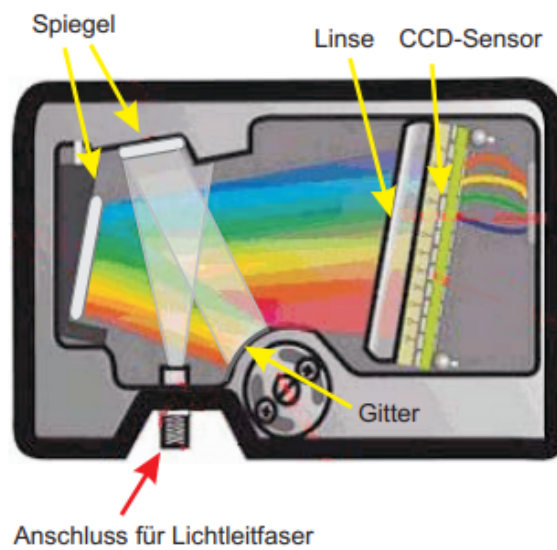


# Versuch 34 - Spektralphotometrie

## PAP 1, [2] [1]

25.09.2024



Teilnehmender Student: **Jonathan Rodemers**

Gruppe des Teilnehmenden: 1

Kurs: Nachmittags

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                           |          |
|----------|-----------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                         | <b>1</b> |
| 1.1      | Motivation . . . . .                                      | 1        |
| 1.2      | Messverfahren . . . . .                                   | 1        |
| 1.2.1    | Messung des Absorptionsspektrums: . . . . .               | 1        |
| 1.2.2    | Absorption als Funktion der Weglänge: . . . . .           | 1        |
| 1.2.3    | Absorption als eine Funktion der Konzentration: . . . . . | 1        |
| 1.3      | Grundlagen aus der Physik . . . . .                       | 1        |
| 1.3.1    | Lambertschen Absorptionsgesetz . . . . .                  | 1        |
| 1.3.2    | Gesetz von Beer . . . . .                                 | 2        |
| 1.3.3    | Spektrometer und Datenerfassung . . . . .                 | 2        |
| <b>2</b> | <b>Durchführung</b>                                       | <b>3</b> |
| 2.1      | Messprotokoll . . . . .                                   | 3        |
| <b>3</b> | <b>Auswertung</b>                                         | <b>6</b> |
| 3.1      | Korrektur der letzten Intensitätsmessung . . . . .        | 6        |
| 3.2      | Bestimmung von $k'$ . . . . .                             | 6        |
| 3.3      | Bestimmung von $\varepsilon$ . . . . .                    | 6        |
| 3.4      | Beer Geraden . . . . .                                    | 7        |
| 3.5      | Vergleich der Werte . . . . .                             | 7        |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung und Diskussion</b>                     | <b>8</b> |
|          | <b>Quellen- und Literaturverzeichnis</b>                  | <b>9</b> |

# 1. Einleitung

## 1.1 Motivation

Das Hauptziel dieses Experiments ist es, das Absorptionsverhalten einer Kaliumpermanganatlösung ( $\text{KMnO}_4$ ) unter Lichteinwirkung zu verstehen und zu quantifizieren. Die Spektralphotometrie, ein wichtiges Instrument der chemischen und physikalischen Analyse, ermöglicht es uns, die Absorptionsspektren von Substanzen zu messen und wesentliche Eigenschaften wie den molaren Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, der beschreibt, wie stark eine Substanz das Licht bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert.

## 1.2 Messverfahren

Für das Experiment wird ein Spektrophotometer verwendet, das aus einer Lichtquelle, einem Küvettenhalter und einem Glasfaseranschluss besteht, der zu einem Gitterspektrometer (Ocean Optics USB4000) führt. Das Gitterspektrometer streut das Licht auf einen CCD-Sensor und ermöglicht die Messung der Lichtintensität nach dem Durchgang durch die  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Das Experiment ist in drei Hauptteile unterteilt:

### 1.2.1 Messung des Absorptionsspektrums:

Es wird eine feste Konzentration von  $\text{KMnO}_4$  verwendet und die Absorption als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet. Zur Gewährleistung der Genauigkeit wird eine Dunkelstrommessung abgezogen und das Spektrum anhand eines Referenzspektrums korrigiert.

