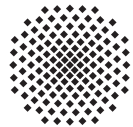


Praktische Einführung in die Chemie

Integriertes Praktikum:

Versuch 1-1 (ABS)

Optische Absorptionsspektroskopie



Universität Stuttgart

Versuchs-Datum:	13. Juni 2012
Gruppennummer:	8
Gruppenmitglieder:	Domenico Paone Patrick Küssner Michael Schmid
Assistent/-in:	Frau Spörl

Inhaltsverzeichnis

1	Theorie	3
1.1	Grundlagen der optischen Absorptionsspektroskopie	3
1.2	Bestimmung der Dissoziationskonstante einer Säure	3
2	Messung des Absorptionsspektrums von β-Carotinlösung und Bestimmung der Kastenlänge	4
2.1	Aufgabenstellung	4
2.2	Versuchsaufbau	4
2.3	Versuchsdurchführung	4
2.4	Absorptionsspektrum	4
2.5	Auswertung	4
3	Bestimmung der Dissoziationskonstante von 2,4-Dinitrophenol	6
3.1	Aufgabenstellung	6
3.2	Versuchsaufbau	6
3.3	Versuchsdurchführung	6
3.4	Messdaten	6
3.5	Reaktionsgleichungen	6
3.6	Auswertung	7

1 Theorie

1.1 Grundlagen der optischen Absorptionsspektroskopie

Eine Lichtquelle ist in der Lage monochromatisches Licht zu liefern, welches eine Wellenlänge λ mit der Intensität $I_0(\lambda)$ besitzt. Beim Durchstrahlen einer Küvette (in der sich eine Substanz mit der Konzentration c_0 befindet) mit der Schichtdicke d wird dieses Licht geschwächt, wodurch der Lichtstrahl nach dem Durchgang durch die Küvette die Intensität $I_1(\lambda)$ hat. Beschreiben lässt sich dieses Phänomen durch das LAMBERT- BEER'SCHE GESETZ.

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\varepsilon(\lambda)c_0d} \quad (1)$$

Dabei wird die Größe $\varepsilon(\lambda)$ als Extinktionskoeffizient bezeichnet, welcher stoffspezifisch ist und zum Beispiel zur Konzentrationsbestimmung einer Substanz benutzt werden kann. Die Absorption von Licht durch ein Molekül ist mit einer Energieübertragung verbunden, bei der das Molekül Energie aufnimmt. Dadurch können verschiedene Energieformen des Moleküls angeregt werden. Es können ebenfalls Elektronen angeregt werden, die durch die Absorption des Lichtes in unterschiedliche Energieniveaus übergehen können. Die Kenntnis dieser Energieniveaus ist schwierig zu berechnen. Eine Hilfe bietet hier das TEILCHEN IN EINEM KASTEN Modell, mit welchem sich der Zustand (also die Energie) eines Elektrons, das in einem Kasten eingesperrt ist, berechnen lässt. Die Energie lässt sich berechnen durch

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad (2)$$

wobei m die Masse des Elektrons, a die Länge des Kastens, h das Plancksche Wirkungsquantum und n eine Quantenzahl ist. Wie bereits erwähnt kann ein Elektron durch die Absorption von Licht vom höchsten Besetzten in den niedrigsten unbesetzten Zustand angehoben werden. Dennoch ist dafür eine Energiedifferenz notwendig, die im ultravioletten bis sichtbaren Bereich des Spektrums des Lichtes liegt. Beschreiben lässt sich diese Energie durch die Formel

$$\Delta E = \frac{h^2}{(8ma^2)}(N + 1) \quad (3)$$

N ist dabei die Zahl der Elektronen. Das Modell kann ebenfalls zur Bestimmung der Länge eines π -Elektronensystems benutzt werden, welches oft in organischen Verbindungen vorkommt.

1.2 Bestimmung der Dissoziationskonstante einer Säure

Die optische Absorptionsspektroskopie kann auch zur Konzentrationsbestimmung benutzt werden. Dabei spielen die Extinktionskoeffizienten der beteiligten Species eine wichtige Rolle. Dadurch ist es wiederum möglich zum Beispiel die Dissoziationskonstante einer Säure zu bestimmen. Für die Dissoziationskonstante gilt:

$$K_S = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (4)$$

$[HA]$ ist die Konzentration der nicht-dissoziierter Säure, $[A^-]$ ist die Konzentration der dissoziierten Säure. Durch die Elektroneutralitätsbedingung sind die Konzentrationen von H^+ und A^- gleich. Außerdem ist die Summe aus nicht- dissoziierter und dissoziierter Säure gleich Ausgangskonzentration $c_0(HA)$, die immer bekannt ist. Das bedeutet, ist $[A^-]$ bekannt, kann $[HA]$ bestimmt werden, wodurch alle Größen für K_S vorhanden sind.

