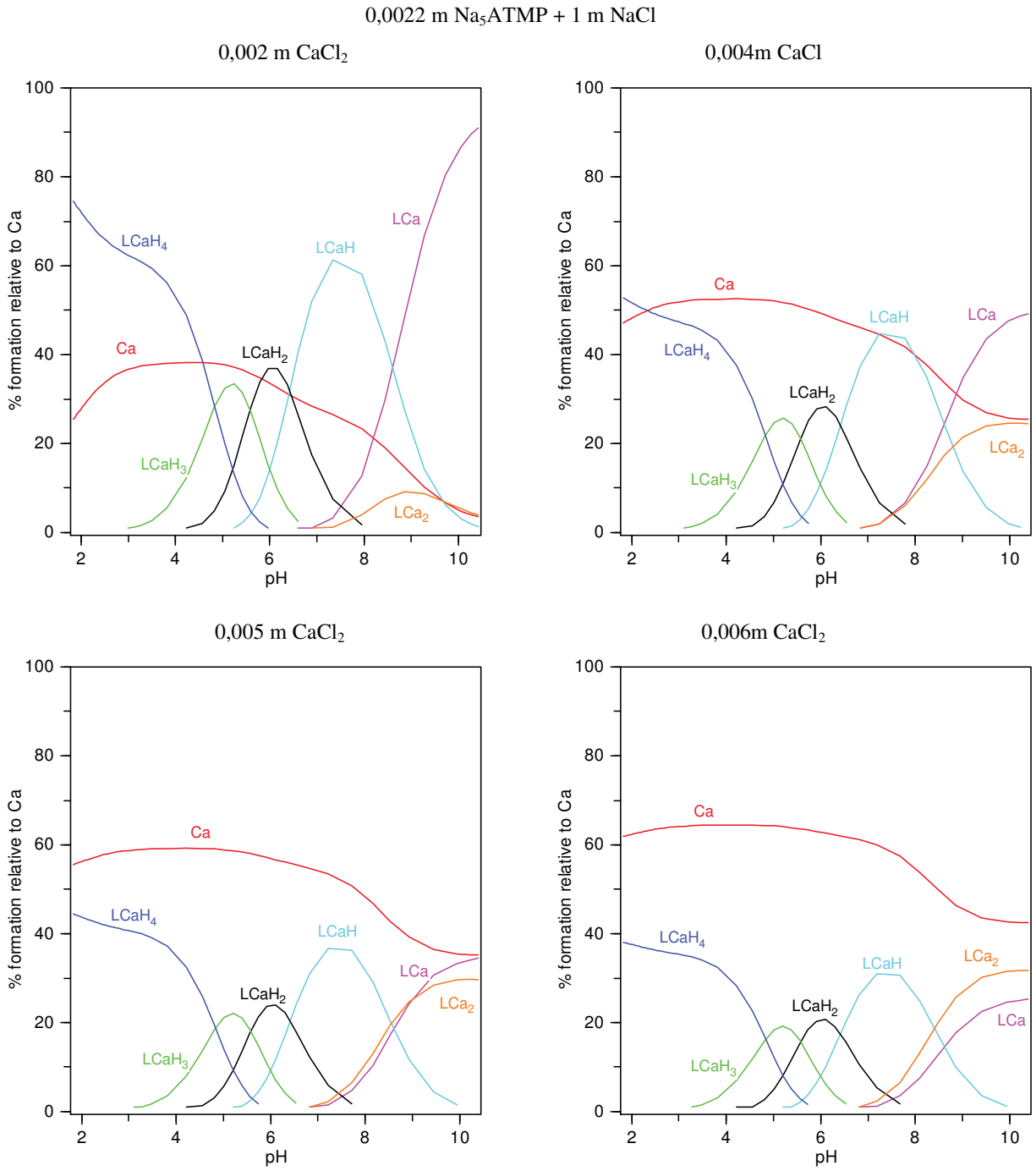


Abb. A2-10: Speziesverteilung von Ca-ATMP, pH = 2 - 10; $C_{Na5ATMP}$ =0,0022 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol/kg H_2O; I_{NaCl} = 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

- Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Ca-EDTMP Komplexen bei Ionenstärke von 1 m NaCl und mit Na_5EDTMP als Ausgangstoff.

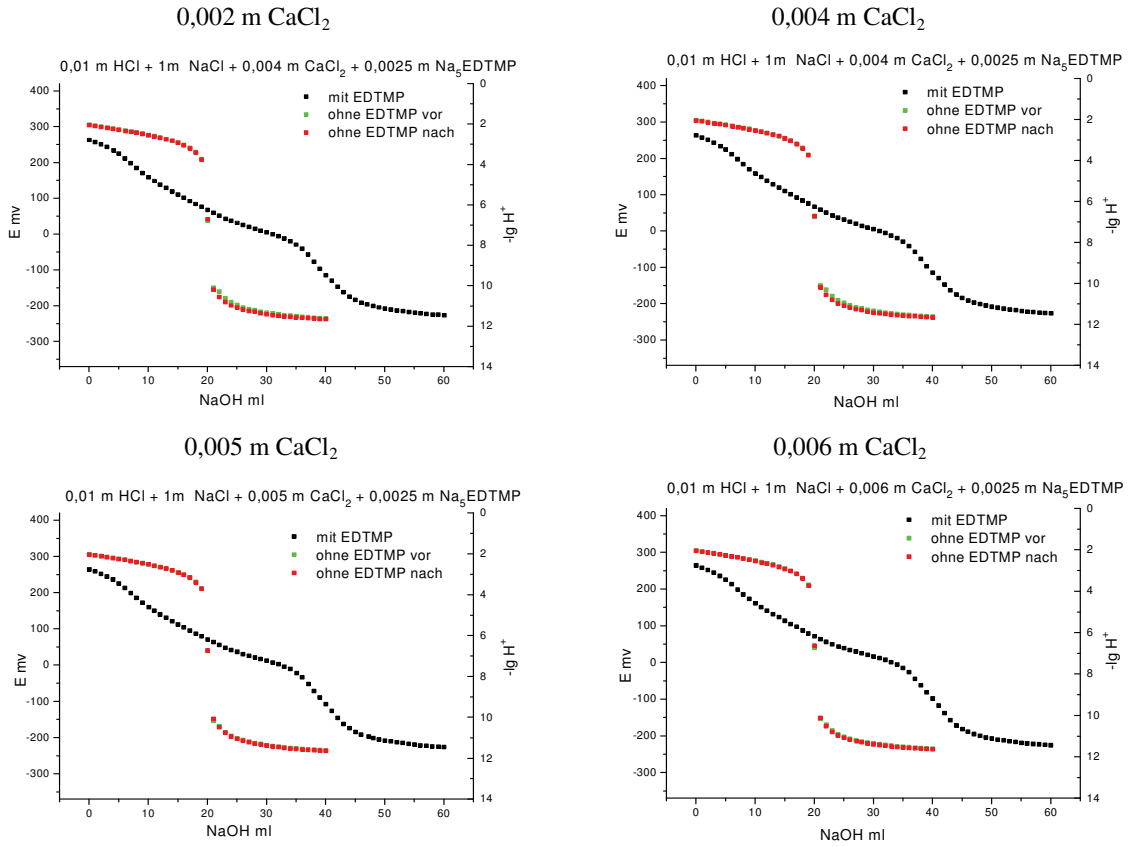


Abb. A2-11: Der Titrationsverlauf von Ca-EDTMP mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

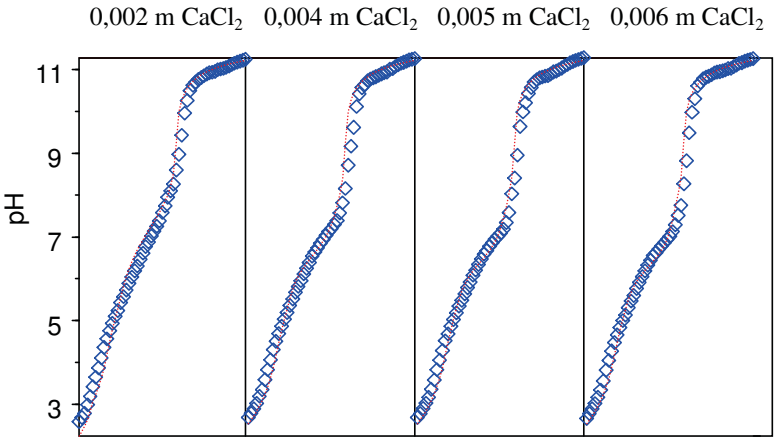


Abb. A2-12: Ein Vergleich zwischen den experimentellen Titrationverläufen bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl und den manuellen Fittungen der Titrationsdaten mittels HYPERQUAD.

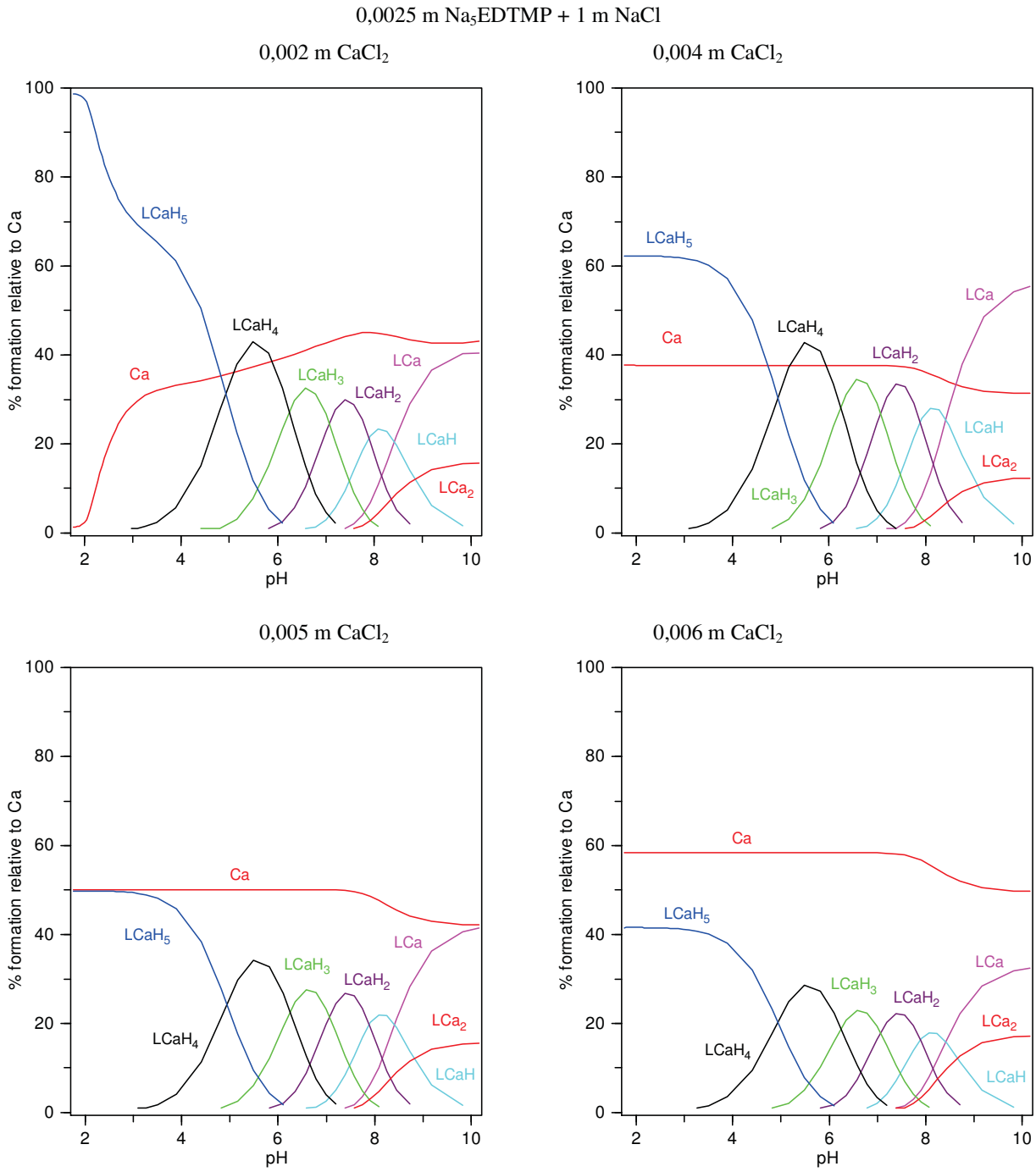


Abb. A2-13: Speziesverteilung von Ca-EDTMP, pH = 2 - 10; $C_{Na5EDTMP}$ =0,0025 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol/kg H_2O; I_{NaCl}= 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

- Titrationsverlauf der Versuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Ca-DTPMP Komplexen bei Ionenstärke von 1 m NaCl und mit Na_7DTPMP als Ausgangstoff.

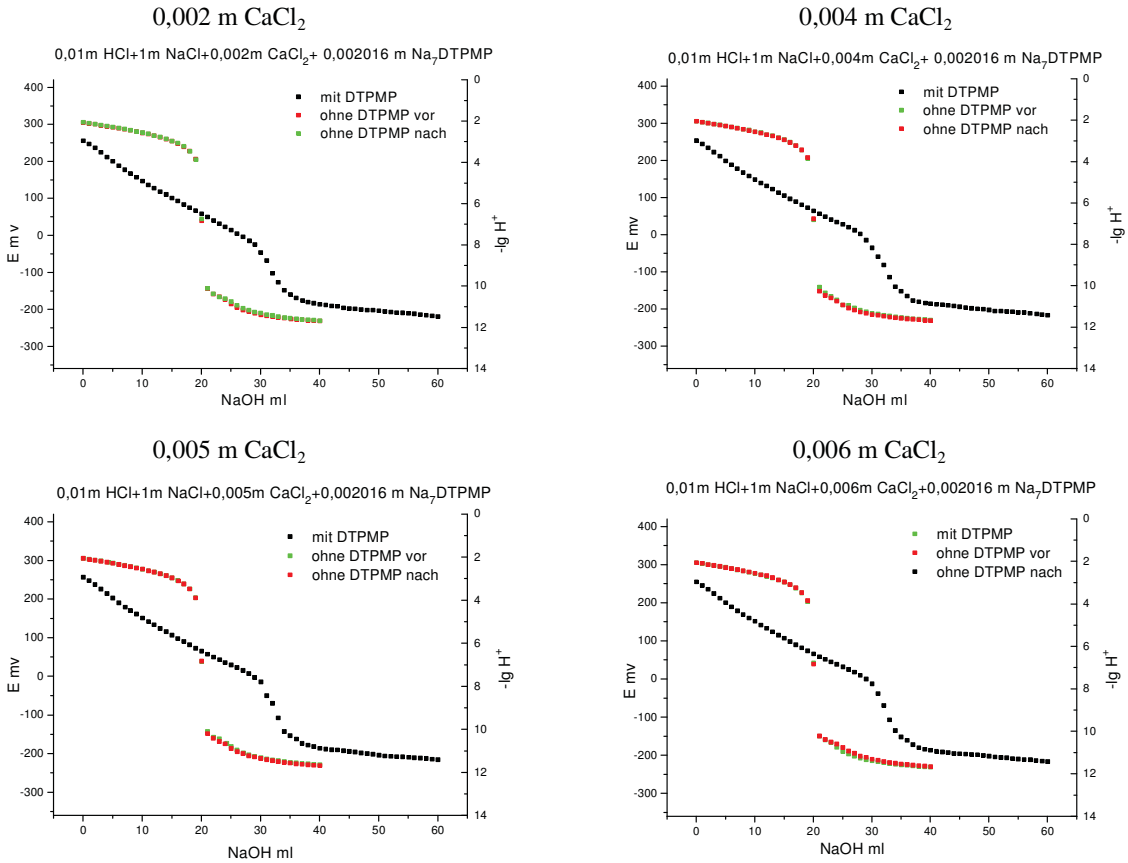


Abb. A2-14: Der Titrationsverlauf von Ca-DTPMP mit NaOH-Lösung bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl, und zughörige Blanktitrationen vor und nach jedem Versuch.

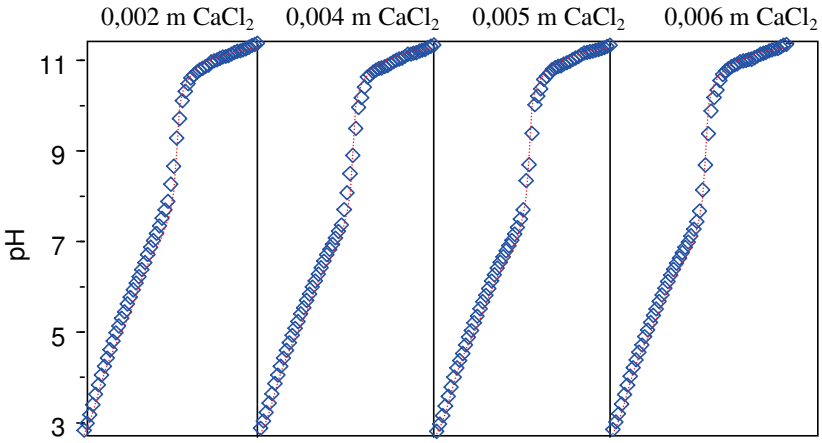


Abb. A2-15: Ein Vergleich zwischen den experimentellen Titrationverläufe bei I = 1 mol/kg H_2O an NaCl und den manuellen Fittungen der Titrationsdaten mittels HYPERQUAD.

