

## Bestimmung der Säurekonstanten von Bromthymolblau

### Versuchsziele

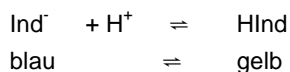
- Wissen, was ein Säure-Base-Indikator ist und wie er funktioniert.
- Extinktionsspektren von Farbstoffen aufnehmen und interpretieren.
- Die pH-Abhängigkeit der Farbe von Bromthymolblau untersuchen.
- Die Säurekonstante und den  $pK_S$ -Wert von Bromthymolblau bestimmen.
- Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung anwenden und verstehen.

### Grundlagen

Wenn eine chemische Reaktion zum Erliegen kommt, hat sich ein Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt eingestellt. Je nach Lage eines chemischen Gleichgewichts sind in der Reaktionsmischung noch immer geringe Mengen der Edukte vorhanden. Bei dem chemischen Gleichgewicht handelt es sich darüber hinaus um ein dynamisches Gleichgewicht: Zwar ist der Anteil von Produkt und Edukt im Gemisch konstant, es reagiert jedoch kontinuierlich die gleiche Menge Edukt zu Produkt, wie zurück Produkt zu Edukt reagiert.

Eine Säure-Base-Reaktion ist der Prototyp einer Gleichgewichtsreaktion. Das Gleichgewicht dieser Reaktionen stellt sich generell sehr schnell ein. Im Gleichgewichtszustand liegt eine Substanz dann sowohl in protonierter als auch in nicht protonierter Form vor. Je nach pH-Wert überwiegt die eine oder die andere Form. Dies kann mit Säure-Base-Indikatoren untersucht werden.

Säure-Base-Indikatoren, z.B. Bromthymolblau, sind schwache Säuren oder Basen, die je nach pH-Wert unterschiedlich gefärbt sind. In einer Lösung liegen abhängig vom pH-Wert verschiedene Konzentrationen der beiden Formen vor. Dabei wird die protonierte Form mit  $HInd$  und die nicht protonierte Form mit  $Ind^-$  bezeichnet. Säuert man eine Bromthymolblau-Lösung an, so nimmt die Konzentration der protonierten Form  $HInd$  zu und die der nicht protonierten Form  $Ind^-$  ab. Die Farbe ändert sich bei Bromthymolblau von blau (basisch) nach gelb (sauer). Das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung:



liegt dann auf der linken Seite.

Wie für alle Gleichgewichtsreaktionen lässt sich auch für diese Reaktion das Massenwirkungsgesetz aufstellen:

$$K_S = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}$$

So wird die Säurekonstante  $K_S$  erhalten. Bei Säuren wird jedoch meist der  $pK_S$ -Wert angegeben, der negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante.  $pK_S$ -Werte sind gelistet und ermöglichen konzentrationsunabhängige Aussagen über die Säurestärke. Der pH-Wert ist mit dem  $pK_S$ -Wert über die Henderson-Hasselbalch-Gleichung verbunden:

$$pH = pK_S + \log \frac{[\text{nicht protonierte Form}]}{[\text{protonierte Form}]} = pK_S + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

Sind die relativen Konzentrationen der protonierten und nicht protonierten Form im Gleichgewicht bekannt, so kann der  $pK_S$ -Wert bestimmt werden.

Der hier verwendete Indikator Bromthymolblau ist im Basischen blau und im Sauren gelb. Im neutralen Bereich erhält man aufgrund der Mischung beider Formen eine grüne Lösung. Da die Absorptionsmaxima der beiden Formen weit auseinander liegen, kann das Konzentrationsverhältnis beider Formen zu jedem pH-Wert bestimmt werden.

In diesem Versuch werden daher Extinktionsspektren von Bromthymolblau bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. In der Auswertung werden die Konzentrationen beider Formen mit den Extinktionsmaxima bestimmt und daraus der  $pK_S$ -Wert von Bromthymolblau berechnet.



Abb. 1: Versuchsaufbau.

### Gefährdungsbeurteilung

Die eingesetzten Substanzen sind im Allgemeinen ungefährlich. Auch auf das Arbeiten mit Handschuhen kann verzichtet werden. Es empfiehlt sich jedoch, eine Schutzbrille zu tragen.

