



## Bestimmung von pK-Werten

### 1 Versuchsinhalte

#### 1.1 Versuchsziel

Aus der Veränderung der **UV/Vis-Absorptionsspektren** in Abhängigkeit vom (mit einer Glaselektrode gemessenen) **pH-Wert** sollen bei einer einstufigen und einer zweistufigen schwachen Säure die **pK-Werte** photometrisch bestimmt werden.

#### 1.2 Lehrinhalt

Anionen und undissoziierte Säuren bzw. Basen zeigen unterschiedliches Absorptionsverhalten im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Aus diesem Grund lassen sich über die Messung des Absorptionsspektrums, d.h. durch Bestimmungen der **Extinktion** bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, das Ausmaß der Dissoziation bestimmen und damit letztlich die Dissoziationskonstanten von einstufigen und zweistufigen Titrationssystemen ermitteln. Experimentell geschieht dies entweder über **Titrationsskurven** (Extinktion gegen pH; E-pH-Diagramme) oder über **Extinktionsdiagramme** (Extinktion bei  $\lambda_1$  gegen Extinktion bei  $\lambda_2$  für verschiedene pH-Werte; E-Diagramme). Durch Messung bei einem extremen pH-Wert werden außerdem die **Extinktionskoeffizienten**<sup>1</sup>  $\epsilon_{(\text{Stoff}, \lambda)}$  des Anions oder der undissoziierten Säure bzw. Base erhalten. Über die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung (1908 und 1916; Laurence J. Henderson: 3.6.1878 – 10.2.1942) lässt sich damit der pK-Wert berechnen.

Bei diesem Versuch sollen neben den Zusammenhängen zwischen pH-, pK-Wert und Dissoziationsgrad auch Grundlagen der Spektroskopie im UV/Vis-Spektrum vermittelt werden. Insbesondere der Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (1768 und 1852) sowie Abweichungen von diesem sollen neben der Beherrschung des apparativen Aufbaus erlernt werden.

#### 1.3 Stichwörter zur Vorbereitung

##### **Theorie**

JABLONSKI-Term-Schema, Titrationsspektrum, isosbestischer Punkt, Gleichung nach HENDERSON-HASSELBALCH, Definition des pH-Wertes, Zusammenhang zwischen pH- und pK-Wert, pH-Messung, Aktivität, Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz.

##### **Experiment**

Unterschied zwischen Ein- und Zweistrahlenspektrometern, Funktionsprinzip eines Diodenarrays, Prisma- sowie Gitteranordnung, Titrationsskurve, Bestimmung des pK-Wertes aus der Titrationsskurve, Extinktionsdiagramm, Bestimmung des pK-Wertes aus Extinktionsdiagrammen.

<sup>1</sup> Der Extinktionskoeffizient wird heute **molarer Absorptionskoeffizient** genannt.

## 1.4 Literatur

- [1] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim.  
 [2] J. Polster, H. Lachmann: Photometric Titrations, Verlag Chemie, Weinheim.  
 [3] G. Gauglitz: Praktische Spektroskopie, Attempto-Verlag 1983.  
 [4] G. Gauglitz: UV/Vis-Spektroskopie in Ullmann, Technische Chemie, Bd. 5.

## 1.5 Mitzubringende Hilfsmittel

Zum Versuch sind Millimeterpapier, Geodreieck, Taschenrechner und Konzeptpapier mitzubringen.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Veranschaulichung der Elektronenübergänge im JABLONSKI-Term-Schema

Der Energiegehalt eines Moleküls ist einerseits durch seine Bewegung im Raum (**Translationsenergie**), andererseits durch Drehbewegungen (**Rotationsenergie**), Schwingungen der Atome relativ zueinander (**Schwingungsenergie**) und die **Elektronendichteverteilung (Elektronenenergie)** gegeben. Die relative Lage der verschiedenen **Energieniveaus** (auf die sich die Gesamtenergie wie in Regalen verteilt) zueinander und die zugehörigen Spektren sind schematisch in Abb. 1 dargestellt.

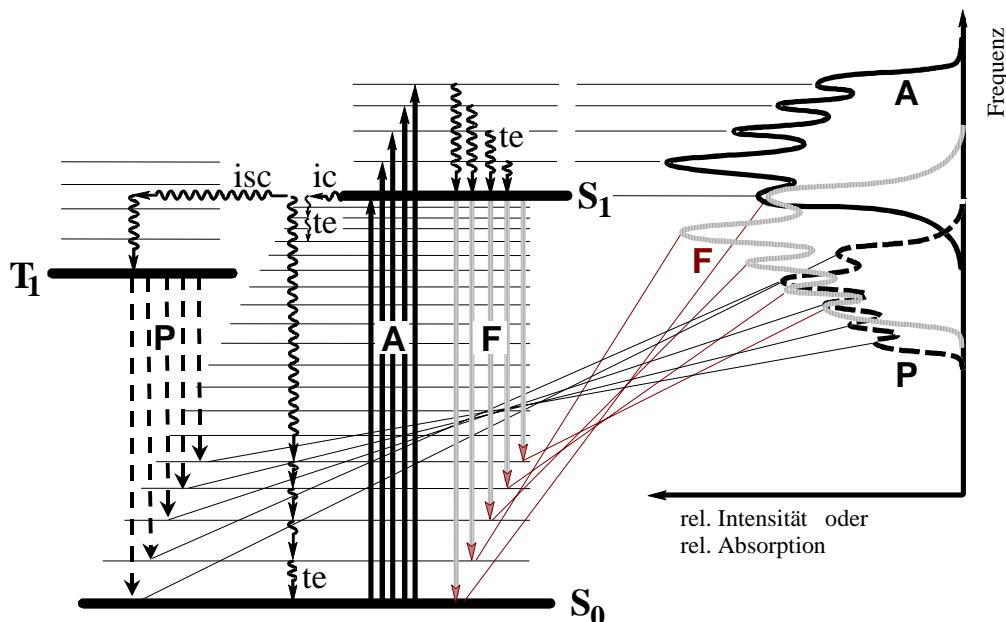


Abb. 1: *JABLONSKI-Termschema: schematische Darstellung der verschiedenen, für das Molekül besetzbaren Energieniveaus. Die Abstände zwischen den einzelnen Niveaus entsprechen nicht den wirklichen Energien; die Rotationszustände sind aus Gründen der Übersichtlichkeit zudem nicht eingezeichnet.*