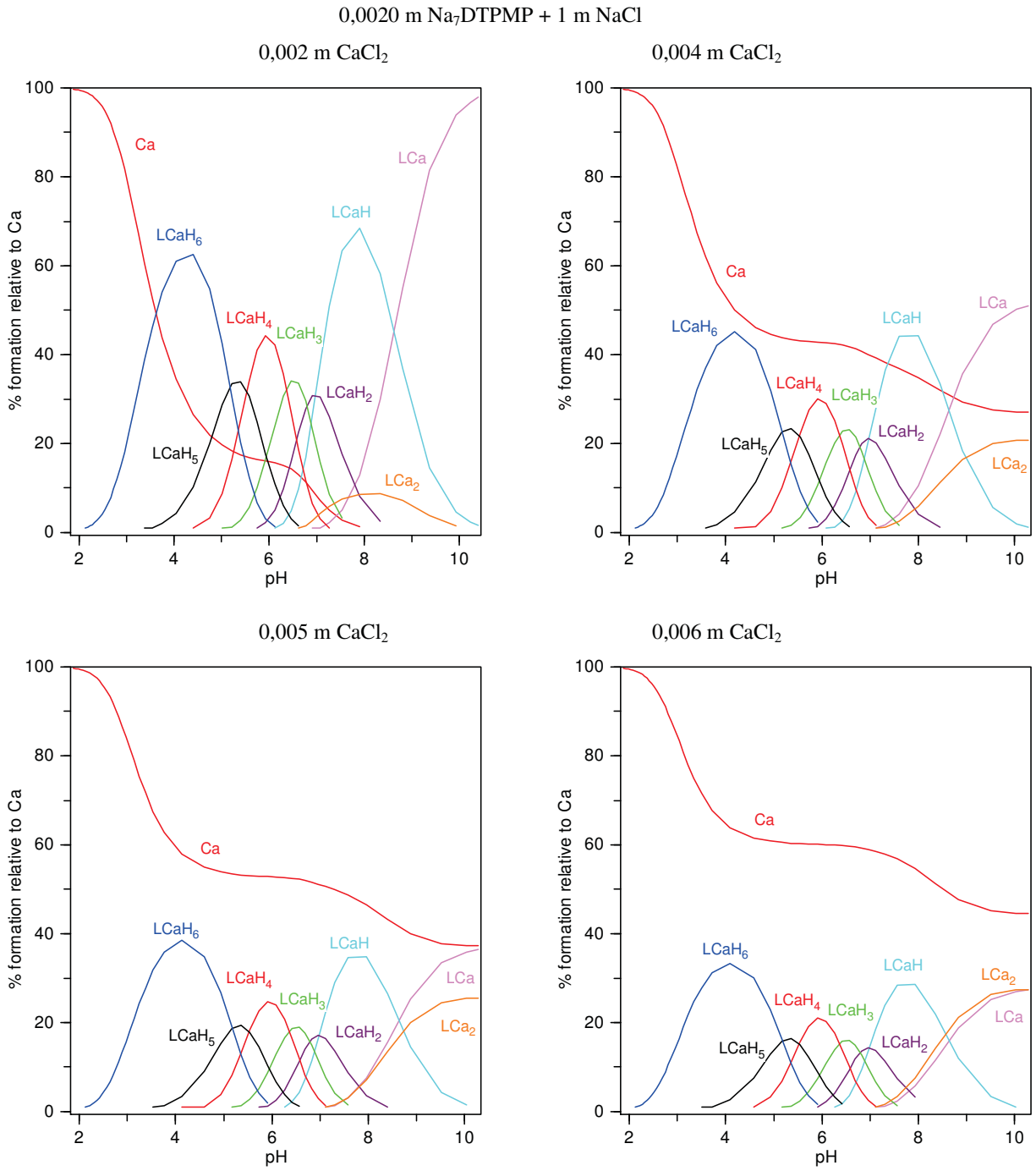


Abb. A2-16: Speziesverteilung von Ca-DTPMP, pH = 2 - 10; $C_{Na7DTPMP}$ =0,0020 mol/kg H_2O; C_{Ca}= 0,002; 0,004; 0,005 und 0,006 mol/kg H_2O; I_{NaCl}= 1 mol / kg H_2O, T = 25°C.

Anhang B- Ramanspektren den hergestellten Feststoffe, die von verschiedenen Ansätzen für jede Phosphonsäuere bei 25°C, und 100°C präpariert wurden.

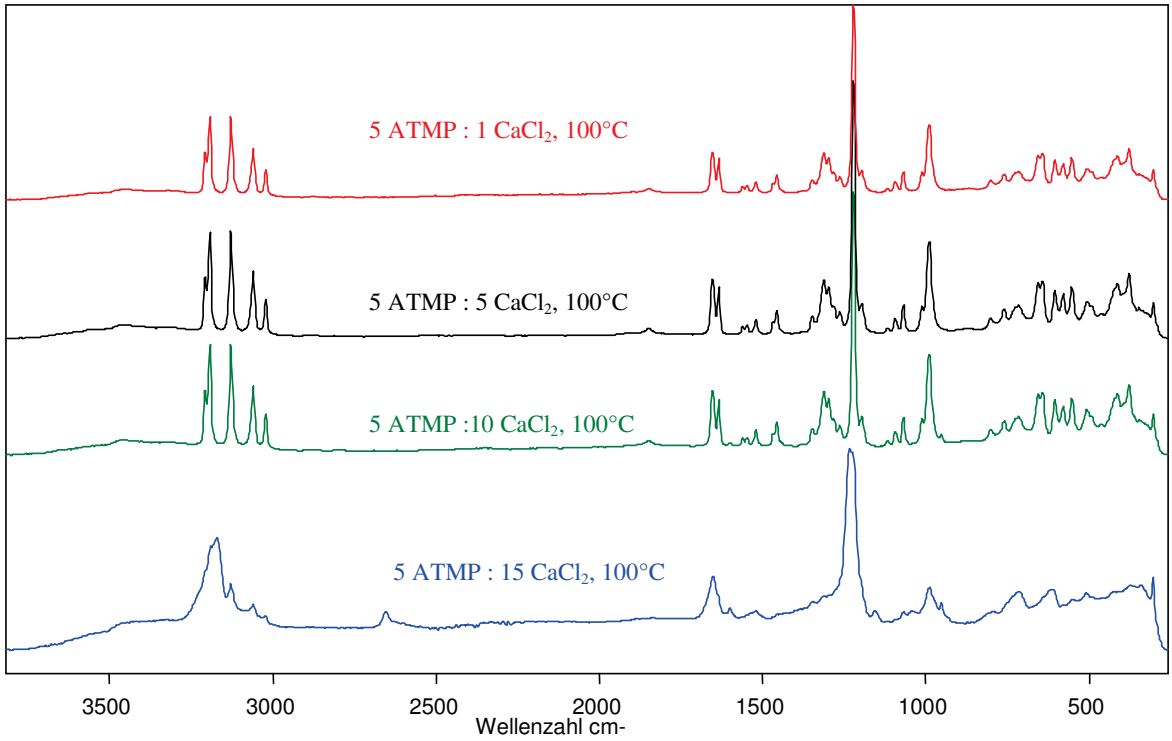


Abb. B-1: Ramanspektren der ATMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

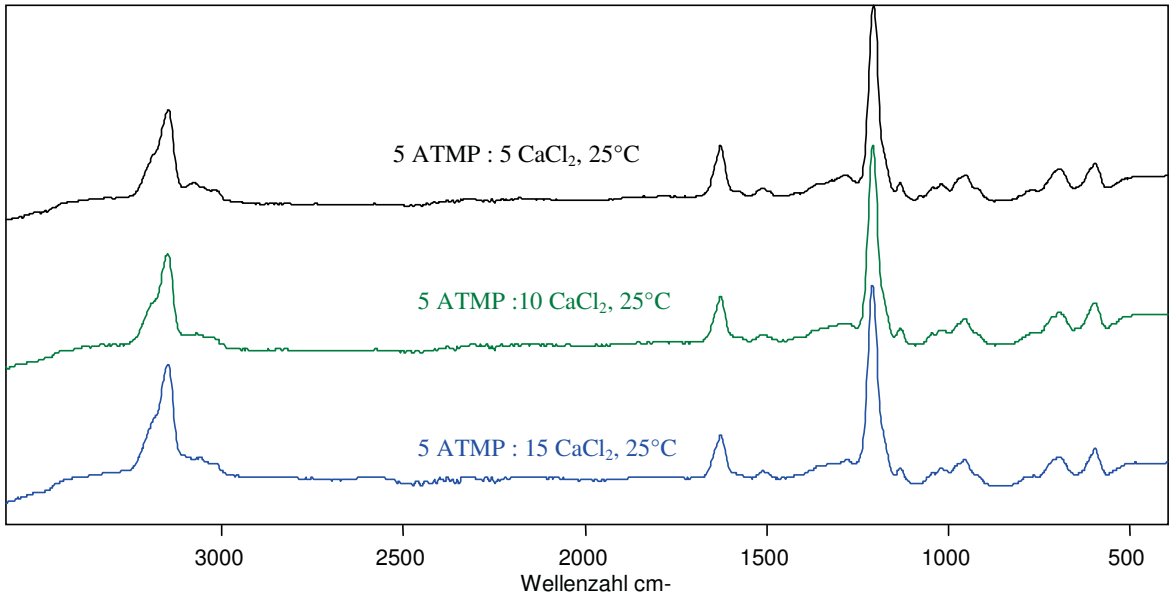


Abb. B-2: Ramanspektren der ATMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

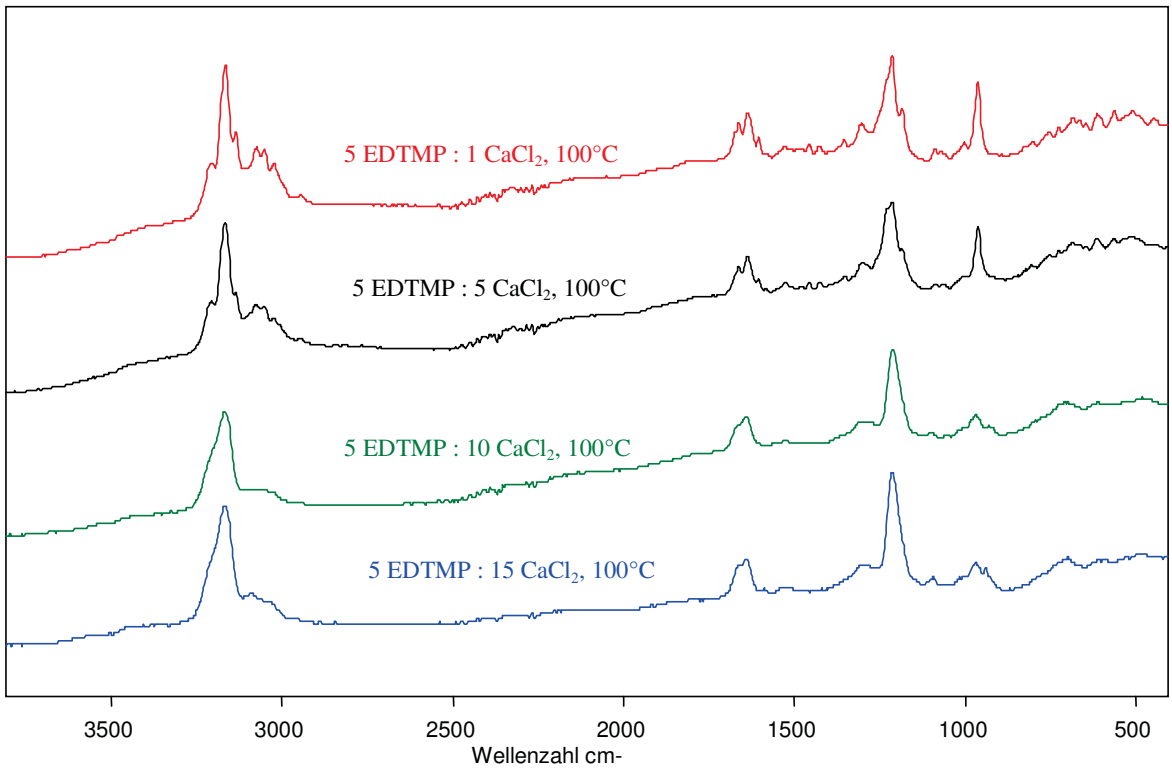


Abb. B-3: Ramanspektren der EDTMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

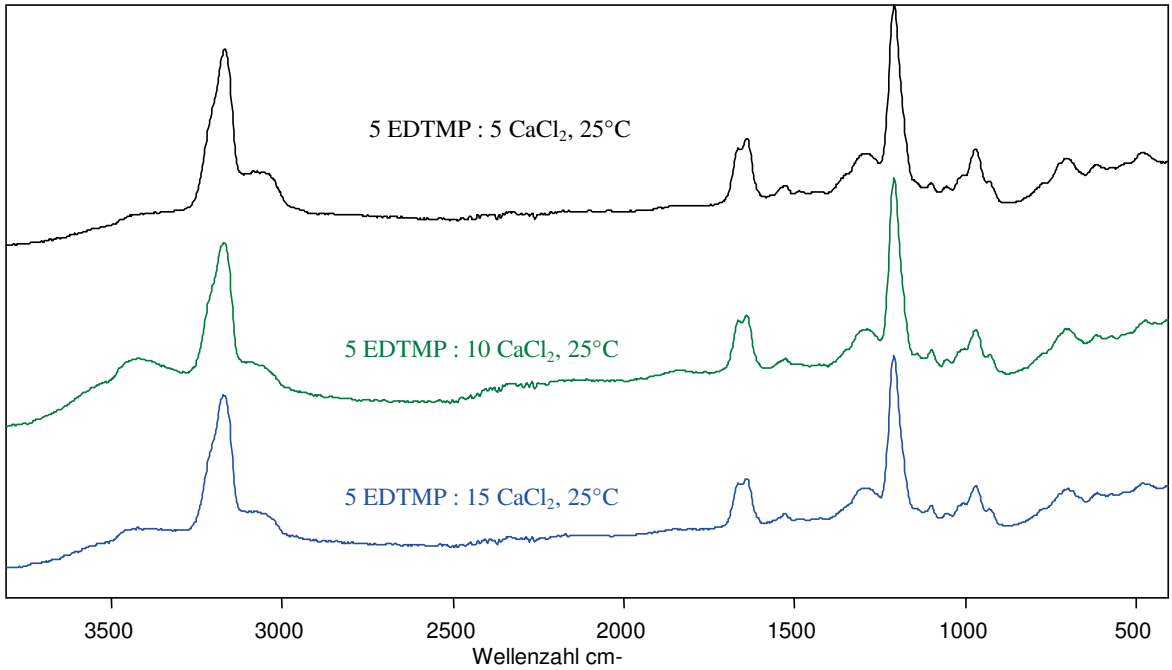


Abb. B-4: Ramanspektren der EDTMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

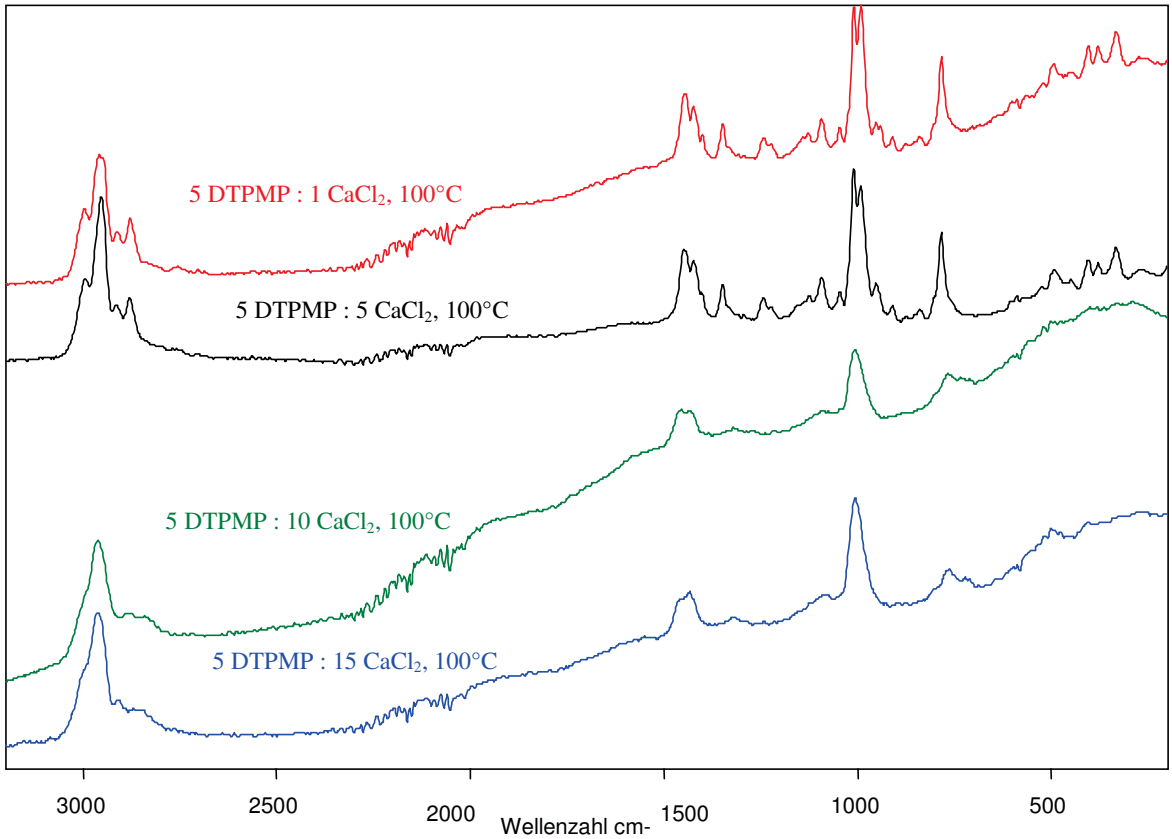


Abb. B-5: Ramanspektren der DTPMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

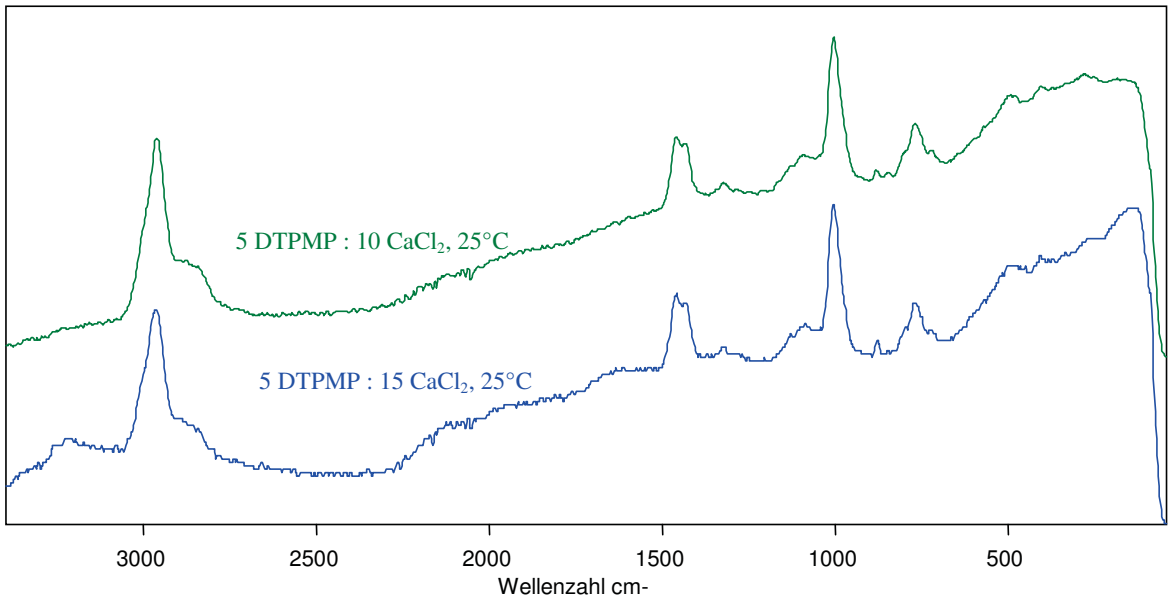


Abb. B-6: Ramanspektren der DTPMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

Anhang C- Pulverdiffraktogramme der hergestellten Feststoffe, die von verschiedenen Ansätzen für jede Phosphonsäuere bei 25°C, und 100°C präpariert wurden.