#### Salzsäure 0,1 mol/l



Signalwort:  
Achtung



#### Gefahrenhinweise:

H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

#### Sicherheitshinweise

P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.

P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.

Natronlauge 0,1 mol/l	
 <b>Signalwort:</b> Achtung	<b>Gefahrenhinweise:</b> H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. <b>Sicherheitshinweise</b> P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren. P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
Natriumhydrogenphosphat	
 <b>Signalwort:</b> Gefahr	<b>Gefahrenhinweise</b> H318 Verursacht schwere Augenschäden. <b>Sicherheitshinweise</b> P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschuhe / Gesichtsschutz tragen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
Bromthymolblau-Lösung, 0,1 % in 20% Ethanol	
	Enthält Ethanol in einer ungefährlichen Beimengung

### Geräte und Chemikalien

1	Kompakt-Spektrometer USB, komplett.....	467 252
2	Rechteckküvette opt. Glas, 10 x 10 mm.....	664 470,
	besser: 5 Stück, oder	
1	Rechteckküvette PS, 10 x 10 mm, Satz 100	664 474
1	Messpipette 5 ml .....	665 996
1	Pipettierball (Peleusball).....	666 003
5	Laborflasche nach DIN, 100 ml, GL 45 .....	602 345
2	Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß .....	665 754
2	Glasstab 200 mm x 5 mm Ø.....	602 782
1	Kompaktwaage 200 g : 0,01 g.....	667 7977
1	Digitales pH-Meter 201.....	667 4781
1	Becherglas, Boro 3.3, 100 ml, hF.....	664 137
1	Spritzflasche PE, 500 ml .....	661 243
1	Bromthymolblau-Lösung, 50 ml.....	671 0800
1	Salzsäure 0,1 mol/l, 500 ml .....	674 6950
1	Natronlauge 0,1 mol/l, 500ml .....	673 8410
1	Dinatriumhydrogenphosphat, 250 g .....	673 6710
1	Natriumdihydrogenphosphat, 250 g .....	673 6010
1	Pufferlösung Satz.....	674 4600
1	Wasser, rein, 1 l .....	675 3400

und 1 PC mit Windows XP/Vista/7/8

### Versuchsaufbau und -vorbereitung

Im Versuch werden Extinktionsspektren von Bromthymolblau bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. Dafür werden gepufferte Lösungen der untersuchten pH-Werte eingesetzt. Diese werden in der Küvette mit einer Bromthymolblaulösung gemischt und Extinktionsspektren aufgenommen.

In der Vorbereitung werden dafür zunächst mit Natriumphosphat gepufferte Lösungen angesetzt. Alternativ können jedoch auch beliebige andere Puffer der entsprechenden pH-Werte eingesetzt werden.

### Ansetzen der Lösungen

**Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung.** ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,1 mol/l): Für 100 ml einer 0,1 molaren  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung 1,42 g Dinatriumhydrogenphosphat abwiegen und in einen Messzylinder geben. Den Messzylinder zunächst zur Hälfte mit Wasser füllen und die Substanz mit einem Glasstab auflösen. Anschließend Messzylinder bis zur 100-ml-Marke füllen und die Lösung in eine beschriftete Laborflasche geben.

**Natriumdihydrogenphosphat-Lösung** ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 mol/l): Für 100 ml einer 0,1 molaren  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung 1,56 g Natriumdihydrogenphosphat abwiegen und in einen Messzylinder geben. Den Messzylinder zunächst zur Hälfte mit Wasser füllen und die Substanz mit einem Glasstab auflösen. Anschließend Messzylinder bis zur 100-ml-Marke füllen und die Lösung in eine beschriftete Laborflasche geben.

**Herstellen der gepufferten Lösungen:** Aus den beiden Phosphatlösungen können nun gepufferte Lösungen mit verschiedenen pH-Werten erstellt werden, abhängig davon, wie viel von jeder der beiden Lösungen verwendet wird. Dabei wirkt die Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung als Base und die Natriumdihydrogenphosphat-Lösung als Säure. Für den Versuch werden die pH-Werte 6,0, 7,0 und 8,0 benötigt. Dafür die in Tabelle 1 angegebenen Volumina beider Lösungen (mit den Messzylindern abmessen) in dafür vorbereitete und beschriftete Laborflaschen geben:

**Tab. 1:** Herstellung der gepufferten Lösungen. Angabe der Volumina beider Phosphatlösungen für die entsprechenden pH-Werte.

pH-Wert	V $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	V $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
6,0	12 ml	88 ml
7,0	61 ml	39 ml
8,0	95 ml	5 ml

Die pH-Werte nun mit einem pH-Meter überprüfen. Dieses vorher kalibrieren. Ist der pH-Wert der Pufferlösung zu groß, die saure Form des Puffers ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) hinzugeben. Ist der pH-Wert der Lösung zu gering, die basische Form ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) hinzugeben.


