

Versuch 422

Extinktionskoeffizient

1. Aufgaben

- 1.1 Messen Sie die Extinktion wässriger Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentration, und überprüfen Sie die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes! Die geeignete Wellenlänge ist in einem Vorversuch zu ermitteln.
- 1.2 Messen Sie die Extinktion einer Farbstofflösung in Abhängigkeit von der Wellenlänge, und stellen Sie den Zusammenhang grafisch dar! Bestimmen Sie für die Wellenlänge maximaler Absorption den Absorptionsquerschnitt q !
- 1.3 Erklären Sie die Farben beider Lösungen anhand der Wellenlängen ihrer Extinktionsmaxima und -minima.

2. Grundlagen

Stichworte:

Extinktion, Absorption, Absorptionsquerschnitt, Transmission, Lambert-Beersches-Gesetz, Spektralphotometer

2.1 Extinktion

Als Extinktion bezeichnet man die Schwächung des Lichtes beim Durchgang durch Stoffe. Dafür gibt es zwei Ursachen

1. die **Streuung** (Ablenkung eines Teils des gerichteten Energieflusses einer Lichtwelle aus der Einfallrichtung)
2. die **Absorption** (Umwandlung von Licht- in Wärmeenergie).

Außerdem sind Reflexionsverluste an Grenzflächen (z.B. an der Grenzfläche Luft-Glas oder Glas-Farbstofflösung) zu beachten, die als Grenzflächeneffekt von den Eigenschaften (Brechzahl) des umgebenden Mediums sowie vom Strahlengang abhängen.

Bemerkungen:

Durch Streuung von Licht an Rauch, Staub, Wassertröpfchen und anderen Schwebeteilchen werden z.B. Scheinwerferkegel, die nicht in Blickrichtung verlaufen, von der Seite sichtbar. Alltägliche Beispiele für im sichtbaren Spektralbereich stark streuende Medien sind Milch und Nebel. Die Strahlungsintensität des gestreuten Lichtes ist stark

wellenlängenabhängig (siehe: Himmelsblau). Bei den hier zu untersuchenden Substanzen spielt Streuung eine untergeordnete Rolle und braucht deshalb nicht weiter betrachtet zu werden.

Unsere Aufmerksamkeit soll der Absorption von Lichtenergie in verschiedenen Medien gelten. Durch das noch zu beschreibende Meßverfahren ist es möglich, den Einfluß der Reflexion auf das Meßergebnis zu eliminieren, so dass allein die Absorption der Lösung bestimmt werden kann. Praktische Bedeutung besitzt das Meßverfahren für die Bestimmung unbekannter Konzentrationen (z.B. von Farbstofflösungen) und zur Identifizierung von Stoffen anhand des gemessenen Absorptions- bzw. Transmissionspektrums.

(Die für die elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Spektralbereiches dargestellten Zusammenhänge und Gleichungen sind natürlich auch auf kurzwelligere Strahlung, z.B. Röntgenstrahlung, anwendbar).

Bei senkrechtem Durchgang einer Lichtwelle der Intensität I_0 durch eine planparallele Schicht der Dicke d erhält man für die Intensität I hinter der Schicht

$$I = I_0 (1 - R)^2 e^{-k \cdot d} \quad (1)$$

k : Extinktionskoeffizient

R : Reflexionskoeffizient der Grenzfläche ($0 \leq R \leq 1$).

Der Faktor $(1-R)^2$ berücksichtigt die Reflexion an Vorder- und Rückseite der planparallelen Schicht.

Für verdünnte Lösungen (Vernachlässigung der Wechselwirkung der Moleküle) ist k proportional zur Konzentration c der gelösten Moleküle:

$$k = \varepsilon \cdot c \quad (\text{Beersches Gesetz}) \quad (2)$$

ε : molarer Extinktionskoeffizient (mit $[c] = \text{mol/l}$).

Damit läßt sich Gl.1 schreiben als

$$I = I_0 \cdot (1 - R)^2 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad (\text{Lambert-Beersches-Gesetz}) \quad (3)$$

Die dimensionslose Größe $E = k \cdot d = \varepsilon \cdot c \cdot d$ wird als Extinktion bezeichnet. Da nur die Extinktion der gelösten Moleküle interessiert, werden die störenden Einflüsse (Reflexion, Absorption des Lösungsmittels) durch eine Vergleichsmessung eliminiert.

