

Inhalt

Versuchsziel	1
Lehrinhalt	1
Vorfragen:.....	4
Frage 1	4
Frage 2	4
Frage 3	4
Frage 4	4
Frage 5	5
Frage 6	5
Versuchsauswertung:	6
Auswertung 1	6
Auswertung 2	7
Auswertung 3	9
Auswertung 4	9

Versuchsziel

Der Versuch zeigt die Anwendung der UV/Vis-Spektroskopie am Beispiel der Messung dreier Pseudo-Isocyaninen. Pseudo-Isocyanine zeichnen sich durch ihre langen Ketten gleich langer Doppelbindungen auszeichnen.

Außerdem soll das Lambert-Beer'sche-Gesetz betrachtet und bestätigt werden. Hierfür wird eine photometrische Extinktionsmessung mit dem Farbstoff Chinolingelb durchgeführt.

Lehrinhalt

Grundlage der Photometrie, hier der UV/Vis-Spektroskopie ist die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie. Trifft die Strahlung (Licht als Photonen) unter bestimmten Bedingungen auf ein Elektron eines Moleküls oder Atoms kann das Elektron auf ein höheres Energieniveau gehoben werden. Beim Zurückfallen auf das ursprüngliche Energieniveau wird die aufgenommene Energie in Form von beispielsweise Wärme, Licht (Phosphoreszenz bzw. Fluoreszenz).

Eine bereits angedeutete Voraussetzung ist somit ein elastischer Stoß des auftreffenden Photons. Nur dieser hat die Eigenschaft Energie beim Aufprall abzugeben. Weitere Eigenschaften werden im Gedankenexperiment des Teilchens im Kasten deutlich:

Ein Teilchen (Photon oder Elektron) befindet sich zwischen zwei Potenzialwänden, d.h. hier beträgt die kinetische Energie unendlich. Nach dem Energieerhaltungssatz ($E = E_{kin} + E_{pot}$) muss die kinetische Energie des Teilchens in der Wand gleich null sein und das Teilchen kann diesen „Kasten“ nicht verlassen. Somit kann auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen im Kasten auf 100% gesetzt werden.

Das Teilchen an sich unterliegt dem Wellen-Teilchen-Dualismus, d.h. es unterliegt beiden Eigenschaften und Phänomene können auf das Wellen- oder das Teilchenmodell zurückgeführt werden. Beispielsweise muss sich das Teilchen nach dem Wellenmodell auf einem diskreten Energieniveau befinden. Andernfalls würden sich die Wellen bei Reflektion an den Potenzialwänden überlagern, was zur Auslöschung des Teilchens durch destruktive Interferenz führen würde (Analogie zum Bohrschen Atommodell). Die ausgeführte Bewegung entspricht somit einer stehenden Welle. Die kleinstmögliche Welle muss daher eine Halbwelle sein. Für die Wellenfunktion gilt:

$$Q(x) = N \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} = N \sin \frac{\pi n x}{L} \quad \text{mit } \lambda = \frac{2L}{n} \text{ und } n = 1, 2, 3 \dots$$

Es ergibt sich für die möglichen Energieniveaus im Kasten:
$$E_n = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Die kleinstmögliche Energie ist damit $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$, die sogenannte Nullpunktsenergie. Diese stimmt auch mit der Heisenbergschen Unschärferelation überein. Da sich das Teilchen im Kasten befinden muss ist der Ort nicht unbestimmt und es kann somit keine exakte kinetische Energie (d.h. null) haben – eine minimale Energie muss existieren.

Berechnet wird die Energiedifferenz zweier benachbarter Niveaus $\Delta E = E_{i+1} - E_i = (2i + 1) \frac{h^2}{8mL^2}$. Durch die umgekehrte Proportionalität der Energie zur Länge L des Kastens rücken die Niveaus bei steigender Länge zusammen.