### Versuchsaufbau

Lösungen (Phosphatpuffer, Salzsäure, Natronlauge und Bromthymolblaulösung), Messpipette und Küvetten bereitstellen.

**Hinweis:** Am einfachsten ist der Versuch durchzuführen, wenn 5 Glasküvetten zur Verfügung stehen. Die Alternativen sind: 5 Einwegküvetten oder 2 Glasküvetten, die zwischen den einzelnen Messungen mit dest. Wasser gespült werden. Aufgrund der gepufferten Lösungen ist ein Trocknen der Küvetten nicht nötig.

Das Kompaktspektrometer mit einem USB-Kabel am Computer anschließen. Den Küvettenhalter anstecken.

### Messen mit SpectraLab

1. SpectraLab öffnen.
2. Darstellung „Intensität I1“ wählen. Mit ► die Messung starten (falls dies nicht automatisch geschieht).
3. Die Lampe  am Kompaktspektrometer einschalten. Nun ist das Spektrum der Lampe sichtbar. Die maximale Intensität sollte zwischen 75 % und 100 % liegen. Diese kann über die Integrationszeit mit ⊕ und ⊖ eingestellt werden. Die Integrationszeit ist die Zeit, in der Licht gesammelt wird, das dann als ein Messwert präsentiert wird. Je kleiner die Integrationszeit, desto geringer ist die Intensität.
4. Schwarzen Quader (mitgeliefert) zur Aufnahme des Untergrundspektrums (Offset) in den Küvettenhalter einsetzen. Darstellung „Offset I0“ öffnen. Das angezeigte Spektrum wird bei weiteren Messungen als Untergrundspektrum abgezogen.

*Hinweis: SpectraLab speichert immer das letzte Bild, das in einer Darstellung gemacht wird. Um also beispielsweise den Offset zu speichern, muss man nur diese Darstellung verlassen. Achtung: Greift man zu einem späteren Zeitpunkt während der Messung wieder darauf zu, so wird der alte Offset-Wert durch den gerade gemessenen Wert ersetzt.*

5. Zurück zur Darstellung „Intensität I1“ wechseln. Hier erscheint ein leeres Spektrum.

6. Schwarzen Quader entfernen. Nun wird wieder das Spektrum der Lampe sichtbar.

7. Eine Küvette mit Wasser füllen. Dies ist die Referenzlösung. Küvette in das Kompaktspektrometer einsetzen

*Hinweis: Streng genommen müsste die Referenzlösung auch die Puffersubstanzen enthalten. Für Messungen mit dieser Genauigkeit ist dies jedoch nicht nötig.*

8. Zur Darstellung „Referenz I2“ wechseln. Das hier angezeigte Spektrum dient für die folgenden Messungen als Referenzspektrum.

9. Zur Darstellung „Intensität I1“ wechseln. Dort ist das Spektrum nach Durchgang des Lichts durch die Lösung zu sehen. In Grau wird zusätzlich das Referenzspektrum angezeigt

10. Zur Darstellung „Transmission T“ wechseln. Diese zeigt nun bei jeder Wellenlänge 100 % an. Dies ist die maximal mögliche Lichtmenge. Alle Änderungen der Lichtmengen beruhen nun nur auf dem Farbstoff in der Lösung.

11. Zur Darstellung „Extinktion E“ wechseln. Hier wird die Extinktion (optische Dichte) berechnet und dargestellt. Alle weiteren Messungen erfolgen in dieser Darstellung.

## Versuchsdurchführung

### Vorbereitung der zu messenden Lösungen


1. In 5 Küvetten jeweils 3 kleine Tropfen Bromthymolblau-Lösung geben.

2. In die Küvetten je 3 ml der Lösungen der verschiedenen pH-Werte (Salzsäure, die Pufferlösungen der pH-Werte 6,0, 7,0 und 8,0 und Natronlauge) geben. Dabei darauf achten, dass die Lösungen gut gemischt sind.