### 1.2.2 Absorption als Funktion der Weglänge:

Die Absorption bei einer festen Wellenlänge (525 nm) wird in Küvetten mit unterschiedlicher Dicke (1,5 cm, 3 cm, 6 cm, 12 cm und 24 cm) gemessen.

### 1.2.3 Absorption als eine Funktion der Konzentration:

Die  $\text{KMnO}_4$ -Konzentration wird schrittweise erhöht, während die Weglänge konstant gehalten wird. Die Absorption bei 525 nm wird für jede Konzentration gemessen.

## 1.3 Grundlagen aus der Physik

### 1.3.1 Lambertschen Absorptionsgesetz

Das Lambert-Beer-Gesetz ist grundlegend für das Verständnis der Lichtabsorption in Lösungen. Es besagt, dass die Intensität des Lichts exponentiell abnimmt, wenn es ein absorbierendes Medium durchläuft. Mathematisch lässt sich das Gesetz wie folgt ausdrücken:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (1.1)$$

Wobei:

- $I_0$  die initiale Intensität
- $I$  die Intensität nach dem durchlaufen der Probe
- $l$  ist die Länge der Probe
- $k$  ist die Absorption

### 1.3.2 Gesetz von Beer

Für verdünnte Lösungen ist die Absorptionskonstante  $k$  proportional zur Konzentration  $c$  der Lösung:

$$k' = \varepsilon c \quad (1.2)$$

wobei  $\varepsilon$  ist der molare Extinktionskoeffizient, eine für jeden Stoff einzigartige Eigenschaft, die angibt, wie viel Licht bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Das Beersche Gesetz setzt also die Intensität des absorbierten Lichts mit der Weglänge und Konzentration in Beziehung:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l} \quad (1.3)$$

Der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  ist von entscheidender Bedeutung für die Berechnung von Konzentrationen in realen Anwendungen, da er die Bestimmung der Konzentration eines Stoffes durch Messung der Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge ermöglicht.

### 1.3.3 Spektrometer und Datenerfassung

Das in diesem Experiment verwendete Spektrometer arbeitet mit einem CCD-Sensor, der die Intensität des Lichts über eine Reihe von Wellenlängen aufzeichnet. Ein Glasfaserkabel leitet das Licht von der Probe zum Spektrometer, das das Licht auf das CCD-Array streut. Die Software (OceanView) bietet Tools für die Datenerfassung in Echtzeit, die Mittelwertbildung mehrerer Scans zur Rauschunterdrückung und die Subtraktion des Dunkelstroms für die Genauigkeit.

Um optimale Ergebnisse zu erzielen, wird die Integrationszeit in Abhängigkeit von der Lichtintensität, die den Sensor erreicht, angepasst, um sicherzustellen, dass das Signal innerhalb des dynamischen Bereichs des Detektors bleibt.

## 2. Durchführung

### 2.1 Messprotokoll

Messprotokoll

Jonathan Rodemts, Theodora Lazarevic

24.03.2024  
nachmittags

Geräte:

- Spektralphotometrische Messanordnung aus: Lichtquelle, Lochblende, Linse, Küvettenbank, Fasereinkoppler
- Gitterspektrometer, Ocean Optics USB1000
- Computer
- je nach Versuchsaufbau: 5 stk. Küvetten mit 0,00005-molaren Kaliumpermanganatlösung  $\text{KMnO}_4$ , Schichtdicken:  $L_1 = 1,5 \text{ cm}$ ,  $L_2 = 3 \text{ cm}$ ,  $L_3 = 6 \text{ cm}$ ,  $L_4 = 12 \text{ cm}$ ,  $L_5 = 24 \text{ cm}$
- für alle Aufbauten gemeinsam: 25 ml-Bürette mit  $\frac{1}{20} \text{ ml}$ -Teilung und 2 l-Vorratsgefäß (VE-Wasser), 25 ml-Bürette mit  $\frac{1}{10} \text{ ml}$ -Teilung und 2 l-Vorratsgefäß (0,001-molare wässrige  $\text{KMnO}_4$ -Lösung)
- offene Küvette (rechteckig),  $L = 1,5 \text{ cm}$

