

# UV/VIS-Spektroskopie - Gleichgewichtskonstanten

## Vorausgesetzte Kenntnisse

Informieren Sie sich vor Beginn des Versuches über den grundsätzlichen Aufbau und über die Wirkungsweise eines UV/VIS-Spektrometers sowie über folgende Begriffe: Jablonski-Termschema, verbotene und erlaubte Übergänge, Franck-Condon-Prinzip, Chromophore, Ein- und Zweistrahlgeräte, Absorption, spezifische Absorption, Durchlässigkeit, Transmission, Extinktion, Extinktionskoeffizient, Lambert-Beersches Gesetz, Dissoziationsgleichgewicht, pK- und pH-Wert, isosbestischer Punkt.

## Literatur

- [1] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York 1991
- [2] A. Martin, J. Swarbrick, A. Cammarata: "Physikalische Pharmazie", Wiss. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1987
- [3] G. Rücker, M. Neugebauer, G.G. Willems: "Instrumentelle pharmazeutische Analytik", Wiss. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1992
- [4] H.-H. Perkampus: "UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen", Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 1986
- [5] DAB 9 - Kommentar, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1987

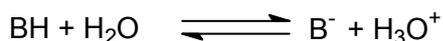
## Ziel des Versuches

Bestimmung des pK-Wertes einer Säure oder Base aus der pH-Abhängigkeit ihrer Absorptionsspektren; Fertigkeiten im Umgang mit einem UV/VIS-Spektralphotometer sowie der angeschlossenen Computertechnik sollen erworben werden; Kennenlernen verschiedener Auswertemethoden von spektralphotometrischen Messungen.

## Methodisches

Quantitative Analyse (Kolorimetrie, Photometrie), photometrische Titration, Bestimmung von Gleichgewichten und Dissoziationskonstanten stellen wichtige Anwendungsgebiete der UV/VIS-Spektroskopie dar. Im folgenden soll der methodische Formalismus zur Beschreibung von protolytischen Gleichgewichten mit Hilfe der UV/VIS-Absorptionsspektroskopie erläutert werden.

Dabei bedienen wir uns der allgemeinen Formulierung von Dissoziationsgleichgewichten:



Für die Konzentrationen im Gleichgewicht gilt stets:

$$C_0 = C_{\text{BH}} + C_{\text{B}^-} \quad (1)$$

Führt man den Dissoziationsgrad  $\alpha$  ein, so ist das Verhältnis der Konzentration  $c_{\text{B}^-}/c_{\text{BH}}$  im Gleichgewicht gegeben zu

$$\frac{C_{\text{B}^-}}{C_{\text{BH}}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Die Extinktion  $A$  bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  ist gegeben zu:

$$A_{\text{gem}} = (\epsilon_{\text{BH}} \cdot C_{\text{BH}} + \epsilon_{\text{B}^-} \cdot C_{\text{B}^-}) \cdot d \quad (3)$$

10.2

bzw.

$$A_{gem} = A_{BH} + A_{B^-} \quad . \quad (4)$$

Mit Gl. (1) kann man aus Gl. (3) die Konzentration  $c_{BH}$  und  $c_{B^-}$  durch die gemessene Extinktion  $A_{gem}$  und die Extinktionskoeffizienten der reinen, am Dissoziationsgleichgewicht beteiligten Species ausdrücken (mit  $d = 1$  cm):

$$C_{B^-} = \frac{A_{gem} - \epsilon_{BH} \cdot C_0}{\epsilon_{B^-} - \epsilon_{BH}} \quad (5)$$

und

$$C_{BH} = \frac{\epsilon_{B^-} \cdot C_0 - A_{gem}}{\epsilon_{B^-} - \epsilon_{BH}} \quad .$$

Die Gleichgewichtskonstante der protolytischen Reaktion ist definiert zu:

$$K_a = \frac{C_{B^-} \cdot f_{B^-} \cdot a_{H_3O^+}}{C_{BH} \cdot f_{BH} \cdot a_{H_2O}} \quad . \quad (6)$$