*Hinweis: Alle Küvetten können mit derselben Pipette pipettiert werden. Dafür diese zwischen den Messungen einmal mit Wasser spülen, das in einem Becherglas bereitgestellt ist. Durch die Pufferwirkung kommt es nicht zu pH-Wert-Änderungen.*

### Aufnahme der pH-abhängigen Spektren von Bromthymolblau.

1. Die Küvetten nacheinander in das Kompaktspektrometer einstecken. Dabei mit der Lösung mit dem kleinsten pH-Wert (Salzsäure) beginnen und mit der Lösung mit dem größten pH-Wert (Natronlauge) aufhören.

2. Sobald die Küvette eingesteckt ist, erscheint das Spektrum der enthaltenen Lösung. Dieses mit der Aufnahmetaste  speichern. Erst dann die nächste Küvette einstecken.

### Beenden der Messung

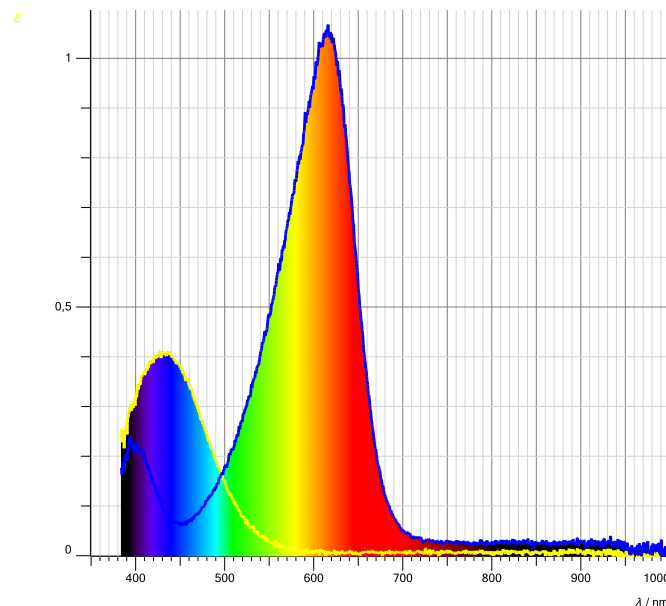
1. Die Messung mit „Stopp“  beenden.
2. Die Lampe vom Kompaktspektrometer mit einem Klick auf  ausschalten.

### Beobachtung

Die Bromthymolblau-Lösungen sind unterschiedlich gefärbt. Die Salzsäurelösung ist gelb. Es folgen Farbverläufe über grün zu blau (Natronlauge).

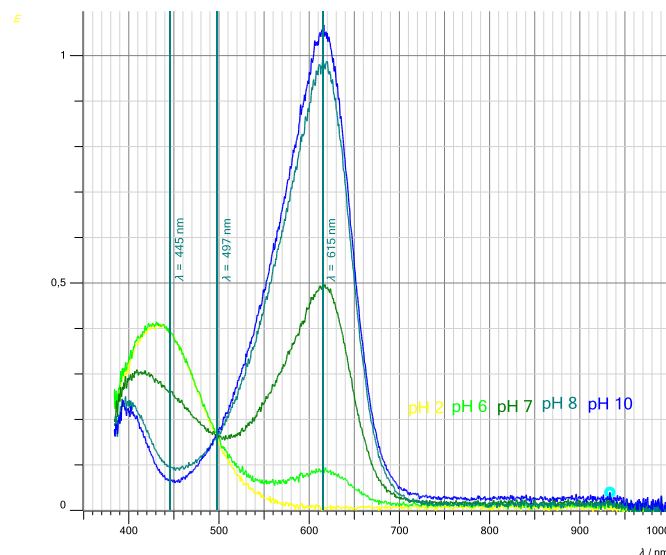
In SpectraLab erscheint daher bei der Salzsäure-Lösung ein Spektrum mit einem Maximum bei ca. 430 nm (siehe Abb. 2).

