

Zielsetzung und Lerninhalte

In diesem Versuch soll das Absorptionsverhalten von Farbstofflösungen (Cyaninfarbstoffe) in Abhängigkeit der Absorptionsmaxima, mithilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes untersucht werden. Hierbei wird besonders auf das Teilchen-im-Kasten-Modell eingegangen. Weiter setzen wir uns mit dem Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion, sowie der Farbentstehung auseinander.

Theoretische Grundlagen

Die Photometrie umfasst sowohl die Analyse zur qualitativen und quantitativen Aussage als auch die Möglichkeit Molekül- oder Atomeigenschaften zu ermitteln. Tragende Effekte sind hierbei die Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung (Licht) auf Materie, wie zum Beispiel die Absorption mit der wir uns hier genauer befassen. Dabei werden viele Unterscheidungen getroffen, wie den Welle-Teilchen-Dualismus und die elastische bzw. inelastische Wechselwirkungen zwischen Photonen und Molekülen. Das ermöglicht verschiedene Betrachtungsweisen. [...]

Das Sichtbare Licht reicht von 400 – 800 nm. Die Farbe daraus ist Abhängig von der Wellenlänge/der Frequenz. Daraus und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ergibt sich die Beziehung:

$$\nu \cdot \lambda = c$$

Dabei bildet die Wellenzahl k den Kehrwert der Wellenlänge λ .

Die Energie einer elektromagnetischen Welle ist definiert durch:

$$E = h \cdot \nu$$

Hierin findet sich das Planck'sche Wirkungsquantum $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Eine kürzere Wellenlänge bedeutet eine höhere Frequenz und eine höhere Energie.

Beide Formel werden im Welle-Teilchen-Dualismus kombiniert zur De Broglie Wellenlänge eines Elektrons mit dem Impuls p .

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Die Veränderungen durch elastische oder inelastische Stöße und die damit verbundenen Wechselwirkungen, lassen sich auf einen Teilchencharakter zurückführen.

Zur Erklärung der nachfolgenden Prozesse spielt die Quantenmechanik und die darin beschriebene Translation von Elektronen eine wichtige Rolle. Teilchen mit Wellencharakter existieren nur unter ganz bestimmten Energieniveaus wenn sie sich in der Nähe eines Potentialtopfes zum Beispiel ein Atomkern. Dabei ist wichtig festzustellen, dass um diese Energieniveaus einzunehmen, stehende Wellen für stationäre Energiezustände vorausgesetzt sind. Anderenfalls ist der Umlauf nicht geschlossen und sie löschen sich durch Interferenz selbst aus.

Ein Teilchen/Photon besitzt die Masse m und unter ausschließlicher Betrachtung der Translation ($E_{\text{pot}} = 0$) in einem "Kasten" mit unendlich großen Wänden die kinetische Energie:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

In diesen imaginären „Kasten“ kann die Wellenfunktion durch Randbedingungen nur dann wenn sie eine Stehende Welle ist. Die andern löschen sich aus. Es muss mindestens eine Halbwelle hinein passen (oder jeweils eine vielfache von sich selbst). An den Wenden sind jeweils Knotenpunkte. Was daraus folgt ist:

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Aus der Definition der erlaubten Wellenlängen ergibt sich die Wellenfunktion Φ , wonach jede stehende Welle eine Sinusfunktion verkörpert.

$$\Phi(x) = N \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} = N \sin\left(\pi n \frac{x}{L}\right)$$

Quadriert man diese Funktion so erhält man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort x . Mit den erlaubten Impulsen

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

erhalten wir die zugelassenen Energieniveaus E_n :

$$E_n = \frac{h^2}{(2m\lambda^2)} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Das HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) bezeichnet das am höchsten besetzte Orbital eines Moleküls und somit auch das Energiereichste.

LUMO das niedrigste unbesetzte Orbital. [...]

Die Differenz aus den beiden gibt Aufschluss über das Erlangen des angeregten Zustandes der Elektronen.