Skizze:

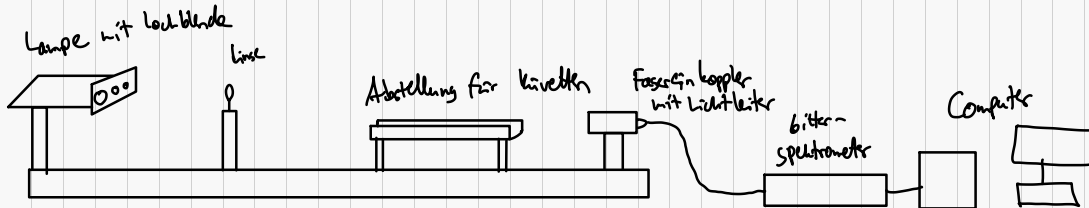
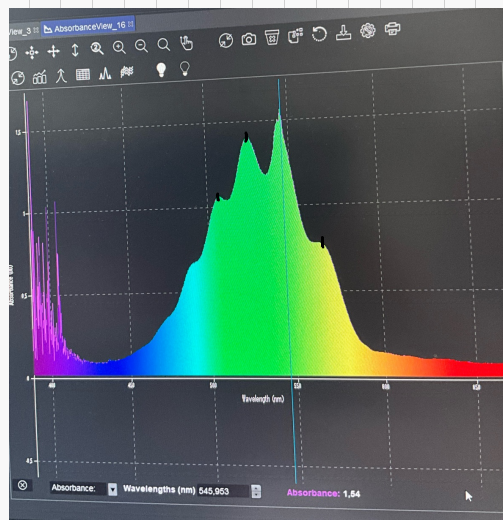


Abbildung 2.1: Absorptionsspektrum der 12 cm Küvette



Absorptionsbanden bei

1.  $508 \pm 2 \text{ nm}$
2.  $526,3 \pm 2 \text{ nm}$
3.  $546 \pm 1 \text{ nm}$
4.  $564,7 \pm 2 \text{ nm}$

Hauptmaximum liegt etwa bei 546 nm

Tabelle 1: Intensitätsmessung bei verschiedenen Birettenlängen bei  $\lambda = 525 \text{ nm}$ 

| Länge (cm)  | M1       | M2       | M3       | M4       | M5       | mean     | $\sigma_{\text{mean}}$ |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------------------|
| $l_1 = 1,5$ | 32917,98 | 32862,10 | 32928,17 | 32937,70 | 32904,97 | 32910,18 | 13,13                  |
| $l_2 = 3$   | 26683,26 | 26670,02 | 26668,21 | 26657,86 | 26736,6  | 26683,19 | 13,95                  |
| $l_3 = 6$   | 10229,14 | 10067,26 | 10170,14 | 10032,72 | 10099,24 | 10107,70 | 33,23                  |
| $l_4 = 12$  | 2232,86  | 2254,97  | 2228,36  | 2237,29  | 2237,25  | 2238,15  | 4,52                   |
| $l_5 = 24$  | 144,22   | 134,62   | 147,03   | 135,89   | 149,01   | 142,15   | 2,92                   |

Integration time  $T = 200 \text{ ms}$  ; Scans to average  $n = 50$ 

$$D_{\text{ohne}} \Delta L = (32,95 \pm 0,1) \text{ mm} ; \quad D_{\text{in}} \Delta L = (30,75 \pm 0,1) \text{ mm}$$

