Theorie

1. Zielsetzung und Lehrinhalte

Bei dem Versuch Photometrie wird die Anwendung der UV/Vis-Spektroskopie am Beispiel einer Messung drei verschiedener Pseudo-Isocyanine betrachtet. Dazu soll das Lambert-Beer`sche Gesetz mit Hilfe von unterschiedlich verdünntem Chinolingelb untersucht werden.

Das Verständnis von Licht als elektromagnetische Strahlung, Absorption als elektronische Anregung, die Beschreibung elektronischer Zustände durch einfachste Modelle und deren Anwendung sollen verdeutlicht werden. Außerdem wird die Farbentstehung durch Absorption, der Zusammenhang zwischen Konzentration, Extinktionskoeffizient und Extinktion nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz aufgezeigt und vertieft anhand des Aufbaus eines UV/Vis-Spektrometers.

Dazu werden die Grundlagen des chemischen Gleichgewichts am Beispiel der Zusammenhänge zwischen pH-Wert, pK-Wert und Dissoziationsgrad einer Säure oder Base dargestellt.

2. Grundlagen

2.1 Photometrie und Spektroskopie

Die Photometrie und Spektroskopie beschreiben die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Materie (Atome, Moleküle, Radikale) und Elektromagnetischer Strahlung (Licht als Photonen).

In diesem Versuch wird speziell auf die UV/Vis-Spektroskopie (ultraviolett (UV) und sichtbar (Vis)) eingegangen, die sich auf den Bereich der sichtbaren Strahlen (Wellenlängenbereich: 400 nm – 700 nm) beschränkt.

Eine besondere Rolle spielt die Verringerung der Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtstrahls nach dem Durchdringen der Probe bzw. die Abgabe von Energie der Strahlung an die Materie. Das resultierende Spektrum zeigt die gemessene Strahlungsintensität für jede Wellenlänge. Dies geschieht durch Streuung, Beugung, Reflexion, vor allem aber durch Absorption (sinken der Intensität). Das Maß für die Verringerung der Intensität der Strahlung wird Extinktion genannt und durch das Lambert-Beer'sche Gesetz dargestellt.

Bei der Absorption gehen Elektronen der Materie aus einem niedrigen energetischen Zustand in einen höher energetischen Zustand über. Demnach ist die Absorption von Strahlung mit bestimmten Wellenlängen grundlegend für die Farbentstehung.

Bei der Photometrie wird mit sichtbarem Licht aus dem UV/Vis-Spektrum gearbeitet. Dieses besitzt eine Wellenlänge zwischen 380 nm bis 750 nm. Die Energie dieser Wellen wird mit folgender Formel beschrieben (Gl. 1.4):

$$E = h \cdot v = h \cdot c_0 \cdot \frac{1}{\lambda}$$

Es ist zu erkennen, dass die Energie mit steigender Wellenlänge geringer wird.

2.2 Aufbau eines UV/Vis-Spektrometers

Ein (Zweistrahl-)Spektrometer besteht aus Lichtquelle, Filter, Monochromator, Strahlteiler, Küvette und Detektor, sowie einem Datenverwerter zur Auswertung.

Die durch die Lichtquelle erzeugte Strahlung wird bei der Anwendung gefiltert, damit nur der relevante Wellenlängenbereich zur Verfügung steht. Anschließend zerteilt der Monochromator den Strahl in seine einzelnen Wellenlängen, damit nur ein kleiner Wellenlängenbereich durchgelassen werden kann, der schließlich auf die Probe und Referenz geleitet wird. Der Detektor misst daraufhin die Intensität des Lichtstrahls und die Auswertung erfolgt am PC. Bei einem Einstrahlspektrometer müssen Referenz und Probe nacheinander in den gleichen Küvettenhalter eingesetzt und separat vermessen werden.

2.3 Absorption und Transmission

Aus dem erhaltenen Intensitätsunterschied kann die Absorption berechnet werden (Gl. 1.5):

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{I_0}{I_0} - \frac{I}{I_0} = 1 - \frac{I}{I_0}$$

Außerdem ist die Transmission eine weitere wichtige Größe, die durch das Verhältnis der Intensitäten beschrieben wird. Absorption und Transmission nehmen nur Werte zwischen 0 und 1. (Gl. 1.6 und 1.7):

$$T = \frac{I}{I_0} \; ; \; A = \; 1 - \mathrm{T}$$

Die Verringerung der Intensität ist als Extinktion definiert und wird mit dem Lambert-Beer´schen Gesetz berechnet (Gl. 1.8):

$$E = log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \; lg\left(\frac{1}{T}\right) = lg\left(\frac{1}{1-A}\right)$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz stellt zusätzlich zum Verhältnis Extinktion zu Absorption auch einen linearen Zusammenhang zwischen Extinktion, (molarer) Konzentration (c) der Lösung und Schichtdicke (d) der Küvette her.

$$\mathrm{E}_\lambda = log\left(\frac{I_{0(\lambda)}}{I_\lambda}\right) = \; \varepsilon_\lambda \cdot \mathrm{c} \cdot \mathrm{d}$$

2.4 Welle-Teilchen-Dualismus

Alle bewegten Objekte, also auch Elektromagnetische Strahlung, weisen sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter auf. Bei der Teilchenbetrachtung wird Strahlung als Strom von Teilchen, sogenannten Photonen angesehen. Sie haben eine Masse und Geschwindigkeit. Bei der Wellenbetrachtung weist Strahlung eine Wellenlänge, Amplitude und Frequenz auf. De Brogli zeigt folgende Beziehung auf: (Gl. 1.10)

$$E = h \cdot v = \rightarrow \; v = \frac{m \cdot c^2}{h}$$

Diese Gleichung beschreibt, dass bewegte massebehaftete Objekte eine Wellenlänge besitzen, die sogenannte de-Broglie-Wellenlänge oder Materiewelle. Daher haben auch Photonen im Ruhezustand eine Masse.