Die im Versuch verwendeten Farbstoffmoleküle gehören zur Klasse der Isocyanine:

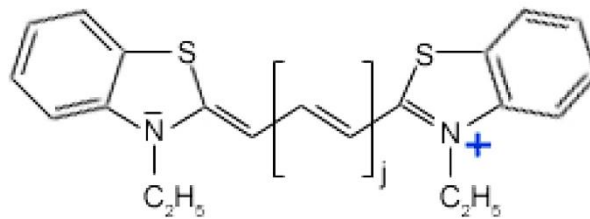


Abbildung 1: Strukturformel der Pseudo-Isocyanine

Isocyanine zeichnen sich durch eine Kette von $2j+6$ Elektronen zwischen den beiden Stickstoffteilchen aus. Somit beträgt hier das Energieniveau des HOMO $j+3$ und das des LUMO $j+4$ („highest occupied / lowest unoccupied molecular orbital“). Der Energieunterschied zwischen diesen beiden bestimmt die größte Absorptionswellenlänge.

$$\Delta E_{HL} = \frac{h^2}{8mL^2} [n_{LUMO}^2 - n_{HOMO}^2] = \frac{h^2}{8m(L_0 + j\Delta L)^2} [2j + 7] \quad \text{ergibt } \lambda_{HL} = \frac{hc}{\Delta E_{HL}} \approx \frac{4mc\Delta L}{h} (j\Delta L + L_0)$$

Weitere Voraussetzungen beziehen sich auf das getroffene Molekül oder Atom. selbst Es muss zum einen die Resonanzbedingung $\Delta E = h\nu$ erfüllen. Außerdem der Impuls- und Drehimpuls erhalten bleiben. Sind die Bedingungen nicht erfüllt ist der Übergang in höhere Energieniveaus nicht möglich.

Für die UV/Vis-Spektroskopie werden Strahlungen des sichtbaren Lichts ($\lambda=380$ bis 780 nm) oder des Ultravioletten Lichts ($\lambda=190$ - 400 nm) verwendet. Diese haben genügend Energie π -Elektronen anzuregen. Da die Anhebung von HOMO auf LUMO die niedrigste Strahlung erfordert wird diese i.d.R. zuerst erfolgen. Bei Isocyanin-Farbstoffe entspricht dies einem Übergang eines bindenden π -Orbital auf ein antibindendes π^* -Orbital (sogenannter $\pi\pi^*$ -Übergang). Alternativ kann ein nichtbindendes Orbital auf ein antibindendes übergehen ($n\pi^*$ -Übergang).

Die Farbgebung des Emissionslichts ist stets die der Komplementärfarbe des absorbierten Spektralbereichs. Das Emissionslicht lässt die chemische Verbindung farbig erscheinen, wenn es im sichtbaren Bereich der Wellenlänge liegt.

Beim Auftreffen des Lichts unterliegt es einer gewissen Absorption (außerdem Reflexion und Streuung). Kann durch über diese Absorption ein Datensatz ermittelt werden spricht man von Photometrie. Beschrieben wird die Schwächung der Intensität durch Absorption über das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$E_{\lambda} = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \lg \frac{1}{T(\lambda, c)} = \varepsilon_{\lambda} c d$$

Das im Versuch verwendete Spektrometer wird als Einstrahlspektrometer bezeichnet, d.h. es muss vor Versuchsbeginn eine Referenzmessung ohne Probe erfolgen. Im Gegensatz hierzu wird beim Zweistrahlspektrometer diese Referenzmessung parallel zur eigentlichen Messung durchgeführt.

Vorfragen:

Frage 1

Wie hängen Atomorbitale und Molekülorbitale zusammen?

Molekülorbitale formen sich aus mehreren Atomorbitalen bei der Molekülbildung. So entsteht bspw. ein π -Orbital beim Verschmelzen zweier p-Orbitale.

Frage 2

Welche Elektronenübergänge sind bei den eingesetzten Farbstoffen und den gewählten Wellenlängen zu erwarten?

Die verwendeten Pseudo-Isocyanine bestehen größtenteils aus π -Bindungen werden vom bindenden Zustand auf den energetisch angeregten antibindenden π^* -Zustand angeregt. Dies entspricht dem Übergang vom HOMO zum LUMO. Oft werden auch direkte $n\pi^*$ -Übergänge beobachtet.

