



Protokoll zum Versuch

Spektralphotometrie

(Versuch 34)

Autor: Finn Zeumer (hz334)
Versuchspatnerin: Annika Künstle
Versuchsbegleiter: Lucas Herbstritt
Datum der Ausführung: 30.09.2025
Abgabedatum: 12.10.2025

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	3
1.1. Motivation/Aufgabe	3
1.2. Physikalische Grundlagen	3
Messdaten	5
II. Durchführung	7
2.1. Versuchsaufbau	7
2.2. Messverfahren	7
2.2.1. Aufnahme des Absorptionsspektrums	7
2.2.2. Lambert'sches Verfahren	7
2.2.3. Beer'sches Verfahren	7
III. Auswertung	8
3.1. Molarextinction über die Lambert-Gerade	9
3.2. Molarextinction über die Beer-Gerade	11
3.3. Abweichung der Ergebnisse	11
IV. Diskussion	13
4.1. Zusammenfassung	13
4.2. Diskussion	13
4.3. Kritik	13

I. Einleitung

1.1. Motivation/Aufgabe

Ziel des Versuches ist die Untersuchung des Absorptionsverhaltens einer Kaliumpermanganatlösung (KMnO_4). Dabei wird das Absorptionsspektrum aufgenommen und der molare Extinktionskoeffizient ε bestimmt. Zur Bestimmung werden zwei Verfahren angewendet, die auf dem Lambert'schen Absorptionsgesetz und dem Beer'schen Gesetz beruhen. Im ersten Verfahren wird die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Schichtdicke l untersucht, im zweiten die Abhängigkeit von der Konzentration c . Beide Methoden erlauben die experimentelle Ermittlung von ε bei einer Wellenlänge von $\lambda = 525 \text{ nm}$.

1.2. Physikalische Grundlagen

Fotometrie

Die Fotometrie beschreibt die Bestimmung der Konzentration einer Substanz durch Messung der Lichtabsorption. Trifft Licht mit einer Anfangsintensität I_0 auf ein absorbierendes Medium, so nimmt die Intensität I beim Durchlaufen einer Strecke l exponentiell ab. Dies wird durch das Lambert'sche Absorptionsgesetz beschrieben:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (1)$$

wobei k die Extinktionskonstante ist. In logarithmischer Form ergibt sich

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kl \quad (2)$$

Für praktische Anwendungen wird häufig der dekadische Logarithmus verwendet:

$$\log I = -k'l + \text{const.} \quad (3)$$

mit dem Zusammenhang $k' = \log(e) \cdot k = 0,434 k$. Der Koeffizient k' wird als Bunsen-scher oder dekadischer Absorptionskoeffizient bezeichnet. Für verdünnte Lösungen gilt das Beer'sche Gesetz:

$$k' = \varepsilon c \quad (4)$$

wobei ε der molare Extinktionskoeffizient ist, eine stoffabhängige Konstante. Durch Einsetzen von Gleichung 4 in das Lambert'sche Gesetz Gleichung 1 ergibt sich:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad (5)$$

Die Größen k' und ε sind wellenlängenabhängig und charakterisieren das Absorptionsspektrum eines Stoffes. In einem Absorptionsspektrum werden die Intensität oder der Fotostrom über der Wellenlänge λ aufgetragen. Die Lage der Absorptionsbanden erlaubt die Identifikation bestimmter Ionen und dient der quantitativen Analyse von Lösungen.

Gitterspektrometer

Zur Messung der spektralen Intensitätsverteilung wird ein Gitterspektrometer verwendet. Dabei wird das Licht durch ein optisches Gitter gebeugt und auf eine CCD-Zeile abgebildet. Unterschiedliche Wellenlängen λ werden aufgrund unterschiedlicher Beugungswinkel räumlich getrennt. Das Spektrometer arbeitet im Bereich von 180 nm bis 950 nm mit einer Auflösung von etwa 1 nm. Über eine Lichtleitfaser wird das Licht eingekoppelt und auf den Sensor

geführt. Zur Datenauswertung wird die Software *OceanView* eingesetzt, welche Dunkelstromkorrekturen und Mittelwertbildungen mehrerer Scans ermöglicht. Dadurch werden statistische Fluktuationen reduziert und eine präzise Aufnahme des Absorptionsspektrums gewährleistet.