Wenn man die Formel nach der Wellenlänge aufgelöst, lässt sich diese Masse bestimmen: (Gl. 1.11): $\lambda = \frac{h}{p}$ und $\mathrm{m} \cdot \mathrm{c} = \mathrm{p}$ dem Impuls. Für die UV/Vis-Spektroskopie bedeutet es, dass das Aufeinandertreffen von elektromagnetischer Strahlung und Elektron (Molekül) als Wechselwirkung von entweder Welle mit Teilchen oder Teilchen mit Teilchen aufgefasst werden kann.

Die Übertragung von Energie von Elektromagnetischer Strahlung auf die Materie kann je nach Betrachtung unterschiedlich erklärt werden. Beim Teilchenbild findet ein Stoß der Photonen gegen Elektronen statt. Die zusätzliche Energie durch den Impuls regt das Elektron an, es geht in einen energetisch höheren Zustand über. Beim Wellenbild findet die Übertragung der Energie durch die Verringerung der Energie der Welle statt, eine sogenannte Dämpfung der Welle.

2.5 Energiezustände und Übergänge

Des Weiteren hat De Broglie erkannt, dass Elektronen nur auf bestimmten Bahnen ohne Energieverlust um den Atomkern bewegen. Sie befinden sich auf Bahnen mit unterschiedlichem Abstand zum Kern, deren Umfang einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge des Elektrons entspricht. Durch den variierenden Abstand zum Kern besitzen die Bahnen am nächsten zur Mitte eine geringere Energie als welche, die weiter entfernt sind.

Damit auf diesen Bahnen Elektronen angeregt werden können (um ein Elektron von einem Energieniveau (Bahn) in das nächste anzuregen), müssen sie die Resonanzbedingung erfüllen und die Energie der elektromagnetischen Strahlung muss der Differenz der beteiligten Energieniveaus entsprechen.

$$\Delta E = h \cdot v$$

2.6 Molekülorbitale und HOMO-LUMO Übergänge

Eine weitere räumliche Anschauung des Aufenthaltsortes der Elektronen ist mit Hilfe der Atom- und Orbitaltheorie (Molekülorbitaltheorie = MO-T) möglich. Die Orbitale können mit Wellenfunktion dargestellt werden, mit denen man die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen bestimmen kann. Eine Voraussetzung für die Anregung der Elektronen diese Theorie ist, dass die Elektronen nur aus besetzten Orbitalen oder Energieniveaus in ein nicht vollständig besetztes Orbital angeregt werden können.

Bei den Atomorbitalen unterscheidet man zwischen s-, p-, d-,f- etc. Orbitalen, die jeweils nach der Hund´schen Regel und dem Pauli-Prinzip aufgefüllt werden. Bei einer Überlappung dieser Orbitale können dann Molekülorbitale entstehen, bei denen sich die Atome dann Elektronen teilen und so in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen. Es gibt Sigma- und Pi-Bindungen. σ-Bindungen sind rotationssymmetrisch und entsprechen Einfachbindungen, π-Bindungen sind spiegelsymmetrisch und entsprechen Doppelbindungen.

Dazu gibt es antibindende Molekülorbitale, diese sind nicht mit Elektronen besetzt. Denn sie besitzen mehr Energie als bindende Molekülorbitale, die mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind. Binden sich jedoch viele Atomorbitale zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen, wird der energetische Unterschied immer geringer. So kann die Differenz so gering werden, dass mit sichtbarer Strahlung vom HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ins LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) angeregt werden kann.

2.7 Teilchen im Kasten

Um die Energien der verschiedenen Übergänge genauer bestimmen zu können, wird angenommen, dass das Elektron sich in einem Kasten (Potentialtopf) aufhält, den es nicht verlassen kann. Dabei bewegt sich ein Elektron mit einer bestimmten Geschwindigkeit um einen Kern und durch attraktive und repulsive Kräfte wird es auf einer definierten Bahn gehalten. So ist die Energie nur noch von der kinetischen Energie abhängig: (Gl. 1.13)

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Innerhalb des Kastens kann außerdem nur mit stehenden Wellen ein stationärer Energiezustand erreicht werden, woraus folgt, dass die Wellenlänge innerhalb des Kastens maximal doppelt so groß wie die Kastenlänge sein kann. (Gl. 1.14):

$$\lambda = \frac{2L}{n}$$

Durch diese Formel ist erkennbar, dass die Energie eines Orbitals kleiner wird, wenn die Kastenlänge größer und die n kleiner wird.

Der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO lässt sich folgendermaßen berechnen: (Gl. 1.15 und 1.16)

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2(n+1)^2}{8m_e \cdot L^2} - \frac{h^2 \cdot n^2}{8m_e \cdot L^2} = (2n+1) \cdot \frac{h^2}{8m_e \cdot L^2}$$

Die Wellenlänge des Übergangs kann nun mittels folgender Formel berechnet werden: (Gl. 1.18)

$$\lambda_{HL} = \frac{h \cdot c_0}{\Delta \mathrm{E}_{HL}} = \frac{8 \cdot c_0 \cdot m_e \cdot L^2}{h \cdot (7 + 2 \cdot j)}$$

3. Versuch

Bei dem Versuch wird ein Spekol 1100 oder Specord 50 Plus benutzt und weitere Messgegenstände. Bevor der Versuch losgehen kann, müssen die Geräte erst eingeschalten und richtig eingestellt werden, indem eine Geräteinitialisierung durchgeführt wird.