Mit  $a_{H_2O} = 1$  und den Aktivitätskoeffizienten  $f_{B^-}$  und  $f_{BH} = 1$  (verdünnte Lösung  $\approx 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup>) ergibt sich durch Einsetzen der obigen Ausdrücke für  $c_{B^-}$  und  $c_{BH}$ :

$$K = \frac{A_{gem} - \epsilon_{BH} \cdot C_0}{\epsilon_{B^-} \cdot C_0 - A_{gem}} \cdot a_{H_3O^+} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot a_{H_3O^+} \quad (7)$$

bzw. mit

$$\frac{A_{gem}}{C_0} = \epsilon_{g'} \quad (8)$$

(gemessene Extinktion immer bezogen auf die Einwaagekonzentration  $c_0$  ;  $d = 1$  cm)

$$K = \frac{\epsilon_{g'} - \epsilon_{BH}}{\epsilon_{B^-} - \epsilon_{g'}} \cdot a_{H_3O^+} = \frac{\epsilon_{BH} - \epsilon_{g'}}{\epsilon_{g'} - \epsilon_{B^-}} \cdot a_{H_3O^+} \quad . \quad (9)$$

Gl. (6) wird für die praktische Anwendung in logarithmierter Form benutzt:

$$pK = -\log \frac{\epsilon_{BH} - \epsilon_{g'}}{\epsilon_{g'} - \epsilon_{B^-}} + pH \quad (10)$$

bzw.

$$\log \frac{\epsilon_{BH} - \epsilon_{g'}}{\epsilon_{g'} - \epsilon_{B^-}} = pH - pK \quad (11)$$

Gleichung (9) bzw. (10) stellt die sogenannte Henderson-Hasselbalch-Gleichung dar.

Die hier entwickelten Beziehungen stellen die Grundlagen der spektralphotometrischen Titration zur Ermittlung der pK-Werte einstufiger Dissoziationssysteme dar. Die Auswertung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Bei Kenntnis von  $\epsilon_{BH}$  und  $\epsilon_{B^-}$  in Gl. (10) kann man den Ausdruck

$$\log \frac{\epsilon_{BH} - \epsilon_{g'}}{\epsilon_{g'} - \epsilon_{B^-}} \quad (12)$$

als Funktion des pH-Wertes, der z.B. durch Pufferlösungen vorgegeben werden kann, auftragen. Man erhält dann eine Gerade, die die pH-Achse bei  $\text{pH} = \text{pK}$  schneidet. An dieser Stelle gilt dann:

$$\frac{\epsilon_{BH} - \epsilon_{g'}}{\epsilon_{g'} - \epsilon_{B^-}} = 1 \quad \text{und somit} \quad \epsilon_{g'} = \frac{\epsilon_{BH} + \epsilon_{B^-}}{2} \quad (13)$$

Wie bereits gesagt, sind für die Ermittlung der pK-Werte Messungen bei verschiedenen pH-Werten notwendig. Für jede Messung wird daher eine Pufferlösung angesetzt, die zu untersuchende Probe eingewogen ( $c_0$ ) oder durch Zugabe einer konzentrierten Stammlösung eingebracht. Obwohl diese Methode weit verbreitet ist, hat sie dennoch einige Nachteile. Einmal ist diese Methode sehr aufwendig und zum anderen können Einwaagefehler oder Verdünnungsfehler zu Schwankungen bei der Bruttokonzentration  $c_0$  führen. Deshalb erscheint eine direkte spektrometrische Titration vorteilhafter. Bei dieser Methode wird die Konzentration  $c_0$  einmal eingewogen. Durch Zugabe von Lauge oder Säure wird für jeden Titrationsschritt der gewünschte pH-Wert eingestellt. Dann wird die Probe im Spektrometer vermessen und anschließend der nächste pH-Wert eingestellt.

#### Aufgaben

Bestimmung des pK-Wertes von Crotylbarbital aus der pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren. Dabei sollen ausgehend von einer Crotylbarbital-Stammlösung die UV-VIS-Spektren für ca. 10 verschiedene pH-Werte gemessen werden.

Anweisungen zum Arbeitsablauf entnehmen Sie der Arbeitsplatzanweisung.