Gl. 3 geht für eine solche Messung über in

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{bzw.} \quad I = I_0 \cdot e^{-E} \quad (4)$$

Der Transmissionsgrad T ergibt sich zu

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{I}{I_0} = e^{-E} \quad (5)$$

Aus praktischen Gründen verwendet man häufig zur Definition der Extinktion anstelle der Exponentialfunktion Zehnerpotenzen, d.h.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon'cd} \quad \text{bzw.} \quad I = I_0 \cdot 10^{-E'} \quad (6)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon'cd} \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{I}{I_0} = 10^{-E'} \quad (7)$$

wobei die korrespondierenden Größen ε und ε' bzw. E und E' leicht ineinander umgerechnet werden können

$$\varepsilon = \varepsilon' \cdot \ln 10 \quad \text{bzw.} \quad E = E' \cdot \ln 10 \quad (8)$$

2.2 Absorptionsquerschnitt

Während es in der Chemie (speziell: Spektroskopie) üblich ist, die Absorption über den molaren Extinktionskoeffizienten ε (Dimension: $(\text{Länge})^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; gebräuchliche Einheit in der Praxis: $\text{Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) zu charakterisieren, wird in der Physik (speziell: Laser-Physik) gerne der Absorptionsquerschnitt q (Einheit: cm^2) verwendet. Diesen erhält man, wenn in der Gleichung

$$E(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (9)$$

die rechte Seite mit der Avogadro-Konstanten N_A erweitert wird

$$E(\lambda) = \frac{\varepsilon(\lambda)}{N_A} \cdot N_A \cdot d \quad (10)$$

Hier ist jetzt $\frac{\varepsilon(\lambda)}{N_A} = q(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt - eine Größe mit der Dimension $(\text{Länge})^2$ - und $c \cdot N_A = n$ ist die Zahl der absorbierenden Moleküle (oder Atome) pro Volumen (Moleküldichte). Die Gleichung für die Extinktion lautet nun:

$$E(\lambda) = q(\lambda) \cdot n \cdot d \quad (11)$$

Beachten Sie: Der Absorptionsquerschnitt ist ein Wirkungsquerschnitt und keine geometrische Fläche!

Für resonante Atome (z.B. Hg-Dampf) liegt $q(\lambda_{\max})$ in der Größenordnung von λ_{\max}^2 (z.B. 10^{-9}cm^2). Bei Farbstoffmolekülen ist $q(\lambda_{\max})$ um etwa 7 Größenordnungen kleiner (z.B. 10^{-16}m^2 ; zum Vergleich: Molekülquerschnitt von Fuchsin ca. $50 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$).

2.3 Meßanordnung

Zur Messung wird ein kommerzielles lichtelektrisches Spektralphotometer SPEKOL 11 verwendet (vgl. Bild 1). Der erfassbare Wellenlängenbereich liegt zwischen 330 nm und 850 nm. Als Lichtquelle 1 dient eine Halogenlampe. Die Lichtquelle wird mit dem Kondensator 2 auf den Eintrittsspalt des Monochromators 4 abgebildet. Das Licht wird vom Kollimatorobjektiv 5 parallel gerichtet und durch das Reflexionsgitter 6 spektral zerlegt. Die Spaltbreiten des Monochromators sind fest vorgegeben. Die spektrale Bandbreite beträgt 1 nm.