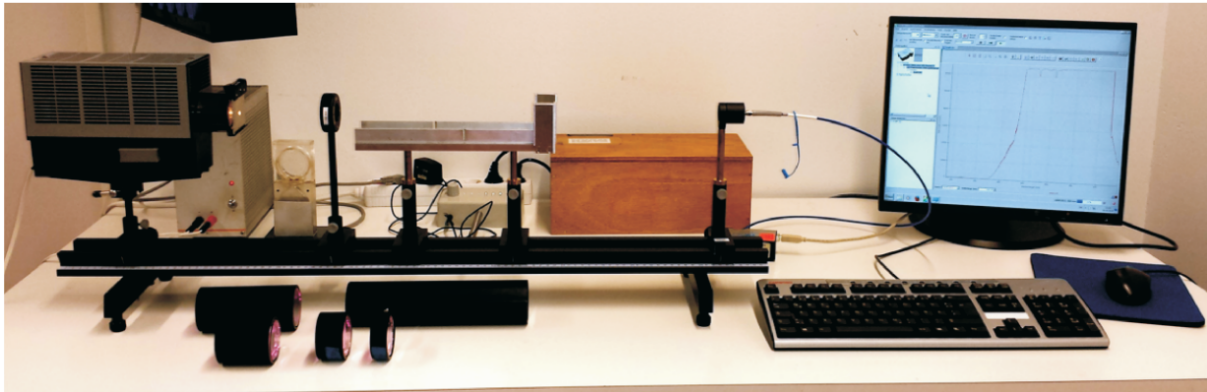


Abbildung I.1.: Versuchsaufbau [Wag25a]

30.08.2015

Anika Vönte

Finn Ziemer

34 – Spektralphotometrie

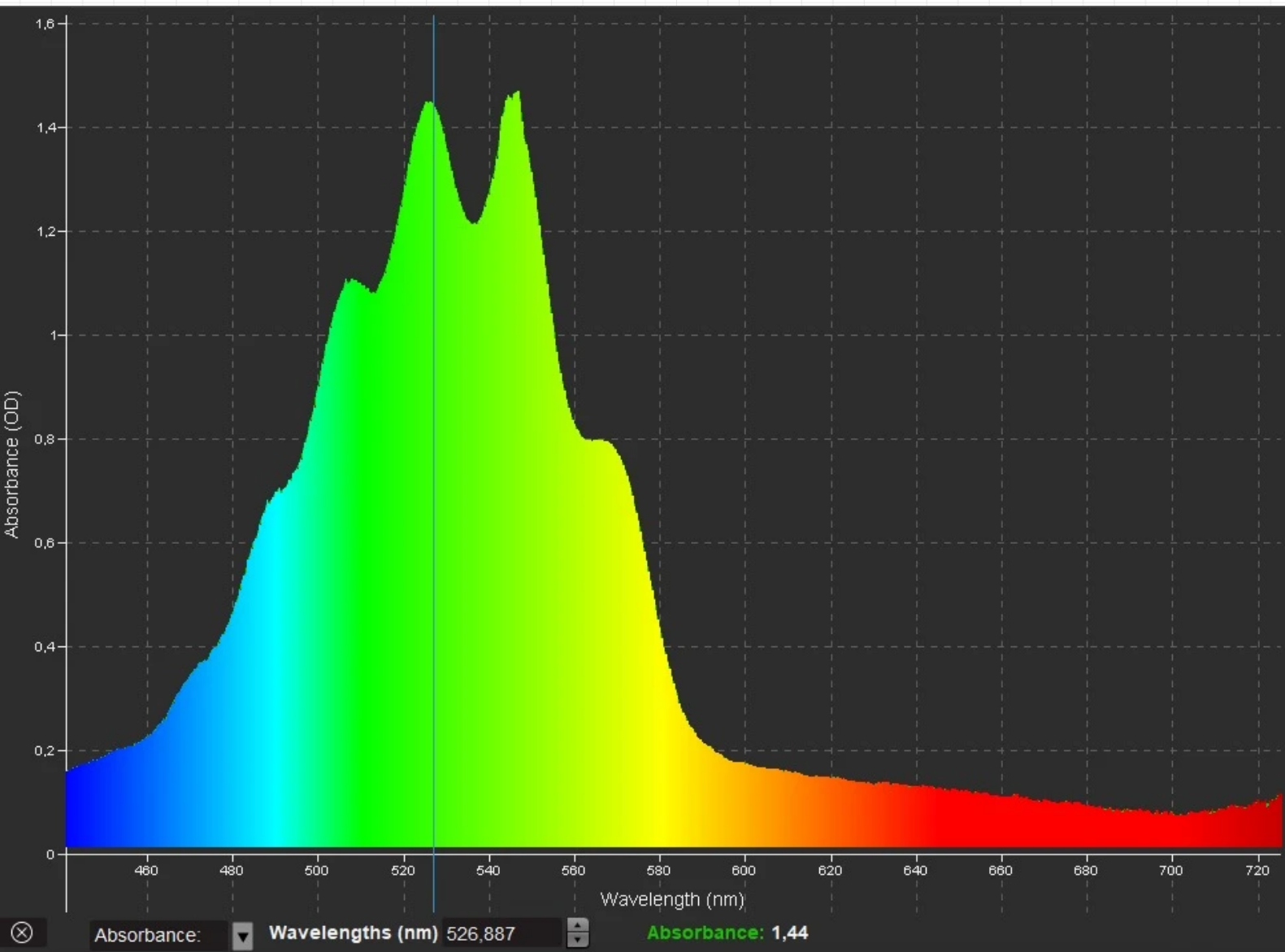


Abbildung I Absorptionsspektrum des Kaliumpermanganats (KMnO_4)