2 Messung des Absorptionsspektrums von β -Carotinlösung und Bestimmung der Kastenlänge

2.1 Aufgabenstellung

Das Absorptionsspektrum von einer β -Carotinlösung ist zu bestimmen. Aus dem Spektrum ist die Länge des Delokalisationsgebietes zu bestimmen.

2.2 Versuchsaufbau

Es wird ein Spektrometer, ein Computer, ein Drucker sowie die Chemikalien: Cyclohexan und eine β -Carotinlösung benötigt.

2.3 Versuchsdurchführung

Zuerst ist das Spektrometer mittels zweier Küvetten (gefüllt mit reinem Cyclohexan) zu kalibrieren. Danach wird der Inhalt, der vordere Küvette durch die β -Carotinlösung ersetzt. Der Messbereich liegt im Bereich von 500-300 nm.

2.4 Absorptionsspektrum

(siehe Anhang)

2.5 Auswertung

Das Absorptionsmaximum $E_{\lambda, \max}$ liegt im Versuch bei $\lambda = 453 \text{ nm}$, dies entspricht der Wellenzahl:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = 2206531.33 \frac{1}{\text{m}}$$

Für die Energie des Lichtes folgt somit nach der Formel:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

Mit $c = 2.998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ der Lichtgeschwindigkeit und $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, dem Plankschen Wirkungsquantum folgt:

$$\Delta E = 4.38322 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Im Delokalisationsbereich besitzt das β -Carotin $N = 22$ Elektronen. Mit Hilfe des Pauliprinzip (nur 2 Elektronen in jedem Energieniveau) gilt:

$$n_g = \frac{N}{2} = 11$$
$$n_a = \frac{N}{2} + 1 = 12$$

Dies entspricht also einen elektronischen Übergang von $n_g = 11$ nach $n_a = 12$. Mit den nun bekannten Werten lässt sich die Kantenlänge des Potentialtopfes errechnen. Folgende Formel wird dazu verwendet:

$$\Delta E = \frac{h^2 (N + 1)}{8 m_e a^2}$$

Auflösen nach a :

$$a = \sqrt{\frac{h^2(N+1)}{8m_e\Delta E}}$$

$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ entspricht dem Gewicht eines Elektrons. Einsetzen der bereits bekannten Werte führt zu folgendem Ergebnis:

$$a = 1.7780 \text{ nm}$$

Der theoretische Wert kann über die mittlere Bindungslänge und dem Bindungswinkel bestimmt werden. Im konjugierten π -System beträgt die Bindungslänge $s = 139.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ und der Bindungswinkel $120^\circ = \frac{\pi}{3}$. Um die Länge des Delokalisationsgebietes zu bestimmen muss noch mit 21 multipliziert werden, da $N = 22$ Elektronen vorliegen und 21 Bindungen. Mit Hilfe trigonometrischer Eigenschaften gilt somit:

$$\begin{aligned} a &= 21 \cdot \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) s \\ &= 2.542 \text{ nm} \end{aligned}$$

Die prozentuale Abweichung entspricht hierbei 30.06 %.

Begründung für die Abweichung

Die Abweichung rührt daher, dass im Versuch die Vereinfachung zum eindimensionalen Potentialtopf verwendet wird. Moleküle sind in der Regel aber dreidimensional verknüpft und nicht eindimensional. Aufgrund der hohen Genauigkeit der Spektroskopie ist davon auszugehen, dass hier nur verschwindend geringe Messfehler auftreten.

3 Bestimmung der Dissoziationskonstante von 2,4-Dinitrophenol

3.1 Aufgabenstellung

Das Absorptionsspektrum von 2,4-Dinitrophenol in wässriger, stark alkalischer, stark saurer sowie schwach saurer Umgebung zu messen. Daraus ist die Dissoziationskonstante des 2,4-Dinitrophenol zu bestimmen.

3.2 Versuchsaufbau

Es wird ein Spektrometer, ein Computer, ein Drucker sowie einige Chemikalien.