Tabelle 2: Intensitätsmessung bei konstanter Schichtdicke ( $l = (1,50 \pm 0,01) \text{ cm}$ ) und variabler Konzentration  $c$ 

| $c \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ | M1       | M2       | M3       | M4       | M5       | mean     | $\sigma_{\text{mean}}$ |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------------------|
| $c_1 = 0$                       | 47705,07 | 47223,74 | 47771,97 | 47107,80 | 47124,72 | 47146,60 | 22,69                  |
| $c_2 = 6,25$                    | 26126,49 | 26063,13 | 26055,31 | 26032,28 | 26068,74 | 26070,27 | 15,55                  |
| $c_3 = 12,5$                    | 13696,97 | 14107,81 | 14087,03 | 14043,95 | 14043,95 | 13995,86 | 79,86                  |
| $c_4 = 25,0$                    | 3633,39  | 3752,53  | 3784,38  | 3755,13  | 3779,06  | 3748,70  | 29,67                  |
| $c_5 = 50,0$                    | 782,89   | 181,35   | 188,23   | 175,78   | 184,01   | 182,33   | 2,12                   |

Fehler der Konzentrationen:

$$\Delta c_1 = 0 \quad \Delta c_2 = \sqrt{\left( \frac{-\tilde{c} V_1}{(V_0 + V_1)^2} + \frac{\tilde{c}}{(V_0 + V_1)} \right) \Delta V_1^2 + \left( \frac{-V_1 \tilde{c}}{(V_0 + V_1)^2} \Delta V_0 \right)^2} = 0,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Delta c_3 = \sqrt{\left( \frac{-V_1 + V_2}{(V_0 + V_1 + V_2)^2} \Delta V_0 \right)^2 + \left( \left( \frac{-(V_1 + V_2)}{(V_0 + V_1 + V_2)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2} \right) \Delta V_1 \right)^2 + \left( \left( \frac{-(V_1 + V_2)}{(V_0 + V_1 + V_2)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2} \right) \Delta V_2 \right)^2}$$