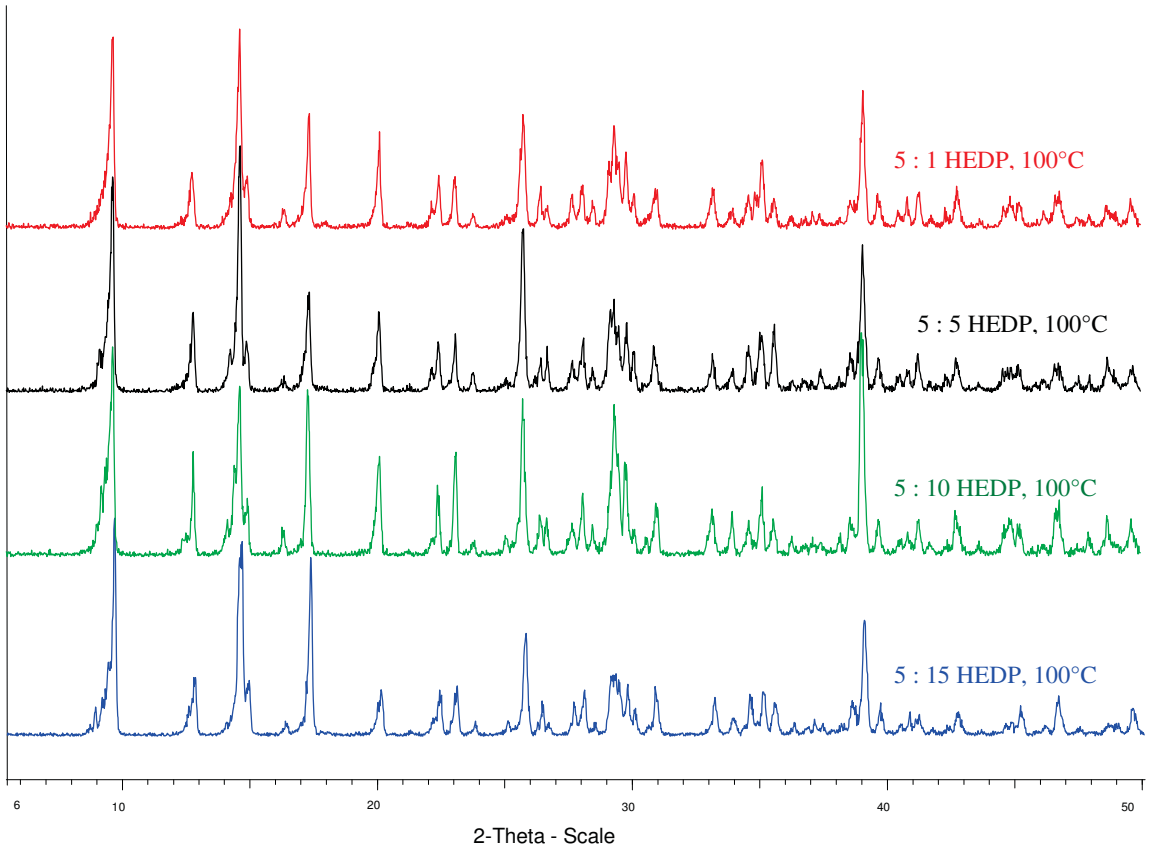


Abb. C-1: Pulverdiffraktogramme der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

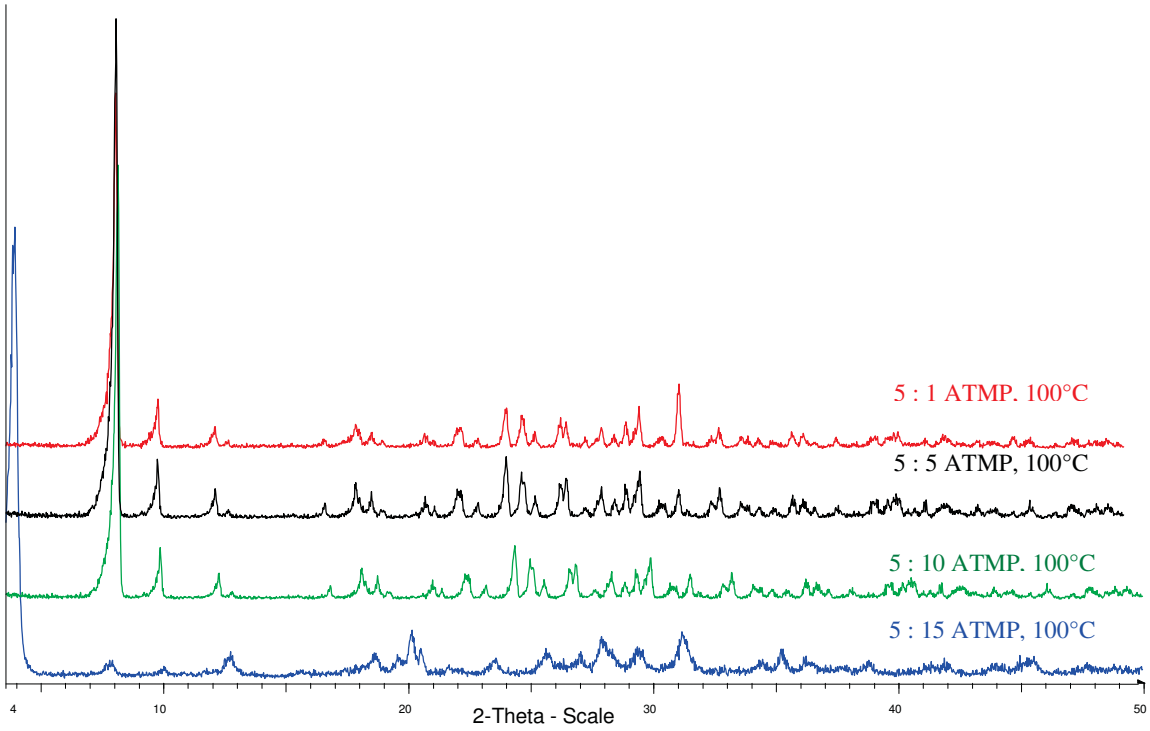


Abb. C-2: Pulverdiffraktogramme der ATMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

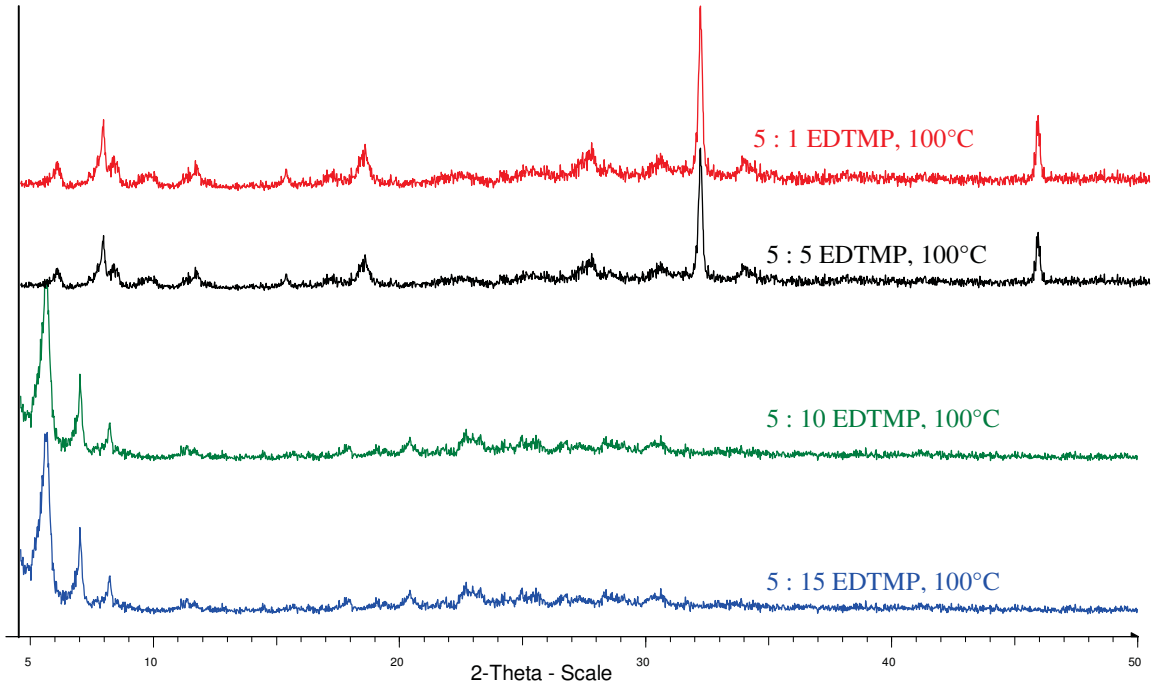


Abb. C-3: Pulverdiffraktogramme der EDTMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

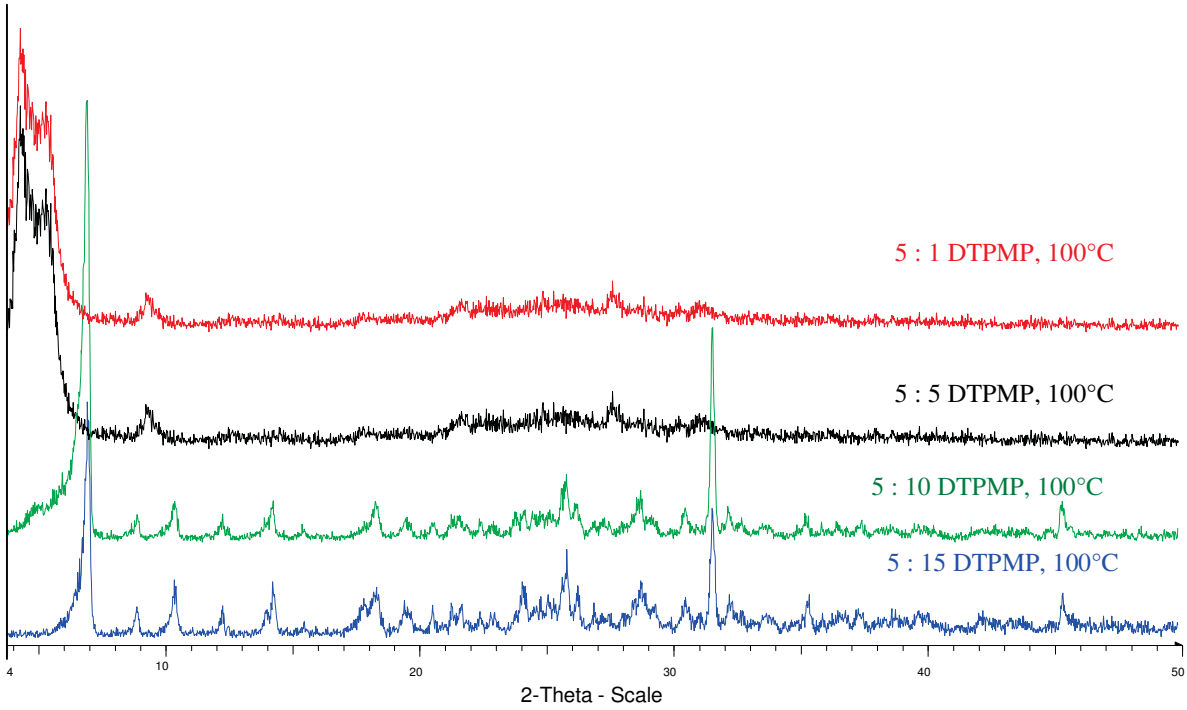


Abb. C-4: Pulverdiffraktogramme der DTPMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 100°C hergestellt wurden.

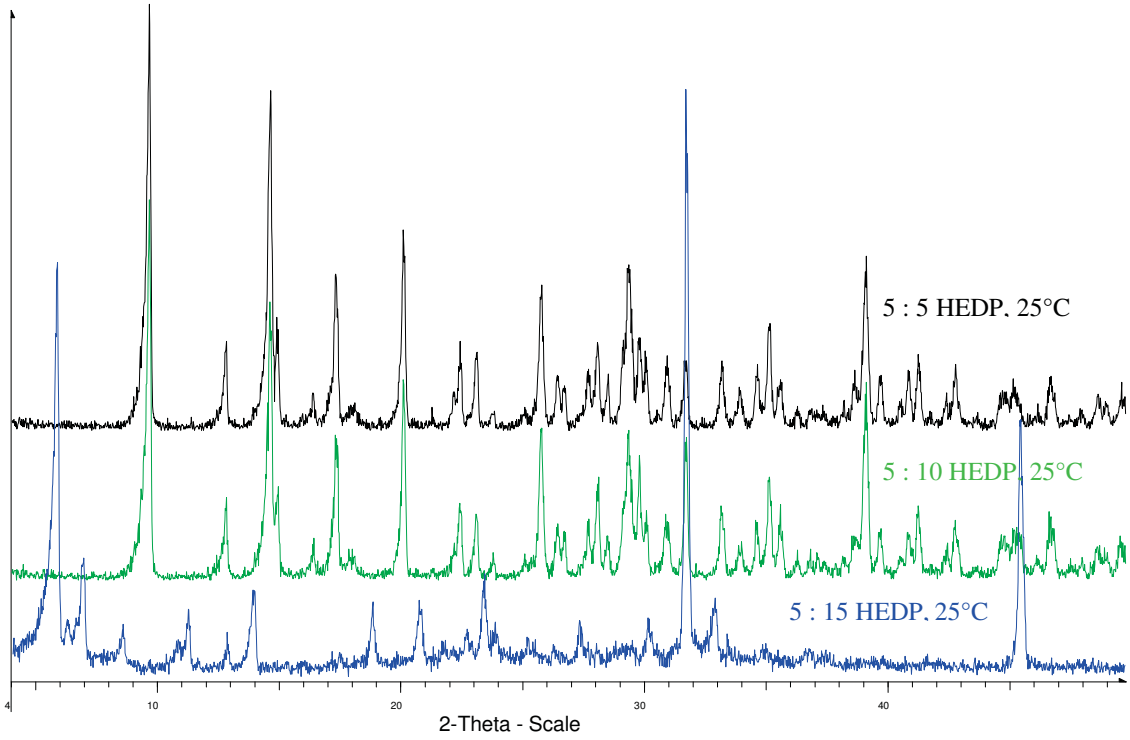


Abb. C-5: Pulverdiffraktogramme der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

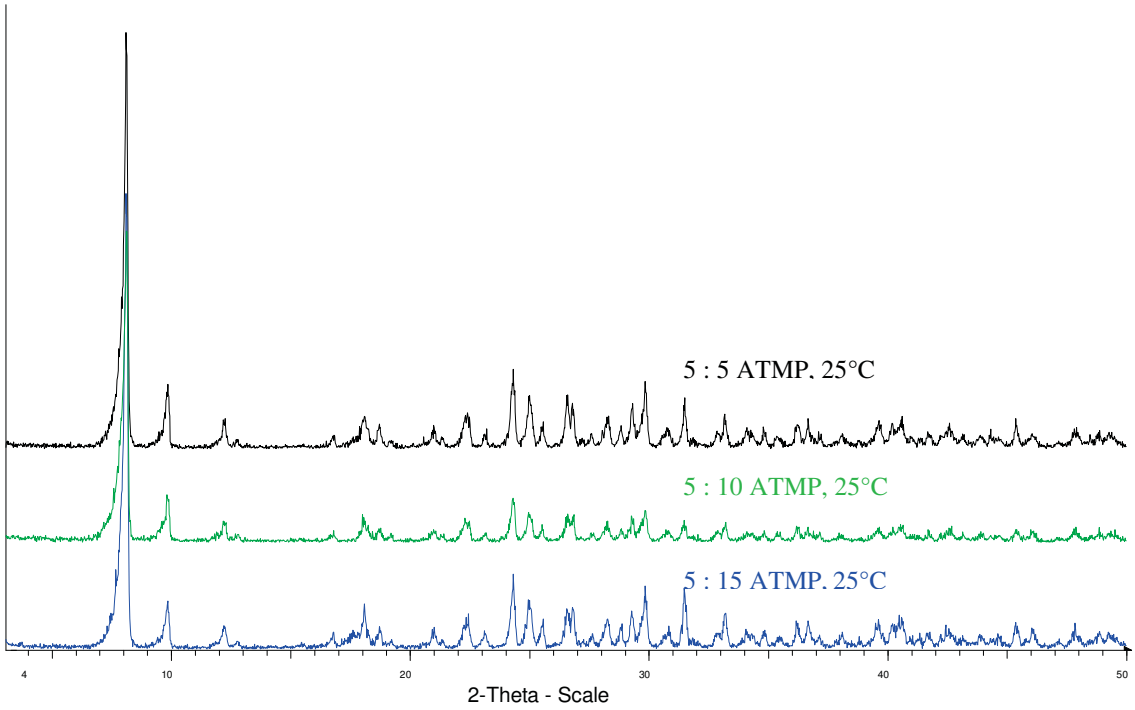


Abb. C-6: Pulverdiffraktogramme der ATMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