Eine Besonderheit hierbei ist, dass auch die niedrigste Energie eines Teilchens von Null verschieden ist. Somit hat jedes Teilchen eine kleinstmögliche Energie für $n=1$, die *Nullpunktsenergie*:

$$E = \frac{h^2}{(8mL^2)}$$

Wenn der Abstand der Wände des „Kastens“ gegen unendlich gehen wird die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus gegen Null gehen. Übertragbar ist hier die Variation der Länge des konjugierten π -Systems von Isocyanine woraus die „Anregungsenergie“ für ein Elektron beeinflusst wird.

Die Elektronenspektren zeigen, wie ausgedehnt das konjugierte π -Elektronen-System eines Moleküls ist. Eine Erhöhung der konjugierten Doppelbindungen in einem Molekül bedeutet, dass zum einen die Wellenlänge für die energieärmste Absorption größer wird und zum anderen die Anzahl der Energieniveaus zunimmt.

Damit sinkt der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO, welcher für die Größe der Absorptionswellenlänge λ verantwortlich ist.

Je größer die Ausdehnung des π -Systems ist, desto weniger Energie ist zur Anregung notwendig und die Wellenlänge des energieärmsten Absorptionsmaximums nimmt zu.

$$\Delta E_{HL} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_{LUMO}^2 - n_{HOMO}^2) \quad \lambda_{HL} = \frac{hc}{\Delta E_{HL}} \approx \frac{4m \Delta l}{h} (j \Delta l + L_0)$$

Voraussetzung für ein Molekül für die Absorption von elektromagnetischer Strahlung ist die Erfüllung der Resonanzbedingung. Das heißt die Energie des Photons muss gleich der Energiedifferenz der Energieniveaus des aufnehmenden Atoms sein. Außerdem müssen der Impuls bzw. Drehimpuls erhalten bleiben. Absorbierte Energie kann bei chemischen Reaktionen als Wärme oder als Licht wieder abgegeben werden.

Bei der Elektrospektroskopie wird Sichtbares und UV-Licht verwendet, welches beides Genügend Energie besitzt um mit π -Elektronen einen elektronisch angeregten Zustand zu erzeugen. (Für

σ -Bindungen Braucht man zum Beispiel viel mehr Energie $\rightarrow$ nur im UV-Bereich möglich).

Farben entstehen so durch Absorption bestimmter Wellenlängen aus dem Gesamtspektrum und der daraus resultierenden und veränderten „rest-“ Emission.

Die UV/Vis-Absorptionsmethoden beruhen somit auf der Schwächung eines Lichtstrahls durch Elektronenanregung in Molekülen oder Atomen.

In der Photometrie werden quantitative Daten über das Absorptionsverhalten eines Stoffes ermittelt auf den nur ausgewählte Wellenlängen geschickt werden. Das Absorptionsvermögen des Stoffes ist durch seinen Extinktionskoeffizienten ϵ_λ gegeben. Der Extinktionskoeffizient ist von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts abhängig und wird mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz beschrieben, welches zusätzlich noch den Zusammenhang mit der Konzentration c des Stoffes herstellt.

$$E_\lambda = \ln \frac{I_{0(\lambda)}}{I_{(\lambda)}} = \ln \frac{1}{T_{(\lambda,c)}} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

E_λ ist die Extinktion welche der Logarithmus des Verhältnisses von einfallender und Austretender Intensität des Lichts beschreibt. Transmission T (Durchlässigkeit). Schichtdicke d .

Bei der UV/Vis Spektroskopie muss in jedem Fall immer mit deiner Referenz gemessen werden um Systematische Messfehler zu vermeiden.

Vorfragen

Wie hängen Atomorbitale und Molekülorbitale zusammen?

Sie beide beschreiben die Wechselwirkung von Energie und Materie. Während sich Atomorbitale nur um ein Atom einbinden, können sich Molekülorbitale über mehrere Atome oder auch über ein ganzes Molekül erstrecken. Hierbei können Elektronen nicht mehr einzelnen Atomen zugeordnet werden. Bindungen, wie die σ -Bindung oder die π -Bindung zählen da dazu. Letzteres wäre eine Doppelbindung.