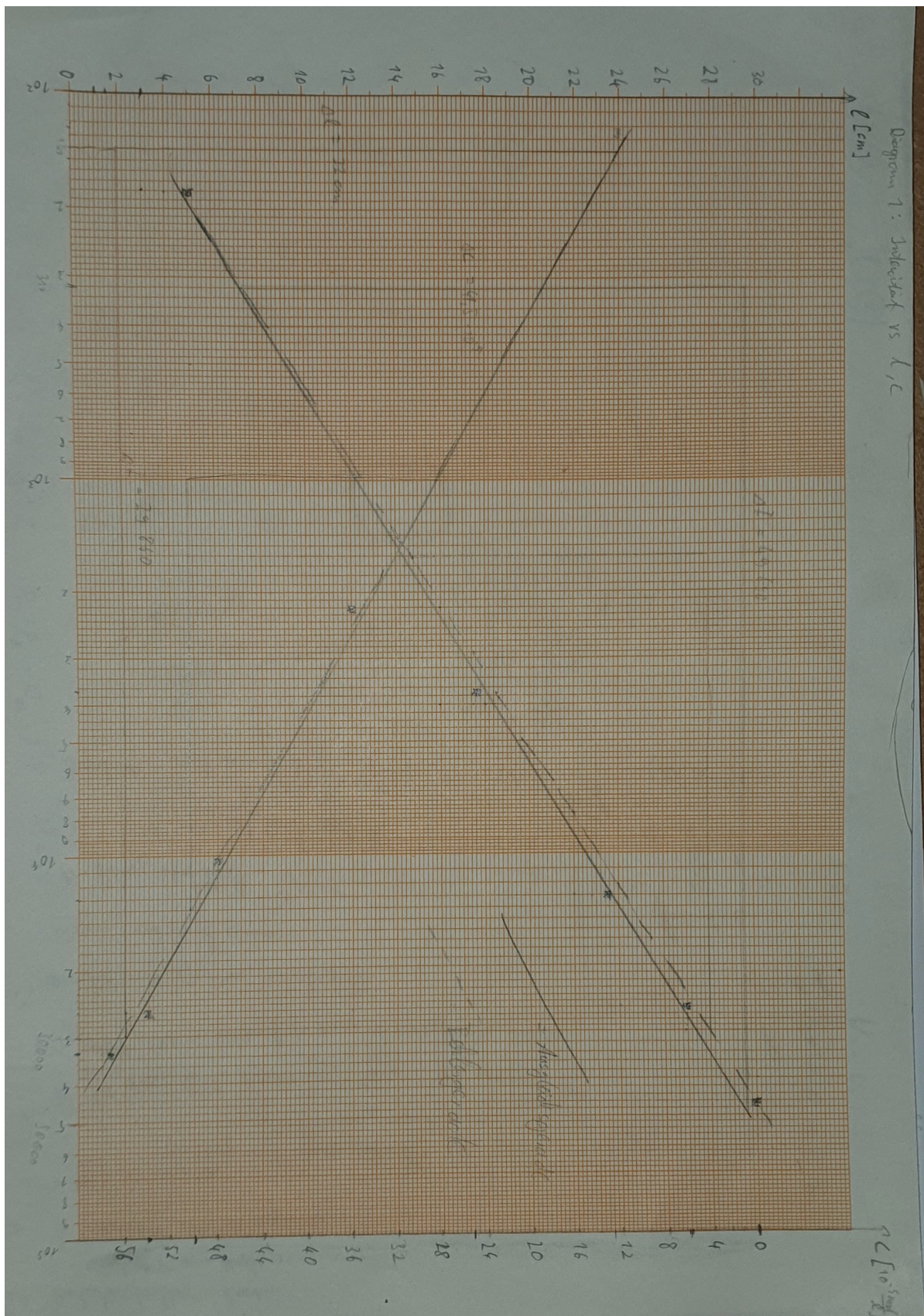
$$= 0,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Delta c_4 = \sqrt{\left( \frac{-(V_1 + V_2 + V_3)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3)^2} \Delta V_0 \right)^2 + \left( \left( \frac{-(V_1 + V_2 + V_3)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3} \right) \Delta V_1 \right)^2 + \left( \left( \frac{-(V_1 + V_2 + V_3)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3} \right) \Delta V_2 \right)^2 + \left( \left( \frac{-(V_1 + V_2 + V_3)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3} \right) \Delta V_3 \right)^2} = 0,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\Delta c_5 = \sqrt{\left( \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4)^2} \Delta V_0 \right)^2 + \left( \left( \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4} \right) \Delta V_1 \right)^2 + \left( \left( \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4} \right) \Delta V_2 \right)^2 + \left( \left( \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4} \right) \Delta V_3 \right)^2 + \left( \left( \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)}{(V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4)^2} + \frac{1}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4} \right) \Delta V_4 \right)^2} = 0,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

28.09.24  
m. z. z.





### 3. Auswertung

#### 3.1 Korrektur der letzten Intensitätsmessung

Wir korrigieren den letzten Wert der Tabelle 1 des Messprotokolls, da die Streuung, die von der 24cm Kürvette ausgeht den gemessenen Intensitätswert verfälscht.

