

9 Försterzyklus — UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

9.1 Versuchsziele

Fertigkeiten im Umgang mit einem UV¹/Vis²-Absorptionsspektrometer sowie der Auswertung und Anwendung von UV/Vis-Spektren (Bearbeitung der Daten am PC, Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten, Gewinnung von thermodynamischen Daten aus spektroskopischen Messungen).

9.2 Vorbereitung

Informieren Sie sich vor Beginn des Versuches über den grundsätzlichen Aufbau und über die Wirkungsweise eines UV/Vis-Spektrometers sowie über folgende Fragen und Begriffe:

- Ein- und Zweistrahlgerät, Simultan-Spektralphotometer, Absorbanz, Absorption, Transmission, Absorptionskoeffizient, Lambert-Beersches Gesetz.
- Welche Übergänge beobachtet man im UV/Vis-Bereich? Anwendungsgebiete der UV/Vis-Spektroskopie: Wie kann man mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie den pK_a -Wert nicht nur im elektronischen Grundzustand, sondern auch im elektronisch angeregten Zustand bestimmen?

9.3 Aufgabenstellung

1. Nehmen Sie das UV/Vis-Spektrum von Bromthymolblau in wässriger Lösung in Abhängigkeit vom pH -Wert auf.
2. Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstanten im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand.
3. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse.

9.4 Theoretische Grundlagen

Die Abhängigkeit der Absorptionsspektren vom pH -Wert resultiert aus Strukturänderungen durch Protonierung (z. B. der Aminogruppe), Deprotonierung (z. B. der OH-Gruppe) oder der Addition von OH^- . Letztere Reaktion kann bei Benzopyryliumverbindungen zu Folgereaktionen führen (vgl. Abbildung 9.2). Diese treten erst bei hohen pH -Werten auf und führen zur Zerstörung des chromophoren Systems. Die Reaktionen verlaufen bei $pH < 12$ normalerweise langsam, pH -Werte größer 12

¹Ultraviolett

²sichtbar (Spektralbereich)

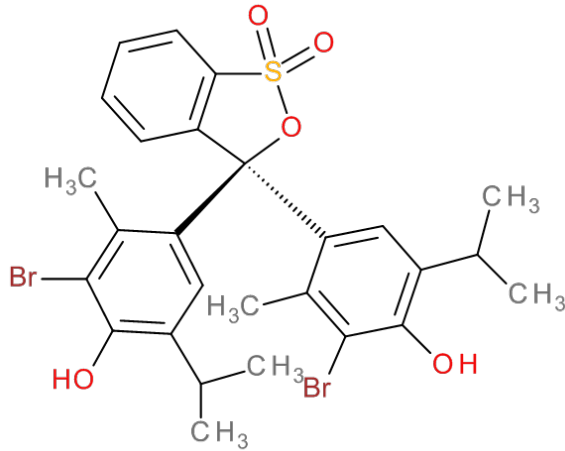
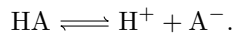


Abbildung 9.1: Bromthymolblau

verhindern jedoch u. U. die korrekte Auswertung der Spektren. Allgemein gilt für die Dissoziation einer Säure:



Durch Umformung des resultierenden Massenwirkungsgesetzes erhält man die sogenannte Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$\text{p}K_{\text{a}} = \text{p}H - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$
 (9.1)

Unter der Voraussetzung, dass die Gesamtkonzentration des Farbstoffs bei jeder Messung gleich ist, kann ein Zusammenhang zwischen dem $\text{p}K_{\text{a}}$ - und dem $\text{p}H$ -Wert sowie der Absorbanz A erhalten werden:

$$\lg \frac{A_{\text{HA}} - A_{\text{M}}}{A_{\text{M}} - A_{\text{A}^-}} = \text{p}H - \text{p}K_{\text{a}}.$$
 (9.2)