In diesem **JABLONSKI-Termschema** (um 1936; Kazimierz Jablczynski; 25.3.1869 – 12.10.1944) sind sowohl die Elektronen- (fette horizontale Balken) als auch Schwingungsenergieniveaus (feine horizontale Linien) eingezeichnet. Der jeweils unterste Strich der drei hier dargestellten Energieniveaublöcke repräsentiert einen Elektronenzustand des Moleküls im **Schwingungsgrundzustand**. Die darüberliegenden Striche sind die **höheren Schwingungsniveaus**; rechts für einen sogenannten angeregten **Singulett-Zustand  $S_1$** , in dem die **Elektronenspins** antiparallel gepaart sind; links für den angeregten **Triplet-Zustand  $T_1$** , bei dem die Spins parallel, d.h. mit gleicher Orientierung ausgerichtet sind und sich daher nach dem **PAULI-Verbot** in verschiedenen **Orbitalen** (Energieniveaus, [die **entartet** sein können]) befinden müssen. Dieses Termdiagramm enthält also auch Energieniveaus, die bei diesem Versuch **direkt keine Rolle** spielen. In den nächsten Kapiteln der Anleitung werden vor allem die vertikalen **Elektronenübergänge** zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus (feine Linien) zweier Elektronenniveaus (fette Balken) betrachtet.

Wird ein Molekül mit Licht bestrahlt, so kann die Lichtenergie von den Elektronen der äußeren (besetzten) Elektronenhülle des Moleküls **absorbiert** werden und zu einer Anregung derselben in höhere (unbesetzte) Elektronen-Energieniveaus führen (=Elektronenübergang). Die so in dem Molekül gespeicherte Energie kann über verschiedene Prozesse wieder an die Umgebung abgegeben (**emittiert**) werden. Diese mit Strahlung verbundenen Übergänge (ausgezogene bzw. gestrichelte senkrechte Linien) lassen sich von sogenannten strahlungslosen Übergängen (Schlangenlinien) unterscheiden.

**Mit Strahlung verbundene Übergänge:** Durchgezogene, nach oben orientierte Linien (mit A bezeichnet) stellen die verschiedenen Übergänge der **Absorption** vom Schwingungsgrundzustand des Elektronen-Grundzustandes ( $S_0$ ) zu verschiedenen Schwingungsniveaus des ersten angeregten Elektronenzustandes  $S_1$  dar. Das daraus erhaltene UV/Vis-Absorptionsspektrum ist rechts schematisch dargestellt. Gestrichelte Übergänge zwischen Elektronenzuständen repräsentieren Emissionsübergänge; es wird von **Fluoreszenz** (F) gesprochen, wenn die Emission aus dem angeregten Singulett-Niveau  $S_1$  (oder allg.  $S_x$ ) erfolgt und von **Phosphoreszenz** (P), wenn sie aus dem angeregten Triplett-Niveau  $T_1$  (allg.  $T_x$ ) erfolgt. Lediglich mit *Lichtabgabe* verbundene Emissionen zwischen *Elektronenniveaus* werden unter dem Oberbegriff **Lumineszenz** (Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz) eingeordnet. Das emittierte Licht ist i.d.R. zu längeren Wellenlängen im Vgl. zum absorbierten Licht verschoben. Die Emissionsspektren sind im UV/Vis-Spektrum gepunktet bzw. gestrichelt eingezeichnet, und mit F und P wie in dem Energietermschema markiert. Um die Banden rechts im UV/Vis-Spektrum den Übergängen links im Termschema zuzuordnen zu können, sind die sich kreuzenden, schwach gestrichelten Linien eingezeichnet.

**Strahlungslose Übergänge:** Zusätzlich treten drei Arten strahlungsloser Übergänge auf (Schlangenlinien: **strahlungslose Desaktivierung = radiationless deactivation**):

- Thermische Äquilibrierungen** innerhalb eines Elektronenzustandes (**thermal equilibration: te**), die dafür sorgen, dass sich die durch die Elektronenanregung ins "Ungleichgewicht" gebrachte Energieverteilung wieder entsprechend der äußeren Temperatur einstellt.
- Zwischen den verschiedenen Elektronenzuständen derselben **Spinmultiplizität** (z.B.  $S_1 \rightarrow S_0$ ) kann ein **isoenergetischer** strahlungsloser Energieübergang stattfinden, der auch als **'internal conversion' (ic; innere Umwandlung)** bezeichnet wird (Übergang vom untersten Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustandes in ein sehr hohes Schwingungsniveau des darunterliegenden Elektronenzustandes gleicher Multiplizität; es wird also zunächst keine Energie an die Umgebung abgegeben; vielmehr beginnt das Molekül heftiger zu schwingen).
- Außerdem sind noch strahlungslose Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Niveaus möglich. Auch hierbei handelt es sich um isoenergetische Übergänge; sie werden **'intersystem crossing' (isc; Interkombination oder Spinkonversion)** genannt. Im Prinzip sind Übergänge von einem in ein anderes Elektronenspinsystem in Form von Strahlung (Absorption oder Emission) nicht möglich, d. h. "verboten". In der Realität bedeutet dies jedoch nur, dass die "Wahrscheinlichkeit" für den Übergang sehr gering ist.