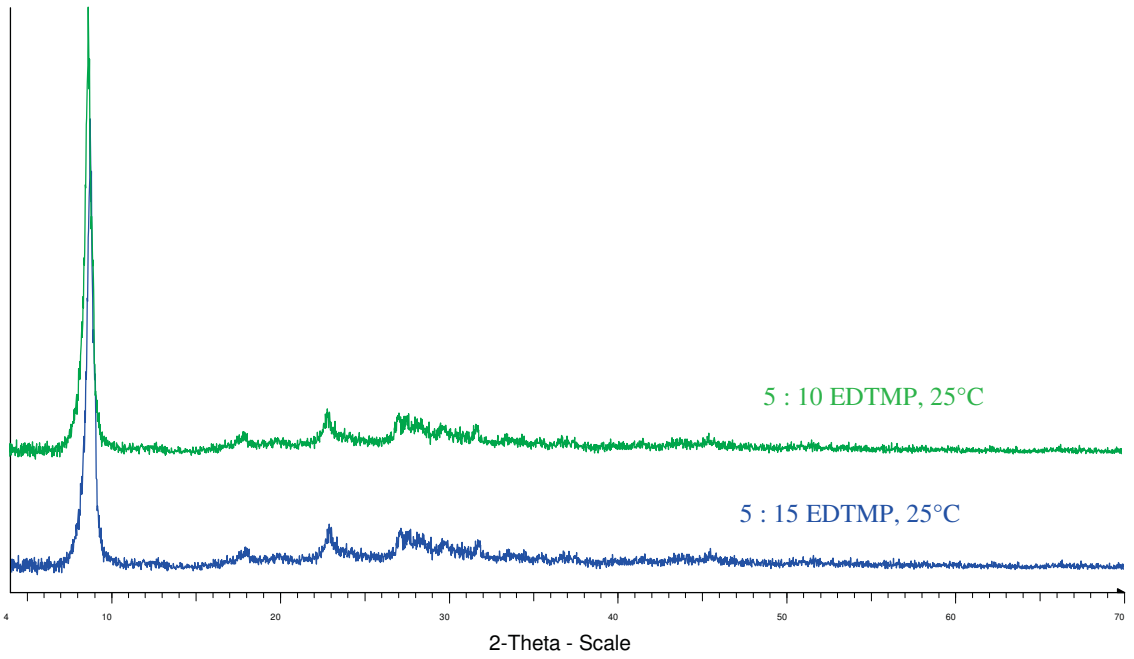


Abb. C-7: Pulverdiffraktogramme der EDTMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

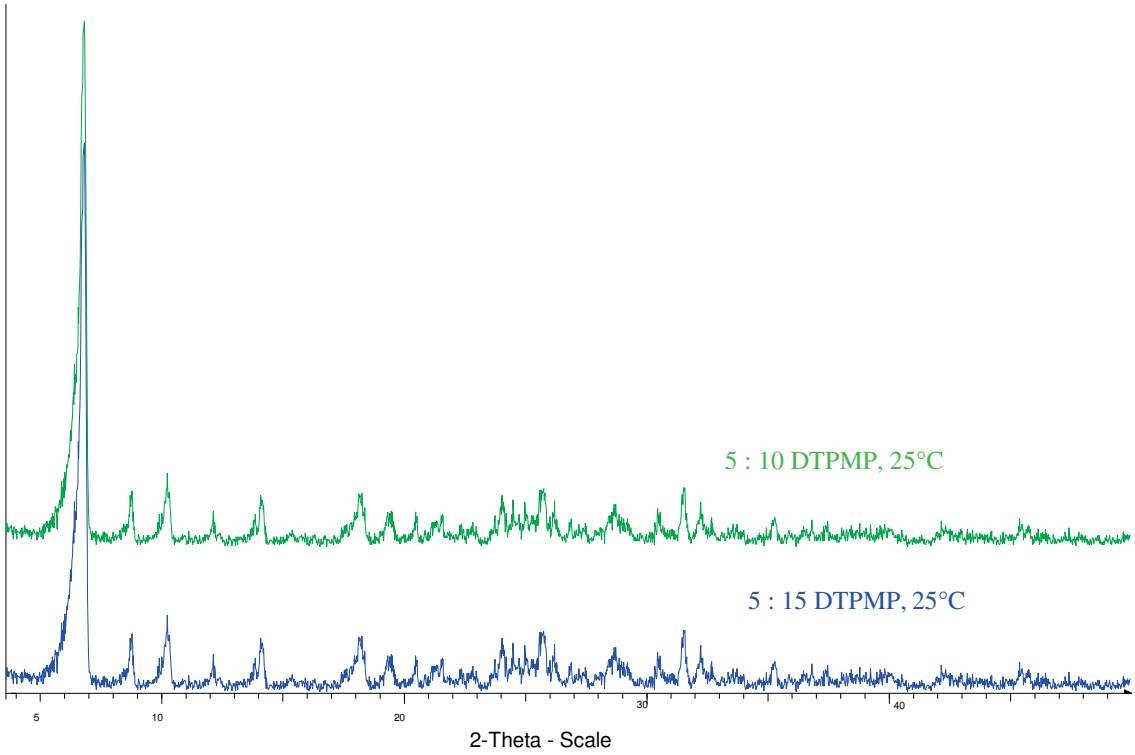


Abb. C-8: Pulverdiffraktogramme der DTPMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die bei 25°C hergestellt wurden.

Anhang D- Pulverdiffraktogrammen der Feststoffe /Ca-Phosphonsäure/, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt sind.

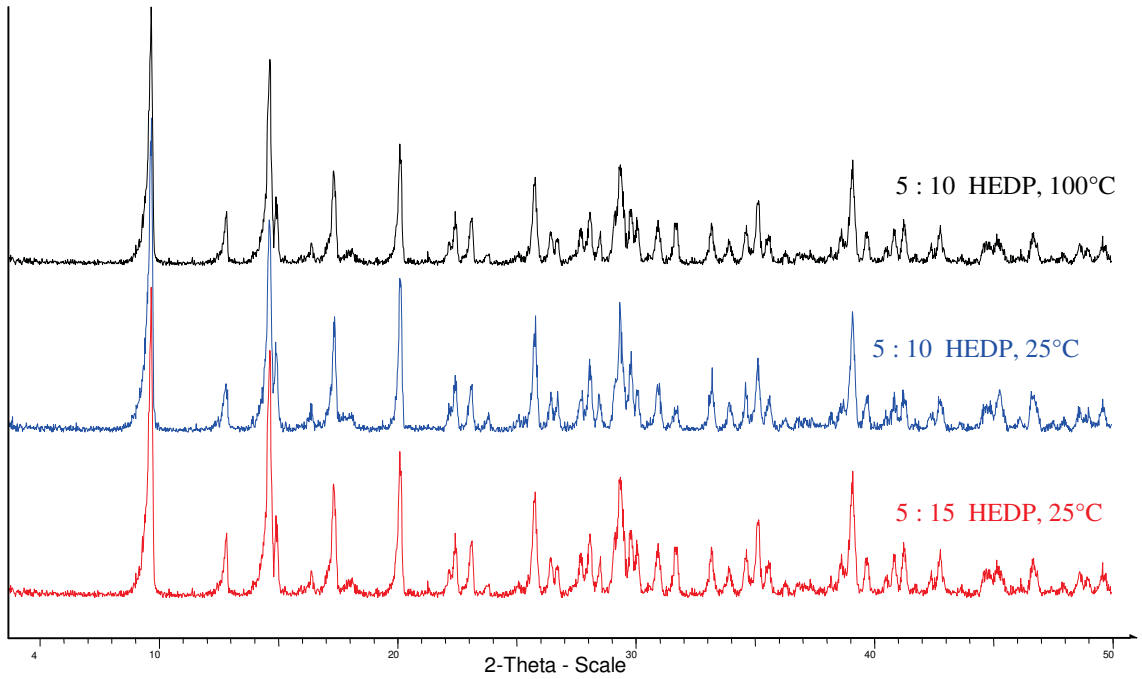


Abb. D-1: Pulverdiffraktogramme der HEDP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt wurden.

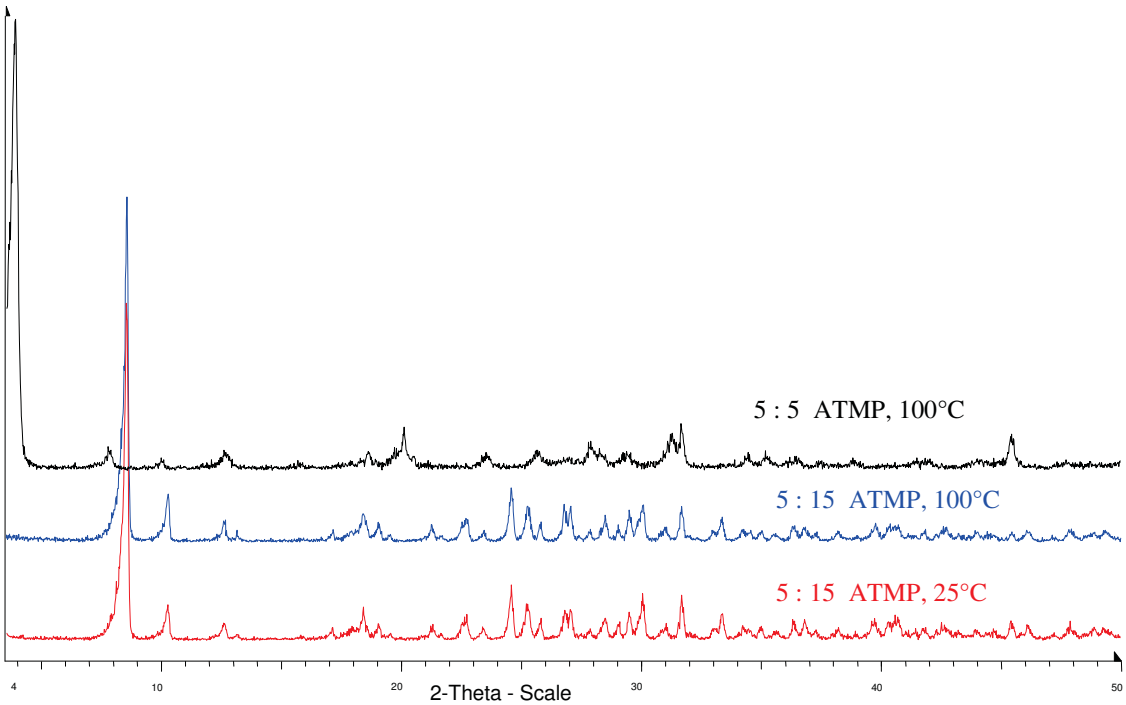


Abb. D-2: Pulverdiffraktogramme der ATMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt wurden.

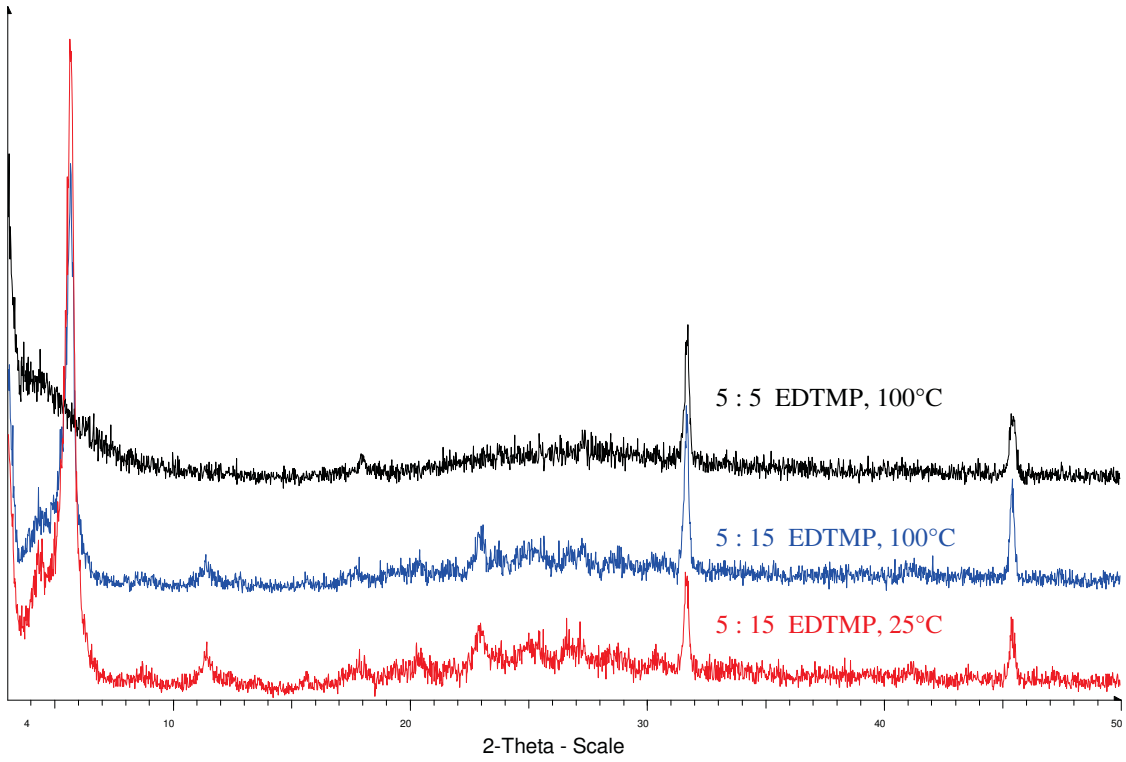


Abb. D-3: Pulverdiffraktogramme der EDTMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt sind.

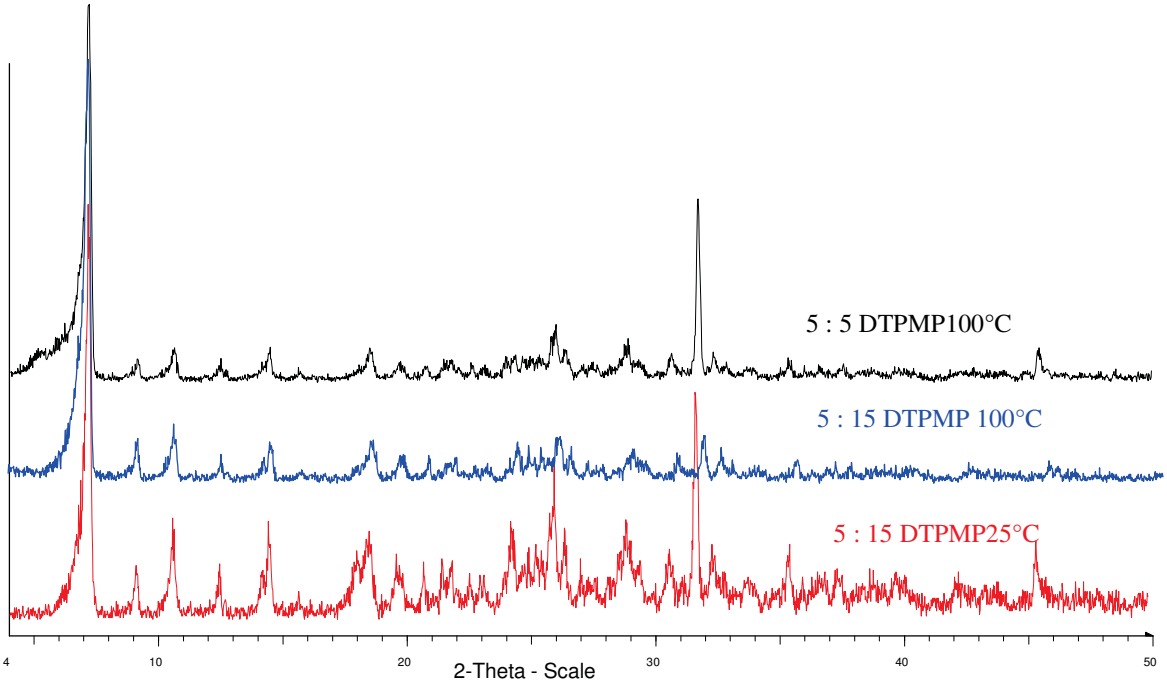


Abb. D-4: Pulverdiffraktogramme der DTPMP-Proben mit verschiedenen Ansätzen, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt sind.

Anhang E –TG/DTA Kurven der Feststoffe /Ca-Phosphonsäure/, die mit einer 1 m NaCl-Lösung im Wasserbad bei T = 25°C drei Monate gerührt wurden.