SpectraLab zeigt durch den eingefärbten Raum unter der Kurve an, welche Wellenlängen absorbiert wurden. Die gelbe Lösung (Salzsäure) absorbiert dabei ausschließlich blaue Wellenlängen, die blaue Lösung (Natronlauge) hauptsächlich gelbe und rote Wellenlängen. Hier liegt das Maximum bei ca. 615 nm.



**Abb. 2:** Spektren von Bromthymolblau bei pH 2 (gelb) und pH 10 (blau).

Schon die Lösung bei pH 6,0 zeigt dieses zweite Maximum (siehe Abb. 3). Je höher der pH-Wert wird, desto stärker ausgeprägt ist es. Die Lösung mit Natronlauge (ca. pH 10) enthält alleine das Maximum bei ca. 615 nm und hat bei ca. 445 nm ein Minimum.



**Abb. 3:** Spektren von Bromthymolblau bei den pH-Werten 2, 6, 7, 8 und 10.

Deutlich zu sehen ist ein Punkt bei ca. 497 nm, an dem alle Spektren die gleiche Extinktion zeigen.

## Auswertung

### Die Extinktionsmaxima

Das Maximum der blauen Lösung (im gelben Wellenlängenbereich) liegt bei ca. 615 nm (siehe Abb. 3). Je größer der Blauanteil einer Lösung, desto größer ist hier das Maximum. Ist kein Blauanteil enthalten, so ist die Extinktion der Lösung bei dieser Wellenlänge gleich 0.

Bei der gelben Lösung ist die Lage anders. Das Extinktionsmaximum liegt hier bei  $\lambda = 440$  nm. Das Extinktionsminimum der blauen Lösungen liegt jedoch bei  $\lambda = 445$  nm. Um das Verhältnis der beiden Formen von Bromthymolblau in jeder Lösung zu bestimmen, wird dieses Extinktionsminimum verwendet.

### Berechnung des pKs-Wertes von Bromthymolblau

Die Tabelle mit allen Spektren wird für die weitere Auswertung in ein Tabellenkalkulationsprogramm kopiert. Dafür mit der rechten Maustaste auf die Tabelle klicken und „Tabelle kopieren“ auswählen. In das Tabellenkalkulationsprogramm einfügen.

Extinktionen der Spektren bei  $\lambda = 445$  nm und  $\lambda = 615$  nm gegen den pH-Wert auftragen (siehe Abb. 4). Dabei entspricht die Extinktion bei 445 nm der Konzentration der protonierten Form HInd, die ab einem pH-Wert von 7 zu sinken beginnt. Die Extinktion bei 615 nm entspricht der nicht protonierten Form Ind<sup>-</sup>, die analog dann zu steigen beginnt. Bei pH 2 liegt zu 100 % die protonierte Form HInd vor, bei pH 10 zu 100 % die nicht protonierte Form Ind<sup>-</sup>. Bei allen anderen pH-Werten liegt das Verhältnis zwischen diesen Extremen und kann aus der Extinktion berechnet werden.

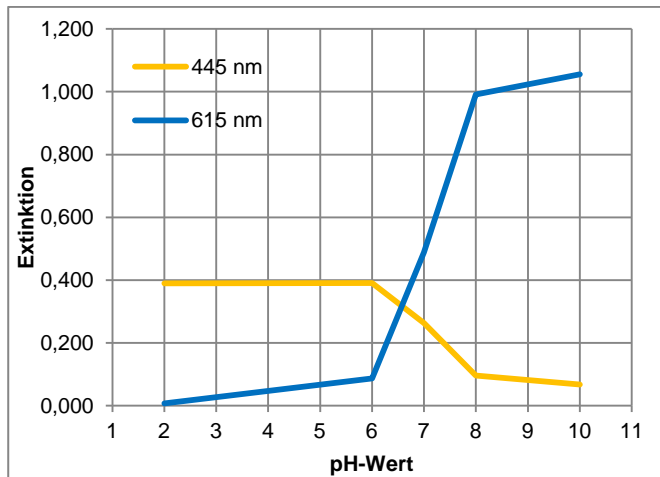


Abb. 4: Auftragung der Extinktion gegen den pH-Wert.

Für die relative Konzentrationsbestimmung wird die Extinktion der Endpunkte (pH 2 und pH 10) von allen anderen Messwerten abgezogen. Die Extinktion verhält linear zur relativen Konzentration beider Formen. Der pKs-Wert kann daher mit den Messwerten bei 445 nm und 615 nm berechnet werden.