Da alle diese aufgezeigten Prozesse im Prinzip konkurrierend nebeneinander ablaufen, wird derjenige Vorgang, der am wahrscheinlichsten ist, bevorzugt stattfinden. Durch Unterdrücken der "strahlungslosen Übergänge" bei extremem Abkühlen des Systems wird auch Phosphoreszenz (Änderung der Spinkonfiguration) mit endlicher Wahrscheinlichkeit möglich.

## 2.2 Spektroskopie im UV/Vis

In der Spektroskopie wird das weiße Licht einer Kontinuumslichtquelle (Wasserstoff-Deuteriumlampe im UV, Wolframlampe im Sichtbaren) entweder durch einen Filter, ein Prisma oder ein Gitter in einzelne Wellenlängen zerlegt. Dieses sogenannte Nutzlicht tritt durch die Küvette und wird je nach Absorptionsefähigkeit der Probe, die durch den auf den Stoff bezogenen **dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten**  $\epsilon_{(\text{Stoff}, \lambda)}$  gegeben ist, geschwächt. Diese Größe ist molekülspezifisch und hängt von der Wellenlänge ab. Sie lässt sich mit dem Imaginärteil des **Brechungsindex** in der **Dispersionskurve** korrelieren.

### 2.2.1 Absorptionsspektren enthalten i.d.R. keine Strukturinformationen

Bei Absorptionsspektren spielen die in Kap. 2.1 dargestellten Grundlagen eine Rolle. Nur in wenigen Fällen können aus Absorptionsspektren Informationen zur Identität und Struktur von Substanzen erhalten werden. Umgekehrt lassen sich allerdings anhand von sogenannten **Inkrementregeln**, die besonders bei Steroiden und  $\alpha$ -, $\beta$ -ungesättigten Ketonen eine Rolle spielen, die Wellenlängen von Absorptionsmaxima vorhersagen.

Ähnliche Bedeutung haben auch das **KUHNSCHE Elektronengasmodell** (Hans W. Kuhn: 5.12.1919) für lineare konjugierte Doppelbindungssysteme bei Polyenen und Cyaninfarbstoffen sowie das **PLATTSCHES Perimetermodell**.

Wichtig für die Form von Absorptionsbanden (ihre **„Feinstruktur“**) sind auch die sich aus dem **FRANCK-CONDON-PRINZIP** ableitbaren **Übergangswahrscheinlichkeiten** (James Franck: \* 26.8.1882 in Hamburg, † 21.5.1964 in Göttingen; Edward U. Condon: \* 2.3.1902 in Alamogordo, New Mexico, † 26.3.1974 in Boulder, Colorado).

### 2.2.2 Konzentrationen lassen sich aus UV/Vis-Spektren mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes bestimmen

Das **LAMBERT-BEERSCHE Gesetz** stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen **Extinktion**  $E_{(\lambda,c)}$  und der Konzentration her, wobei die Extinktion der Logarithmus des Verhältnisses zwischen eingestrahelter Ausgangsintensität  $I_0$  und der hinter der Probe gemessenen Intensität  $I$  ist. Der Kehrwert des Verhältnisses  $I_0(\lambda)/I(\lambda)$  wird auch **Transmission**  $T_{(\lambda)}$  genannt.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d} \quad \text{Gl. (2.1)}$$

$$E_{(\lambda,c)} = \lg \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \lg \frac{1}{T_{(\lambda,c)}} = \varepsilon_{(\lambda)} \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. (2.2)}$$

## 2.3 Titrationspektren

Aus Titrationspektren lassen sich Aussagen über die Wertigkeit von Säuren und Basen treffen, aus Titrationskurven zusätzlich Äquivalentmengenverhältnisse und pK-Werte bestimmen

### 2.3.1 Titrationskurven ( $E_{\lambda,c}$ -pH-Diagramme)

Wird die Extinktion bei einer Wellenlänge gegen den pH-Wert aufgetragen, so ergibt sich eine **Titrationsskurve**, über deren Wendepunkte sich die **pK-Werte** bestimmen lassen. Eine solche Darstellung ist für die einstufige Titration von p-Nitrophenol in Abb. 2 wiedergegeben. Die unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Kurven spiegeln hier sehr anschaulich die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge wieder.

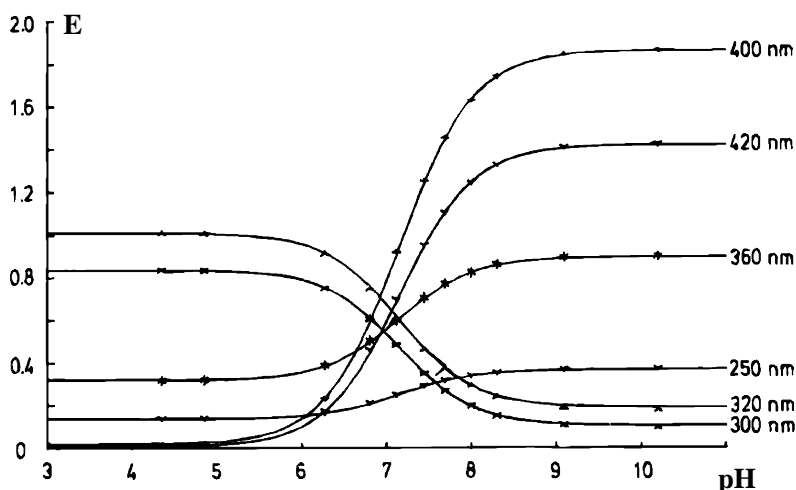


Abb. 2: Titrationskurven für die Titration von p-Nitrophenol mit Natronlauge für verschiedene Wellenlängen.

