

## SPEKTROPHOTOMETRISCHE $pK_a$ BESTIMMUNG

### 1. Lernziel

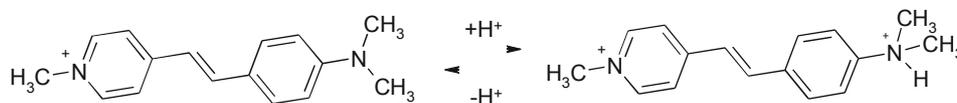
Untersuchung von Säure-Base-Gleichgewichten mittels Absorptionsspektroskopie.

### 2. Aufgabenstellung

Mit Hilfe einer spektralphotometrischen Untersuchung soll der  $pK_a$ -Wert des organischen Farbstoffs trans-4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridin (*DSMI*) bestimmt werden.

### 3. Theorie

Gleichgewichte spielen eine sehr wichtige Rolle in der Chemie. Chemische Reaktionen laufen in Richtung eines dynamischen Gleichgewichtes ab, in welchem sowohl Edukte als auch Produkte vorliegen, deren Substanzmengen sich aber nicht mehr ändern. In manchen Fällen ist die Konzentration der Produkte einer Reaktion sehr viel grösser als die Konzentration der Edukte, so dass man die Reaktion praktisch als „vollständig“ ansehen kann. Oft sind aber in einer Gleichgewichtsmischung sowohl Edukte als auch Produkte in erheblichen Konzentrationen vorhanden. Ein Beispiel für ein Gleichgewicht sind die Säure - Base-Gleichgewichte, bei welchen der  $pH$  eine sehr wichtige Rolle spielt. Das organische Farbstoffmolekül trans-4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium (*DSMI<sup>+</sup>*) wird bei einem  $pH$  tiefer als 4 protoniert, Abb. 1.



**Abb. 1:** Protonierungsgleichgewicht von trans-4-[4-(dimethylamino)styryl]-1-methylpyridinium

In Wasser hat die protonierte Form ein Absorptionsmaximum bei 330 nm. Die unprotonierte Form hat in Wasser ein Absorptionsmaximum bei 450 nm.

Man kann Farbstofflösungen bei bestimmten  $pH$  präparieren und so den  $pK_a$ -Wert des Farbstoffs bestimmen.

Für das Gleichgewicht



lässt sich die entsprechende Gleichgewichtskonstante  $K_a$  ausdrücken durch

$$K_a = \frac{[H^+][DSMI^+]}{[HDSMI^{2+}]} \quad (1)$$

oder

$$pK_a = pH + \log \frac{[HDSMI^{2+}]}{[DSMI^+]} \quad (2)$$

Die Absorption des Farbstoffs bei einem gewissen  $pH$  kann als die Summe der Absorption der protonierten und der unprotonierten Form geschrieben werden:

$$E_\lambda = E_\lambda^{HDSMI^{2+}} + E_\lambda^{DSMI^+} \quad (3)$$

Da die protonierte Form des Farbstoffs  $HDSMI^{2+}$  bei 450 nm nicht absorbiert, kann die Absorption bei dieser Wellenlänge mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten in eine Konzentration konvertiert werden:

$$E_{450} = \varepsilon_{450}^{DSMI^+} \cdot [DSMI^+] \quad (4)$$

$$[DSMI^+] = [DSMI^+]_0 - [HDSMI^{2+}] \quad (5)$$

$$\frac{E_{450}}{\varepsilon_{450}} = \frac{E_{450}^{max}}{\varepsilon_{450}} - [HDSMI^{2+}] \quad (6)$$

wobei  $E_{450}^{max}$  die maximale Absorption bei 450 nm beschreibt. Das ist die Absorption, wenn der Farbstoff 100% deprotoniert ist und nur als  $DSMI^+$  in Lösung vorliegt. Dies ist auch die maximale Konzentration von  $DSMI^+$ ,  $[DSMI^+]_0$ . Gleichung (6) kann auch als

$$[HDSMI^{2+}] = \left( \frac{E_{450}^{max}}{\varepsilon_{450}} - \frac{E_{450}}{\varepsilon_{450}} \right) = \frac{1}{\varepsilon_{450}} (E_{450}^{max} - E_{450}) \quad (7)$$

ausgedrückt werden. Die  $HDSMI^{2+}$ -Konzentration kann so experimentell aus den Absorptionsspektren der  $DSMI^+/HDSMI^{2+}$ -Mischung bestimmt werden. Wenn wir jetzt  $[HDSMI^{2+}]$  in einem grossen  $pH$  Bereich messen, erhalten wir eine Titrationskurve mit einem „schwache Säure - starke Base“-Profil.

Eine theoretische Kurve kann simuliert werden mit

$$[HDSMI^{2+}] = \left( \frac{10^{pK_a - pH}}{1 + 10^{pK_a - pH}} \right) \cdot [DSMI^+]_0 \quad (8)$$

Der Äquivalentspunkt ist erreicht, wenn die  $HDSMI^{2+}$ - und  $DSMI^+$ -Konzentrationen gleich sind. Aus Gleichung (2) folgt dann

$$pK_a = pH$$

#### 4. Apparatur

Die Spektren werden mit einem UV-VIS Spektrometer aufgenommen. Die Bedienung des Geräts wird vom Assistenten erklärt.

#### 5. Experimentelle Durchführung

a) 6 Farbstofflösungen von  $DSMI^+/HDSMI^{2+}$  in wässrigen Pufferlösungen ( $pH$  1, 2, 3, 4, 6 und 8) von  $1 \cdot 10^{-5}$  M werden hergestellt.

b) Bestimmen Sie die Konzentration von  $HDSMI^{2+}$  in den 6 Lösungen spektrophotometrisch mit Hilfe der Gleichung (7). Messen Sie dazu von jeder Lösung zwei Absorptionsspektren von 250 - 700 nm. Der molare Extinktionskoeffizient von  $DSMI^+$  in Wasser bei 450 nm beträgt  $\epsilon_{450} = 30.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

### **6. Auswertung der Daten**

Schreiben Sie ein MathCad Programm, um die Daten auszuwerten und den  $pK_a$ -Wert zu bestimmen. Vergleichen Sie ihre Daten mit der theoretischen Kurve.

### **7. Fragen**

Leiten Sie mit Hilfe von den Gleichungen (1) und (5) die Gleichung (8) her.

### **8. Literaturangaben**

- (a) P. W. Atkins, Physical Chemistry, 6th edition (1998), Kapitel 12
- (b) G. S. Patterson, J. Chem. Educ. **1999**, 76, 395.

## **Inventarliste PKA**

Pufferlösungen pH 1, 2, 3, 4, 6, 8

DSMI Lösung in Wasser

4 Küvetten

1 Eppendorfpipette

2 Bechergläser