3.1 Pseudo-Isocyanine:

Die bei diesem Versuch zu benutzenden Stammlösungen und verdünnten Lösungen der Pseudo-Isocyanine, für die Farbstoffmessungen, sind bereits gegeben.

Die Herstellungen der Stammlösungen werden mithilfe eines Spatels, eines Wägeschälchens und einer Feinwaage von jedem der drei Pseudo-Isocyanine möglichst genau 2,5 mg abgewogen. Anschließend werden diese in einen 100 ml-Messkolben gegeben und in 100 ml Ethanol gelöst. Die verdünnten Lösungen können, aus der sich vollständig aufgelösten Substanz mit Hilfe einer Vollpipette und eines Peleus-Balls entnommen werden. Dabei werden 0,25 ml der Lösung in einen 5 ml-Messkolben gegeben und mit Ethanol auf 5 ml aufgefüllt.

Messung der Extinktion: Um eine Küvette mit reinem Ethanol als Referenz zu vermessen, wird sie zu zwei Dritteln (bis maximal zur blauen Markierung) mit Ethanol gefüllt. Die Küvette wird dann so in den Küvettenhalter gestellt, dass die klare Seite an der Öffnung des Spektrometers liegt.

Im Menü "Messung" wird "Parametersatz auswählen" gewählt, und die Einstellungen werden unter "Parameter einstellen" überprüft. Im Fenster "Parameter, Spekol 1100" können die Einstellungen angepasst und gespeichert werden. Die Referenzmessung wird durch Auswahl von "Messung → Referenzmessung" gestartet. Diese Referenz bleibt erhalten, bis eine neue gesetzt wird.

Die Referenzküvette wird gegen die Küvette mit der Farbstofflösung ausgetauscht und das Spektrum im Bereich von 380 nm bis 800 nm gemessen, indem "Messung → Messung (F10)" gedrückt wird. Das Spektrum erscheint nach einigen Sekunden auf dem Bildschirm. Diese Messung wird für die anderen beiden Lösungen wiederholt, wobei die Küvetten zwischen den Messungen gereinigt werden.

Die Daten der gemessenen Spektren werden im Gruppenordner gespeichert (Datei → Export → ASCII (.csv) → OK → Dateinamen eingeben und im Gruppenordner speichern) und anschließend auf einen USB-Stick kopiert. Die Maxima der Messreihen werden über den Menüpunkt "Datenbehandlung" ermittelt und notiert.

3.2 Lambert-Beer'sches-Gesetz:

In diesem Versuchsteil wird mit dem Lebensmittelfarbstoff Chinolingelb (M = 477,4 g/mol) gearbeitet. Aus der bereits hergestellten Stammlösung mit einer Konzentration von 10^{-5} M wird eine Verdünnungsreihe in destilliertem Wasser hergestellt, bestehend aus 8 bis 10 Konzentrationen im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ M bis $1 \cdot 10^{-6}$ M. Es ist ausreichend, jeweils 10 ml Lösung pro Verdünnung herzustellen. Dabei werden wässrige Lösungen ausschließlich mit destilliertem Wasser (VE-Wasser) angesetzt. Falls die Chinolingelb-Stammlösung bereits vorliegt, muss diese nicht erneut angesetzt werden.

Messen der Extinktionen: Zuerst wird Wasser als neue Referenz gemessen, wie oben bereits beschrieben. Danach werden die Küvetten nacheinander mit den hergestellten Verdünnungen befüllt, in den Strahlengang des Spektrometers gebracht und die Extinktion im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 800 nm gemessen. Die Datensicherung und die Bestimmung der Maxima erfolgen auf die gleiche Weise wie zuvor bei den Farbstoffmessungen, ebenfalls gemäß oben.

Vorfragen

1. Wie hängen Atomorbitale und Molekülorbitale zusammen?

In der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) überlappen und kombinieren sich Atomorbitale bei kovalenten Bindungen zu Molekülorbitalen, wodurch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen neu definiert wird. Diese Molekülorbitale können entweder bindend oder antibindend sein. Zum Beispiel aus zwei p-Orbitalen kann ein π-Orbital entstehen.

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

Bei den eingesetzten Farbstoffen und gewählten Wellenlängen sind HOMO-LUMO-Übergänge zu erwarten, also Übergänge vom höchst besetzen (z. B. π_{HOMO}) zum niedrigsten unbesetzten Orbital (z.B. π^*_{LUMO}) eines Moleküls. Dies geschieht durch die Absorption von Licht bei bestimmten Wellenlängen. Die im Versuch verwendeten Pseudo-Isocyanine besitzen hauptsächlich π—Bindungen und werden vom bindenden Zustand auf den energetisch angeregten antibindenden π*-Zustand angeregt. Der π→π*-Übergang vom HOMO ins LUMO ist in der Regel der energetisch günstigste Übergang.

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

Damit ein Elektronenübergang stattfinden kann, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Zum einen muss die Resonanzbedingung $\Delta E = h \cdot v$ gelten, also dass die Energie der elektromagnetischen Strahlung gleich der Differenz der beteiligten Energieniveaus/Orbitale sein muss.

Dazu müssen die Auswahlregeln (z.B.: Spin-Auswahlregel und Laporte-Regel) aus der Quantenmechanik erfüllt sein und der Impuls- und Drehimpuls erhalten bleiben. Außerdem können Elektronen nur aus einem besetzten Orbital in ein nicht vollständig besetztes (durch einen elastischen Stoß des Photons) angeregt werden.