Frage 3

Welche Bedingungen müssen erfüllt sein, damit ein Elektronenübergang stattfinden kann?

Damit der Elektronenübergang stattfinden kann muss die Resonanzbedingung erfüllt sein und der Impuls- und Drehimpuls erhalten bleiben.

Die Resonanzbedingung ist gegeben durch $\Delta E = h\nu$

(Außerdem muss ein elastischer Stoß des Photons vorliegen.)

Frage 4

Was ist eine Komplementärfarbe und wie „entsteht“ sie bei der optischen Wahrnehmung?

Eine Komplementärfarbe ist die Farbe gegenüber auf dem Farbkreis. Sie entsteht, da bei der Absorption des Lichts einzelnen Wellenlängen aus dem Spektrum entfernt werden. So ist die Komplementärfarbe bei der optischen Wahrnehmung und weißem Licht der Teil des Spektrums, der von der betrachteten Oberfläche nicht absorbiert wird. Folgernd lässt sich vom nicht absorbierten Licht auf die Länge der Bindungen schließen.

Frage 5

Von welchen Größen ist die Extinktion E abhängig? Nennen sie alle Größen mit deren üblicherweise eingesetzten Einheiten.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt die Extinktion in Abhängigkeit der Konzentration des betrachteten Partikels und der Wellenlänge:

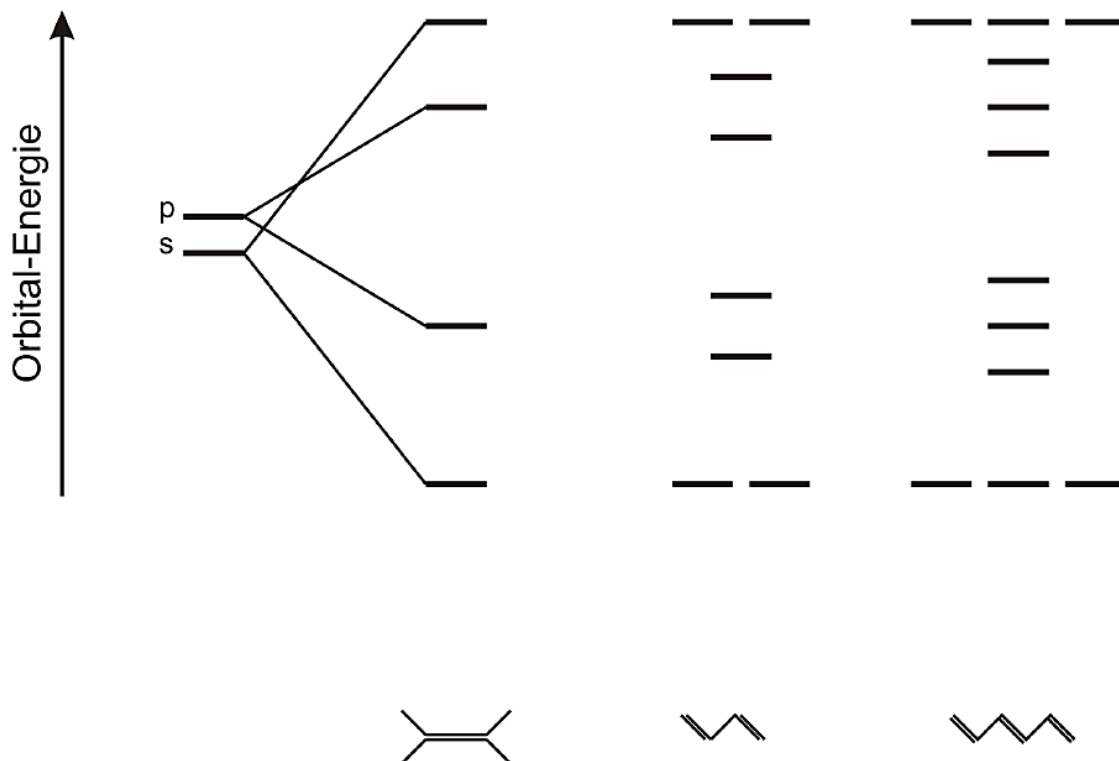
$$E_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} c d \quad \text{in \%}$$