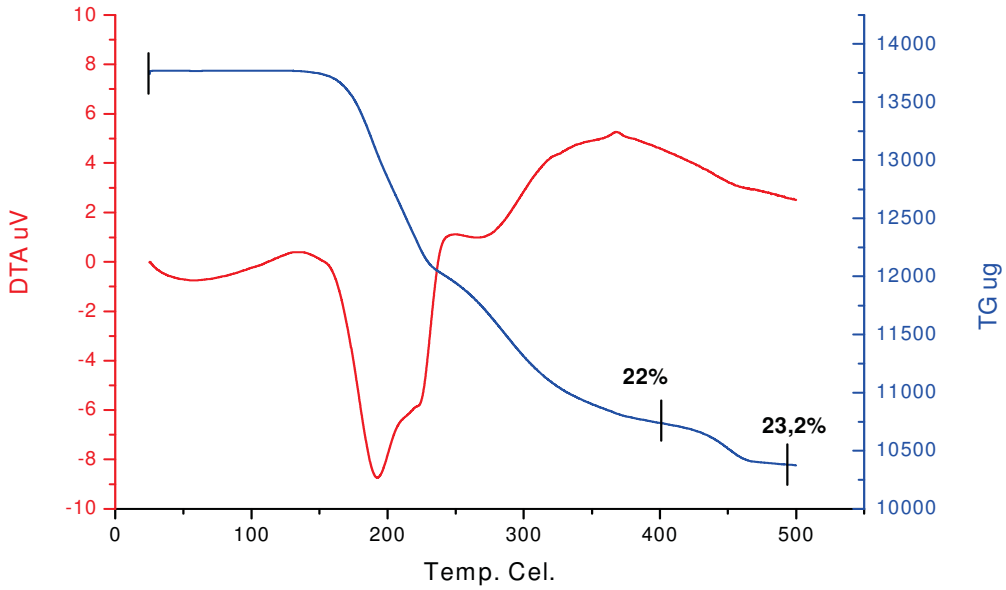


Abb. E-1: TG / DTA Kurve des (5HEDP : 15$CaCl_2$, 25°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

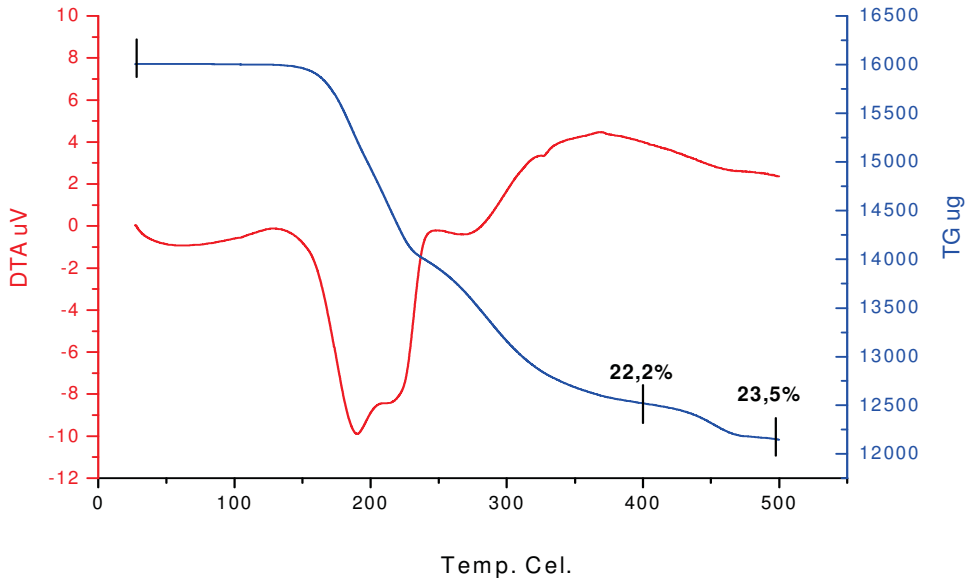


Abb. E-2: TG / DTA Kurve des (5HEDP : 10$CaCl_2$, 25°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

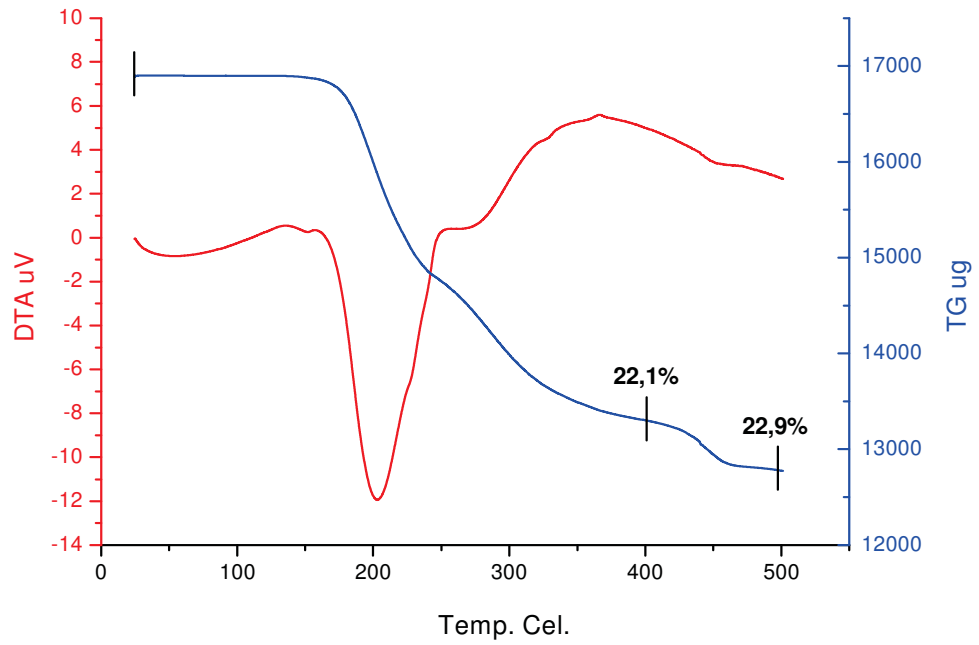


Abb. E-3: TG / DTA Kurve des (5HEDP :10$CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

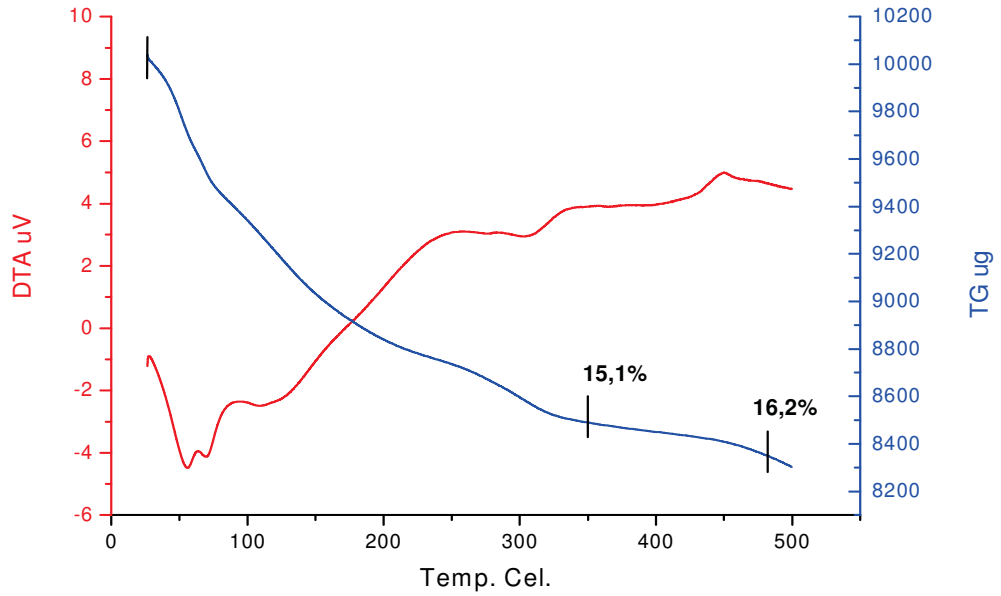


Abb. E-4: TG / DTA Kurve des (5 ATMP:5 $CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

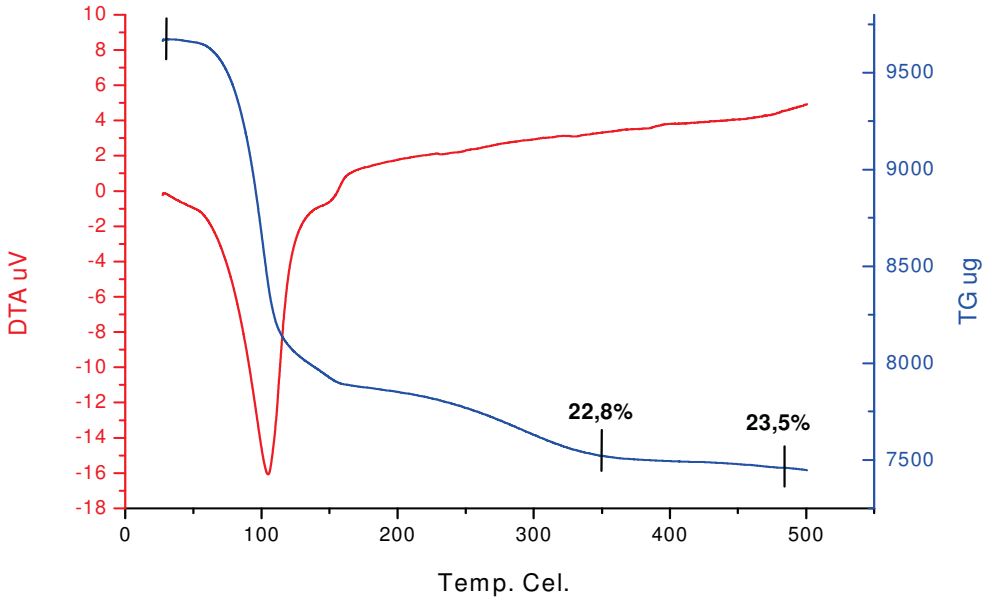


Abb. E-5: TG / DTA Kurve des (5 ATMP:15$CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

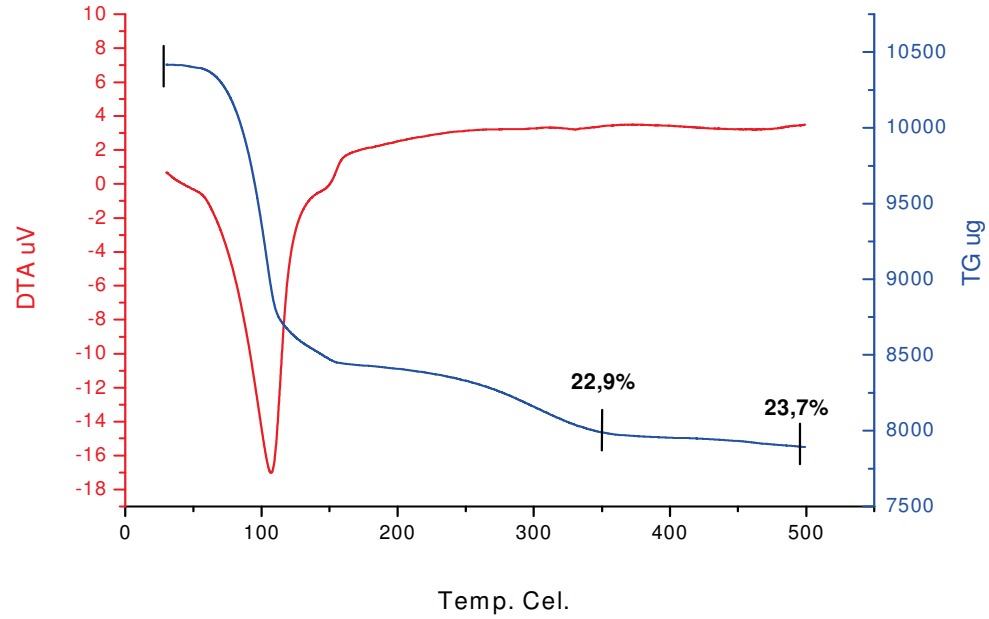


Abb. E-6: TG / DTA Kurve von (5 ATMP:15 $CaCl_2$, 25°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

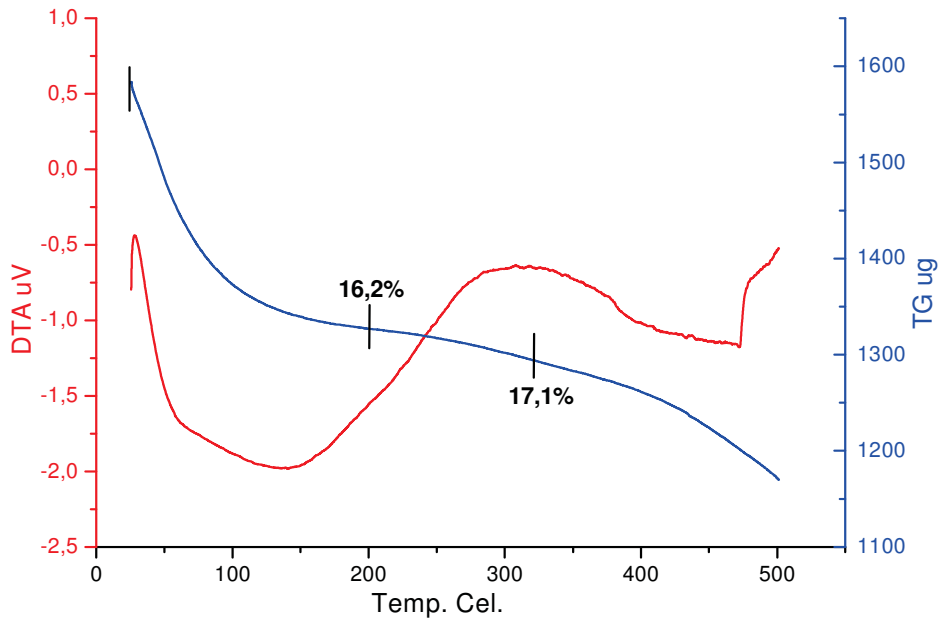


Abb. E-7: TG / DTA Kurve des (5EDTMP:15$CaCl_2$, 25°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

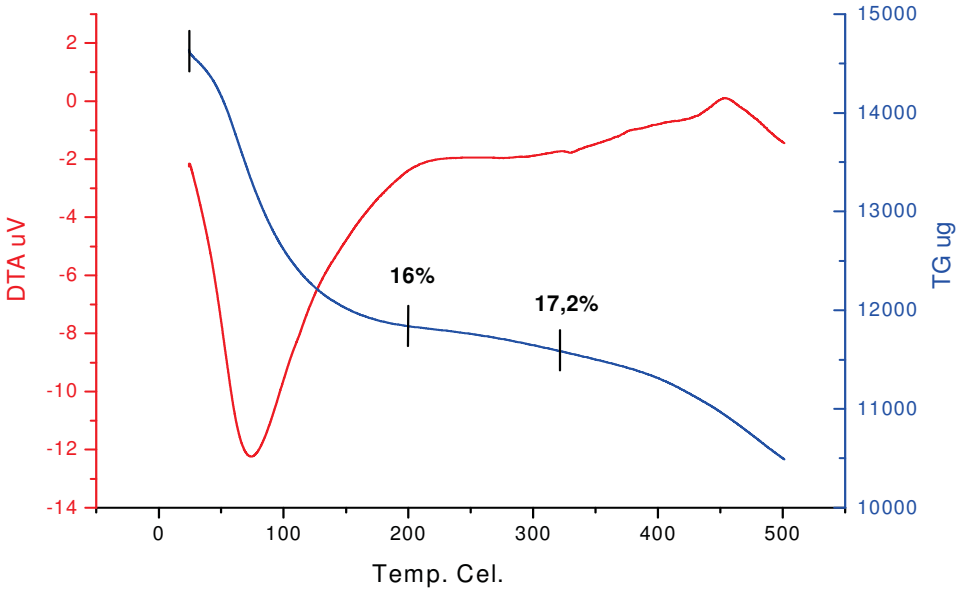


Abb. E-8: TG /DTA Kurve des (5EDTMP:15$CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

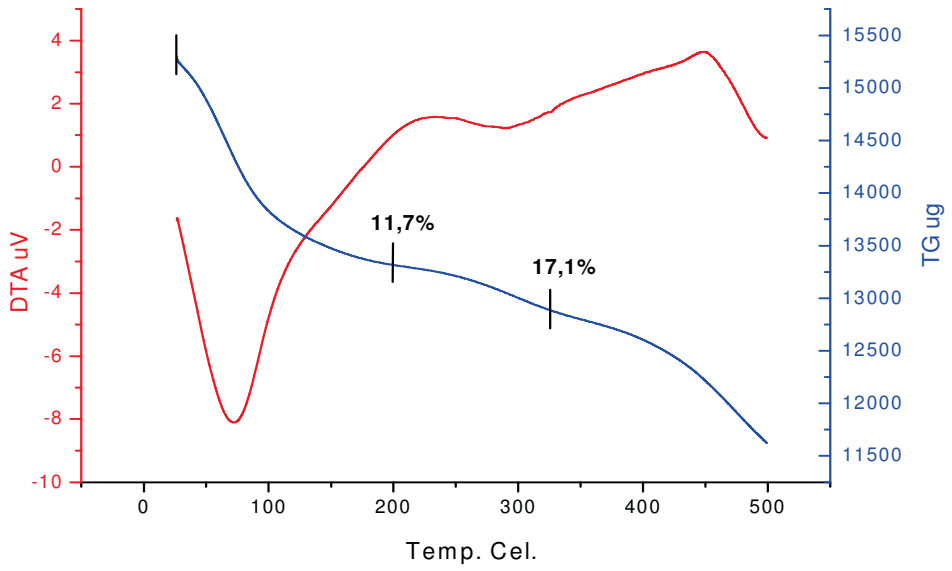


Abb. E-9: TG /DTA Kurve des (5EDTMP: $5CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

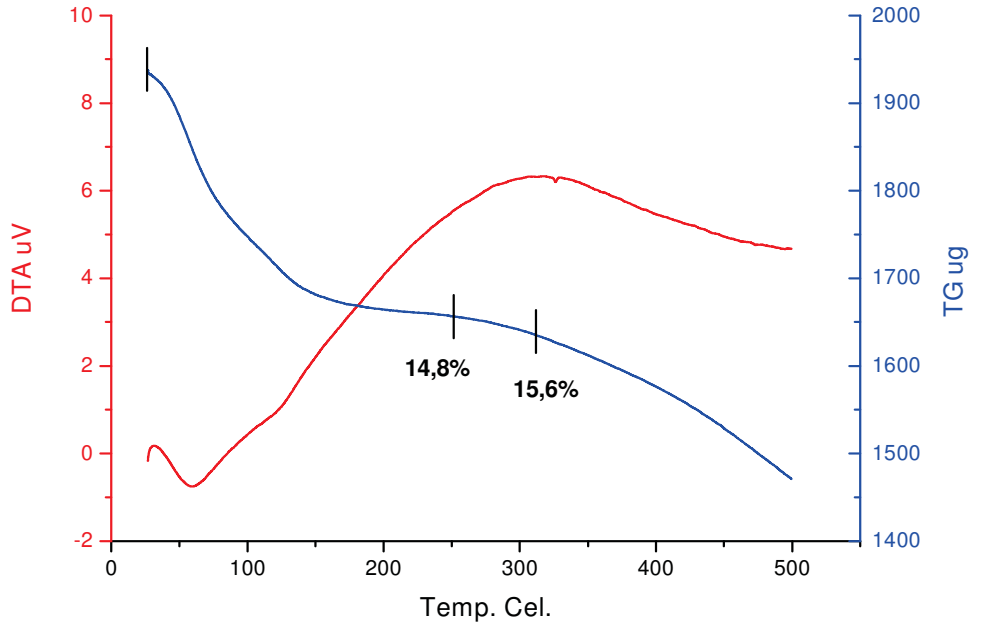


Abb. E-10:TG/DTA Kurve des (5DTPMP:$15CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

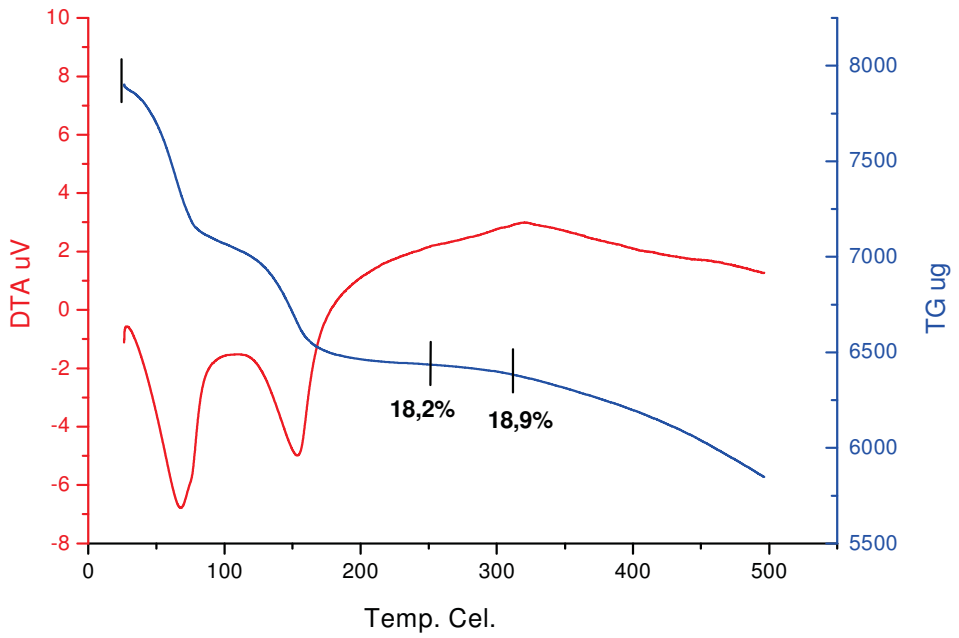


Abb. E-11: TG/DTA Kurve des (5DTPMP:5 $CaCl_2$, 100°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