### 2.3.2 Titrationspektren ( $E_{\lambda,c}$ - $\lambda$ -pH-Diagramme)

Wird die Extinktion in Abhängigkeit vom pH-Wert nicht nur bei einer Wellenlänge, sondern bei vielen bestimmt, so ergeben sich die schematisch in Abb. 3 dargestellten Spektrenserien, deren Gesamtheit auch **Titrationsspektrum** genannt wird. Handelt es sich um ein einstufiges Protolyse-Gleichgewicht, so werden nur zwei Stoffe, die undissoziierte Säure bzw. Base und das entsprechende Anion bzw. Kation, ne-

beneinander vorliegen. Dabei wird sich üblicherweise immer mindestens eine Wellenlänge finden lassen, bei der die Extinktionskoeffizienten für beide Komponenten gleich sind. Bei dieser Wellenlänge ändert sich die Extinktion während der Titration nicht; es handelt sich um einen sog. **isosbestischen Punkt**; er ist ein Beweis dafür, dass zwischen den beiden absorbierenden Komponenten des Systems ein einfaches Gleichgewicht herrscht.

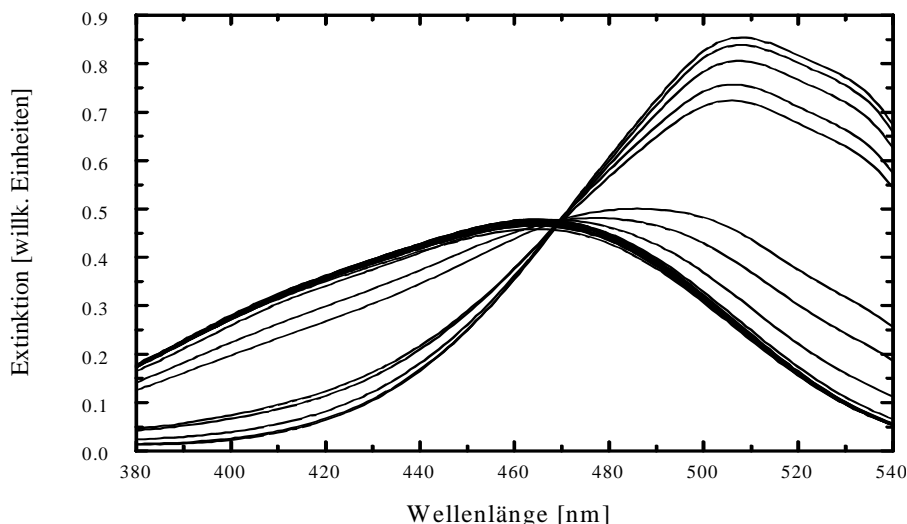
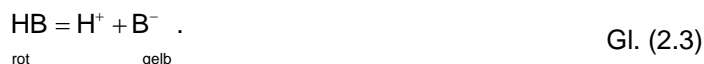


Abb. 3: Titrationsspektrum von Methylorange von pH 1 bis pH 12.

Typisch ist die Beziehung zwischen Farbe und pH-Wert bei Indikatorfarbstoffen, die entweder schwache organische Säuren oder Basen sind. In einem bestimmten, für den Farbstoff charakteristischen pH-Bereich tritt ein Farbumschlag bei Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration auf. Nach OSTWALD (Wilhelm Ostwald: 2.9.1853 – 4.4.1932) hat der Indikator in der Form der undissoziierten Säure/ Base eine andere Farbe als in der ionisierten Form; die beiden Formen besitzen damit verschiedene Absorptionsspektren. Die Farbveränderung hängt also mit den Dissoziationsgleichgewichten der sauren oder basischen Gruppen des Indikators zusammen. Ein einstufiger saurer Indikator dissoziiert nach der Gleichung



Z. B. tritt bei Methylorange ein Gleichgewicht zwischen rot und gelb in Abhängigkeit vom pH-Wert auf. Die Dissoziationskonstante lässt sich für Gl. (2.3) folgendermaßen formulieren

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} \quad \text{Gl. (2.4)}$$

Durch Logarithmieren folgt daraus die Gleichung von HENDERSON-HASSELBALCH

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} \quad \text{Gl. (2.5)}$$

Um den pK-Wert einer Säure zu bestimmen, wird sie mit einer Base "titriert". Bei vollständiger Neutralisation der Säure ist das **Äquivalentmengen-Verhältnis** gleich Eins (Säure und Base liegen in äquivalenten Mengen vor). Der zu diesem Verhältnis

$$V_{\text{tit}} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{Base})}{n_{\text{eq}}(\text{Säure})} = 1 \quad \text{Gl. (2.6)}$$

auf der Neutralisationskurve gehörende Punkt wird **Äquivalenzpunkt (Ep)** genannt. Die Neutralisationskurven laufen in der Nachbarschaft dieses Punktes besonders steil (s. Abb. 4). Dieser Punkt entspricht einem Wendepunkt der Neutralisationskurve und liegt für *starke* Säuren bzw. Basen bei pH = 7. Wird dagegen eine *schwache* Säure bzw. Base mit einer *starken* oder *schwachen* Base bzw. Säure titriert, so hat die Neutralisationskurve die typische Form einer **Pufferkurve**; in diesem Fall tritt ein zweiter Wende-

punkt auf, bei dem die schwache Säure genau zur Hälfte neutralisiert worden ist und der deswegen auch als **Halbneutralisationspunkt (HNp)** bezeichnet wird. An diesem Punkt entspricht die Konzentration der schwachen Säure in ihrer undissoziierten Form HB genau der Konzentration ihres Salzes B<sup>-</sup>:  $c(\text{HB}) = c(\text{B}^-)$ . Nach Gl. (2.5) gilt hier  $\text{pH} = \text{pK}$ .