Aufgabe 2)

Tabelle 1) Messung der Intensität über die Länge der Probenkörper

Messung	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
1	57986,15	42025,17	20706,55	3785,87	238,52
2	58064,89	42039,61	20728,9	3785,01	236,01
3	58051,22	42059,49	20698,69	3783,42	234,55
4	58091,77	42055,26	20696,26	3770,97	236,08
5	58038,11	42051,74	20700,11	3782,1	234,57
Mittelwert \pm SEM	58047 \pm 28	42046,25 \pm 11,08	20706 \pm 8	3781 \pm 4	235,024 \pm 1,123

Cursor bei 525,057 nm. Integration Time: 62 ms und 50 Scans to Average

Lodiblenndurchmesser der Probe 5 (die längste): $(22,0 \pm 1,4) \mu\text{m}$

Probe 4 : $(28,5 \pm 1,4) \mu\text{m}$

Probe 3 : $(29,0 \pm 1,4) \mu\text{m}$

Aufgabe 3)

Tabelle 2) Intensität des gemessenen Lichtes über die Konzentration

Messung	Konzentration 1	Konzentration 2 + 1,4 ml	Konzentration 3 + 1,6 ml	Konzentration 4 + 4,0 ml	Konzentration 5 + 14,0 ml
1	57806,68	31600,04	16976,18	4332,14	224,06
2	57853,50	31579,00	16805,74	4334,22	228,84
3	57876,2	31585,42	16811,24	4352,68	235,64
4	57883,76	31606,02	16823,48	4348,76	231,76
5	57817,70	31607,14	16801,88	4344,18	233,88
Mittelwert \pm SEM	57830 \pm 30	31597 \pm 8	16804,8 \pm 12,7	4342 \pm 7	234,3 \pm 1,8

Tabelle der gemessenen Intensität verschiedener Konzentrationen. Konzentration 1 ist VE-Wasser. Integration Time: 44 ms und 50 Scans to Average

Volumenfehler: 0,14 ml

JK

II. Durchführung

2.1. Versuchsaufbau

Der Versuch wurde mit einem computergesteuerten Gitterspektrometer durchgeführt, das über eine Lichtleitfaser mit der Lichtquelle verbunden ist. Das austretende Licht wird über ein optisches Gitter auf eine CCD-Zeile abgebildet. Die Integrationszeit sowie die Anzahl der Mittelungen (*Scans to Average*) wurden über die Software *OceanView* eingestellt. Zur Kalibrierung wurden Dunkel- und Referenzmessungen durchgeführt, um den Dunkelstrom zu eliminieren und die Messungen zu normieren. Die Messküvetten unterschiedlicher Schichtdicke wurden in einem Halter fixiert und für jede Messreihe reproduzierbar positioniert.

2.2. Messverfahren

2.2.1. Aufnahme des Absorptionsspektrums

Mit dem Modus *Absorbance* der Software wurde das Absorptionsspektrum einer 12 cm langen Küvette aufgenommen. Zunächst erfolgte eine Dunkelmessung bei ausgeschalteter Lichtquelle und eine Referenzmessung ohne Küvette. Anschließend wurde die Probe in den Strahlengang eingesetzt und das Spektrum im Bereich von 430 nm bis 660 nm aufgenommen. Mithilfe der Cursorfunktion wurden die Wellenlängen der charakteristischen Absorptionsbanden bestimmt.

2.2.2. Lambert'sches Verfahren

Zur Bestimmung des dekadischen Absorptionskoeffizienten k' wurde die Absorption bei konstanter Konzentration, aber variabler Schicht-

dicke l gemessen. Der Cursor wurde auf eine feste Wellenlänge von $\lambda = 525 \text{ nm}$ eingestellt. Die Integrationszeit wurde so gewählt, dass bei der kürzesten Küvette keine Sättigung auftrat. Für jede Küvette wurden fünf Intensitätsmessungen durchgeführt und Mittelwerte sowie Standardfehler berechnet. Bei der längsten Küvette wurde eine Korrektur der Intensität vorgenommen, da der Strahlengang durch die Küvette beeinflusst wurde. Die korrigierte Intensität wurde nach folgender Beziehung berechnet:

$$I_{\text{kor}} = I \cdot \frac{D_{\text{mK}}^2}{D_{\text{oK}}^2} \quad (1)$$

wobei D_{mK} der Durchmesser der abgebildeten Lochblende mit Küvette und D_{oK} derjenige ohne Küvette ist. Die Werte von I_{kor} wurden gegen l halblogarithmisch aufgetragen, um aus der Steigung k' zu bestimmen.