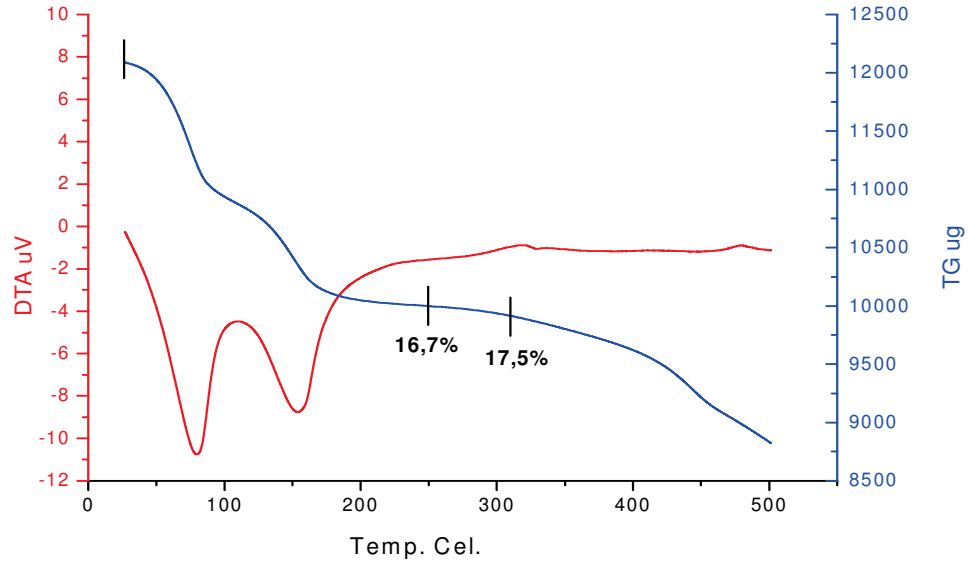
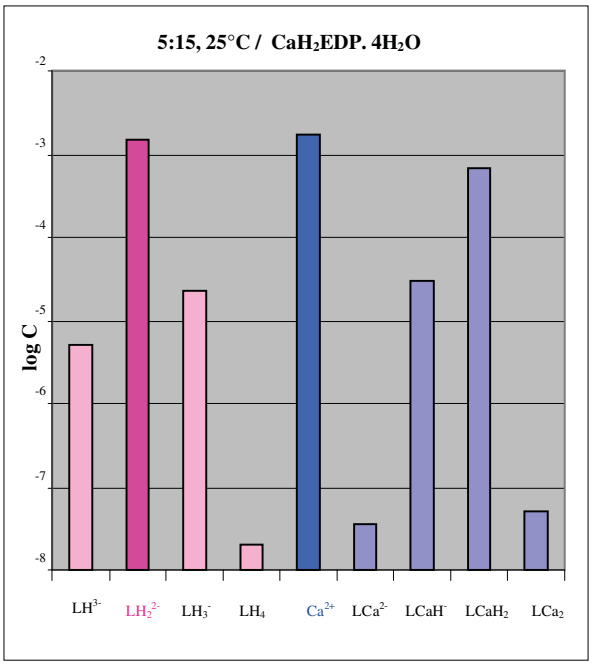


Abb. E-12: TG/DTA Kurve des (5DTPMP:15$CaCl_2$, 25°C) Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K/min.

Anhang F – Die Speziesverteilung in der Gleichgewichtslösung berechnet mit Hilfe des HySS Programms.



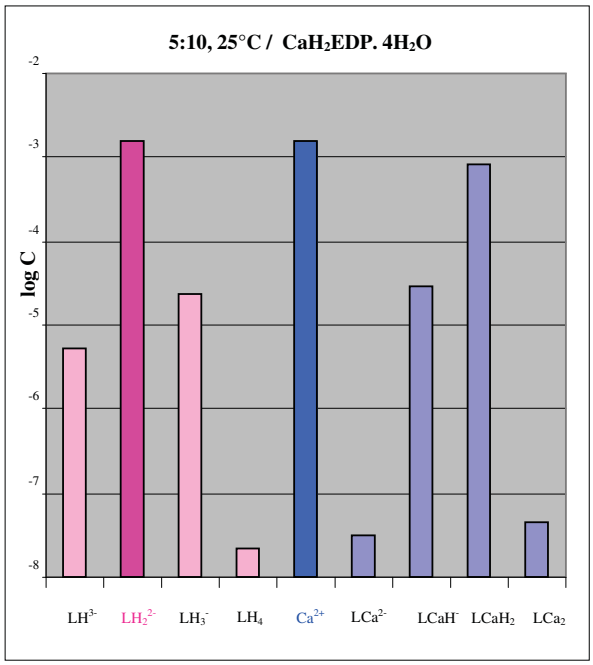
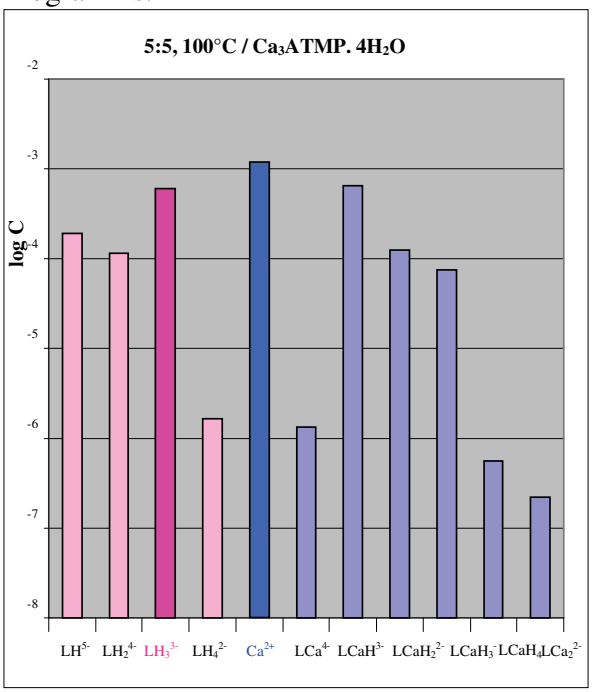


Abb. F-1: Die Speziesverteilung in der Gleichgewichtslösung der HEDP mit Hilfe des HySS Programms.



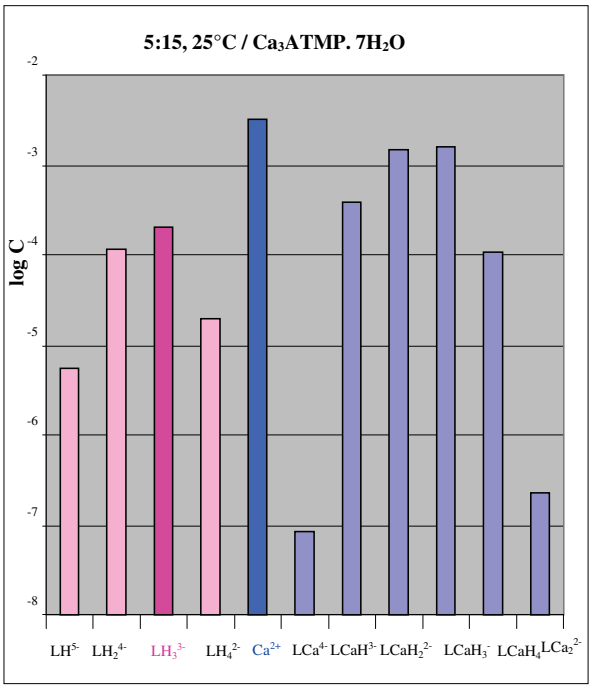


Abb. F-2: Die Speziesverteilung in der Gleichgewichtslösung der ATMP mit Hilfe des HySS Programms.

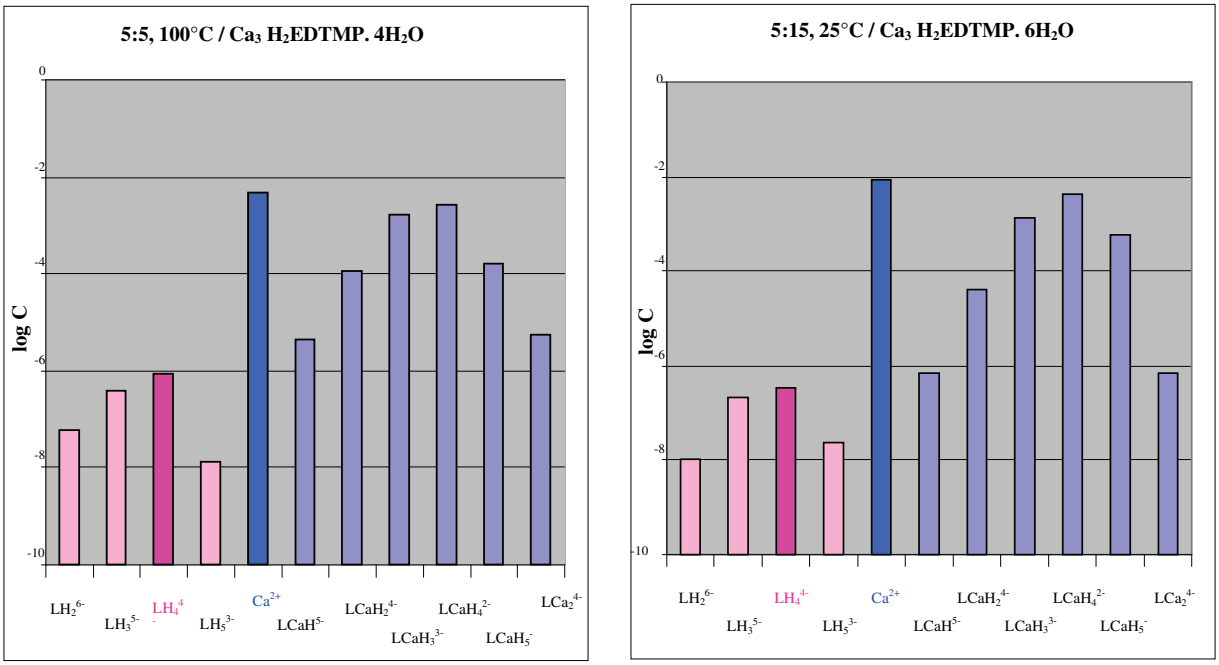


Abb. F-3: Die Speziesverteilung in der Gleichgewichtslösung der EDTMP mit Hilfe des HySS Programms.

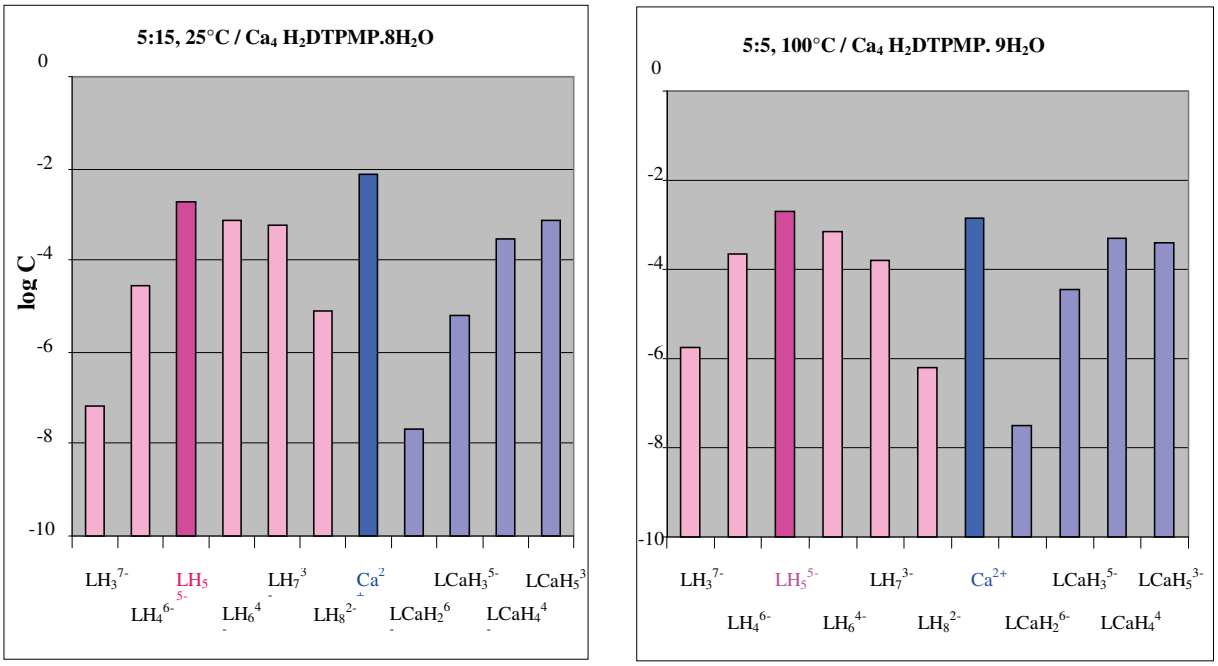


Abb. F-4: Die Speziesverteilung in der Gleichgewichtslösung der DTPMP mit Hilfe des HySS Programms.

Anhang G- CHEMSAGE – Datenfile.

```
8       2       4       20      18
H                       O                       C
Cl                      Na                      Ca
EA                      EDP
1.0079                  15.9994                 12.0110
35.4527                 22.9898                 40.0780
0.0001                  201.9968
1       1
1       2
GAS
IDMX
H2O(gas)
1       1       2.0     1.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               -228587.00
CO2(gas)
1       1       0.0     2.0     1.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               -394384.48
H2
1       1       2.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               0.00000000
O2
1       1       0.0     2.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               0.00000000
AQ
PITZ
H2O
1       1       0.0     2.0     1.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               -237147.06
Na+
1       1       1.0     0.0     0.0     0.0     0.0     1.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               -261905.78
Ca++
1       1       2.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     1.0     0.0     0.0
298.15000               -553552.26
H+
1       1       1.0     1.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               0.00000000
Cl-
1       1       -1.0    0.0     0.0     0.0     1.0     0.0     0.0     0.0     0.0
298.15000               -131273.92
```

OH^-
1 1 -1.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
298.15000 -157252.97
HCO_3^-
1 1 -1.0 1.0 3.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
298.15000 -586896.78
CO_3^{--}
1 1 -2.0 0.0 3.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
298.15000 -527880.13
$CaCO_3$(aq)
1 1 0.0 0.0 3.0 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0
298.15000 -1099419.7
CO_2(aq)
1 1 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
298.15000 -385924.84
H_2CO_3(aq)
1 1 0.0 2.0 3.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
298.15 -623139.85
EDP
1 1 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
298.15000 0.00000000
HEDP
1 1 -3.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
298.15000 -59192.32467
H_2EDP
1 1 -2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
298.15000 -100803.901
H_3EDP
1 1 -1.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
298.15000 -118270.4886
H_4EDP
1 1 0.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
298.15000 -129001.5947
CaH_2EDP
1 1 -1.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0
298.15000 -690602.1843
CaHEDP
1 1 -1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0
298.15000 -656981.8572
CaEDP
1 1 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0
298.15000 -579466.7397
Ca_2EDP
1 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 1.0
298.15000 -1123829.063

2			
2	5	0	0.636052
2			
2	5	1	2.198330
2			
2	5	3	0.010559
2			
2	6	0	0.718365
2			
2	6	1	2.103546
2			
2	6	3	0.036583
2			
2	7	0	0.230309
2			
2	7	1	0.341722
2			
2	8	0	0.331745
2			
2	8	1	11.548732
2			
2	8	3	0.036583
2			
3	5	0	2.626522
2			
3	5	1	13.419474
2			
3	5	3	-0.002827
2			
3	6	0	-1.452527
2			
3	6	1	-1.914809
2			
3	6	2	-47.558483
2			
3	7	0	3.325764
2			
3	7	1	24.752032
2			
4	5	0	1.475808
2			
4	5	1	2.448594
2			
2	10	0	0.831441
2			
3	10	0	1.521537

2
5 10 0 -0.041572
3
2 3 5 -0.058201
3
2 4 5 -0.033258
3
3 4 5 -0.124716
2
2 3 0 0.582009
2
2 4 0 0.299319
2
3 4 0 0.764926
2
5 6 0 -0.415721
2
5 7 0 0.249432
2
5 8 0 -0.166288
2
6 8 0 0.831441
2
7 8 0 -0.332576
3
2 5 6 -0.049886
3
2 5 7 -0.12472
3
2 5 8 0.07067
3
2 6 8 -0.1413
3
2 7 8 0.01663
3
3 5 6 -0.20786
0

$CaCl_2.6H_2O$
1 1 12.0 6.0 0.0 2.0 0.0 1.0 0.0 0.0
298.15000 -2215305.929831
aragonit
1 1 0.0 3.0 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0
298.15000 -1128339.730411
calcit
1 1 0.0 3.0 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0
298.15000 -1129405.675187

$CaCl_2.4H_2O$									
1	1	8.0	4.0	0.0	2.0	0.0	1.0	0.0	0.0
298.15000			-1732036.315306						
$Ca_4Cl_2(OH)_6.13H_2O$									
1	1	32.0	19.0	0.0	2.0	0.0	4.0	0.0	0.0
298.15000			-6590141.609311						
$Ca_2Cl_2(OH)_2.H_2O$									
1	1	4.0	3.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	0.0
298.15000			-1929632.729637						
$Na_2Ca(CO_3)_2.5H_2O$									
1	1	10.0	11.0	2.0	0.0	2.0	1.0	0.0	0.0
298.15000			-3372599.695111						
NaCl									
1	1	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0
298.15000			-384215.718519						
$NaHCO_3$									
1	1	1.0	3.0	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
298.15000			-851094.930777						
$Na_2CO_3.10H_2O$									
1	1	20.0	13.0	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
298.15000			-3427830.508199						
$Na_2Ca(CO_3)_2.2H_2O$									
1	1	4.0	8.0	2.0	0.0	2.0	1.0	0.0	0.0
298.15000			-2660151.953564						
$Ca(OH)_2$									
1	1	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
298.15000			-897674.238584						
$Na_2CO_3.7H_2O$									
1	1	14.0	10.0	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
298.15000			-2714316.821875						
$Na_2CO_3.H2O$									
1	1	2.0	4.0	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
298.15000			-1286074.767970						
$Na_3H(CO_3)_2.2H_2O$									
1	1	5.0	8.0	2.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0
298.15000			-2380725.685550						
$Ca_2EDP.9H_2O$									
1	1	18.0	9.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	1.0
298.15			-3361632.05						
$CaH_2EDP.4H_2O$									
1	1	10.0	4.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0
298.15			-1645126.781						

Anhang L - Strukturdaten des Na_5. ATMP. 13 H_2O Salzes.