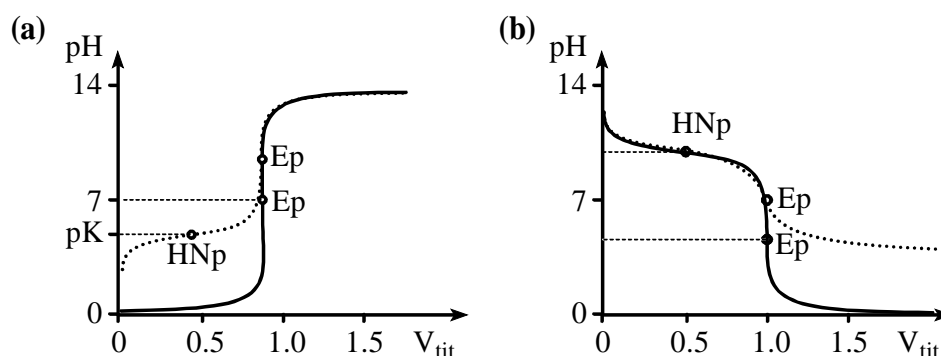


Abb. 4: Neutralisationskurven: (a) starke Säure (—) und schwache Säure (- - -) mit starker Base titriert; (b) schwache Base mit starker (—) und schwacher (- - -) Säure titriert.

### 2.3.3 Extinktionsdiagramme ( $E_{\lambda 1}$ - $E_{\lambda 2}$ -Diagramme)

Die Frage, wie viele Stufen das Protolyse-Gleichgewicht hat, kann auch anhand von sogenannten **Extinktionsdiagrammen** geklärt werden. Dabei werden die bei den einzelnen pH-Werten gemessenen Extinktionen für zwei Messwellenlängen gegeneinander aufgetragen. Ist dieses Extinktionsdiagramm linear, so handelt es sich um ein einstufiges Protolyse-Gleichgewicht. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass bei hohen pH-Werten durchaus Abweichungen auftreten können, da NaOH-Lösungen bei hohen pH-Werten eine merkliche Eigenabsorption aufweisen.

## 2.4 pK-Werte einstufiger Protolysegleichgewichte

Die pK-Werte einstufiger Protolysegleichgewichte lassen sich graphisch aus E-pH-Diagrammen durch Wendepunktanalyse oder Linearisierung ermitteln, die zweistufiger Protolysegleichgewichte aus Extinktions-Differenzen-Quotientendiagrammen

### 2.4.1 Methoden zur Bestimmung des pK-Wertes einstufiger Protolysegleichgewichte

#### 2.4.1.1 Graphische Bestimmung aus E-pH-Diagrammen mittels Wendepunktanalyse

Wird die Extinktion E gegen den pH-Wert aufgetragen, so errechnet sich der pK-Wert über eine **Wendepunktanalyse** nach Gl. (2.5) zu

$$\text{pK} = \text{pH} - \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} = \text{pH} - \lg \frac{E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{BH}}}{E_{\lambda, \text{B}^-} - E_{\lambda}} \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Dabei ist  $c_{\text{B}^-}$  die Konzentration der Base,  $c_{\text{HB}}$  die Konzentration der Säure,  $E_{\lambda}$  die gemessene Extinktion,  $E_{\lambda, \text{HB}}$  die Extinktion der reinen Säure und  $E_{\lambda, \text{B}^-}$  die Extinktion der reinen Base.

#### 2.4.1.2 Graphische Bestimmung über Linearisierung

Durch Umformung von Gl. (2.7) ergibt sich

$$\lg \frac{E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{BH}}}{E_{\lambda, \text{B}^-} - E_{\lambda}} = \text{pH} - \text{pK}_s \quad \text{Gl. (2.8)}$$

Wird also die linke Seite dieser Gleichung gegen den pH aufgetragen, so entspricht der Geradenschnittpunkt mit der x-Achse dem pK-Wert. Dabei müssen die Extinktionen der reinen Säure  $E_{\lambda, \text{BH}}$  bzw. der reinen Base  $E_{\lambda, \text{B}^-}$  bekannt sein. Umformung der Gl. (2.8) führt zu

$$(E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{BH}}) \cdot 10^{-\text{pH}} = -K_{\text{S}} E_{\lambda} + K_{\text{S}} E_{\lambda, \text{B}^-} \quad \text{Gl. (2.9)}$$

$$(E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{B}^-}) \cdot 10^{\text{pH}} = -\frac{1}{K_{\text{S}}} E_{\lambda} + \frac{1}{K_{\text{S}}} E_{\lambda, \text{BH}} \quad \text{Gl. (2.10)}$$

Dabei muss jeweils nur die Extinktion der reinen Säure  $E_{\text{BH}}$  oder der reinen Base  $E_{\text{B}^-}$  bekannt sein. Wird also  $(E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{BH}}) \cdot 10^{-\text{pH}}$  bzw.  $(E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{B}^-}) \cdot 10^{\text{pH}}$  gegen die Extinktion  $E$  bei verschiedenen pH-Werten aufgetragen, so ergibt sich die Säurekonstante pK durch Umrechnen aus der Steigung.

Da die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung nicht über den gesamten Bereich gültig ist, sondern nur für einen bestimmten pH-Bereich um den Wert  $\text{pH} = \text{pK}$ , wird bei den beiden bisher genannten Auswerteverfahren nicht über den gesamten Messbereich ein linearer Zusammenhang erhalten. Daher sollte der pH-Bereich für die Auswertung so um den Wert  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{S}}$  gewählt werden, dass die Extinktionen bei einer Auftragung nach den entsprechenden Gleichungen ungefähr auf einer Geraden liegen und die weitere Auswertung über eine Ausgleichsgerade erfolgen kann.

## 2.4.2 Bestimmung des pK-Wertes mehrstufiger Protolyse-Gleichgewichte

### 2.4.2.1 Graphische Bestimmung über EDQ-Diagramme

Zeigt sich in den Extinktionsdiagrammen keine Linearität, so liegen mehrere Protolyse-Gleichgewichte vor. In diesem Fall können sogenannte **Extinktions-Differenzen-Quotienten-(EDQ-)Diagramme** gezeichnet werden, bei denen nicht nur die Messwerte in Abhängigkeit vom pH-Wert für zwei Wellenlängen, sondern für drei Wellenlängen bestimmt werden müssen. Die Extinktionswerte werden z. B. auf die Extinktion der sauren Form  $E_{\text{BH}}$  bezogen und als Differenz gebildet ( $ED_{\lambda} = E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{BH}}$ ). Die dabei entstehenden Extinktionsdifferenzen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei drei Wellenlängen werden nun in verschiedenen Kombinationen in Form von Quotienten aufgetragen, z. B.  $ED_{285} / ED_{290} = f(ED_{270} / ED_{290})$ . Dadurch kommt es für zweistufige Protolysegleichgewichte wieder zu einem linearen Zusammenhang.