Wir nutzen dafür die Formel:

$$I_{\text{kor.}} = I \frac{D_{\text{mit}}^2}{D_{\text{ohne}}^2} \quad (3.1)$$

Und erhalten für die Fehlerformel:

$$\Delta I_{\text{kor.}}^2 = \left( \frac{2ID_{\text{mit}}}{D_{\text{ohne}}^2} \Delta D_{\text{mit}} \right)^2 + \left( \frac{-2ID_{\text{mit}}^2}{D_{\text{ohne}}^3} \Delta D_{\text{ohne}} \right)^2 + \left( \frac{D_1^2}{D_2^2} \Delta I \right)^2 \quad (3.2)$$

Daraus ergibt sich ein Korrekturwert von:

$$(124 \pm 3) \text{ Counts}$$

#### 3.2 Bestimmung von $k'$

Mithilfe der Formel:

$$\log I = -k'l + \text{const}' \quad (3.3)$$

bestimmen wir die Steigung der Lambertschen Gerade in Diagramm 1:

$$k' = \frac{\log(I_1) - \log(I_2)}{\Delta l} \quad (3.4)$$

und erhalten einen Wert von:

$$k' = (0,106 \pm 0,001) \frac{1}{\text{cm}}$$

Dabei überwiegt immer ein Fehler, der beim Zeichnen der Ausgleichsgerade entsteht, somit wurde der Fehler von  $k'$  sinnvoll abgeschätzt mit den maximal sinnvollen anderen Möglichen Steigungen der Ausgleichsgerade (Fehlergerade).

#### 3.3 Bestimmung von $\varepsilon$

Mithilfe der Formel 1.2 berechnen wir nun  $\varepsilon$ . Dabei verwenden wir für den Fehler:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta k'}{c} \quad (3.5)$$

Es ergibt sich:

$$\varepsilon = (2120 \pm 20) \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

und

$$\varepsilon = (2120 \pm 20) \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$$



### 3.4 Beer Geraden

Wir gehen analog vor wie schon bei der Lambert Geraden, aber ersetzen die Länge durch die Konzentration und erhalten:

$$m = 5319 \pm 40 \frac{l}{mol}$$

und mit

$$\varepsilon = \frac{m}{l} \quad (3.6)$$

und der Fehlerformel:

$$\Delta\varepsilon^2 = \left(\frac{1}{l}\Delta m\right)^2 + \left(\frac{-m}{l^2}\Delta l\right)^2 \quad (3.7)$$

folgt der Wert:

$$\varepsilon = (3546 \pm 36) \frac{l}{mol \cdot cm}$$

und

$$\varepsilon = (3546 \pm 36) \cdot 10^3 \frac{cm^2}{mol}$$

### 3.5 Vergleich der Werte

Vergleichen wir die Werte für die Molarextinktion von der Beer-Geraden und der Lambert-Geraden so erhalten wir eine Abweichung von  $34\sigma$ .

## 4. Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Versuch haben wir das Absorptionsverhalten von einer Kaliumpermanganatlösung untersucht. Dabei interessierte uns am Ende vor allem der Wert der Molarextinktion, den wir mittels zweier Methoden ermittelt haben.

Einerseits haben wir mittels der Lambert-Geraden, die die Intensität als Funktion der Mediumsdicke angibt, die Molarextinktion ermittelt und erhielten einen Wert von

$$\varepsilon = (2120 \pm 20) \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Und Andererseits haben wir die Beer-Geraden genutzt, die die Intensität als Funktion der Konzentration angibt. Hierbei wurde die Mediumsdicke konstant gehalten. Dabei erhielten wir einen Wert von

$$\varepsilon = (3546 \pm 36) \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Leider war es mir nicht möglich eine verlässliche Quelle für einen Literaturwert zu erhalten, um die Werte mit extern gemessenen Daten zu vergleichen. Auf die Bücher in denen solche Zahlen veröffentlicht werden habe ich selbst mit dem Heidelberger SpringerLink keinen Zugriff und die Datenbank des NIST hatte diese Daten leider auch nicht Online abrufbar.

## Quellen- und Literaturverzeichnis

- [1] CAPTAIN JONI: *pap1-tex-vorlage*. <https://github.com/captain-joni/pap1-tex-vorlage>. – [Online; Stand 28.08.2024]
- [2] DR. J. WAGNER: *Physikalisches Praktikum 1 für Studierende der Physik B.Sc.* <https://www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/AP/info/Corona/PAP1.pdf>. – [Online; Stand 01/2014]