Crystal data

$C_3H_{32}NNa_5O_{22}P_3$	$F(000) = 1332$
$M_r = 642.16$	$D_x = 1.754$ Mg m^{-3}
Monoclinic, $P2_1/c$	Melting point: 338 K
Hall symbol: -P 2yb	Mo $K\alpha$ radiation, λ = 0.71073 Å
$a = 18.129$ (4) Å	$\theta = 3–60°$
$b = 21.513$ (4) Å	$\mu = 0.43$ mm^{-1}
$c = 19.025$ (4) Å	$T = 296$ K
$\beta = 160.867$ (5)°	Needle, white
$V = 2432.0$ (8) Å^3	0.52 × 0.25 × 0.98 mm
$Z = 4$	

Data collection

Bruker X8 Apex II, Kappa Diffraktometer	3694 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{int} = 0.041$
Monochromator: graphite	$\theta_{max} = 25.3°$, $\theta_{min} = 2.2°$
$T_{min} = 0.65$, $T_{max} = 0.35$	$h = -21 \rightarrow 21$
23804 measured reflections	$k = -25 \rightarrow 25$
4423 independent reflections	$l = -22 \rightarrow 22$

Refinement

Refinement on F^2	Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.026$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.070$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0347P)^2 + 1.2855P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.06$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 3.367$
4423 reflections	$\Delta\rho_{max} = 0.47$ e Å^{-3}
440 parameters	$\Delta\rho_{min} = -0.37$ e Å^{-3}
0 restraints	Extinction correction: SHELXL, $Fc^* = kFc[1+0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Extinction coefficient: 0.0000 (4)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2$)

	x	*y*	*z*	U_{iso}*/U_{eq}
Na1	0.50776 (13)	0.47929 (4)	0.09693 (12)	0.01265 (18)
Na2	0.78156 (12)	0.25180 (3)	0.19093 (12)	0.01041 (17)
Na3	0.37381 (13)	0.44810 (4)	0.15474 (13)	0.01477 (19)
Na4	1.26476 (12)	0.25228 (3)	0.69187 (12)	0.01047 (17)
Na5	0.69231 (14)	0.01822 (4)	0.10676 (13)	0.01638 (19)
P1	0.18521 (8)	0.14710 (2)	−0.02056 (8)	0.00764 (12)
P2	0.46106 (8)	0.13280 (2)	−0.01103 (8)	0.00776 (12)
P3	0.47451 (8)	0.32607 (2)	0.12607 (8)	0.00783 (12)
N1	0.2955 (3)	0.20517 (7)	−0.0485 (3)	0.0079 (3)
C1	0.2339 (3)	0.15443 (9)	−0.1547 (3)	0.0091 (4)
C2	0.1327 (3)	0.20709 (9)	−0.1346 (3)	0.0097 (4)
C3	0.3159 (3)	0.26700 (9)	−0.0663 (3)	0.0097 (4)
O1	0.6706 (2)	0.28997 (6)	0.3344 (2)	0.0113 (3)
O2	0.0736 (2)	0.08629 (6)	−0.1417 (2)	0.0103 (3)
O3	0.3210 (2)	0.35495 (6)	0.0430 (2)	0.0102 (3)
O4	0.5423 (2)	0.37203 (6)	0.1305 (2)	0.0108 (3)
O5	0.0884 (2)	0.17548 (6)	−0.0418 (2)	0.0094 (3)
O6	0.4420 (2)	0.14055 (6)	0.2098 (2)	0.0111 (3)
O7	0.4789 (2)	0.18040 (6)	−0.0531 (2)	0.0096 (3)
O8	0.3939 (2)	0.06865 (6)	−0.0962 (2)	0.0102 (3)
O9	0.6711 (2)	0.13241 (6)	0.2251 (2)	0.0113 (3)
O10	0.4035 (3)	0.54756 (7)	0.2407 (3)	0.0176 (3)
O11	0.6958 (3)	0.48157 (8)	0.3773 (2)	0.0141 (3)

O13	0.3680 (3)	0.57252 (7)	0.0125 (3)	0.0135 (3)
O15	0.6015 (2)	0.25370 (8)	−0.0841 (2)	0.0121 (3)
O16	0.9068 (2)	0.24136 (8)	0.4277 (2)	0.0122 (3)
O14	0.2420 (3)	0.48449 (8)	−0.2319 (2)	0.0157 (3)
O17	1.0808 (2)	0.17832 (7)	0.4486 (2)	0.0125 (3)
O18	1.5016 (2)	0.33003 (7)	0.9575 (2)	0.0120 (3)
O20	0.5898 (3)	0.40178 (7)	0.4362 (2)	0.0137 (3)
O19	0.0103 (3)	0.50657 (7)	−0.1754 (3)	0.0146 (3)
O24	0.9575 (3)	0.40183 (7)	0.4474 (2)	0.0156 (3)
O21	1.0158 (3)	0.07109 (7)	0.4694 (3)	0.0163 (3)
O23	0.9014 (3)	0.37794 (7)	0.6153 (3)	0.0142 (3)
H34	0.570 (4)	0.2859 (13)	−0.130 (4)	0.017 (7)*
H2	0.199 (4)	0.1189 (10)	−0.158 (4)	0.012 (5)*
H3	0.166 (4)	0.2811 (10)	−0.212 (4)	0.012 (5)*
H4	−0.018 (4)	0.2041 (10)	−0.289 (4)	0.014 (6)*
H5	0.395 (4)	0.2608 (10)	−0.038 (4)	0.014 (6)*
H6	1.539 (5)	0.3602 (14)	0.970 (5)	0.035 (9)*
H7	0.154 (4)	0.2464 (10)	−0.092 (3)	0.007 (5)*
H8	0.622 (5)	0.2316 (14)	−0.099 (5)	0.038 (9)*
H9	1.013 (5)	0.3709 (13)	0.730 (5)	0.031 (8)*
H10	0.167 (5)	0.5156 (14)	−0.301 (5)	0.036 (9)*
H11	0.997 (5)	0.3793 (15)	0.450 (5)	0.049 (10)*
H12	1.498 (5)	0.3455 (14)	0.997 (5)	0.046 (9)*
H13	0.099 (4)	0.1681 (10)	−0.299 (4)	0.015 (6)*
H14	0.856 (5)	0.3863 (13)	0.377 (5)	0.033 (8)*
H15	0.167 (5)	0.4558 (13)	−0.314 (5)	0.031 (8)*
H16	0.858 (6)	0.3461 (17)	0.552 (6)	0.066 (11)*

H17	0.428 (4)	0.1960 (10)	0.088 (4)	0.016 (6)*
H18	0.759 (5)	0.5134 (14)	0.445 (4)	0.030 (8)*
H19	1.158 (5)	0.1715 (13)	0.482 (5)	0.042 (9)*
H20	0.709 (5)	0.3862 (14)	0.518 (5)	0.044 (9)*
H21	0.456 (5)	0.5728 (14)	0.259 (5)	0.038 (8)*
H22	0.780 (5)	0.4515 (14)	0.463 (5)	0.037 (8)*
H23	−0.016 (5)	0.5299 (13)	−0.232 (5)	0.030 (8)*
H24	0.853 (5)	0.2626 (13)	0.412 (4)	0.034 (8)*
H25	0.223 (6)	0.5754 (14)	−0.112 (5)	0.045 (9)*
H26	0.552 (5)	0.3748 (14)	0.429 (5)	0.039 (9)*
H27	1.126 (5)	0.0654 (13)	0.592 (5)	0.033 (8)*
H28	1.069 (4)	0.1453 (11)	0.458 (4)	0.009 (6)*
H29	0.365 (5)	0.5690 (13)	0.236 (4)	0.032 (8)*
H30	0.097 (5)	0.5279 (13)	−0.075 (5)	0.036 (8)*
H31	0.849 (5)	0.2064 (14)	0.381 (5)	0.036 (8)*
H32	0.922 (6)	0.0886 (15)	0.408 (5)	0.052 (10)*
H33	0.420 (6)	0.5893 (15)	0.091 (6)	0.050 (10)*

Atomic displacement parameters (Å^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Na1	0.0137 (4)	0.0125 (4)	0.0122 (4)	0.0010 (3)	0.0123 (4)	0.0009 (3)
Na2	0.0080 (4)	0.0133 (4)	0.0077 (4)	−0.0003 (3)	0.0073 (4)	0.0000 (3)
Na3	0.0150 (4)	0.0139 (4)	0.0131 (4)	0.0010 (3)	0.0131 (4)	0.0002 (3)
Na4	0.0084 (4)	0.0129 (4)	0.0076 (4)	0.0003 (3)	0.0074 (4)	0.0007 (3)
Na5	0.0179 (4)	0.0132 (4)	0.0230 (5)	0.0036 (3)	0.0196 (4)	0.0046 (3)
P1	0.0068 (2)	0.0098 (3)	0.0068 (2)	0.00024 (19)	0.0064 (2)	0.00027 (19)
P2	0.0072 (2)	0.0097 (3)	0.0072 (2)	0.00074 (19)	0.0068 (2)	0.00086 (19)
P3	0.0071 (2)	0.0094 (3)	0.0067 (2)	−0.00046 (19)	0.0065 (2)	−0.00058 (18)

N1	0.0064 (8)	0.0111 (9)	0.0061 (8)	0.0003 (6)	0.0059 (8)	0.0004 (6)
C1	0.0103 (10)	0.0089 (10)	0.0097 (10)	−0.0011 (8)	0.0095 (9)	−0.0014 (8)
C2	0.0103 (10)	0.0114 (10)	0.0110 (10)	0.0002 (8)	0.0102 (10)	0.0000 (8)
C3	0.0104 (10)	0.0112 (10)	0.0098 (10)	0.0006 (8)	0.0096 (10)	0.0010 (8)
O1	0.0094 (7)	0.0136 (7)	0.0081 (7)	0.0019 (5)	0.0081 (7)	0.0019 (5)
O2	0.0110 (7)	0.0108 (7)	0.0108 (7)	−0.0010 (5)	0.0104 (7)	−0.0011 (5)
O3	0.0093 (7)	0.0126 (7)	0.0089 (7)	0.0001 (5)	0.0086 (6)	−0.0006 (5)
O4	0.0122 (7)	0.0105 (7)	0.0123 (7)	−0.0013 (5)	0.0117 (7)	−0.0011 (5)
O5	0.0094 (7)	0.0126 (7)	0.0090 (6)	0.0007 (5)	0.0089 (6)	0.0004 (5)
O6	0.0080 (7)	0.0139 (7)	0.0081 (7)	0.0011 (5)	0.0074 (7)	0.0012 (5)
O7	0.0099 (7)	0.0110 (7)	0.0100 (7)	0.0005 (5)	0.0095 (6)	0.0009 (5)
O8	0.0118 (7)	0.0099 (7)	0.0123 (7)	0.0004 (5)	0.0116 (7)	0.0007 (5)
O9	0.0080 (7)	0.0150 (7)	0.0069 (7)	−0.0007 (5)	0.0068 (7)	−0.0001 (5)
O10	0.0235 (8)	0.0153 (8)	0.0268 (9)	−0.0064 (7)	0.0245 (8)	−0.0075 (7)
O11	0.0155 (8)	0.0107 (8)	0.0121 (7)	−0.0002 (7)	0.0128 (7)	−0.0005 (7)
O13	0.0100 (8)	0.0182 (8)	0.0092 (7)	0.0004 (6)	0.0089 (7)	−0.0008 (6)
O14	0.0131 (8)	0.0160 (8)	0.0114 (7)	−0.0009 (7)	0.0112 (7)	−0.0015 (7)
O15	0.0146 (7)	0.0126 (8)	0.0132 (7)	0.0020 (6)	0.0134 (7)	0.0020 (6)
O16	0.0103 (7)	0.0148 (8)	0.0111 (7)	−0.0006 (6)	0.0101 (7)	−0.0010 (6)
O17	0.0148 (7)	0.0122 (8)	0.0157 (7)	0.0005 (6)	0.0147 (7)	0.0011 (6)
O18	0.0144 (7)	0.0119 (8)	0.0141 (7)	−0.0012 (6)	0.0137 (7)	−0.0011 (6)
O19	0.0127 (8)	0.0186 (8)	0.0119 (8)	−0.0008 (6)	0.0116 (7)	0.0005 (7)
O20	0.0155 (8)	0.0145 (8)	0.0162 (8)	0.0008 (6)	0.0153 (7)	0.0012 (6)
O21	0.0152 (8)	0.0194 (8)	0.0133 (8)	0.0022 (7)	0.0134 (8)	0.0020 (6)
O23	0.0108 (8)	0.0172 (8)	0.0083 (8)	0.0037 (6)	0.0087 (8)	0.0026 (7)
O24	0.0135 (8)	0.0160 (8)	0.0164 (8)	−0.0026 (6)	0.0141 (8)	−0.0042 (6)

Geometric parameters (Å, °)

Na1—O13	2.3092 (17)	Na5—O8	2.4252 (17)
Na1—O4	2.3170 (16)	Na5—O21	2.614 (2)
Na1—O14	2.326 (2)	Na5—O10^{vii}	3.003 (2)
Na1—O11	2.3912 (19)	Na5—P2	3.3049 (11)
Na1—O14^{i}	2.4025 (19)	Na5—Na5^{vi}	3.495 (2)
Na1—Na1^{i}	3.5378 (17)	Na5—Na3^{vii}	3.7412 (19)
Na1—Na3	3.5502 (12)	P1—O5	1.5097 (14)
Na2—O17	2.3896 (17)	P1—O2	1.5185 (14)
Na2—O18^{ii}	2.3928 (17)	P1—O6	1.5326 (15)
Na2—O15	2.4008 (19)	P1—C2	1.837 (2)
Na2—O5^{iii}	2.4082 (16)	P2—O7	1.5104 (14)
Na2—O7	2.4265 (16)	P2—O8	1.5115 (14)
Na2—O16	2.4838 (18)	P2—O9	1.5356 (15)
Na2—Na4	3.1334 (15)	P2—C1	1.838 (2)
Na2—Na4^{ii}	3.1375 (14)	P3—O4	1.5159 (14)
Na3—O20	2.3188 (19)	P3—O3	1.5231 (15)
Na3—O3	2.3673 (16)	P3—O1	1.5250 (14)
Na3—O11	2.412 (2)	P3—C3	1.841 (2)
Na3—O10	2.4246 (18)	N1—C3	1.502 (3)
Na3—O19	2.5000 (18)	N1—C1	1.502 (2)
Na3—Na5^{iv}	3.7412 (19)	N1—C2	1.505 (2)
Na4—O7^{v}	2.3267 (16)	O5—Na4^{viii}	2.3542 (16)
Na4—O5^{iii}	2.3542 (16)	O5—Na2^{viii}	2.4082 (16)
Na4—O18	2.4030 (17)	O7—Na4^{ii}	2.3267 (16)
Na4—O16	2.4082 (19)	O8—Na5^{vi}	2.3199 (15)

Na4—O17	2.4306 (17)	O10—Na5^{iv}	3.003 (2)
Na4—O15^{v}	2.504 (2)	O15—Na4^{ii}	2.504 (2)
Na4—Na2^{v}	3.1375 (14)	O14—Na1^{i}	2.4025 (19)
Na5—O8^{vi}	2.3199 (15)	O18—Na2^{v}	2.3928 (17)
Na5—O19^{iii}	2.3565 (19)	O20—Na5^{iv}	2.3570 (17)
Na5—O20^{vii}	2.3570 (17)	O19—Na5^{viii}	2.3565 (19)
O13—Na1—O4	152.85 (6)	O7^{v}—Na4—Na2^{v}	50.08 (4)
O13—Na1—O14	87.93 (7)	O5^{iii}—Na4—Na2^{v}	124.19 (5)
O4—Na1—O14	97.07 (6)	O18—Na4—Na2^{v}	49.00 (4)
O13—Na1—O11	81.30 (6)	O16—Na4—Na2^{v}	140.37 (5)
O4—Na1—O11	87.76 (6)	O17—Na4—Na2^{v}	124.23 (5)
O14—Na1—O11	164.53 (7)	O15^{v}—Na4—Na2^{v}	48.80 (5)
O13—Na1—O14^{i}	100.64 (7)	Na2—Na4—Na2^{v}	168.22 (4)
O4—Na1—O14^{i}	106.44 (6)	O8^{vi}—Na5—O19^{iii}	107.39 (6)
O14—Na1—O14^{i}	83.15 (6)	O8^{vi}—Na5—O20^{vii}	151.51 (6)
O11—Na1—O14^{i}	109.66 (6)	O19^{iii}—Na5—O20^{vii}	91.30 (6)
O13—Na1—Na1^{i}	95.84 (5)	O8^{vi}—Na5—O8	85.16 (6)
O4—Na1—Na1^{i}	105.85 (5)	O19^{iii}—Na5—O8	166.49 (6)
O14—Na1—Na1^{i}	42.40 (5)	O20^{vii}—Na5—O8	79.07 (6)
O11—Na1—Na1^{i}	149.56 (6)	O8^{vi}—Na5—O21	103.14 (6)
O14^{i}—Na1—Na1^{i}	40.75 (4)	O19^{iii}—Na5—O21	78.23 (6)
O13—Na1—Na3	75.97 (5)	O20^{vii}—Na5—O21	101.58 (6)
O4—Na1—Na3	79.16 (4)	O8—Na5—O21	94.31 (6)
O14—Na1—Na3	123.86 (6)	O8^{vi}—Na5—O10^{vii}	82.17 (5)
O11—Na1—Na3	42.57 (4)	O19^{iii}—Na5—O10^{vii}	88.86 (6)
O14^{i}—Na1—Na3	152.12 (5)	O20^{vii}—Na5—O10^{vii}	76.79 (6)
Na1^{i}—Na1—Na3	165.16 (4)	O8—Na5—O10^{vii}	98.01 (5)