### 2.4.2.2 Bestimmung der pK-Werte eines mehrstufigen Systems am Beispiel von ortho-Phthalsäure

In Abb. 5 sind die Extinktions-pH-Titrationskurven der ortho-Phthalsäure für verschiedene Wellenlängen dargestellt. Sie zeigen keinen gemeinsamen Wendepunkt wie die der einstufigen Protolysegleichgewichte; die Auswertung und Bestimmung der pK-Werte ist damit nicht wie bei einem einstufigen System mittels einer einfachen Wendepunktanalyse möglich.

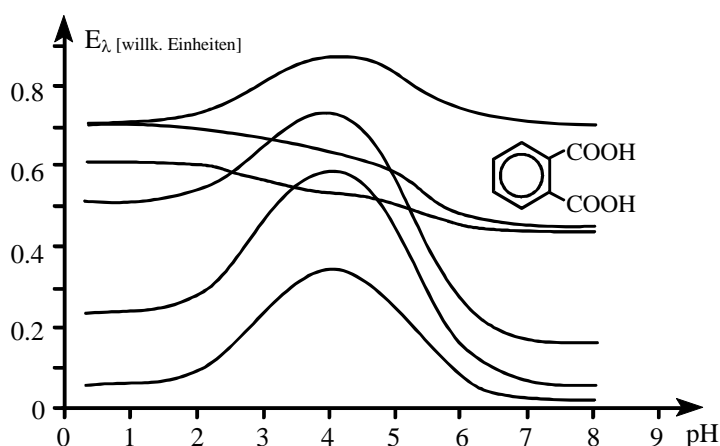


Abb. 5: Titrationskurve von ortho-Phthalsäure als Extinktion gegen den pH aufgetragen.

Es werden auch keine durchgängig linearen E-Diagramme erhalten, obwohl die Kurven in weiten Bereichen linear verlaufen; d.h. die beiden Protolyseschritte der o-Phthalsäure laufen jeweils linear unabhängig voneinander ab. Allerdings lassen sich lineare EDQ-Diagramme erhalten. Möglich ist eine graphische Bestimmung des pK-Wertes über eine Linearisierung der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung. Analog

zu Methylorange lassen sich folgende Gleichungen erhalten:

$$(E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{BH}_2}) \cdot 10^{-\text{pH}} = -K_1 E_{\lambda} + K_1 E_{\lambda, \text{BH}^-} \quad , \quad \text{Gl. (2.11)}$$

$$(E_{\lambda} - E_{\lambda, \text{B}^{2-}}) \cdot 10^{\text{pH}} = -\frac{1}{K_2} E_{\lambda} + \frac{1}{K_2} E_{\lambda, \text{BH}^-} \quad . \quad \text{Gl. (2.12)}$$

Dabei müssen die Extinktionen der reinen Säure  $\text{BH}_2$  und der reinen Base  $\text{B}^{2-}$  bekannt sein. Die Auswahl des pH-Bereichs erfolgt wie bei den einstufigen Protolysegleichgewichten beschrieben.

### 3 Geräte

#### 3.1 Ein- und Zweistrahlenspektrometer mit Photodioden, Photomultipliern oder Diodenarrays als Detektoren

Bei Spektrometern wird zwischen **Ein-** und **Zweistrahlmessgeräten** unterschieden. Um die Durchlässigkeit einer Probe bestimmen zu können, muss die aus dem **Monochromator** auf die Probe fallende Strahlungsintensität für jede Wellenlänge referenziert werden. Dazu wird abwechselnd das Licht durch einen Vergleich (Referenz) und durch die Probe geschickt. Bei älteren Einstrahlgeräten wird manuell zwischen Probe und Vergleich für jede Wellenlänge gewechselt und jeweils der Intensitätswert für den Vergleich auf 100% durch Variation der Spaltbreite oder der Verstärkung am Empfänger eingeregelt; dadurch lässt sich die durch die Probe geschwächte Intensität immer relativ zu dem 100 % ungeschwächten Nutzlicht angeben. Bei modernen automatischen Einstrahlgeräten wird nach der Messung des Nullwertes (kein Licht auf den Empfänger) bei allen Wellenlängen der Vergleich aufgenommen und das Vergleichsspektrum abgespeichert. Anschließend geschieht das gleiche für die Probe. Durch Differenzbildung wird dann das relative Spektrum der Probe ermittelt. Bei Zweistrahlgeräten wird während der Veränderung der Wellenlänge durch den motorgesteuerten Wellenlängenvorschub am Monochromator automatisch zwischen Vergleichs- und Messstrahl hin und her geschaltet.