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

Die Komplementärfarben liegen sich auf dem Farbkreis jeweils gegenüber und ergeben zusammen die Farbe Weiß. Wird ein Gegenstand mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, absorbiert er Licht bestimmter Wellenlängen aus dem Spektrum und reflektiert den Rest. Die Komplementärfarbe bei der optischen Wahrnehmung ist die Farbe des Lichts, das von der betrachteten Oberfläche nicht absorbiert, sondern reflektiert wird. Diese reflektierten oder durchgelassenen Wellenlängen bilden die Komplementärfarbe zu den absorbierten Wellenlängen. Folgernd lässt sich vom nicht absorbierten Licht auf die Länge der Bindungen schließen.

Zum Beispiel absorbiert ein gelber Gegenstand Wellenlängen innerhalb des Licht Spektrum im Bereich blau. Das Auge detektiert die reflektierte Strahlung mit dominierendem Gelbanteil, sodass man gelb (Komplementärfarbe von blau) erkennt.

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 (Absorption) in Abhängigkeit der Konzentration des betrachteten Partikels und der Wellenlänge:

$$E = log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

E: Extinktion [%]
I_0: Intensität der Lichtquelle [W/m^2]

I: Intensität nach der Probe [W/m^2]
ε: molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [L/(mol * cm)]
c: Konzentration der Probe/des Stoffes [mol/L]
d: Schichtdicke der Küvette in Lichtrichtung [cm]

6. Zeichnen Sie die beiden mesomeren Grenzformeln der Pseudo-Isocyanine.

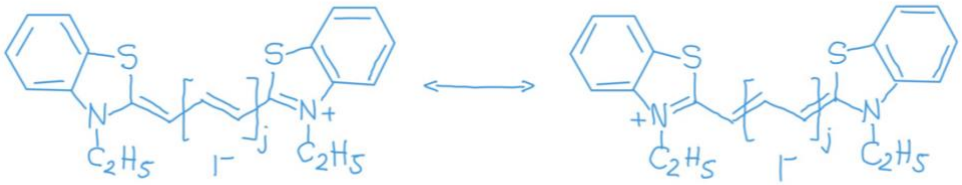

Abbildung 1 mesomeren Grenzformeln der Pseudo-Isocyanine

7. Füllen sie die unten abgebildeten Molekülorbitale mit der passenden Anzahl an Elektronen auf und beschriften Sie π, π*, sowie HOMO- und LUMO-Orbitale, jeweils für Ethen, Butadien und Hexatrien

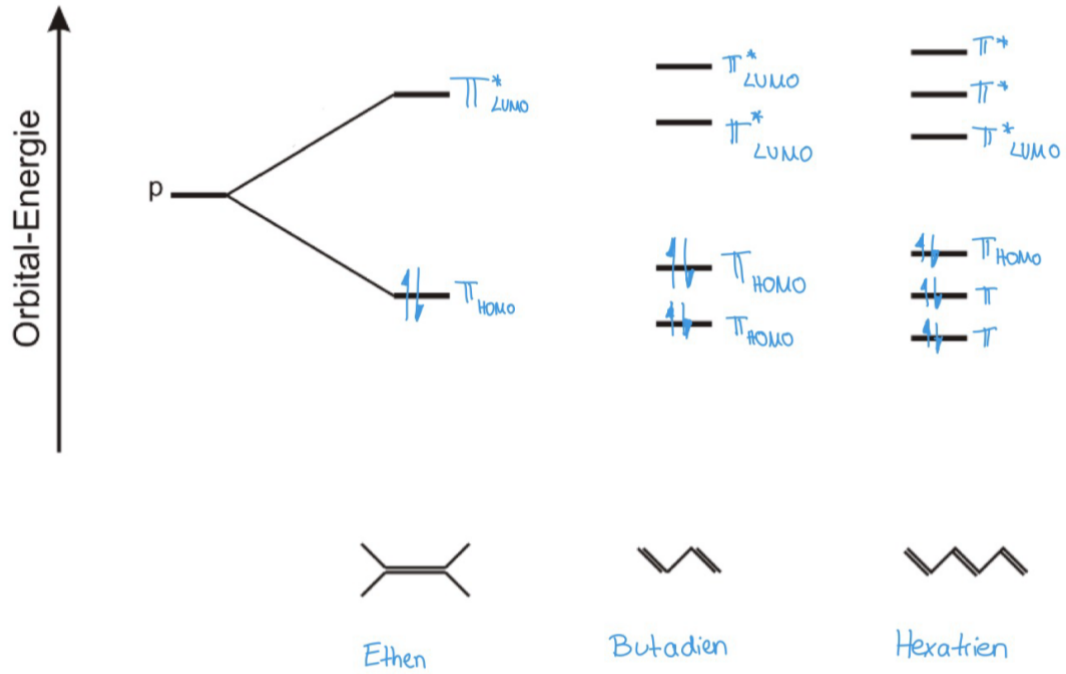

Abbildung 2 Molekülorbitale mit der passenden Anzahl an Elektronen und beschrifteten π, π, sowie HOMO- und LUMO-Orbitalen, jeweils für Ethen, Butadien und Hexatrien*

Auswertung

4. Versuchsauswertung

4.1 Pseudo-Isocyanine

4.1.1 Absorptionsspektren von Farbstoffen

Bei dem Versuch konnten mit Hilfe des UV/Vis-Spektrometers die Werte (siehe Tabelle 1) für die Extinktion der drei verschiedenen Pseudo-Isocyanine ermittelt werden. Im darauffolgenden Diagramm lassen sich durch die Graphen schließlich die Absorptionsmaxima ablesen. Durch die Extinktionsmaxima lässt sich mit dem Komplementärkontrast und durch Tabellen aus der Literatur (Quelle 1) auf die reflektierten (sichtbaren) Farbbereiche schließen.