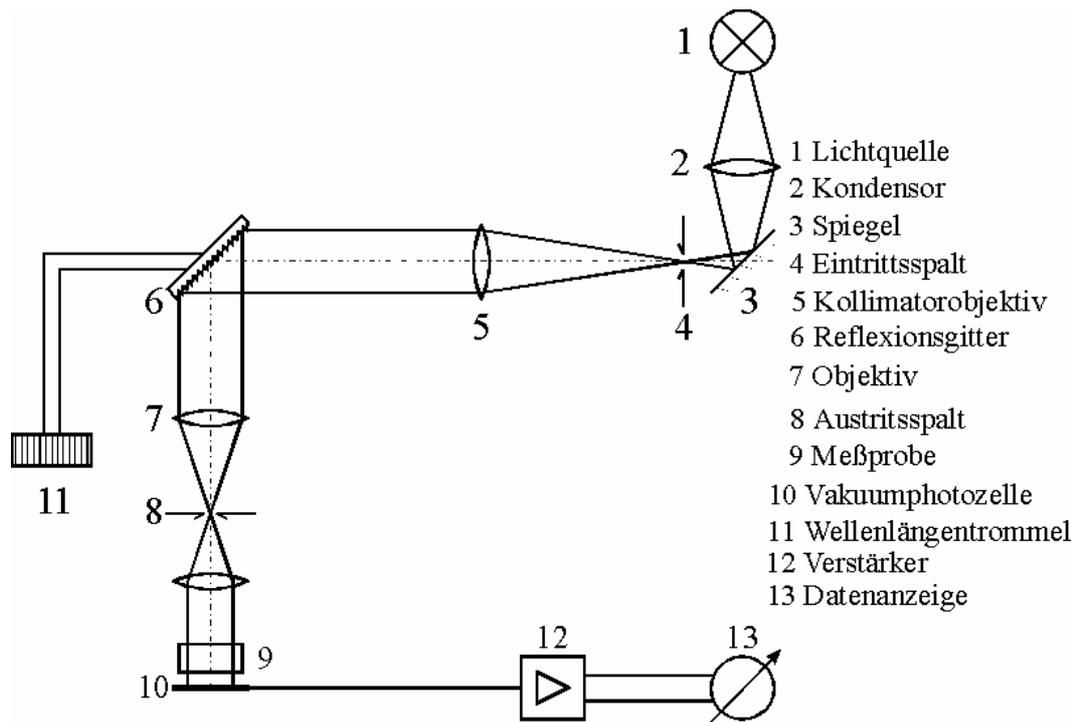


Bild 1: Aufbau des Spektralphotometers

Das aus dem Austrittsspalt 8 tretende Licht durchsetzt einen Extinktionsmeßansatz, der zwei Küvettenhalter zur Aufnahme der Küvetten 9 besitzt, die sich abwechselnd in den Strahlengang einschieben lassen. Von einer Photozelle 10 wird das ankommende Licht in ein elektrisches Signal umgewandelt, das dem Verstärker 12 zugeführt und vom Meßinstrument 13 angezeigt wird.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Prinzipielle Durchführung der Messung (Vergleichsmessung)

- reines Lösungsmittel (Wasser) und zu messende Lösung in Küvettenraum stellen
- Taste T (Transmission) oder E (Extinktion E') drücken

- Wellenlänge einstellen
- reines Lösungsmittel in den Strahlengang, Taste R(Referenz) drücken → Gerät eicht ($T = 100\%$, $E' = 0$)
- Lösung in den Strahlengang, Zahlenwert ablesen; Messung für eine Konzentration mehrmals wiederholen; neu eichen, falls T (Wasser) $\neq 100$ bzw. $E' \neq 0$
- bei zu hoher bzw. zu niedriger Lichtintensität (Anzeige „OFL“ bzw. „999“) Blende dazwischenschalten bzw. herausnehmen oder ggf. zwischen rot- und blauempfindlicher Photozelle wechseln.

3.2 Zu Aufgabe 1.1

Die Wellenlänge des benutzten Lichtes ist so zu wählen, dass die Extinktion in einem günstigen Bereich liegt. Dazu ist als erstes die Extinktion der Stammlösung in 50 nm-Schritten zwischen 550 und 850 nm zu messen und über der Wellenlänge aufzutragen. Die molare Konzentration c der Stammlösung ist aus den Angaben am Versuchsplatz zu ermitteln (Molmasse von CuSO_4 : $M = 159,61\text{g/mol}$). Die Stammlösung wird so verdünnt, daß sich Konzentrationen in etwa konstanten Abstufungen ergeben (neben reinem Wasser und der Stammlösung mindestens noch drei andere Konzentrationen). Die Extinktion E' wird über der Konzentration c aufgetragen und, falls sich eine Gerade ergibt (Lambert-Beersches Gesetz), ist ε zu bestimmen. Alternativ kann die Transmission T gemessen und in einfach-logarithmischer Darstellung als Funktion von c aufgetragen werden.

Bemerkung: Wasserfreies CuSO_4 -Pulver) ist farblos. In kristalliner Form ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ist Kupfersulfat blau gefärbt. In wäßriger Lösung wird die schwach blaue Farbe vom Aquo-Ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hervorgerufen.

3.3 Zu Aufgaben 1.2

Als Farbstoff wird Fuchsin ($M = 337,86\text{g/mol}$) verwendet (vgl. Bild 2). Beim Ansetzen der Lösung wurden $(2 \pm 0,1)$ mg Fuchsin in (1000 ± 20) ml Wasser gelöst. Die Extinktion E' der Farbstofflösung ist in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ zu messen ($c, d = \text{const.}$, Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm; Schrittweite 10 nm, in der Nähe des Maximums 5nm) und grafisch darzustellen. Für die Wellenlänge maximaler Extinktion wird der Absorptionsquerschnitt berechnet ($E' \rightarrow E \rightarrow \varepsilon \rightarrow q$). Alle Meßwerte und Ergebnisse sind selbstverständlich mit Genauigkeitsangaben zu versehen.

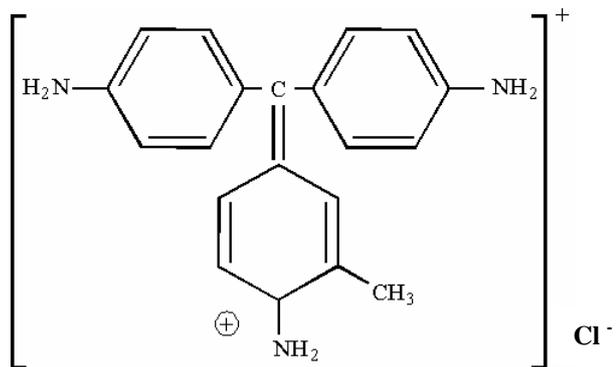


Bild 2: Strukturformel von Fuchsin

Literatur

Geppert, G.: Experimentelle Methoden der Molekülspektroskopie Akademie-Verlag, Berlin 1964