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

Es **[Durch inelastische Stöße]** sind stehende Wellen im Vis-Bereich mit π zu π^* Orbitalen, also Energieniveaus zu erwarten, die von HOMO zu LUMO gehoben werden. Voraussetzung hierfür ist, dass dabei nur Energieniveaus existieren, bei denen der Umfang der Umlaufbahn einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

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

Die Energie der einfallenden Photonen/des Lichts muss der Energiedifferenz der Energieniveaus im Atom/Molekül entsprechen (Resonanzbedingung $\Delta E = h \cdot \nu$). Ebenso müssen auch Impuls- und Energieerhaltungssätze erfüllt sein.

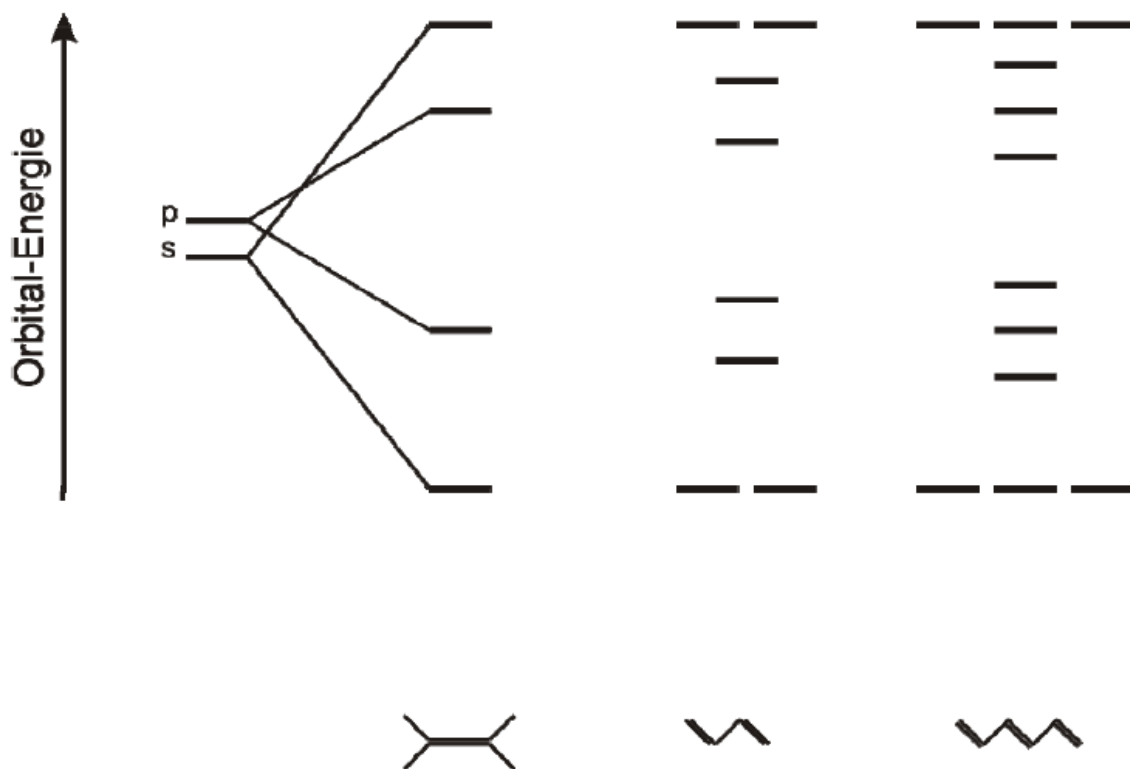
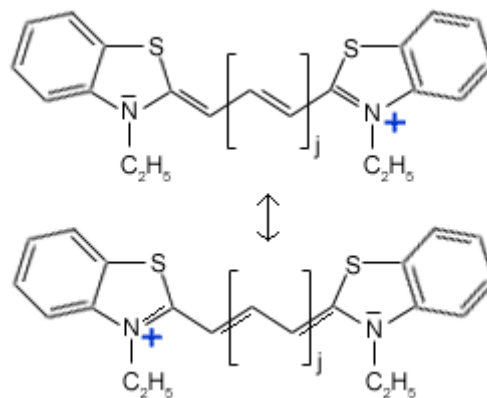
Was ist eine Komplementärfarbe und wie „entsteht“ sie bei der optischen Wahrnehmung?