Filtergeräte sind die einfachsten **Photometer**, da sie immer nur die Beobachtung bei einer Wellenlänge bzw. in einem Wellenlängenbereich gestatten. Um auch bei ihnen möglichst monochromatisches Licht zu erhalten, werden sie häufig mit Linienlampen (Hg-Lampe) kombiniert. Die kontinuierliche Zerlegung des weißen Lichts in die einzelnen Wellenlängen wird entweder durch ein Prisma, das nach dem Prinzip der Brechung funktioniert (**Dispersion**), oder durch ein Gitter erzielt, bei dem **Interferenzen** eine Rolle spielen. Das durch die Probe beeinflusste Licht wird entweder mit einer **Photodiode** oder einem **Photomultiplier** aufgenommen. Beim Photomultiplier werden durch einfallende Photonen aus der **Photokathode** Elektronen freigesetzt und über mehrere sog. **Dynoden** zur **Anode** hin beschleunigt. Die Funktionsweise beruht auf dem Phänomen des **äußeren Photoeffekt**. Bei Photodioden wirkt hingegen der **innere Photoeffekt**. Durch auf ein Halbleiterbauteil auftreffendes Licht werden Ladungen erzeugt, die zu einem Stromfluss führen, der proportional zur eingestrahlenen Lichtintensität ist.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen sequentiellen Spektrometern wird bei einem **Diodenarray** der Austrittsspalt am Monochromator weggelassen. Dadurch fällt gleichzeitig das regenbogenförmig aufgefächerte Spektrum auf eine sogenannte Diodenzeile, die aus vielen Halbleiterelementen besteht (512 bis 1024 Photodioden). Jedes dieser Elemente wird einer Wellenlänge zugeordnet, um simultan ein vollständiges Spektrum registrieren zu können. Die dazu notwendigen Zeiten liegen im Bereich unter einer Sekunde. Allerdings muss beachtet werden, dass durch die hohe Intensität des dauernd auf die Probe fallenden weißen Lichts photoinstabile Substanzen leicht zerfallen können. Aus diesem Grunde müssen solche Geräte mit einem Verschluss versehen sein, der das Nutzlicht nur während der Messung durch die Probe lässt.

#### 3.2 Verwendete Einstrahlenspektrometer

Für die pK-Wert-Bestimmung von Methylorange wird ein simultanes Spektralphotometer SPEKOL 1100 der Firma Analytikjena verwendet.

Für die pK-Wert-Bestimmung der o-Phthalsäure wird auch ein Einstrahlenspektrometer benutzt, und zwar das UV-120-02 der Firma Shimadzu.

Die Bedienung der Spektrometer erfolgt nach Anweisung des Betreuers.

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Kalibrierung des pH-Meters

Bei der Benutzung der Glaselektrode ist zu beachten, dass sie auf keinen Fall „austrocknen“ darf und vor und nach jeder Benutzung gut mit destilliertem Wasser gespült wird.

Die Anzeige des tatsächlichen pH-Wertes geschieht in den extremen pH-Bereichen unter 4 und über 10 fast verzögerungsfrei, während für den pH-Bereich dazwischen die Einstellung bis zu 2 Minuten dauern kann.

Im pH-Bereich zwischen 4 und 10 muss also mit besonderer Vorsicht und Geduld titriert werden.

Zu Beginn jedes Versuchstages muss das pH-Meter kalibriert werden. Die Kalibrierung der pH-Meter wird mit Hilfe der Betreuer durchgeführt.

### 4.2 Herstellung des Titrationssystems

Die wässrigen Lösungen werden ausschließlich mit destilliertem Wasser angesetzt.

#### Verwendete Chemikalien:

<b>Methylorange</b>	$M = 327.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2.0 mg in 300 ml dest. Wasser lösen
<b>o-Phthalsäure</b>	$M = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	8.3 mg in 100 ml dest. Wasser lösen <b>o-Phthalsäure löst sich schlecht, deshalb die Lösung unbedingt zu Beginn ansetzen!</b>
<b>NaOH</b>	$M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	je 25 ml wässrige Lösung mit den folgenden Konzentrationen in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ : 10 / 1 / 0.1 / 0.01 / 0.001 In zwei 25 ml-Messkolben werden die 10 M und die 1 M NaOH angesetzt. Mit Hilfe einer 5 ml Messpipette (2.5 ml abmessen) und drei weiteren 25 ml-Messkolben werden mit der 1 M NaOH über eine Verdünnungsreihe die übrigen NaOH-Lösungen hergestellt.
<b>HCl-Lösung</b>		es wird eine 25% Lösung verwendet

**Achtung: Säure oder Lauge nicht auf die Kleidung, die Haut oder in die Augen bringen!  
Tragen Sie bitte unbedingt eine Schutzbrille während des Umgangs mit Säuren und Laugen!**

### 4.3 Durchführung der Titration von Methylorange und Verfolgung im Spektrometer

Die Methylorange-Lösung wird in pH-Schritten von  $\Delta\text{pH} = 0.5$  im Bereich von  $\text{pH} = 1$  bis  $\text{pH} = 12$  titriert und die Transmission jeweils bei den Wellenlängen 400 nm, 470 nm und 520 nm vermessen (insgesamt also 69 Messungen).

100 ml der Methylorange-Lösung werden zusammen mit einem Rührfisch in einem Erlenmeyerkolben unter Verwendung des pH-Meters mit wenigen Tropfen 25%-iger HCl-Lösung auf  $\text{pH} = 1$  titriert.

Ca. 3 ml dieser Lösung werden in die Messküvette gegeben und die Transmission bei den Wellenlängen 400 nm, 470 nm und 520 nm vermessen.

Die Probenlösung in den Erlenmeyerkolben zurückschütten und die Messküvette gut mit dest. Wasser spülen und trocknen lassen.

Titrieren Sie die Methylorange-Lösung mit den zuvor angesetzten NaOH-Lösungen auf den nächsten pH-Wert. In Tab. 1 ist angegeben, welche NaOH-Lösungen zur Titration zu verwenden sind, um die Proben-

lösung möglichst wenig zu verdünnen. Die Messung für den neuen pH-Wert ist wie unter 2 beschrieben durchzuführen.

c(NaOH) mol · l <sup>-1</sup>	pH											
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13
10	x	x									x	x
1		x	x							x	x	
0.1			x	x					x	x		
0.01				x	x	(x)	(x)	x	x			
0.001					x	x	x	x				

Tab. 1: Geeignete NaOH-Lösungen zur Titration im jeweiligen pH-Bereich.

