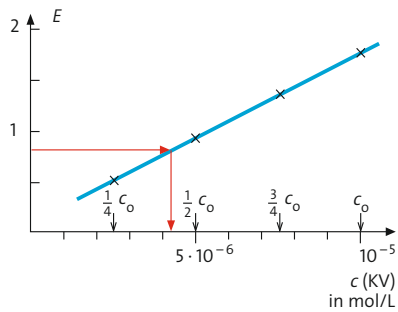


B1 Verschiedene Photometer; den schematischen Aufbau eines Photometers zeigt B4 auf S. 166.



B2 Photometrische Eichgerade einer Farbblösung

Photometrische Messungen

Versuche

Hinweis: Alle Messungen werden in Küvetten mit gleicher Schichtdicke d durchgeführt, z. B. mit $d = 1$ cm.

V1 Bestimmung der Eichgerade: Stellen Sie eine Verdünnungsreihe von Kristallviolett*-Lösungen in destilliertem Wasser her, indem Sie von einer Lösung der Konzentration $c_0(\text{KV}^+) = 10^{-5}$ mol/L ausgehen. (**Hinweis:** Die Formel von Kristallviolett finden Sie auf S. 174.) Die Verdünnungsreihe soll mindestens die vier in B2 angegebenen Konzentrationen umfassen. Regeln Sie die Extinktion E des Photometers bei der Wellenlänge $\lambda = 560$ nm und einer Küvette mit destilliertem Wasser auf null. Messen Sie bei dieser Wellenlänge und dieser Einstellung die Extinktionen der Kristallviolett-Lösungen und tragen Sie die Wertpaare Konzentration c – Extinktion E nach dem Muster aus B2 grafisch auf. Ziehen Sie durch die Punkte eine Ausgleichsgerade.

V2 Konzentrationsbestimmung: Stellen Sie Kristallviolett*-Lösungen verschiedener, unbekannter Konzentrationen her, beispielsweise indem Sie die Lösung mit c_0 aus V1 mit einem nicht abgemessenen Volumen Wasser verdünnen. Bestimmen Sie dann die Konzentrationen dieser Lösungen durch Extinktionsmessungen bei $\lambda = 560$ nm. Verfahren Sie grafisch nach der Anweisung durch die roten Pfeile in B2.

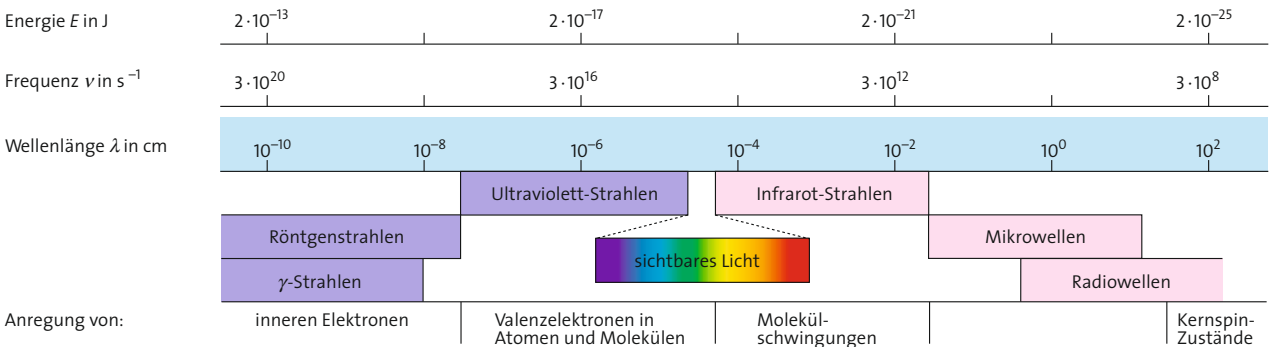
Auswertung

a) Nach dem LAMBERT-BEER-Gesetz ist die Extinktion E einer gelösten, lichtabsorbierenden Verbindung unter bestimmten Bedingungen proportional zur Konzentration c , sodass sich ein linearer Zusammenhang zwischen E und c ergibt (B2):

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot c.$$

Der Proportionalitätsfaktor ε heißt molarer Extinktionskoeffizient. Leiten Sie aus V1 die photometrischen Messbedingungen ab, unter denen ε eine Stoffkonstante für die gelöste Verbindung ist.

b) Schlagen Sie eine Einheit vor, in der ε angegeben werden kann. (**Hinweis:** Die Extinktion E ist dimensionslos, vgl. Definition von E in B4, S. 166.)



B3 Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung. Wellenlänge λ , Frequenz ν und Energie E sind über folgende Gleichungen miteinander verknüpft: $E = h \cdot \nu$ und $c = \lambda \cdot \nu$ (h : Plancksche Konstante, c : Lichtgeschwindigkeit, vgl. Anhang).



Absorptionsspektren und Konzentrationen von Lösungen

Ein Stoff erscheint bei Tageslicht nur dann farbig, wenn er sichtbares Licht absorbiert, d. h. elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 400 nm und 700 nm (B3, B4). Wenn die lichtabsorbierenden Teilchen Moleküle sind, dann werden nicht nur Lichtquanten (Photonen) einer ganz bestimmten Wellenlänge, z. B. $\lambda = 600$ nm, absorbiert, sondern auch solche mit mehr oder weniger größeren und kleineren Wellenlängen, z. B. zwischen ca. 500 nm und 680 nm wie bei dem blauen Farbstoff aus B4.