Tabelle 1 Absorptionsmaxima und Farben der Pseudo-Isocyanine

Länge Pseudo-Isocyanine	Wellenlänge bei Absorptionsmaximum [nm]	Absorptionsmaxima /Extinktionsmaxima	Extinktionsfarbe (absorbiertes Licht)	Farbe der Stofflösung (reflektiertes Licht)
j=1	560	0,3885	grün/gelbgrün	magenta (violett/purpur)
j=2	656	0,5416	rot	türkisblau
j=3	762	0,1866	rot/purpur	helles blaugrün/farblos

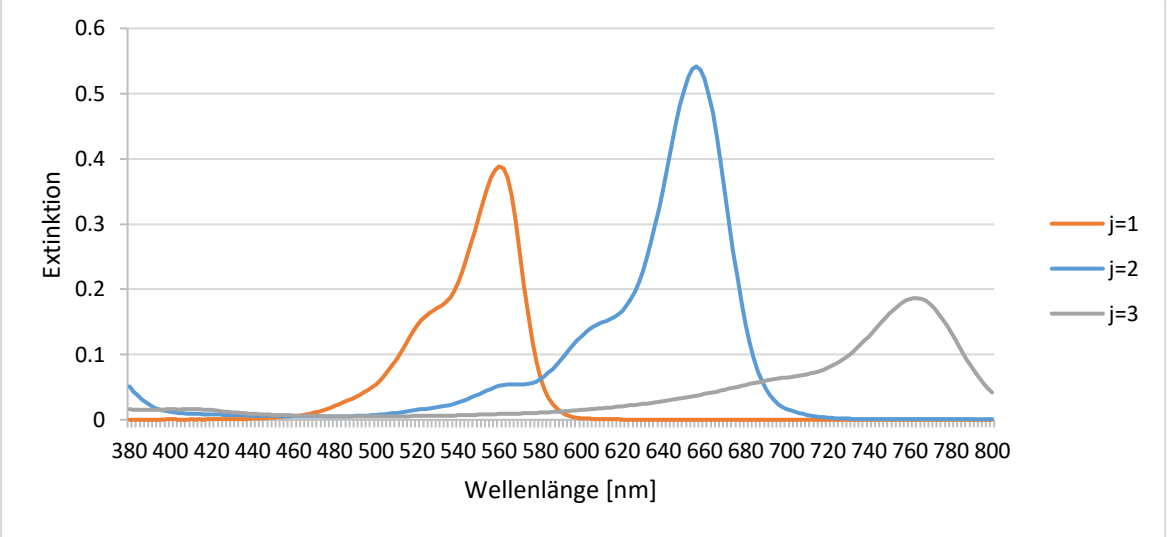

Abbildung 3 Extinktion der Pseudo-Isocyanine in Abhängigkeit der Wellenlänge des Lichts

Deutlich zu sehen ist, dass das Pseudo-Isocyanin j=2 das größte Absorptionsmaxima hat.

4.1.2 Länge des konjugierten π-Systems messen

Um die Länge des konjugierten π -Systems zu messen muss die folgende Formel zu einer Geradengleichung mit der Form $y = m \cdot x + b$ umgeformt werden.

$$\lambda_{HL} = \frac{8 \cdot c_0 \cdot m_e \cdot (L_0 + j \cdot l_{HC=CH})^2}{h \cdot (7 + 2 \cdot j)}$$

$$\sqrt{\frac{\lambda_{HL} \cdot h \cdot (7 + 2 \cdot j)}{8 \cdot c_0 \cdot m_e}} = (L_0 + j \cdot l_{HC=CH})$$

Nun entspricht $y = \sqrt{\frac{\lambda_{HL} \cdot h \cdot (7+2 \cdot j)}{8 \cdot c_0 \cdot m_e}}$, $b = L_0$, $x = j$ (die Anzahl an HC=CH-Gruppen) und $m = l_{HC=CH}$. In die Gleichung können die Werte eingesetzt werden:

$$c_0 = 299\,792\,458\ \frac{\mathrm{m}}{s}$$

$$m_e \approx 9{,}109 \cdot 10^{-31}\mathrm{kg}$$

$$\mathrm{h} \approx 6{,}626 \cdot 10^{-34} Js$$

λ_{HL} beschreibt die Wellenlänge der Absorptionsmaxima bei den verschiedenen j.

Somit gilt für:

- j=1

$$y = L(j) = (L_0 + 1 \cdot l_{HC=CH}) = \sqrt{\frac{560 \cdot 10^{-9}\mathrm{m} \cdot 6{,}626 \cdot 10^{-34}\mathrm{Js} \cdot (7 + 2 \cdot 1)}{8 \cdot 299\,792\,458\ \frac{\mathrm{m}}{s} \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\mathrm{kg}}} \approx 1{,}24\ \mathrm{nm}$$

- j=2

$$y = L(j) = (L_0 + 2 \cdot l_{HC=CH}) = \sqrt{\frac{656 \cdot 10^{-9}\mathrm{m} \cdot h \cdot (7 + 2 \cdot 2)}{8 \cdot c_0 \cdot m_e}} \approx 1{,}48\ \mathrm{nm}$$

- j=3

$$y = L(j) = (L_0 + 3 \cdot l_{HC=CH}) = \sqrt{\frac{762 \cdot 10^{-9}\mathrm{m} \cdot h \cdot (7 + 2 \cdot 3)}{8 \cdot c_0 \cdot m_e}} \approx 1{,}73\ \mathrm{nm}$$

Diese berechneten Werte werden nun in folgendes Diagramm eingetragen und mithilfe davon kann eine Geradengleichung der Trendlinie erstellt werden. Aus der Geradengleichung kann die Steigung und der y-Achsenabschnitt ermittelt werden.