O17—Na2—O18^{ii}	175.14 (6)	O21—Na5—O10^{vii}	166.98 (6)
O17—Na2—O15	105.05 (6)	O8^{vi}—Na5—P2	102.88 (5)
O18^{ii}—Na2—O15	79.10 (6)	O19^{iii}—Na5—P2	142.18 (5)
O17—Na2—O5^{iii}	81.95 (6)	O20^{vii}—Na5—P2	71.16 (5)
O18^{ii}—Na2—O5^{iii}	94.57 (6)	O8—Na5—P2	25.08 (3)
O15—Na2—O5^{iii}	105.27 (6)	O21—Na5—P2	73.19 (5)
O17—Na2—O7	98.83 (6)	O10^{vii}—Na5—P2	117.61 (4)
O18^{ii}—Na2—O7	84.08 (6)	O8^{vi}—Na5—Na5^{vi}	43.75 (4)
O15—Na2—O7	83.12 (6)	O19^{iii}—Na5—Na5^{vi}	150.83 (6)
O5^{iii}—Na2—O7	171.13 (5)	O20^{vii}—Na5—Na5^{vi}	116.86 (6)
O17—Na2—O16	78.79 (6)	O8—Na5—Na5^{vi}	41.41 (4)
O18^{ii}—Na2—O16	97.53 (6)	O21—Na5—Na5^{vi}	101.72 (6)
O15—Na2—O16	170.11 (6)	O10^{vii}—Na5—Na5^{vi}	90.36 (5)
O5^{iii}—Na2—O16	84.19 (6)	P2—Na5—Na5^{vi}	61.28 (3)
O7—Na2—O16	87.30 (6)	O8^{vi}—Na5—Na3^{vii}	120.43 (5)
O17—Na2—Na4	50.03 (4)	O19^{iii}—Na5—Na3^{vii}	89.13 (5)
O18^{ii}—Na2—Na4	125.13 (5)	O20^{vii}—Na5—Na3^{vii}	36.51 (4)
O15—Na2—Na4	140.06 (6)	O8—Na5—Na3^{vii}	88.66 (4)
O5^{iii}—Na2—Na4	48.12 (4)	O21—Na5—Na3^{vii}	136.42 (5)
O7—Na2—Na4	126.29 (5)	O10^{vii}—Na5—Na3^{vii}	40.30 (4)
O16—Na2—Na4	49.12 (5)	P2—Na5—Na3^{vii}	94.74 (3)
O17—Na2—Na4^{ii}	135.35 (5)	Na5^{vi}—Na5—Na3^{vii}	108.66 (4)
O18^{ii}—Na2—Na4^{ii}	49.28 (4)	O5—P1—O2	113.43 (8)
O15—Na2—Na4^{ii}	51.70 (5)	O5—P1—O6	115.15 (8)
O5^{iii}—Na2—Na4^{ii}	136.42 (5)	O2—P1—O6	110.67 (8)
O7—Na2—Na4^{ii}	47.34 (4)	O5—P1—C2	103.05 (8)
O16—Na2—Na4^{ii}	119.22 (6)	O2—P1—C2	110.59 (9)

Na4—Na2—Na4^{ii}	168.22 (4)	O6—P1—C2	103.11 (9)
O20—Na3—O3	94.44 (6)	O7—P2—O8	114.19 (8)
O20—Na3—O11	93.89 (6)	O7—P2—O9	111.92 (8)
O3—Na3—O11	94.83 (6)	O8—P2—O9	112.99 (8)
O20—Na3—O10	90.43 (6)	O7—P2—C1	109.92 (9)
O3—Na3—O10	175.05 (6)	O8—P2—C1	103.49 (8)
O11—Na3—O10	85.73 (6)	O9—P2—C1	103.37 (9)
O20—Na3—O19	135.28 (7)	O7—P2—Na5	95.49 (6)
O3—Na3—O19	107.44 (6)	O8—P2—Na5	42.85 (6)
O11—Na3—O19	121.53 (6)	O9—P2—Na5	87.78 (6)
O10—Na3—O19	68.24 (6)	C1—P2—Na5	145.27 (7)
O20—Na3—Na1	129.72 (6)	O4—P3—O3	112.47 (8)
O3—Na3—Na1	72.35 (4)	O4—P3—O1	114.23 (8)
O11—Na3—Na1	42.12 (5)	O3—P3—O1	113.11 (8)
O10—Na3—Na1	105.14 (5)	O4—P3—C3	102.87 (9)
O19—Na3—Na1	94.42 (6)	O3—P3—C3	109.11 (9)
O20—Na3—Na5^{iv}	37.21 (4)	O1—P3—C3	104.03 (9)
O3—Na3—Na5^{iv}	131.65 (5)	C3—N1—C1	111.71 (15)
O11—Na3—Na5^{iv}	89.27 (4)	C3—N1—C2	112.15 (15)
O10—Na3—Na5^{iv}	53.25 (4)	C1—N1—C2	110.78 (15)
O19—Na3—Na5^{iv}	111.00 (5)	N1—C1—P2	114.16 (13)
Na1—Na3—Na5^{iv}	130.81 (4)	N1—C2—P1	113.61 (13)
O7^{v}—Na4—O5^{iii}	172.00 (6)	N1—C3—P3	114.75 (13)
O7^{v}—Na4—O18	86.04 (6)	P3—O3—Na3	128.40 (8)
O5^{iii}—Na4—O18	93.00 (6)	P3—O4—Na1	129.85 (8)
O7^{v}—Na4—O16	100.64 (6)	P1—O5—Na4^{viii}	126.88 (8)
O5^{iii}—Na4—O16	87.05 (5)	P1—O5—Na2^{viii}	127.57 (8)

O18—Na4—O16	113.25 (6)	Na4^{viii}—O5—Na2^{viii}	82.28 (5)
O7^{v}—Na4—O17	96.91 (6)	P2—O7—Na4^{ii}	141.71 (8)
O5^{iii}—Na4—O17	82.21 (6)	P2—O7—Na2	130.12 (8)
O18—Na4—O17	166.26 (7)	Na4^{ii}—O7—Na2	82.58 (5)
O16—Na4—O17	79.49 (6)	P2—O8—Na5^{vi}	128.52 (8)
O7^{v}—Na4—O15^{v}	82.96 (5)	P2—O8—Na5	112.08 (7)
O5^{iii}—Na4—O15^{v}	89.08 (6)	Na5^{vi}—O8—Na5	94.84 (6)
O18—Na4—O15^{v}	76.89 (6)	Na3—O10—Na5^{iv}	86.45 (6)
O16—Na4—O15^{v}	169.31 (6)	Na1—O11—Na3	95.31 (6)
O17—Na4—O15^{v}	90.12 (6)	Na2—O15—Na4^{ii}	79.50 (5)
O7^{v}—Na4—Na2	134.65 (5)	Na4—O16—Na2	79.64 (6)
O5^{iii}—Na4—Na2	49.61 (4)	Na1—O14—Na1^{i}	96.85 (6)
O18—Na4—Na2	134.85 (5)	Na2—O17—Na4	81.09 (6)
O16—Na4—Na2	51.24 (4)	Na2^{v}—O18—Na4	81.72 (6)
O17—Na4—Na2	48.89 (4)	Na3—O20—Na5^{iv}	106.28 (7)
O15^{v}—Na4—Na2	119.44 (5)	Na5^{viii}—O19—Na3	124.50 (8)

Symmetry codes: (i) −*x*+1, −*y*+1, −*z*; (ii) *x*−1, *y*, *z*−1; (iii) *x*+1, −*y*+1/2, *z*+1/2; (iv) *x*, −*y*+1/2, *z*+1/2; (v) *x*+1, *y*, *z*+1; (vi) −*x*+1, −*y*, −*z*; (vii) *x*, −*y*+1/2, *z*−1/2; (viii) *x*−1, −*y*+1/2, *z*−1/2.

Computing details

Data collection: APEX II; cell refinement: APEX II; data reduction: APEX II; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 1997); molecular graphics: Diamond 3; software used to prepare material for publication: publcif.

Anhang H- Literaturwerte der Dissoziationskonstanten der Phosphonsäuren und Bildungskonstanten der Ca-Phosphonate-Komplexe.

Tab. H-1: Zusammenstellung der Literaturwerte der Dissoziationskonstanten von HEDP.

Lit. \ pK_s	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	Titrator	I	T [°C]
[**Clae 1984**]	-	2,77	6,99	11,23	-	TMAOH	0,1 $TMANO_3$	25
[**Diet 1976**]	< 2	2,50	6,89	10,60	-	KOH	0,1 KCl	25
[**Kaba 1967**]	1,70	2,47	7,28	10,29	11,13	KOH	0,1 KCl	25
[**Miod 1979**]	1,21	2,34	6,44	10,08	-	KOH	1 KCl	25
[**Vasi 1983**]	1,56	2,52	6,69	9,33	-	NaOH	0,2 NaCl	25
	1,35	2,40	6,69	9,09	-	NaOH	0,5 NaCl	25
	1,16	2,33	6,75	8,83	-	NaOH	1 NaCl	25
	0,51	2,27	6,88	-	-	NaOH	1,5 NaCl	25
[**Flau 1979**]	-	2,80	7,00	11,16	-	TMAOH	0,1 TMACl	25
	-	2,64	6,87	11,00	-	TMAOH	0,25 TMACl	25
	-	2,89	7,16	11,33	-	TMAOH	0,32 TMACl	25
[**Brow 1996**]	-	2,54	6,97	11,41	-	TMAOH	0,5 TMACl	25
[**Wada 1972**]	-	2,31	6,99	10,93	-	TMAOH	0,1 $(C_2H_5)_4NC1O_4$	25
[**Delu 1995**]	1,60	2,70	6,90	11,00	-	-	0,1 KNO_3	25
[**Popo 2001**]	1,43	2,70	7,02	11,20	-	NaOH	0,1 $NaNO_3$	30
[**Kire 1967**]	1,80	2,44	7,26	10,30	-	-	0,1 $NaClO_4$	25

(TMA-OH) = $(CH_3)_4NOH$ Tetramethylammonium hydroxide, (TMA-Cl) = $(CH_3)_4NCl$ Tetramethylammonium chloride.

Tab. H-2: Zusammenstellung der Literaturwerte der Dissoziationskonstanten von ATMP.

pK_s / **Lit.**	**pK_1**	**pK_2**	**pK_3**	**pK_4**	**pK_5**	**pK_6**	**Titrator**	**I**	**T [°C]**
[**Spie 1987**]	≤ 1	1,68	4,85	6,13	7,31	12,00	NaOH	0,1 $NaClO_4$	25
[**Cart 1967**]	< 2	< 2	4,30	5,46	6,66	12,34	KOH	1 KNO_3	25
[**Mart 1989**]	0,30	1,50	4,64	5,86	7,30	12,10	KOH	0,1 KNO_3	25
[**Delu 1997**]	0,50	1,60	4,59	5,90	7,22	12,50	KOH	0,1 KNO_3	25
[**Sawa 1987**]	-	1,40	4,62	5,89	7,15	12,80	KOH	0,1 KNO_3	25
[**Cecc 2001**]	-	1,20	4,60	6,10	7,20	11,94	TMAOH	0,5 TMACl	25
[**Gros 2004**]	0,50	1,00	4,57	5,95	7,47	15,05	TMAOH	1 TMACl	25
	0,50	1,20	4,39	5,48	6,64	12,07	NaOH	1 NaCl	25
	0,90	1,20	4,67	5,98	7,43	-	TMAOH	0,1 TMACl	25
	1,10	1,20	4,60	5,85	7,15	12,20	NaOH	0,1 NaCl	25
[**Kiss 1997**]	-	-	4,46	5,69	6,98	12,30	KOH	0,2 KCl	25

(TMA-OH) = $(CH_3)_4NOH$ Tetramethylammoniumhydroxide, (TMA-Cl) = $(CH_3)_4NCl$ Tetramethylammonium chloride.

Tab. H-3: Zusammenstellung der Literaturwerte der Dissoziationskonstanten von EDTMP.

pK_s / Lit.	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pK_6	pK_7	pK_8	Titrator	I	T [°C]
[Uhli 1969]	<1,50	2,50	2,75	5,32	6,72	8,12	10,45	>12	TMAOH	0,1 $TÄA\text{-}C1O_4$	25
	-	-	-	-	6,40	7,85	9,80	11,30	TMAOH	0,1 KCl	25
[Marc 2004]	-	1,16	2,80	5,00	6,24	7,72	9,64	-	KOH	0.2 KCl	25
[Sawa 1993]	-	-	2,96	5,12	6,40	7,87	9,85	13,07	KOH	0,1 KNO_3	25
[Rizk 1979]	2,43	2,73	3,80	5,63	7,39	9,27	10,48	10,60	NaOH	0,1 KNO_3	25
[Mote 1976]	-	1,33	3,02	5,17	6,42	7,94	9,78	12,99	KOH	0,1 KNO_3	25
	-	1,24	2,82	4,77	5,88	7,42	9,02	12,01	KOH	3 KNO_3	25
[Kabe 1967]	-	-	3,00	5,23	6,54	8,08	10,18	12,10	KOH	0,1 KNO_3	25
[West 1965]	1,46	2,72	5,05	6,18	6,63	7,43	9,22	10,60	KOH	0,1 KNO_3	25
[Witt 1996]	-	1,12	2,87	5,04	6,27	7,69	9,64	-	NaOH	0,15 NaCl	25
[Erne 2004]	-	2,60	5,20	6,50	7,90	9,70	10,30	-	-	0,1 NaCl	25
[Kalm 2008]	-	-	2,80	5,09	6,23	7,51	9,33	11,61	NaOH	0,15 NaCl	25
[Augn 2002]	1,29	1,56	3,02	5,32	6,69	8,12	10,40	13,28	TMAOH	0,5 TMACl	25
	0,75	1,52	3,01	5,03	7,14	8,12	10,40	13,52	TMAOH	1 TMACl	25

$(C_2H_5)_4N(ClO_4)$ = $TÄA\text{-}C1O_4$ Tetraäthylammoniumperchlorat, (TMA-OH) = $(CH_3)_4NOH$ Tetramethylammoniumhydroxid.

Tab. H-4: Zusammenstellung der Literaturwerte der Dissoziationskonstanten von DTPMP.

Lit. / pK_s	**[Toms 1994]**	**[Tikh 1968]**	**[Kaba 1967]**
pK_1	1,04	1,52	-
pK_2	2,08	2,64	-
pK_3	3,11	3,10	2,80
pK_4	4,15	3,82	4,45
pK_5	5,19	5,38	5,50
pK_6	6,23	6,28	6,38
pK_7	7,23	7,07	7,17
pK_8	8,30	7,74	8,15
pK_9	11,18	9,36	10,10
pK_{10}	12,58	11,12	12,04
Titrator	NaOH	KOH	NaOH
I	1 NaCl	0,1 KCl	0,1 NaCl
T [°C]	25	20	25

Tab. H-5: Zusammenstellung der Literaturwerte der Komplexbildungskonstanten (pK_{CanHmL}-Werte) der Ca-HEDP-Komplexe.

Lit.	**pK_{CaL}**	**pK_{CaHL}**	**pK_{CaH2L}**	**pK_{Ca2L}**	**I**	**T [°C]**
[Kaba 1967]	6,04	-	-	-	0,1 KCl	25
[Carr 1968]	5,74	3,58	-	-	0,5 $(CH_3)_4NCl$	25
[Wada 1972]	6,84	3,55	-	-	0,1 $(CH_3)_4NCl$	25
[Clae 1984]	6,18	3,12	-	4,63	0,1 $(CH_3)_4NNO_3$	25
[Pett 1995]	6,04	8,16	7,63	3,63	0,1 KNO_3	25
[Delu 1997]	6,20	7,67	-	4,50	0,1 KNO_3	25
[Laco 1999]	6,70	8,00	6,50	5,00	0,1 KNO_3	25

Tab. H-6: Literaturwerte für die Komplexbildungskonstante (pK_{CanHmL}-Werte) der Ca-ATMP-Komplexe.

Lit.	**pK_{CaL}**	**pK_{CaHL}**	**pK_{CaH2L}**	**pK_{CaH3L}**	**pK_{CaH4L}**	**pK_{Ca2L}**	**I**	**T [°C]**
[Cart 1967]	6,68	2,85	2,27	1,79	-	-	1 KNO_3	25
[Sawa1987]	7,86	8,80	6,11	4,90	-	-	0,1 KNO_3	25
[Sawa 1993]	7,82	8,80	6,11	-	-	-	0,1 KNO_3	25
[Pett 1995]	7,50	9,00	6,60	5,50	-	-	0,1 KNO_3	25
[Delu 1997]	7,60	8,90	6,30	5,10	4,10	2,90	0,1 KNO_3	25
[Hend 1967]	6,25	4,15	2,70	-	-	-	0,1 $(CH_3)_4NCl$	25

Tab. H-7: Literaturwerte für die Komplexbildungskonstante (pK_{CanHmL}-Werte) der Ca-EDTMP-Komplexe.

Lit.	**pK_{CaL}**	**pK_{CaHL}**	**pK_{CaH2L}**	**pK_{CaH3L}**	**pK_{CaH4L}**	**pK_{Ca2L}**	**pK_{Ca2HL}**	**I**	**T [°C]**
[West 1965]	5,74	-	-	-	-	-	-	0,1 KNO_3	25
[Mote 1976]	9,36	9,42	8,44	6,59	5,25	-	-	0,1 KNO_3	25
[Rizk 1978]	6,34	4,48	3,85	3,22	-	-	-	0,1 KNO_3	25
[Rizk 1980]	6,93	10,33	9,59	7,50	6,78	-	-	0,1 KNO_3	25
[Sawa 1993]	9,29	9,45	6,74	5,49	-	-	-	0,1 KNO_3	25
[Duan 1999]	9,29	9,45	8,24	6,74	5,49	-	-	0,1 KNO_3	25
[Jarv 1995]	6,41	8,94	8,06	-	-	-	-	0,15 NaCl	37
[Kalm 2008]	8,71	8,41	7,36	7,31	-	5,15	7,56	0,1 NaCl	25