Die Komplementärfarbe verkörpert die „Gegenfarbe“ einer Farbe. Beide zusammen bilden ein Farbenpaar. Wird ein bestimmter Bereich des sichtbaren Spektrums (400-800nm) von einem Objekt absorbiert, nehmen wir den komplementären Teil des absorbierten wahr. Jede Farbe bzw. jede Wellenlänge hat seine Gegenfarbe/Gegenwellenlänge. (z.B. blau $\leftrightarrow$ gelb). Beide miteinander gemischt ergeben einen Grauton.

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

Sie ist von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts [nm] sowie vom Extinktionskoeffizienten [dimensionslos] des Stoffes abhängig. Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ist sie zusätzlich noch von der Konzentration [mol L^{-1}], der Lichtintensität [W m^{-2}] des einfallenden Lichts und der Schichtdicke [cm] des Stoffes abhängig.

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.



Vorüberlegungen zur Optimierung der Experimente

Vielleicht gibt es Möglichkeiten zur Arbeitsteilung

Auswertung

Farbstofflösungen

Auswertung 1

Absorbiert werden die Wellenlängenbereiche mit den Maxima ~560nm, ~655nm, ~762nm.
Das entspricht den Farben: Cyan, Magenta, Yellow.

Die Komplementärfarben zu den jeweiligen, sind die die wir sehen und sind hier in der selben Reihenfolge:

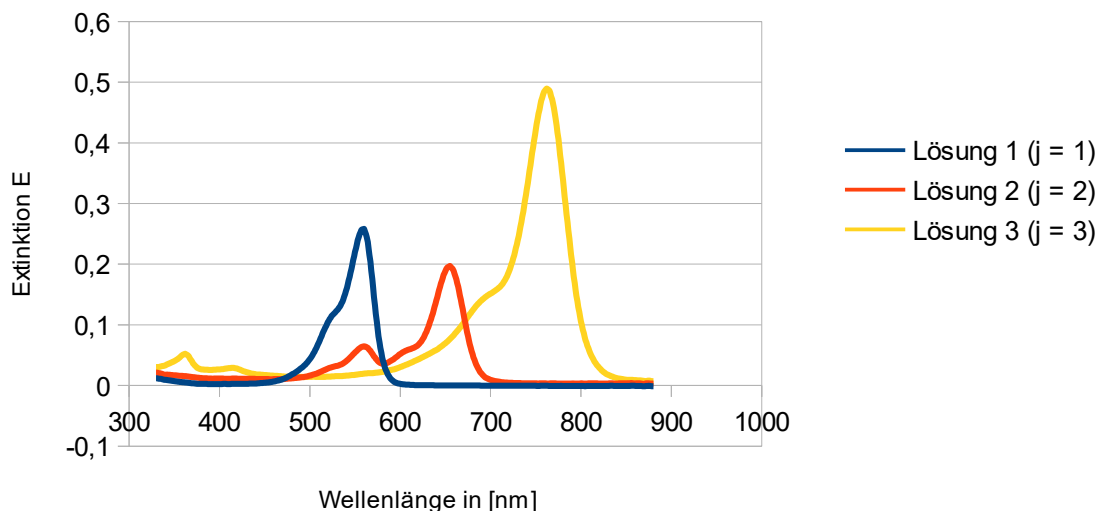
pink (rot), dunkelblau(blau), hellblau(grün)