Hierin sind A_{HA} , A_{M} und A_{A^-} die Absorbanz der reinen undissoziierten Säure HA, der Mischung M und des reinen Anions A^- unter Voraussetzung der jeweils gleichen Gesamtkonzentration. Trägt man den logarithmischen Ausdruck gegen $\text{p}H$ auf, erhält man eine Gerade, die die $\text{p}H$ -Achse (Abszisse) bei $\text{p}H = \text{p}K_{\text{a}}$ schneidet.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion im elektronisch angeregten Zustand lässt sich aus dem Energieniveauschema in Abbildung 9.3 (Försterzyklus) ableiten:

Aus diesem Schema folgt:

$$\Delta_{\text{D}}H + \Delta E^{\text{A}^-} = \Delta E^{\text{HA}} + \Delta_{\text{D}}H^*.$$
 (9.3)

Dabei bezeichnen $\Delta_{\text{D}}H$ bzw. $\Delta_{\text{D}}H^*$ die Dissoziationsenthalpien im Grund- bzw. im angeregten Zustand sowie ΔE^{A^-} bzw. ΔE^{HA} die Energien für die elektronischen Übergänge der Basen- bzw. der Säureform bei der maximalen Absorbanz. Unter der Annahme, dass die Dissoziationsentropien in beiden Zuständen gleich sind, ergibt sich:

$$\ln \frac{K^*}{K} = \frac{\Delta_{\text{D}}H - \Delta_{\text{D}}H^*}{RT} = \frac{\Delta E^{\text{HA}} - \Delta E^{\text{A}^-}}{RT} = \frac{hc}{kT} (\tilde{\nu}_{\text{HA}} - \tilde{\nu}_{\text{A}^-})$$
 (9.4)

$$\text{p}K^* = \text{p}K - \frac{0,00625 \text{ K m}}{T} (\tilde{\nu}_{\text{HA}} - \tilde{\nu}_{\text{A}^-}).$$
 (9.5)