Mit:

- | | | |
|---------------------------|---|------------------------------|
| • ε_{λ} | molarer dekadischer Extinktionskoeffizient (Stoffgröße) | in $\frac{L}{\text{mol cm}}$ |
| • c | Konzentration des betrachteten Stoffes | in $\frac{L}{\text{mol}}$ |
| • d | Dicke der Schicht in Lichtrichtung | in cm |
| • I_0 | Intensität der Lichtquelle | |
| • I | Lichtintensität am Detektor nach der Probe | |

Frage 6

Zeichnen Sie die beiden mesomeren Grenzformeln der Pseudo-Isocyanine. Füllen Sie die unten abgebildeten Molekülorbitale mit der passenden Anzahl an Elektronen auf und beschriften Sie π , π^* , σ und σ^* sowie HOMO- und LUMO-Orbitale. Jeweils für Ethen, Butadien und Hexatrien.



Versuchsauswertung:

Auswertung 1

Welche Farbe wird bei den drei Verbindungen jeweils absorbiert, welche sehen wir dadurch? Geben Sie die zugehörigen Wellenlängen an.

Die Extinktionsmaxima werden von der Messsoftware gesondert ausgegeben. Außerdem können sie über die zusätzlichen Extinktionskurven verifiziert werden. Durch die Extinktionsmaxima lässt sich mit dem Komplementärkontrast und der in der Versuchsanleitung beigelegten Tabelle (Abb. 2-7) auf die reflektierten (sichtbaren) Farbbereiche schließen.

Pseudo-Isocyanin	sichtbare Farbe*	Wellenlänge der sichtbaren Farbe $[\lambda]=\text{nm}$	Extinktionsfarbe	Gemessenes Extinktionsmaximum $[\lambda]=\text{nm}$
j=1	pink(purpur/violett)	750-800/400-440	grün/gelbgrün	560,3
j=2	blau	440-480	rot	655,4
j=3	türkis(blaugrün)		rot	742,2

Tabelle 1 Reflexions- und Absorptionswellenlängen inkl. zugehöriger Farbe.