Die Lösungen haben verdünnt jeweils eine Konzentration von 0,125 mg/100ml

Auswertung 2

Farbstofflösungen

Verdünnt: 0,125 mg/100ml



Absorptionsmaxima	Extinktion	Wellenlänge	Kettenlänge
Lösung 1 (j = 1):	0,2582	560	1
Lösung 2 (j = 2):	0,197	655	2
Lösung 3 (j = 3):	0,4893	726	3

Berechnung von der Kettenlänge für das kürzeste Isocyanin L0
und die Länge der (-HC=CH-) -Gruppen Δl :

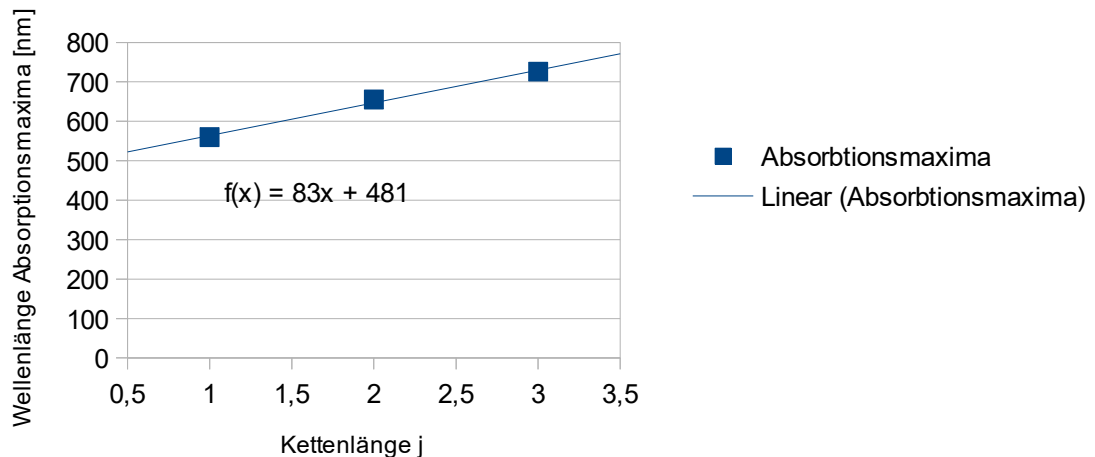
Ausgangsgleichung ist Gl. 2-12

$$\lambda_{HL} = \frac{hc}{\Delta E_{HL}} \approx \frac{4m_e \Delta l}{h} (j \Delta l + L_0)$$
$$\Rightarrow \underbrace{\frac{4m_e (\Delta l)^2}{h}}_m j + \underbrace{\frac{4m_e L_0 \Delta l}{h}}_b$$

m_e = Masse Elektron
 h = Plank'sche Konstante
 c = Lichtgeschwindigkeit

Farbstofflösungen

Absorptionsmaxima in Abhängigkeit zur Kettenlänge



Aus der Grafik können wir nun aus der Ausgleichsgeraden Steigung und Achsenabschnitt ablesen:

$$m = 83\text{nm}$$

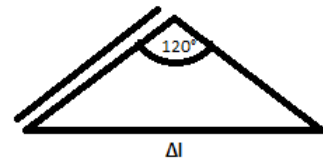
$$b = 481\text{nm}$$

$$83\text{nm} = \frac{4 c m_e (\Delta l)^2}{h} \Rightarrow \Delta l = 2,24293\text{E-}010\text{ m} = 0,2243\text{nm} = 224,3\text{pm}$$

$$481\text{nm} = \frac{4 m_e c L_0 \Delta l}{h} \Rightarrow L_0 = 1,29982\text{E-}009\text{ m} = 1,300\text{nm} = 1300\text{pm}$$

Vergleich mit Geometrischer Abmessung des Moleküls in Abb. 2-4:

Die Bindungen verlaufen jeweils unter einem Winkel von 120°
 Es liegen C-Doppel und C-Einfachbindungen (abwechselnd) vor.
 C-C : 154pm (Literaturwert)
 C=C: 134pm (Literaturwert)