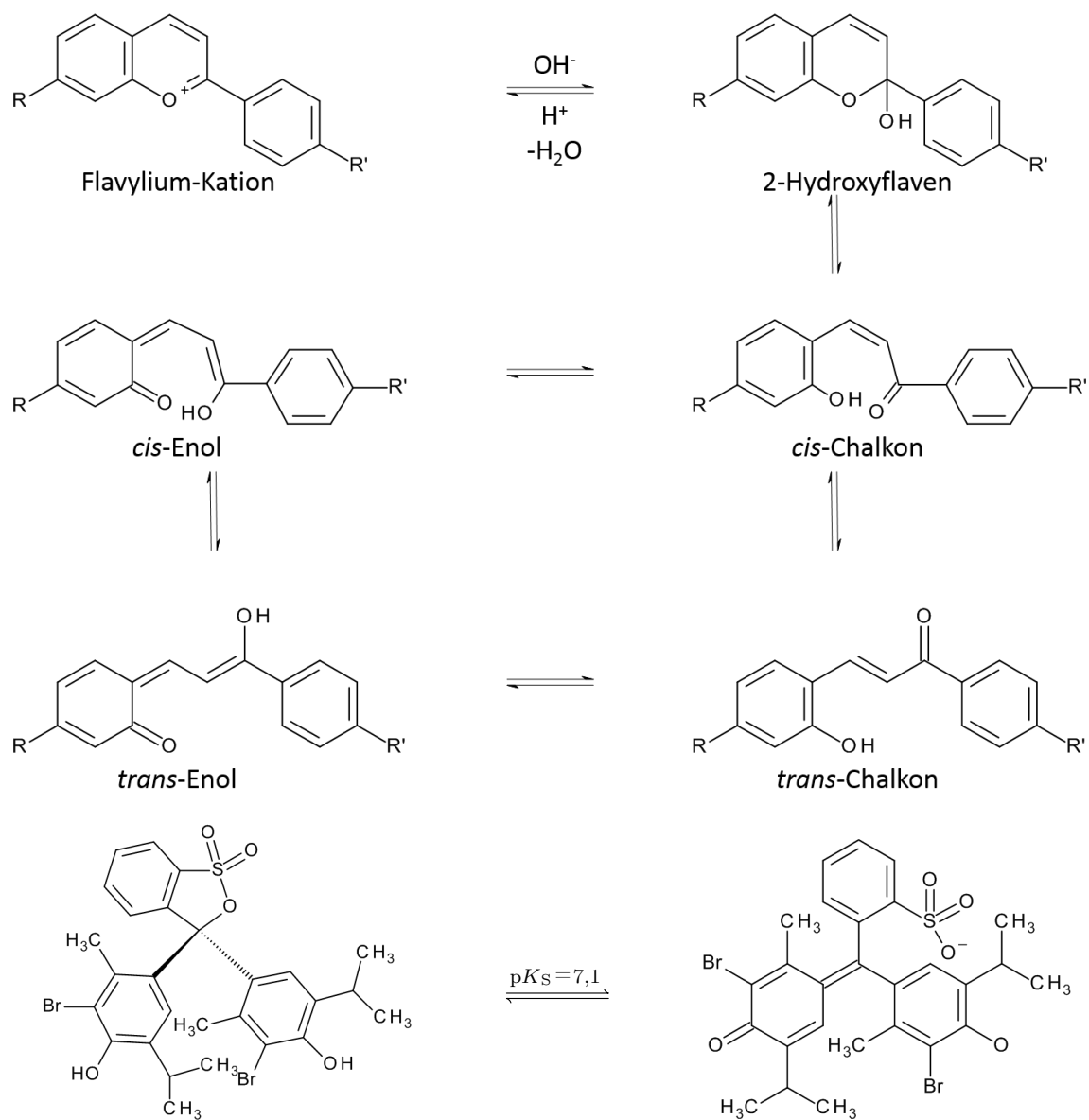


Abbildung 9.2: Mögliche Folgereaktionen

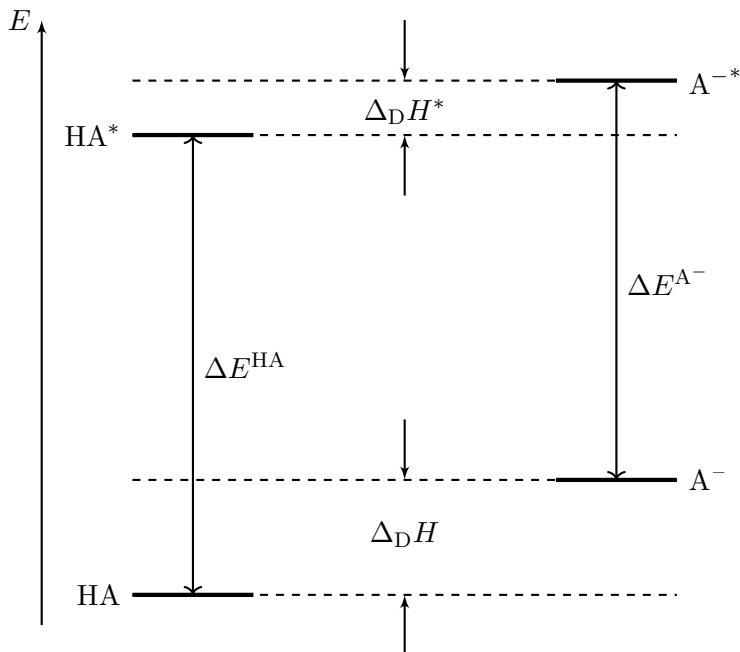


Abbildung 9.3: Försterzyklus

Die Beziehung (9.5) gilt sowohl für die Absorption als auch die Emission. Die Ergebnisse aus beiden Spektren stimmen allerdings nur für den Fall überein, dass die Relaxation (Geometrie, Solvatisierung) im angeregten Zustand vernachlässigbar ist.³

9.5 Durchführung

Simultan-Spektralphotometer SPEKOL 1100 (online)