#### 4.4 Zweistufige Titration der ortho-Phthalsäure und Verfolgung im Spektrometer

Die ortho-Phthalsäure-Lösung wird in Schritten von  $\Delta\text{pH} = 0.5$  im Bereich von  $\text{pH} = 1$  bis  $\text{pH} = 12$  titriert und die Transmission jeweils bei den Wellenlängen 270 nm, 275 nm, 280 nm, 285 nm, 290 nm, 295 nm und 300 nm vermessen (insgesamt also 161 Messungen).

Verfahren Sie bei der Titration und Messung wie in Kap. 4.3.

## 5 Auswertung

### 5.1 Methylorange

**Auswertung 1:** Bitte tragen Sie mit einem Statistik-Auswerteprogramm, das auf den Praktikumsrechnern vorhanden ist (Origin), die Extinktion bei 400, 470 und 520 nm gegen den pH-Wert auf.

**Auswertung 2:** Führen Sie eine graphische Auswertung der Titrationskurve mit Hilfe Millimeterpapier für die Wellenlängen 400 nm und 520 nm nach der Tangentenmethode durch. Dazu werden oberhalb und unterhalb des Wendepunktes zueinander parallele Tangenten an die Kurve gelegt. Der Wendepunkt der Kurve befindet sich dort, wo der Schnittpunkt der Kurve mit der Tangentennormalen dieselbe genau halbiert. Bestimmen Sie die pK-Werte.

**Auswertung 3:** Erstellen Sie jeweils ein Extinktionsdiagramm aus den Extinktionen bei 400 nm und 470 nm und aus denen bei 400 nm und 520 nm.

**Auswertung 4:** Was schließen Sie daraus, dass sich die Extinktion bei 470 nm praktisch nicht ändert?

**Auswertung 5:** Weshalb zeigt sich an beiden Enden der Extinktionsgeraden noch ein „Haken“?

**Auswertung 6:** Zeichnen Sie bitte nach Gl. (2.8) ein Diagramm und bestimmen Sie aus dem Gerdenschnittpunkt mit der x-Achse für 400 nm und 520 nm den pK-Wert.

**Auswertung 7:** Bestimmen Sie bitte den pK-Wert für Methylorange nach den Gl. (2.9) und (2.10).

**Auswertung 8:** Vergleichen Sie bitte anhand einer Tabelle die berechneten pK-Werte und diskutieren Sie unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Auswertemethoden und Fehlerquellen diese Werte.

### 5.2 ortho-Phthalsäure

**Auswertung 9:** Tragen Sie in einem Diagramm die Extinktionen bei 270, 280, 290, 300 nm gegen den pH-Wert auf. Wie nennt sich dieser Diagrammtyp?

**Auswertung 10:** Zeichnen Sie ein Extinktionsdiagramm aus den Extinktionen bei 300 nm und 270 nm und ermitteln Sie die beiden pK-Werte.

- Auswertung 11:* Zeichnen Sie ein Extinktionsdiagramm aus den Extinktionen bei 285 nm und 280 nm. Warum degeneriert dieses Diagramm praktisch zu einer Geraden?
- Auswertung 12:* Zeichnen Sie ein EDQ-Diagramm, indem Sie auf der Ordinate  $ED_{300}/ED_{285}$  und auf der Abszisse  $ED_{270}/ED_{285}$  auftragen. Was schließen Sie aus dem Kurvenverlauf?
- Auswertung 13:* Bestimmen Sie nach den Gleichungen (2.11) und (2.12) für die Wellenlänge 285 nm und 300 nm die beiden pK-Werte.

## 6 Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsinhalte .....	1
1.1	Versuchsziel .....	1
1.2	Lehrinhalt .....	1
1.3	Stichwörter zur Vorbereitung .....	1
1.4	Literatur .....	2
1.5	Mitzubringende Hilfsmittel .....	2
2	Grundlagen .....	2
2.1	Veranschaulichung der Elektronenübergänge im JABLONSKI-Term-Schema .....	2
2.2	Spektroskopie im UV/Vis .....	3
2.2.1	Absorptionsspektren enthalten i.d.R. keine Strukturinformationen .....	3
2.2.2	Konzentrationen aus UV/Vis-Spektren .....	4
2.3	Titrationsspektren .....	4
2.3.1	Titrationsspektren ( $E_{\lambda,c}$ -pH-Diagramme) .....	4
2.3.2	Titrationsspektren ( $E_{\lambda,c}$ - $\lambda$ -pH-Diagramme) .....	4
2.3.3	Extinktionsdiagramme ( $E_{\lambda,1}$ - $E_{\lambda,2}$ -Diagramme) .....	6
2.4	pK-Werte einstufiger Protolysegleichgewichte .....	6
2.4.1	Methoden zur Bestimmung des pK-Wertes einstufiger Protolysegleichgewichte .....	6
2.4.1.1	Graphische Bestimmung aus E-pH-Diagrammen mittels Wendepunktanalyse .....	6
2.4.1.2	Graphische Bestimmung über Linearisierung .....	6
2.4.2	Bestimmung des pK-Wertes mehrstufiger Protolyse-Gleichgewichte .....	7
2.4.2.1	Graphische Bestimmung über EDQ-Diagramme .....	7
2.4.2.2	Bestimmung der pK-Werte eines mehrstufigen Systems am Beispiel von ortho-Phthalsäure .....	7
3	Geräte .....	8
3.1	Ein- und Zweistrahlenspektrometer mit Photodioden, Photomultipliern oder Diodenarrays als Detektoren .....	8
3.2	Verwendete Einstrahlenspektrometer .....	8
4	Versuchsdurchführung .....	9
4.1	Kalibrierung des pH-Meters .....	9
4.2	Herstellung des Titrationssystems .....	9
4.3	Durchführung der Titration von Methylorange und Verfolgung im Spektrometer .....	9
4.4	Zweistufige Titration der ortho-Phthalsäure und Verfolgung im Spektrometer .....	10
5	Auswertung .....	10
5.1	Methylorange .....	10
5.2	ortho-Phthalsäure .....	10
6	Inhaltsverzeichnis .....	11