Kosinussatz:

$$\Delta l' = \sqrt{((145\text{pm})^2 + (134\text{pm})^2 - 2 \cdot 145\text{pm} \cdot 134\text{pm} \cdot \cos 120^\circ)}$$

$$\Delta l' = 241,68\text{pm} = 0,2416\text{nm}$$

Dieser Wert hat einen signifikanten Unterschied zu dem errechneten aus der Wellenlänge.
 Ein möglicher Fehler könnte die Wellenlänge bzw. Die Steigung der Ausgleichsgeraden sein.

Zum Vergleich mit L_0 setzen wir $j = 1$.

In der Länge treten 4 Einfachbindungen, 4 Doppelbindungen und 3 Einfach sowie Doppelbindung mit N auf.

Hier muss Abgeschätzt werden und mit konjugierten Doppelbindungen weiter gerechnet werden da die tetraedrischen Winkel nur 109° haben. Der Einfachheit halbe Rechnen wir hier mit 9 Konjugierten Doppelbindungen und einem Mittel von $l = 133\text{pm}$

$$L_0' = 9 \cdot 133\text{pm} = 1,97\text{nm}$$

Dieser wert Unterscheidet sich durch die Abschätzung von unserem Errechneten Wert.

Auswertung 3

Gegeben ist die Absorptionswellenzahl σ von 9400cm^{-1} aus der Gl. 2-3

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{\nu} \Rightarrow \lambda = 1063,83\text{ nm}$$

Gleichung 2-12 umformen und nach j auflösen:

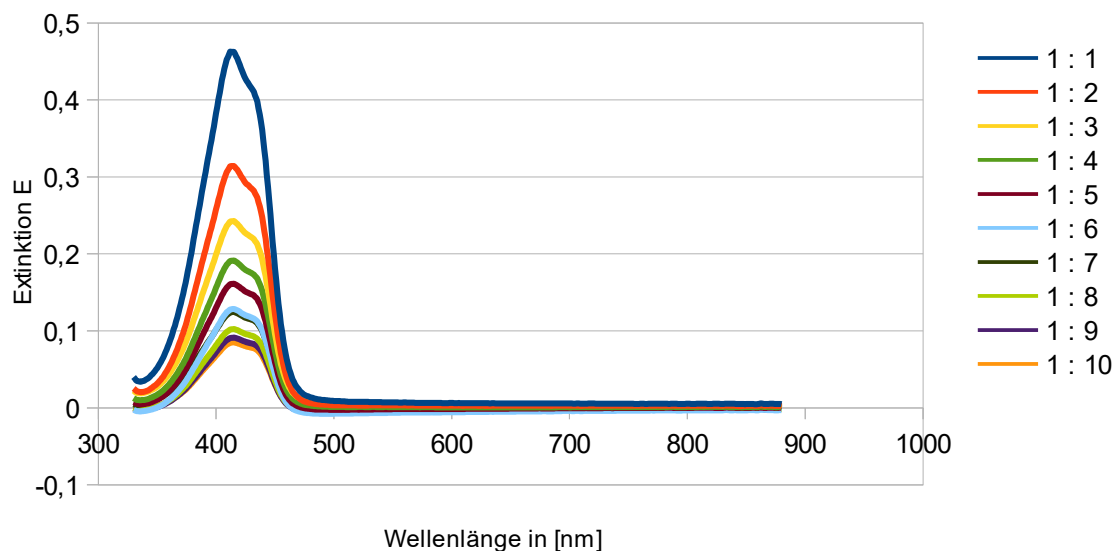
$$\frac{\lambda \cdot h}{4 \cdot m_e \cdot \Delta l^2} - \frac{L_0}{\Delta l} = j = 5,8$$

Das Isocyanin muss (aufgerundet) 6 konjugierte Doppelbindungen haben.