- Gerät einschalten (hinten)
- nach dem Selbsttest eine beliebige Taste drücken
- Verbinden des Gerätes lt. Anleitung am Arbeitsplatz
- am PC: Doppelklick auf WinAspect-Icon
- Menü „Messung“: Geräteinitialisierung, Parametersatz auswählen („default.par“) oder Parameter einstellen
- Küvette mit Lösungsmittel (dest. Wasser) in den Küvettenhalter stellen
- Referenzmessung
- Küvette mit Lösung → Messung
- Spektrum speichern (Menü „Datei“ → Speichern unter)
- Menü „Datenbehandlung“ → Analyse, Digitalisieren → Cursor, linker Mausklick fixiert Cursor, rechter Mausklick öffnet Tabelle der markierten Wellenlängen; Anklicken einer Wellenlänge und Klick auf Zahlenwert im „Bearbeiten“-Fenster ermöglicht Änderung der Wellenlänge → Absorbanz bei der entsprechenden Wellenlänge notieren

³Machen Sie sich das klar!



Abbildung 9.4: Versuchsaufbau

- Menü „Fenster“: Neues Fenster → neues Spektrum aufnehmen und weiter wie vorher
- Menü „Fenster“: Nebeneinander, stellt alle Spektren nebeneinander dar; Überlagern ... ermöglicht es, mehrere Spektren überlagert in einem Fenster darzustellen. Dieser Befehl ist nur anwendbar, wenn mindestens zwei Fenster geöffnet sind (maximal 12). Das Ablesen der Absorbanz ist bei überlagerten Spektren aber nicht mehr möglich.-

9.5.1 Lösungen

Stellen Sie die folgenden Lösungen her:

- Säuremischung (2,4 ml Eisessig, 2,7 ml H_3PO_4 und 2,47 g H_3BO_3 in 1 l Wasser)
- NaOH-Lösung ($0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$)
- Farbstofflösung (Lösung mit $A_{\text{max}} \simeq 10$ in Wasser oder Acetonitril)

9.5.2 Kalibrierung des pH-Meters

1. Funktionsschalter in Stellung „pH (man)“
2. Einstellknopf „° C“ auf die Temperatur der Pufferlösung einstellen
3. Elektrode in die Pufferlösung mit dem $\text{pH} = 7.01$ eintauchen, Gleichgewichtseinstellung abwarten. Mit dem Einstellknopf „ ΔpH “ die Digitalanzeige auf den Wert der Pufferlösung einstellen.

4. Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die zweite Pufferlösung ($pH = 4.01$) eintauchen und mit Einstellknopf „mV/pH“ die Digitalanzeige auf den pH -Wert der zweiten Pufferlösung einstellen.
5. Messung des pH -Wertes: Funktionsschalter in Stellung „pH (man)“ belassen, Elektrode in die Messlösung eintauchen und nach Gleichgewichtseinstellung pH -Wert an der Anzeige ablesen.

9.5.3 Durchführung der Messungen

1. Kalibrierung des pH -Meters (s. o.)
2. Pipettieren Sie 1 ml der Farbstofflösung in ein 10-ml-Messkölbchen und füllen Sie mit der Säuremischung auf 10 ml auf. Registrieren Sie das Spektrum im Bereich 320–900 nm. Speichern Sie das Spektrum und messen Sie anschließend den pH -Wert in der Küvette.
3. Wie eben aber jetzt statt der Säuremischung eine Pufferlösung mit dem pH -Wert 10–11 zugeben (zur 0,1 m NaOH etwas Säuremischung zugeben, pH -Wert messen) und mit dieser Pufferlösung auf 10-ml-Marke auffüllen. Spektrum aufnehmen und speichern. pH -Wert messen. Wiederholen Sie dies mit anderen Puffermischungen und überlegen Sie sich eine geeignete Vorgehensweise zur Wahl der pH -Werte, um den Umschlagsbereich zu finden. Führen Sie anschließend im Umschlagsbereich eine ausreichende Anzahl von Messungen mit jeweils verschiedenen pH -Werten (mindestens 8 jeweils mit $\Delta pH \approx 0,3$) durch.
4. Tragen Sie die Absorbanz bei jeweils einer sinnvoll ausgewählten Wellenlänge der Absorptionsbande der Base und der Säure auf und erstellen Sie eine Wertetabelle nach folgendem Muster:

pH -Wert	Absorbanz bei $\lambda_{HA} = \dots$ nm	Absorbanz bei $\lambda_{A^-} = \dots$ nm

9.5.4 Auswertung

Für eine komfortablere Darstellung und Auswertung der Spektren können Sie die Spektren als ASCII-Datei exportieren und diese zur Bearbeitung z. B. in ein Programm wie “Origin” importieren.