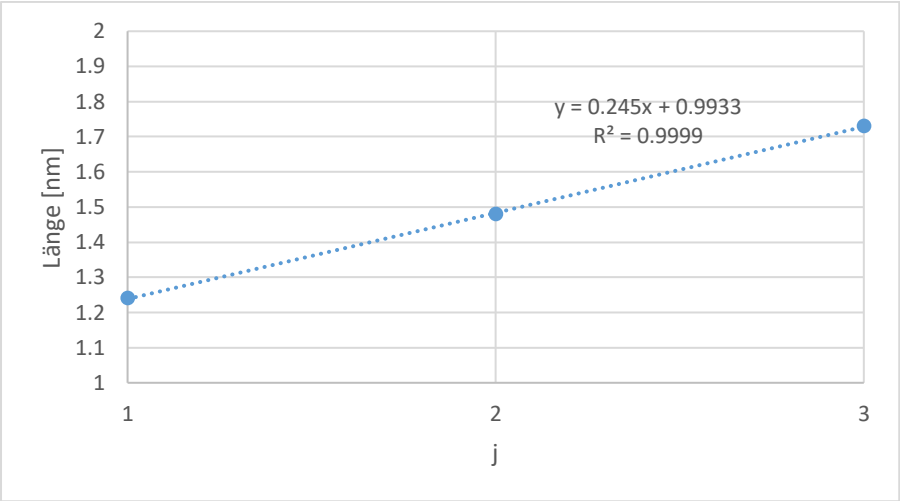

Abbildung 4 Extinktionsmaxima der Moleküle in Abhängigkeit von der Kettenlänge j und Ausgleichsgerade

Aus der Abbildung 4 lässt sich die Geradengleichung ablesen: $y = 0{,}245x + 0{,}9933$ und mit der Gleichung von oben gleichsetzen.

$$y = \mathrm{L(j)} = 0{,}245x + 0{,}9933 = L_0 + j \cdot l_{HC=CH}$$

Wie bereits oben definiert, kann nun nach L_0 und $l_{HC=CH}$ umgeformt werden und die Werte ermittelt werden:

$$L_0 = 0{,}9933\ \text{nm}$$

$$l_{HC=CH} = 0{,}245\ \text{nm}$$

Des Weiteren sollen die berechneten Ergebnisse mit den geometrischen Abmessungen des Moleküls verglichen werden: (Versuchsanleitung Abb. 10)

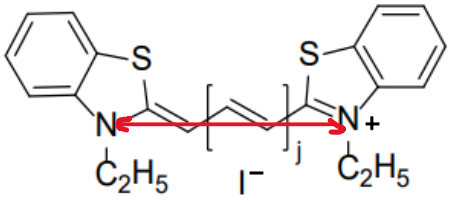

Abbildung 5 Mesomere Form der allgemeinen Struktur der Pseudo-Isocyanine

$L_{0,\text{lit}}$ des Moleküls (N=C-C=C-N) wird berechnet, indem die Längen der einzelnen Bindungen aufaddiert werden. Wie bei dem Versuch besprochen und aus der Literatur ergeben sich folgende Werte:

- -C=C- : 141pm
- -C-C- : 154pm
- =C-C=: 147pm
- C=N: 129pm
- C-N: 147pm

Also ergibt $L_{0,\text{lit}}$ und $l_{HC=CH,lit}$:

$$L_{0,\text{lit}} = 129\text{pm} + 147\text{pm} + 141\text{pm} + 147\text{pm} = 564\text{pm} = 0{,}564\text{nm}$$

$$l_{HC=CH,lit} = \frac{141\text{pm} + 147\text{pm}}{2} = 144\text{pm} = 0{,}144\text{nm}$$

Tabelle 2 Vergleich berechneten und geometrischen Werte für L_0 und $l_{HC=CH}$

	Gemessener Wert [nm]	Literaturwert [nm] (geometrischen Abmessungen)
Länge L_0	0,9933	0,564
Länge $l_{HC=CH}$	0,245	0,144

Durch Tabelle 2 ist deutlich zu erkennen, dass die beiden bestimmten Werte $L_{0,\text{lit}}$ und $l_{HC=CH,lit}$ kleiner sind als die aus dem Versuch gemessenen. Gründe dafür könnten Fehlerquellen bei der experimentellen Messung sein, wie eine verkratzte Küvette und mögliche Fingerabdrücke und Verunreinigungen des Küvetten Inhalts.