Auswertung 4

Lambert-Beersches Gesetz

Verdünnungsreihe mit Chinolingelb



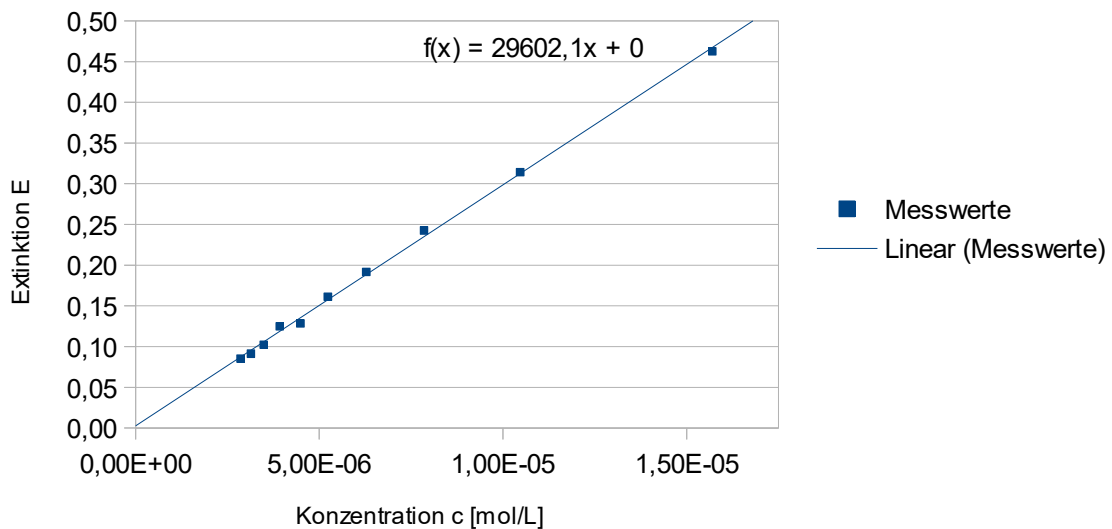
Probenvolumen: 7ml

Konzentration Stammlösung $c = 3,14 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Verdünnungs- verhältnis	Farbstoff- menge in ml	dest. Wasser in ml	Extinktions- maxima λ	Extinctions- maxima E	Konzentration Farbstoff
1:1	3,500	3,500	415	0,4627	1,57E-005
1:2	2,330	4,670	415	0,3143	1,05E-005
1:3	1,750	5,250	415	0,2427	7,85E-006
1:4	1,400	5,600	415	0,1916	6,28E-006
1:5	1,160	5,840	415	0,1614	5,23E-006
1:6	1,000	6,000	415	0,1285	4,49E-006
1:7	0,875	6,125	415	0,1248	3,93E-006
1:8	0,778	6,222	415	0,1023	3,49E-006
1:9	0,700	6,300	415	0,0913	3,14E-006
1:10	0,630	6,370	415	0,0852	2,85E-006

Lambert-Beersches Gesetz

Extinktion gegen Konzentration



Nach dem Lambert-Beersche-Gesetz gilt:

$$E_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \Rightarrow \epsilon_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c \cdot d}$$

d ist in unserem Fall = 1cm (Standard)

Somit entspricht die Steigung unserer Ausgleichsgeraden

$$y = 29602,1x$$

dem Koeffizienten ϵ

$$\epsilon_{\lambda} = m = 29602,1 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Der lineare Zusammenhang $E_\lambda \sim c$ innerhalb unserer Messreihe ist unverkennbar. Welcher mit dem Lambert-Beersche-Gesetz beschrieben werden kann.

Die Linearität ist wegen vermehrten Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in größeren Konzentrationen nicht mehr gewährleistet. ($c < 0,01 \text{ mol/l}$)

Lediglich kleine Abweichungen sind unerwarteter Weise im niedrigen

Konzentrationsbereich festzustellen und drauf mögliche Reflexions-, Absorptions- oder Streuverluste zurückzuführen. Auch kann die Kalibrierung mit der Referenzküvette fehlerhaft gewesen sein.