Um das Verhältnis von Ind<sup>-</sup> zu HInd zu berechnen, wird die Extinktion bei einem pH-Wert in Verhältnis zu den maximalen Absorptionen gesetzt. Bei  $\lambda = 615$  nm gilt:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{E - E_{\text{pH}2}}{E_{\text{pH}10} - E}$$

Dabei ist: E: Extinktion (pH-abhängig)  
 $E_{\text{pH}2}$ : Extinktion bei pH 2  
 $E_{\text{pH}10}$ : Extinktion bei pH 10

Analog kann bei  $\lambda = 445$  nm berechnet werden:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{E_{\text{pH}2} - E}{E - E_{\text{pH}10}}$$

Die Henderson-Hasselbalch-Gleichung lautet:

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Wenn pH und das Verhältnis  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  bekannt sind, kann hieraus der pKs-Wert bestimmt werden. Dafür wird der pH-Wert gegen den Logarithmus von  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  aufgetragen. Man erhält eine Gerade, deren Achsenabschnitt dem pKs-Wert von Bromthymolblau entspricht (siehe Abb. 5)

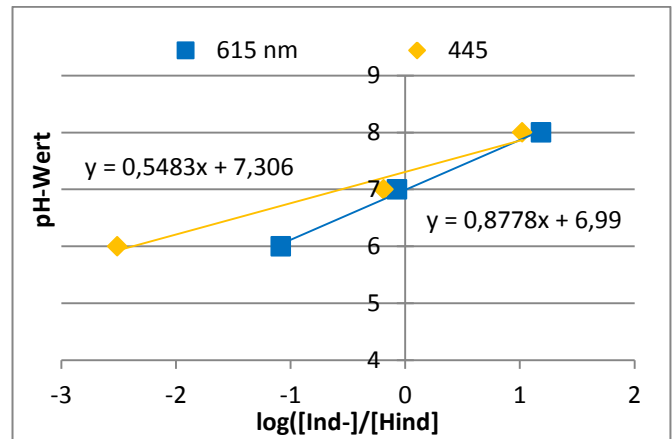


Abb. 5: Auftragung des pH-Wertes gegen den Log  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ . Blaue Werte: bei 615 nm, gelbe Werte: bei 445 nm gemessen.

Der pKs-Wert beträgt bei der Messung bei 615 nm 7,0 und bei der Messung bei 445 nm 7,3.

## Ergebnis

### Die Farbigkeit der Lösungen

Die gelb gefärbte Lösung (pH 2) absorbiert bei blauen Wellenlängen (Extinktionsmaximum ca. 430 nm). Die blauen Anteile aus dem weißen Licht werden absorbiert („herausgefiltert“). Dadurch erscheint die Lösung in der Komplementärfarbe gelb. Analoges gilt für die blau gefärbte Lösung (pH 10). Hier wird der gelbe Anteil des Lichtes herausgefiltert.

### Der isosbestische Punkt

Alle Spektren zeigen bei einer Wellenlänge die identische Extinktion. Dieser Punkt wird als isosbestischer Punkt bezeichnet. Die Extinktion in diesem Punkt ist unabhängig vom pH-Wert immer konstant. Der isosbestische Punkt ist der Nachweis, dass es sich bei den verschieden gefärbten Lösungen um genau einen Farbstoff handelt. Er liegt bei Bromthymolblau bei circa  $\lambda = 497$  nm.

### Der pKs-Wert von Bromthymolblau

Durch die Aufnahme der Spektren konnte der pKs-Wert von dem Indikator Bromthymolblau bestimmt werden. Er liegt bei 7,0 bis 7,3. Der Literaturwert beträgt 7,1 und stimmt damit mit den hier gemessenen Werten überein.

Die Messung wird genauer, wenn im Bereich des Umschlagspunkts mehr Messwerte aufgenommen werden. Dafür sollten einfach mehr Pufferlösungen angesetzt werden. Die Messung selbst verlängert sich dadurch kaum.

## Reinigung und Entsorgung

Die farbigen Lösungen können mit viel Wasser im Abfluss entsorgt werden. Die angesetzten Lösungen können für weitere Versuche verwendet werden.