*die eingeklammert angegebenen Farben sind die gewählten Tabellenwerte

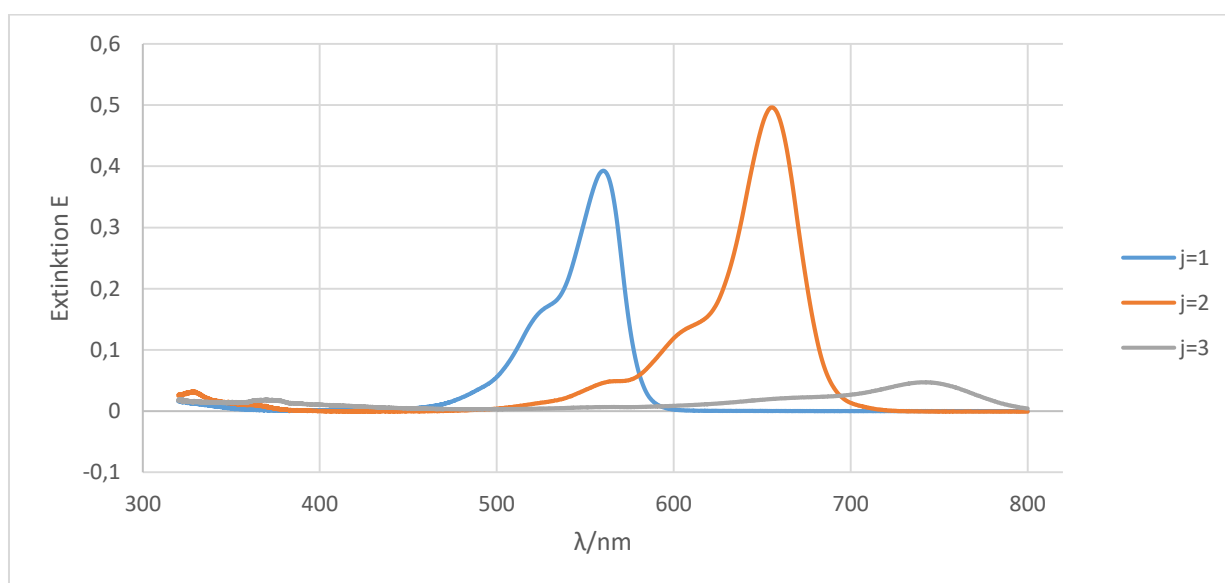


Tabelle 2 Extinktion der Pseudo-Isocyanine in Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichts

Auswertung 2

Tragen Sie in einem Schaubild die spektralen Positionen der Absorptionsmaxima (in Wellenlängen) gegen die „Kettenlänge“ j auf. Ermitteln Sie aus Achsenabschnitt und Steigung der Ausgleichsgeraden die Werte für L_0 und Δl . Vergleichen Sie diese Werte mit den geometrischen Abmessungen des Moleküls.

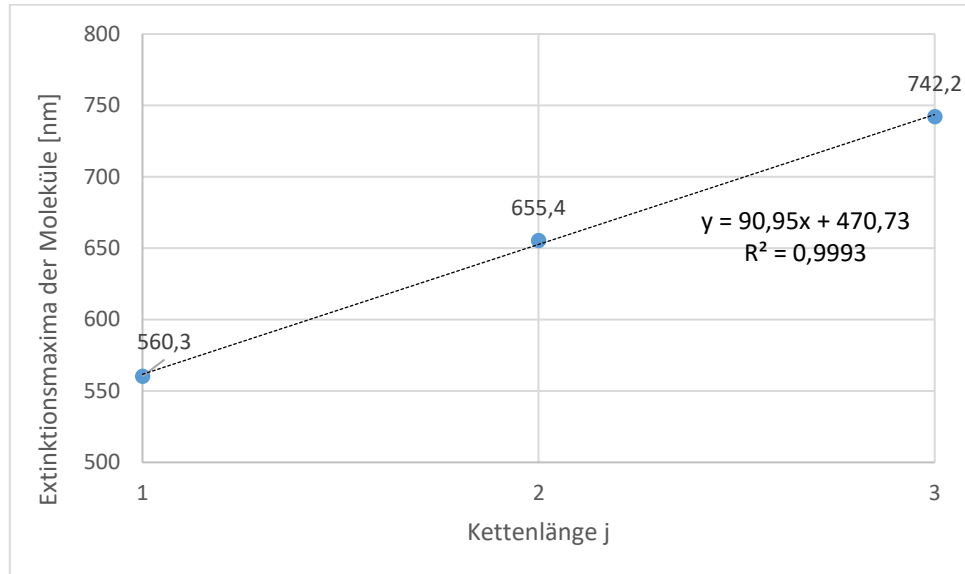


Tabelle 3 Extinktionsmaxima der Moleküle in Abhängigkeit von der Kettenlänge j . Ausgleichsgerade: $f(x) = 90,95x + 470,73$

Die Steigung und der y-Achsenabschnitt können aus der Ausgleichsgeraden der Form

$$f(j) = aj + b = 90,95x + 470,33$$

ausgelesen werden. Somit ist die Steigung m laut der Messung 90,95nm und der y-Achsenabschnitt n 470,33nm.