4.1.3 Länge des konjugierten π-Systems berechnen

Um zu berechnen, wie viele konjugierten Doppelbindungen ein Pseudo-Isocyanin haben müsste, um bei $10589\ \frac{1}{\text{cm}}$ zu absorbieren, muss folgende Gleichung verwendet werden: (1.19)

$$\lambda_{HL} = \frac{8 \cdot c_0 \cdot m_e \cdot (L_0 + j \cdot l_{HC=CH})^2}{h \cdot (7 + 2 \cdot j)}$$

In diese Formel können verschiedene Werte für j eingesetzt werden, um schließlich herauszufinden, welches Ergebnis dem gewollten Wert am nächsten kommt. Für L_0 und $l_{HC=CH}$ werden die in 4.1.2 experimentell ermittelten Werte verwendet. Zudem sind die folgenden Konstanten gleich wie bereits bei 4.1.2 angegeben:

$$c_0 = 299\,792\,458\ \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$m_e \approx 9{,}109 \cdot 10^{-31}\text{kg}$$

$$\text{h} \approx 6{,}626 \cdot 10^{-34}\text{Js}$$

$$L_0 = 0{,}9933\ \text{nm}$$

$$l_{HC=CH} = 0{,}245\ \text{nm}$$

Damit ein Pseudo-Isocyanin absorbiert, muss die Wellenlänge λ_{HL} aus der Wellenzahl berechnet werden. Aus der Schichtdicke der Küvette folgt daher:

$$\lambda_{HL} = \frac{1\ \text{cm}}{10589\ \frac{1}{\text{cm}}} \approx 9{,}44 \cdot 10^{-5}\ \text{cm} \approx 944\ \text{nm}$$

Nun werden verschiedene Werte für j ausprobiert, bis die entsprechende Wellenlänge 944nm beträgt:

j=0:

$$\lambda_{HL} = \frac{8 \cdot c_0 \cdot m_e \cdot (L_0 + j \cdot l_{HC=CH})^2}{h \cdot (7 + 2 \cdot j)} = \frac{8 \cdot 299\,792\,458\ \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}\text{kg} \cdot (0{,}9933\ \text{nm} + 0 \cdot 0{,}245\ \text{nm})^2}{6{,}626 \cdot 10^{-34}\text{Js} \cdot (7 + 2 \cdot 0)}$$
$$= 464\ \text{nm}$$

j=1: $\lambda_{HL} \approx 561\ \text{nm}$

j=4: $\lambda_{HL} \approx 855\ \text{nm}$

j=5: $\lambda_{HL} \approx 954\ \text{nm}$

Um bei $10589\ \frac{1}{\text{cm}}$ zu absorbieren müssten ein Pseudo-Isocyanin demnach vier oder fünf konjugierten Doppelbindungen haben.

4.2 Lambert-Beer'sches Gesetz

4.2.1 Extinktionskoeffizienten bestimmen

Im nachfolgenden Diagramm ist die Extinktion der Elektromagnetischen Strahlung in Abhängigkeit der verschiedenen Wellenlängen der Verdünnungsreihe abgebildet. Die verschiedenen Konzentrationen in der Chinolingelb-Verdünnungsreihe sind farblich unterschiedlich markiert.

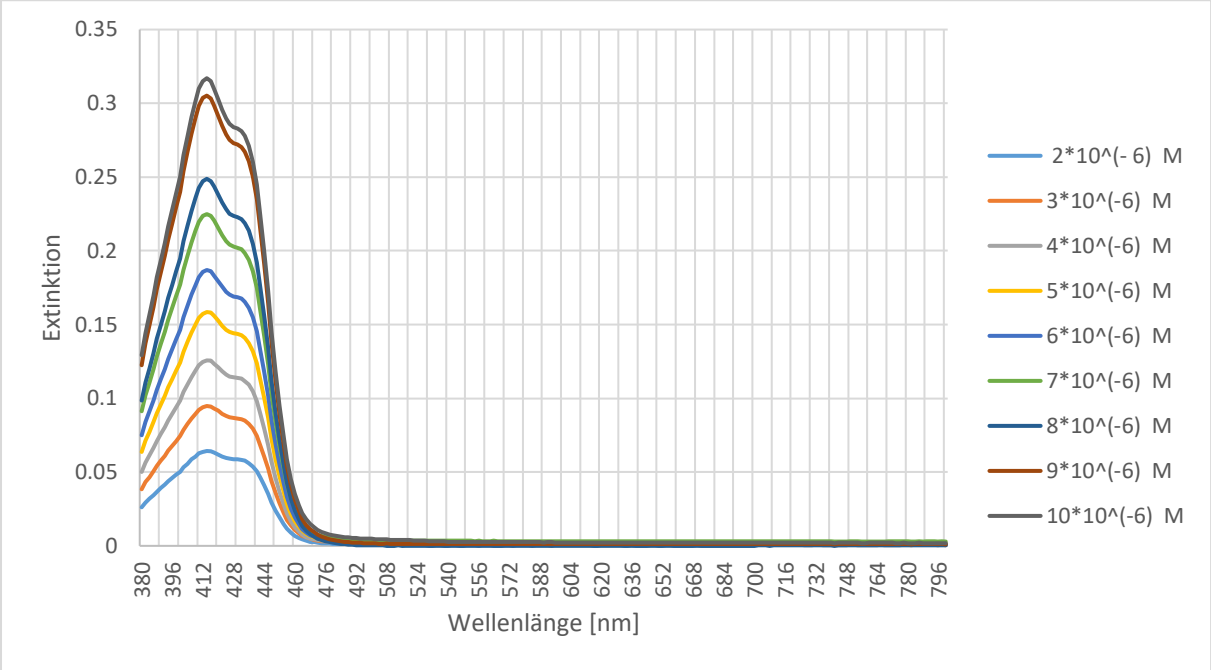

Abbildung 6 Extinktion der verschiedenen Konzentrationen der Chinolingelb-Verdünnungsreihe in Abhängigkeit der verschiedenen Wellenlängen

Folgendes Diagramm zeigt die Maxima der Extinktionen gegen die jeweilige Konzentration Chinolingelb-Lösung auf.