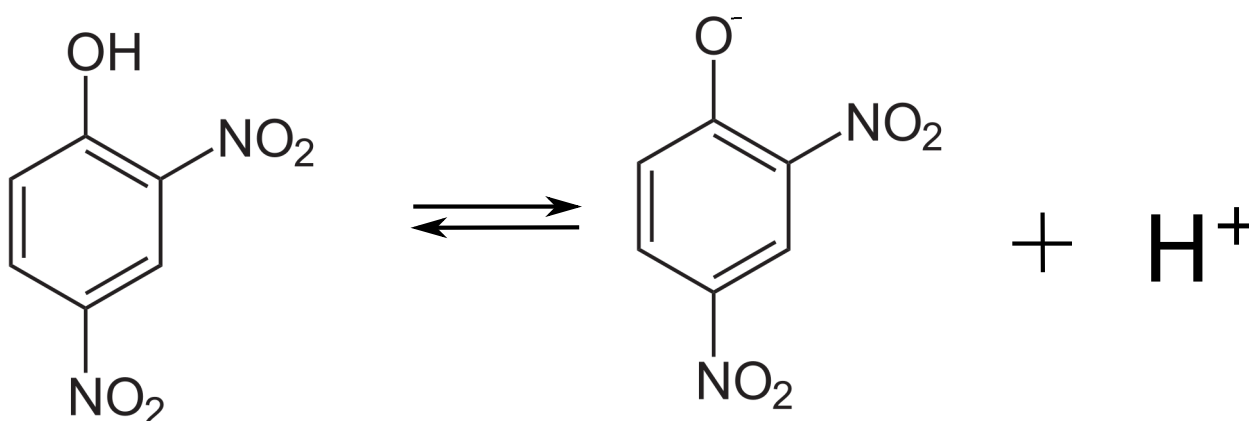
3.3 Versuchsdurchführung

Zuerst wird das Spektrometer mit Wasser kalibriert. Danach wird 50 ml der Dinitrophenollösung in ein 100 ml Becherglas gegeben. Zunächst wird diese Lösung gemessen. Der Inhalt der vorderen Küvette ist nach der Messung komplett in das Becherglas zurückzuführen. Danach werden 0.25 ml einer 0.1-molar Salzsäure in das Becherglas gegeben. Die Küvette wird vorgespült um die Reste der Dinitrophenollösung in das Becherglas überzuführen. Die Küvette wird mit der schwach sauren Lösung befüllt und vermessen (der Inhalt der Küvette ist nach der Messung wieder zurück zu führen). In das Becherglas werden 0.5 ml einer 0.1-molar Natronlauge hinzugegeben. Die Küvette wird mit der stark alkalischen Lösung befüllt und vermessen (der Inhalt der Küvette ist nach der Messung wieder zurück zu führen). Zuletzt werden 0.4 ml einer 2-molar Salzsäure in das Becherglas zugegeben. Die Küvette wird mit der stark sauren Lösung befüllt und vermessen.

3.4 Messdaten

(siehe Anhang)

3.5 Reaktionsgleichungen



1 2,4-DINITROPHENOL IN SÄURE¹

3.6 Auswertung

Der Extinktionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ kann aus den Messdaten (siehe Anhang) mit folgender Formel berechnet werden. $E(\lambda)_{A^-}$ ist aus der Messwerte-Tabelle zu entnehmen:

$$\varepsilon(\lambda)_{A^-} = \frac{E(\lambda)_{A^-}}{c_0(\text{HA}) \cdot d}$$

Zunächst müssen aber für die verschiedenen pH-Werte die tatsächlich vorhandene Konzentration c_0 im Becherglas ermittelt werden:

$$c_0(\text{HA}) = \frac{n_0(\text{HA})}{V}$$

Die Volumenänderung und daraus resultierende Änderung der Konzentration ist in folgender Tabelle mit den beiden oberen Gleichungen berechnet worden.

Lösung	Stoffmenge	Volumen	Konzentration
neutral (wässrig)	$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	0.05 l	$1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
stark alkalisch	$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	0.05075 l	$0.985 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
stark sauer	$5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$	0.05115 l	$0.978 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

1 TABELLE: KONZENTRATIONEN

Damit und der Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ und den oberen Formeln, lassen sich die Extinktionskoeffizienten von 5 verschiedenen Wellenlängen berechnen (für stark alkalisch und stark sauer). Folgende Extinktionen und Wellenlängen werden verwendet (siehe auch Anhang):