Unter Verwendung von Formel 2-12 der Versuchsanleitung lassen sich die die Werte für Δl und L_0 ermitteln:

$$\lambda_{HL} = \frac{hc}{\Delta E_{HL}} \approx \frac{4mc\Delta l}{h}(j\Delta l + L_0)$$

mit

- L_0 als Länge des Kastens
- Δl als Länge der zusätzlichen ($-\text{HC}=\text{CH}-$)-Gruppen
- j als an Anzahl der zusätzlichen ($-\text{HC}=\text{CH}-$)-Gruppen
- c als Lichtgeschwindigkeit ($c = 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$)
- h als Plank'sches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
- m als Masse eines Elektrons ($m = 9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$)

Der zweite Teil der Gleichung ist wie die Ausgleichsgerade eine lineare Gleichung. Für die Steigung ergibt sich:

$$a = \frac{4mc\Delta l^2}{h}$$

$$\Leftrightarrow \Delta l = \sqrt{\frac{ha}{4mc}}$$

$$\Rightarrow \Delta l = \sqrt{\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{Js} \cdot 90,95 \cdot 10^{-9} \text{m}}{4 \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{kg} \cdot 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}}} = 0,2348 \cdot 10^{-9} \text{m} = 234,8 \text{pm}$$

Nun kann die Gleichung auch nach L_0 umgestellt werden:

$$b = \frac{4mc\Delta l}{h} L_0$$

$$\Leftrightarrow L_0 = \frac{bh}{4mc\Delta l}$$

$$L_0 = \frac{470,73 \cdot 10^{-9} \text{m} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{Js}}{4 \times 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{kg} \cdot 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,2348 \cdot 10^{-9} \text{m}} = 1,216 \cdot 10^{-9} \text{m} = 1,216 \text{ nm}$$

Laut Literatur beträgt die Länge einer C=C-Doppelbindung ca. 134pm, der einer Einzelbindung ca. 154pm. Da der Winkel zwischen den Bindungspartnern 120° beträgt kann man mit dem Cosinussatz die Länge Δl berechnen.

$$\Delta l = \sqrt{(134 \text{pm})^2 + (154 \text{pm})^2 - 2 \cdot 134 \text{pm} \cdot 154 \text{pm} \cdot \cos(120^\circ)} = 249,62 \text{pm}$$

Die gemessenen Werte weichen um 5,93 % ab.

Das kürzeste Pseudo-Isocyanin (j=1) hat 9 Doppelbindungen. Für die Länge dieser Doppelbindungen rechnen wir L_0 aus.

$$L_0 = 9 \cdot 134 \text{pm} = 1,206 \text{nm}$$

Hier weichen die Messungen um 0,829 % ab.

Die Abweichung kann in statistischem Fehler begründet sein oder in den Nebengruppen des Moleküls, die einen unweigerlichen Einfluss auf die Bindungslänge haben. Außerdem ist die verwendete Formel auf viele Doppelbindungen ausgelegt und in unseren Berechnungen nur eine schlechte Näherung. Fingerabdrücke auf der Außenseite der Küvette sind für solch kleine Fehler atypisch.

Auswertung 3

Wie viele konjugierte Doppelbindungen müsste ein Isocyanin haben, um bei 9400 cm^{-1} zu absorbieren?

Aus der Schichtdicke σ folgt im Kehrwert die Wellenlänge λ :

$$\lambda = \frac{1}{\sigma} = 1063,93\text{nm}$$

Mit der oben ermittelten Geradengleichung lässt sich auf die Doppelbindungen schließen:

$$j = \frac{\lambda - b}{a} = \frac{1063,83\text{nm} - 470,73\text{nm}}{90,95\text{nm}} = 6,52$$

Demnach müsste Pseudo-Isocyanin sechs oder sieben Doppelbindungen haben um bei 9400cm^{-1} zu absorbieren.

Auswertung 4

Tragen Sie in einem Diagramm die Extinktionen gegen die Konzentrationen auf. Bestimmen Sie mit Hilfe der Gleichung der Regressionsgeraden den Absorptionskoeffizienten ϵ von Chinolingelb.

Für welchen Konzentrationsbereich gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration?

Wodurch kommen Abweichungen vom linearen Verhalten zustande?