Führen Sie die folgenden Mess- und Auswerteaufgaben durch bzw. beantworten Sie die Fragen:

1. Erstellen Sie eine grafische Darstellung der Spektren mittels “ASPECT Plus” (Auswahl der „Spektren-Fenster“ und „Überlagern...“), Origin oder einem vergleichbaren Programm. Beachten Sie dabei das Format der exportierten Dateien. Diskutieren Sie die Spektrenschar (Maxima, isobestischer Punkt, ...).
2. Geben Sie eine Wertetabelle für die Absorbanzen bei den beiden ausgewählten Wellenlängen λ_{HA} und λ_{A^-} an und stellen Sie die Absorbanz in Abhängigkeit vom pH -Wert ($A = f(pH)$) grafisch dar. Welchen Kurventyp erhält man? Wie kann man aus dieser Kurve den pK_a -Wert bestimmen?
3. Leiten Sie Gleichung (9.2) aus (9.1) mit Hilfe des Molenbruches unter der Annahme ab, dass die Gesamtkonzentration des Farbstoffs ($[HA] + [A^-]$) bei jeder Messung gleich ist.

4. Berechnen Sie für jeden Messpunkt beider Wellenlängen $\lg \frac{A_{\text{HA}} - A_{\text{M}}}{A_{\text{M}} - A_{\text{A}^-}}$ (Wertetabelle). Fertigen Sie dazu jeweils eine grafische Darstellung $\lg \frac{A_{\text{HA}} - A_{\text{M}}}{A_{\text{M}} - A_{\text{A}^-}} = f(\text{pH})$ an und bestimmen Sie anschließend mittels linearer Regression den entsprechenden Wert von $\text{p}K_{\text{a}}$. Vergleichen Sie beide Werte und entscheiden Sie bei signifikanten Abweichungen, welchem der beiden Werte anhand Ihrer Messergebnisse größeres Vertrauen entgegengebracht werden kann. Begründen Sie Ihre Meinung. Geben Sie den Mittelwert der beiden $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte bzw. bei Abweichungen den von Ihnen gewählten Wert als Ergebnis an.
5. Erklären Sie, warum es in der aus dem Försterzyklus resultierenden Gleichung (9.3) möglich ist, die Energien (ΔE^{A^-} , ΔE^{HA}) mit den Enthalpien ($\Delta_{\text{D}}H$, $\Delta_{\text{D}}H^*$) zu mischen.
6. Bestimmen Sie den $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert im elektronisch angeregten Zustand (Photodissoziation) mit Hilfe von Gleichung (9.5). Setzen Sie dabei den Mittelwert bzw. den von Ihnen favorisierten Wert für $\text{p}K_{\text{a}}$ ein. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem der Grundzustandsreaktion. Angenommen es handelt sich bei der „sauren Gruppe“ um eine phenolische OH-Gruppe, welche Aussagen können Sie dann aus den ermittelten $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werten hinsichtlich der Elektronenverteilung im angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand ableiten?
7. Wie müsste man die Methode variieren, um den $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert einer Verbindung zu ermitteln, bei der der Wert für A_{A^-} nicht bestimmbar ist (z. B. aufgrund von Zersetzung, s. o.). Beschreiben Sie Ihren Vorschlag in kurzen Stichpunkten.

Literatur

- [1] Heinz G. Becker. *Einführung in die Photochemie: Mit 43 Tabellen*. 3., bearb. Aufl. Berlin: Dt. Verl. d. Wiss, 1991. ISBN: 3-326-00604-7.
- [2] Heinz-Helmut Perkampus. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Lab Manuals. Berlin, Heidelberg: Springer, 1992. ISBN: 9783642774799. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>.
- [3] Werner Schmidt. *Optische Spektroskopie*. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2014. ISBN: 9783527299119. URL: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1767446>.