Wellenlänge	$E(\lambda)$ neutral	$E(\lambda)$ schwach sauer	$E(\lambda)_{A^-}$ stark alkalisch	$E(\lambda)_{\text{HA}}$ stark sauer
320 nm	0.5108	0.5717	0.4702	0.5792
340 nm	0.7898	0.4504	0.9904	0.3651
360 nm	0.9431	0.3363	1.2979	0.1899
380 nm	0.7608	0.1974	1.0915	0.0620
400 nm	0.6658	0.1426	0.9758	0.0169

2 TABELLE: EXTINKTION

Mit der obigen Tabelle der Extinktionen und den Formeln folgt für die Extinktionskoeffizienten:

Wellenlänge	$\varepsilon(\lambda)_{A^-}$ stark alkalisch ($\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$)	$\varepsilon(\lambda)_{\text{HA}}$ stark sauer ($\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$)
320 nm	4773.6	5922.3
340 nm	10054.8	3733.1
360 nm	13176.6	1941.7
380 nm	11081.2	633.9
400 nm	9906.6	172.8

3 TABELLE: EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN

¹selbst erstellt mit Inkscape

Um nun auf die Dissoziationskonstante schließen zu können, wird $c(A^-)$ und $c(HA)$ benötigt. Um $c(A^-)$ zu berechnen wird folgende Formel verwendet:

$$c(A^-) = \frac{\frac{E(\lambda)_{\text{neutral}}}{d} - \varepsilon(\lambda)_{HA} \cdot c_0(HA)}{\varepsilon(\lambda)_{A^-} - \varepsilon(\lambda)_{HA}}$$

$c(HA)$ berechne man wie folgt:

$$c(HA) = c_0(HA) - c(A^-)$$

Somit folgt für die Dissoziationskonstante:

$$K_S = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = \frac{c(A^-)^2}{c(HA)} = \frac{c(A^-)^2}{c_0(HA) - c(A^-)}$$

c_0 entspricht hierbei der ursprünglichen Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Somit folgt für die $c(A^-)$ und der Dissoziationskonstante:

Wellenlänge	$c(A^-)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	$c(HA)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	K_S
320 nm	$7.089 \cdot 10^{-5}$	$2.911 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$
340 nm	$6.588 \cdot 10^{-5}$	$3.412 \cdot 10^{-5}$	$1.27 \cdot 10^{-4}$
360 nm	$6.666 \cdot 10^{-5}$	$3.334 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$
380 nm	$6.672 \cdot 10^{-5}$	$3.328 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$
400 nm	$6.663 \cdot 10^{-5}$	$3.337 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$

Für den mittleren K_S -Wert $\overline{K_S}$ gilt:

$$\overline{K_S} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 K_{S,i} = 13.898 \cdot 10^{-5}$$

Für den $\text{p}K_S$ -Wert wird folgende Formel verwendet:

$$\text{p}K_S = \ln(\overline{K_S}) = 4.9$$

Beispielrechnung

Am Beispiel der Wellenlänge wird die Dissoziationskonstante berechnet. Folgende Werte sind aus den Tabellen zu entnehmen:

$$\begin{aligned} E(\lambda)_{A^-} &= 0.4702 & E(\lambda)_{HA} &= 0.5792 \\ c(A^-) &= 0.985 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} & c(HA) &= 0.978 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \\ E(\lambda)_{\text{neutral}} &= 0.5108 & & \end{aligned}$$

Setzt man in folgende Formeln ein enthält man die gewünschten Werte:

$$c(A^-) = \frac{\frac{E(\lambda)_{\text{neutral}}}{d} - \varepsilon(\lambda)_{HA} \cdot c_0(HA)}{\varepsilon(\lambda)_{A^-} - \varepsilon(\lambda)_{HA}} = 7.089 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$c(HA)$ berechne man wie folgt:

$$c(HA) = c_0(HA) - c(A^-) = 2.911 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Somit folgt für die Dissoziationskonstante:

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-)^2}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-)^2}{c_0(\text{HA}) - c(\text{A}^-)} = 16.802 \cdot 10^{-5}$$

Fehlerbetrachtung

Der Literaturwert liegt bei 4.09^2 von 2,4-Dinitrophenol. Die prozentuale Abweichung liegt also bei 19.08 %. Es zeigt sich also, dass Dissoziationskonstanten mit diesem Verfahren relativ genau bestimmt werden können. Die Abweichung zum Literaturwert kann auf Messfehler zurückgeführt werden.

²<http://de.wikipedia.org/wiki/2,4-Dinitrophenol> (17.6.2012)