Konzentration [$\frac{\text{mol}}{\text{l}}$]	Extinktion E bei 400nm	Extinktion E bei 415nm	Extinktion E bei 470nm
$1 \cdot 10^{-6}$	0,0299	0,0368	0,0055
$2 \cdot 10^{-6}$	0,0508	0,0642	0,0038
$3 \cdot 10^{-6}$	0,0767	0,0965	0,0061
$4 \cdot 10^{-6}$	0,1008	0,1270	0,0084
$5 \cdot 10^{-6}$	0,1239	0,1566	0,0075
$6 \cdot 10^{-6}$	0,1465	0,1856	0,0066
$7 \cdot 10^{-6}$	0,1688	0,2141	0,0063
$8 \cdot 10^{-6}$	0,1954	0,2742	0,0086
$9 \cdot 10^{-6}$	0,2156	0,2731	0,0078
$10 \cdot 10^{-6}$	0,2397	0,3032	0,0086

Tabelle 4 Messwerte der Extinktion verschiedener Konzentrationen von Chinolingelb bei drei Wellenlängen

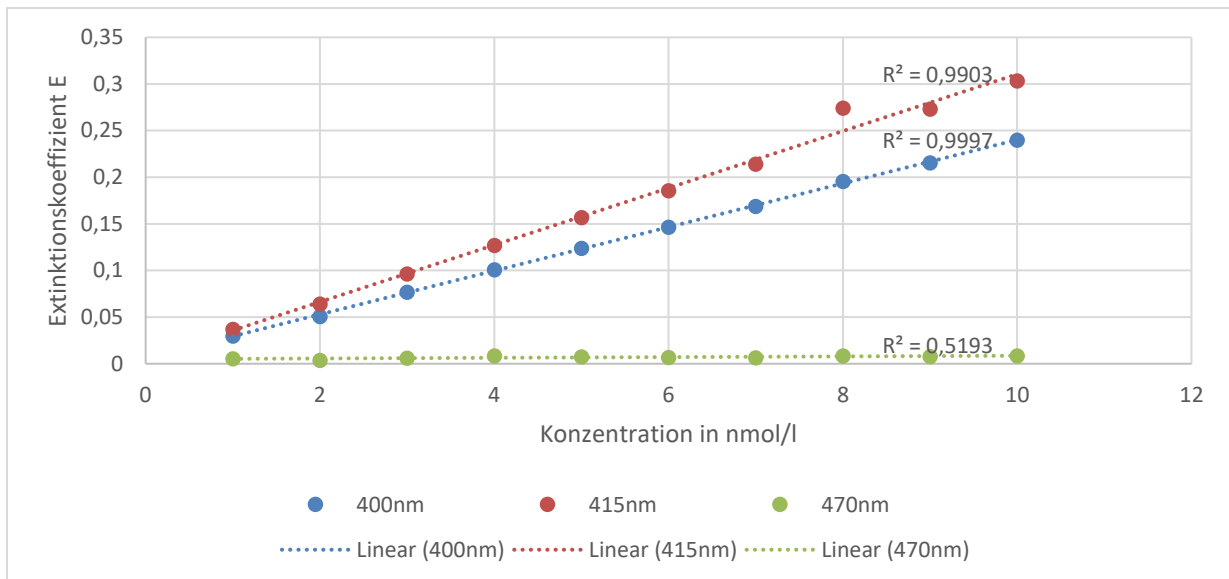


Tabelle 5 Extinktion in Abhängigkeit von Konzentration und Wellenlänge

Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang aus Extinktion und Konzentration:

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} c d$$

- mit Extinktion E
- Absorptionskoeffizient ε
- Konzentration c
- Schichtdicke d (hier immer 1 cm)

Da der Extinktionskoeffizient von der Wellenlänge ist, muss er für jede Wellenlänge einzeln bestimmt werden. Dieser kann über die Steigung der linearen Trendlinien bestimmt werden. Diese Steigung ist wiederum ein linearer Zusammenhang. Deshalb kann für die Wellenlängen 400nm und 415nm ein Absorptionskoeffizient bestimmt werden (Bestimmtheitsgrad von 99%) Da der Bestimmtheitsgrad bei Wellenlänge 470nm nur bei 52% liegt, kann hier mit einer linearen Gesetzmäßigkeit kein passender Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Sie ist das Produkt aus Schichtdicke und Extinktionskoeffizienten. Deshalb kann für die Wellenlängen 400nm und 415nm ein Absorptionskoeffizient bestimmt werden (Bestimmtheitsgrad von 99%) Da der Bestimmtheitsgrad bei Wellenlänge 470nm nur bei 52% liegt, kann hier mit einer linearen Gesetzmäßigkeit kein passender Absorptionskoeffizient bestimmt werden.