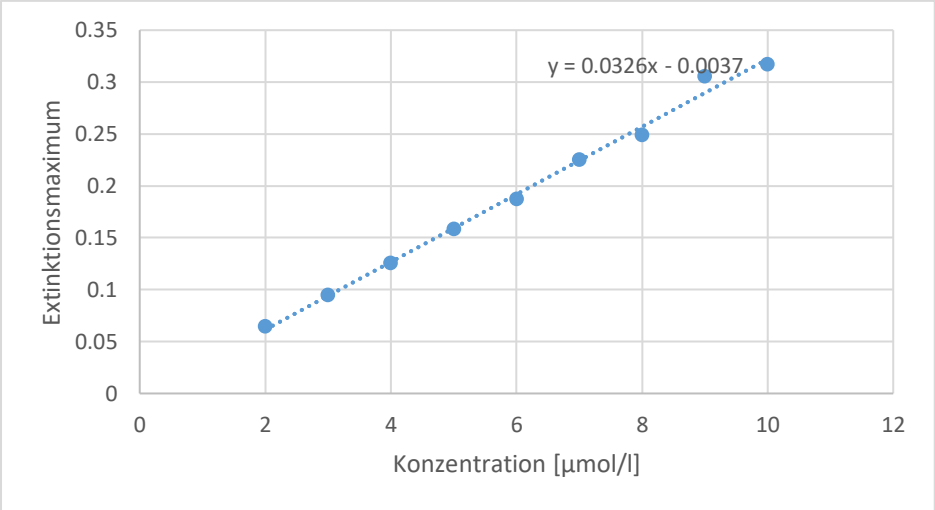

Abbildung 7 Extinktionsmaxima in Abhängigkeit der Konzentration von Chinolingelb

Anhand des Diagramms in Abbildung 7 lässt sich erkennen, dass der Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion linear ist.

Daher lässt sich mithilfe der Gleichung der Ausgleichsgeraden und durch das Lambert Beer´sche Gesetz der Extinktionskoeffizienten ε_λ von Chinolingelb bestimmen:

Ausgleichsgerade: $\mathrm{y} = 0{,}0326 \cdot \mathrm{x} - 0{,}0037$

Lambert Beer´sche Gesetz:

$$\mathrm{E}_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot \mathrm{c} \cdot \mathrm{d} \Rightarrow \varepsilon_\lambda = \frac{\mathrm{E}_\lambda}{\mathrm{c} \cdot \mathrm{d}}$$

Die Steigung entspricht dem Verhältnis $\frac{\mathrm{E}_\lambda}{\mathrm{c}}$ und beträgt also 0,0326. Die Schichtdicke der Küvette entspricht d=1 cm

Eingesetzt in die Formel ergibt dies:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{0{,}0326 \frac{1}{\mu\mathrm{mol}}}{1\ \mathrm{cm}} = 32600\ \frac{1}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{cm}}$$

4.2.2 Gültigkeitsbereich des linearen Zusammenhangs

Ein Lineare Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration gilt nur, wenn der absorbierende Stoff ausreichend verdünnt ist. Bei einer sehr hohen Konzentration besteht die Möglichkeit, dass die Anzahl der Teilchen in der Lösung so hoch ist, dass nicht jedes Teilchen elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, die gemessene Extinktion ist also kleiner als die reale Extinktion (Detektion wird erschwert). Dazu kommt, dass eine Messung bei hoher Absorption durch hohe Konzentration technisch schwer umsetzbar und zu bestimmen ist. Die Extinktion sollte daher in einem Bereich zwischen 0 und 2 liegen, damit der Lineare Zusammenhang der Verdünnungsreihe zwischen Extinktion und Konzentration gegeben ist.

Für diese Werte lassen sich die Grenzen der Konzentration berechnen. Dafür wird das Lambert-Beer'sche Gesetz umgestellt und der oben berechnete Extinktionskoeffizient eingesetzt.

$$c_{max} = \frac{\mathrm{E}_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot \mathrm{d}} = \frac{2}{32600\ \frac{1}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{cm}} \cdot 1\ \mathrm{cm}} = 61{,}35\ \frac{\mu\mathrm{mol}}{l}$$

$$c_{max} = \frac{\mathrm{E}_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot \mathrm{d}} = \frac{0}{32600\ \frac{1}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{cm}} \cdot 1\ \mathrm{cm}} = 0\ \frac{\mu\mathrm{mol}}{l}$$

Somit lässt sich sagen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration gegeben ist in dem Konzentrationsbereich von $0\ \frac{\mu\mathrm{mol}}{l}$ bis $61{,}35\ \frac{\mu\mathrm{mol}}{l}$.

Abweichungen vom linearen Verhalten des Lambert-Beer´schen Gesetzes können durch verschiedene Faktoren auftreten durch: Hohe Konzentrationen können Molekülwechselwirkungen und Änderungen des Brechungsindex der Lösung verursachen, was zu einem veränderten Absorptionsverhalten führt. Zusätzlich kann Streulicht die Streuung durch Partikel in der Lösung oder durch die Küvette die Messung der Intensität verfälschen. Chemische Reaktionen/Gleichgewichte zwischen Probe und Licht können Absorptionsspektren verändern. Auch instrumentelle Fehler wie in der Kalibrierung oder Funktion des Spektrometers, falsche Detektorintensitäten oder Küvettenunreinheiten können zu Abweichungen der Messungen führen.

Quellen

1. https://physics.lakschool.com/de/themen/optik_farbe/images/komplementaerfarben_600.png (23.06.2024)