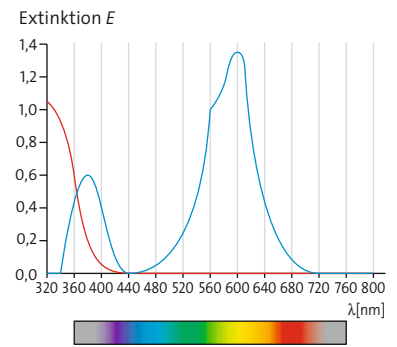
Dies lässt sich mit dem **Energienstufenmodell** (vgl. S. 169) erklären, wenn man berücksichtigt, dass die in einem Molekül gebundenen Atome Schwingungen ausführen. Diese Schwingungen führen dazu, dass es bei Molekülen innerhalb jedes **elektronischen Zustands** (innerhalb jeder Elektronenstufe) mehrere erlaubte **Schwingungszustände** (Schwingungsniveaus) gibt. In B5 sind die elektronischen Zustände durch die breiten, farbigen Balken dargestellt, die relativ nah beieinanderliegenden schwarzen Striche innerhalb der Balken zeigen die Schwingungszustände. Übergänge zwischen Schwingungsniveaus derselben elektronischen Energiestufe erfolgen strahlungslos durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme. Wenn ein Molekül bei Raumtemperatur einen Lichtquant absorbiert, wird in der Regel ein Elektron vom untersten Schwingungsniveau der höchsten besetzten Energiestufe in eines der Schwingungsniveaus der niedrigsten unbesetzten Energiestufe angehoben. Der gelbe Pfeil in B5 zeigt nur einen der möglichen Übergänge – die anderen Übergänge führen zu den anderen Schwingungsniveaus der niedrigsten unbesetzten Energiestufe. Die Moleküle einer Stoffportion absorbieren demnach Lichtquanten verschiedener Wellenlängen, was zu einer mehr oder weniger breiten **Absorptionsbande** im Absorptionsspektrum führt. Sowohl der Wellenlängenbereich der Absorptionsbande insgesamt als auch ihre Form und insbesondere das **Absorptionsmaximum** λ_{\max} (die Wellenlänge, bei der die Extinktion am größten ist) geben wichtige Hinweise auf strukturelle Merkmale in farbgebenden Molekülen (vgl. S. 175).

Bei farbigen Stoffen, die keine Lumineszenz zeigen, desaktivieren die Moleküle, die durch Lichtabsorption elektronisch angeregt wurden, strahlungslos durch Wärmeabgabe an die Umgebung (B5). In diesem Fall kann die Konzentration des farbigen Stoffes in einer Lösung bestimmt werden, indem bei einer bestimmten Wellenlänge und in einem bestimmten Lösemittel die Extinktion E mit dem Photometer gemessen wird. Dafür macht man sich das **LAMBERT-BEER-Gesetz** zunutze (V1, V2, B2).

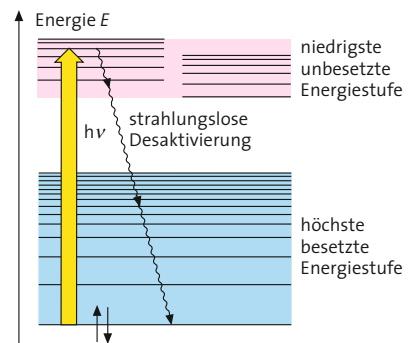
Aufgaben

A1 Geben Sie begründet an, welche der folgenden Wellenlängen am besten für die photometrische Bestimmung der Konzentration des blauen Farbstoffs aus B4 geeignet ist: 460 nm, 580 nm und 640 nm.

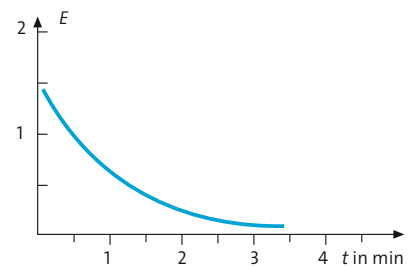
A2 In B6 ist die zeitliche Veränderung der Extinktion E bei einer Reaktion dargestellt, bei der ein farbiger Stoff zu farblosen Produkten abgebaut wird. Erklären Sie den Kurvenverlauf und begründen Sie, warum alle Wertepaare $E - t$ bei gleicher Wellenlänge λ gemessen werden müssen.



B4 Absorptionsspektren einer farblosen Lösung (rote Kurve) und einer blauen Lösung (blaue Kurve)



B5 Energienstufenmodell zur Lichtabsorption bei einem Farbstoff-Molekül. **A:** Erklären Sie, warum Schwingungszustände innerhalb des elektronischen Grundzustands durch Infrarot-Strahlen angeregt werden können.



B6 Verlauf einer Extinktions-Zeit-Kurve bei einer Reaktion

Fachbegriffe

Energienstufenmodell, elektronische Zustände, Schwingungszustände, Energienstufenmodell, Absorptionsbande, Absorptionsmaximum, LAMBERT-BEER-Gesetz