$$a = \varepsilon_{\lambda} d \Leftrightarrow \varepsilon_{\lambda} = \frac{a}{d}$$

Deshalb kann für die Wellenlängen 400nm und 415nm ein Absorptionskoeffizient bestimmt werden (Bestimmtheitsgrad von 99%) Da der Bestimmtheitsgrad bei Wellenlänge 470nm nur bei 52% liegt, kann hier mit einer linearen Gesetzmäßigkeit kein passender Absorptionskoeffizient bestimmt werden.

Die Extinktionskoeffizienten der kurzwelligen Messungen sind:

$$\varepsilon_{400nm} = \frac{0,0234 \frac{l}{nmol}}{1cm} = 2,34 \cdot 10^6 \frac{l}{mol \cdot m}$$

$$\varepsilon_{415nm} = \frac{0,0305 \frac{l}{nmol}}{1cm} = 3,05 \cdot 10^6 \frac{l}{mol \cdot m}$$

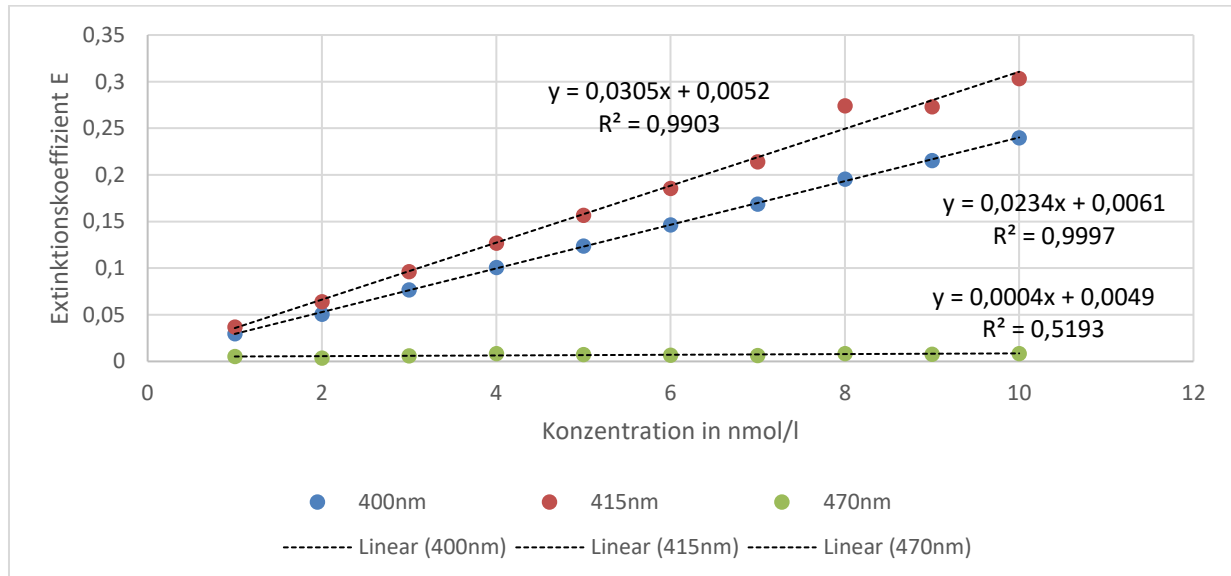


Tabelle 6 Extinktion in Abhängigkeit von Konzentration und Wellenlänge

Damit die Anwendbarkeit des Lambert-Beer'schen Gesetztes gegeben ist müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein:

- Geringe Konzentrationen ($< 0,01 \frac{mol}{l}$)
- Kaum Eigenemission
- Vernachlässigbare Mehrfachstreuung