2.2.3. Beer'sches Verfahren

Im zweiten Teil wurde die Absorption bei konstanter Schichtdicke l und variierender Konzentration c gemessen. Eine Küvette wurde mit 21 ml vollentsalztem Wasser befüllt und die Integrationszeit so eingestellt, dass keine Sättigung auftrat. Schrittweise wurden definierte Volumina einer KMnO_4 -Lösung bekannter Konzentration hinzugefügt, um Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen zu erzeugen. Für jede Konzentration wurden fünf Intensitätsmessungen durchgeführt, gemittelt und gegen c aufgetragen. Nach dem Beer'schen Gesetz [Gleichung 4](#) ergibt sich aus der Steigung des halblogarithmischen Diagramms das Produkt ϵl , aus dem bei bekanntem l der molare Extinktionskoeffizient ϵ berechnet wurde.

III. Auswertung

Fehlerrechnung

Für die statistische Auswertung von n Messwerten x_i werden folgende Größen definiert [Wag25b]:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{Arithmetisches Mittel} \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Variation} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Standardabweichung} \quad (3)$$

$$\Delta \bar{x} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad \text{Fehler des Mittelwerts} \quad (4)$$

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \Delta y\right)^2} \quad \text{Gauß'sches Fehlerfortpflanzungsgesetz für } f(x, y) \quad (5)$$

$$\Delta f = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2} \quad \text{Fehler für } f = x + y \quad (6)$$

$$\Delta f = |a| \Delta x \quad \text{Fehler für } f = ax \quad (7)$$

$$\frac{\Delta f}{|f|} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2} \quad \text{relativer Fehler für } f = xy \text{ oder } f = x/y \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{|a_{lit} - a_{gem}|}{\sqrt{\Delta a_{lit}^2 + \Delta a_{gem}^2}} \quad \text{Berechnung der signifikanten Abweichung} \quad (9)$$

3.1. Molarextintion über die Lambert-Gerade

Für folgende Rechnung liegen die Werte der Tabelle 1 des [Protokolls](#) zugrunde. Aus diesen soll die Molarextintion über die Lambert-Gerade bestimmt werden. Hierfür wird die gemessene Intensität gegen die Schichtdicke des Kaliumpermanganat geplottet. Dies wird auf halblogarithmischem Papier gemacht. Zunächst muss die Ungenauigkeit der Intensität bestimmt werden, dies geschieht über die [Gauß'sche Fehlerfortpflanzung](#) (5) der [Gleichung 1](#):

$$\frac{\Delta I_{\text{kor}}}{I_{\text{kor}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta D_{\text{mK}}}{D_{\text{mK}}}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta D_{\text{oK}}}{D_{\text{oK}}}\right)^2} \quad (10)$$

Dies ist der Fehler der längsten Küvette (25cm). Die Abbildungsgröße betrug dabei $(22,0 \pm 1,4)\text{mm}$. Die Intensität ist der Mittelwert der 5 Einzelmessungen. Somit kommt man auf eine Ungenauigkeit von:

$$I_{\text{kor}} = 280 \pm 60 \quad (11)$$

Die Werte der Tabelle 1 des pp nochmal schön aufgetragen, mit korrigierten [Fehler des Mittelwerts](#) (4):

Die Ergebnisse sind in [Abbildung III.1](#) dargestellt. Mit den [Gleichungen 4 und 5](#) ergibt sich:

$$\frac{\lg(I_0) - \lg(I(l))}{l} = k' \quad (12)$$

Nr.	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
1	57986,15	42025,17	20706,55	3785,81	238,52
2	58064,89	42039,61	20728,90	3785,01	236,01
3	58051,22	42059,49	20698,69	3783,42	234,55
4	58091,77	42055,26	20696,26	3770,97	236,08
5	58038,11	42051,74	20700,11	3782,10	234,51
$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	58046 ± 16	42046 ± 6	20706 ± 5	$3781,5 \pm 2,4$	$235,9 \pm 0,7$

Tabelle III.1.: Messwerte der fünf Proben mit Mittelwert und Standardfehler des Mittelwerts (SEM).

Damit sind die Steigungen der beiden geraden:

$$k_A' = \frac{\lg(60\,000) - \lg(95)}{28,85\text{cm}} = -0,09707 \frac{1}{\text{cm}} \quad (13)$$

$$k_F' = \frac{\lg(58\,056) - \lg(220)}{22,5\text{cm}} = -0,10762 \frac{1}{\text{cm}} \quad (14)$$

Damit ergibt sich:

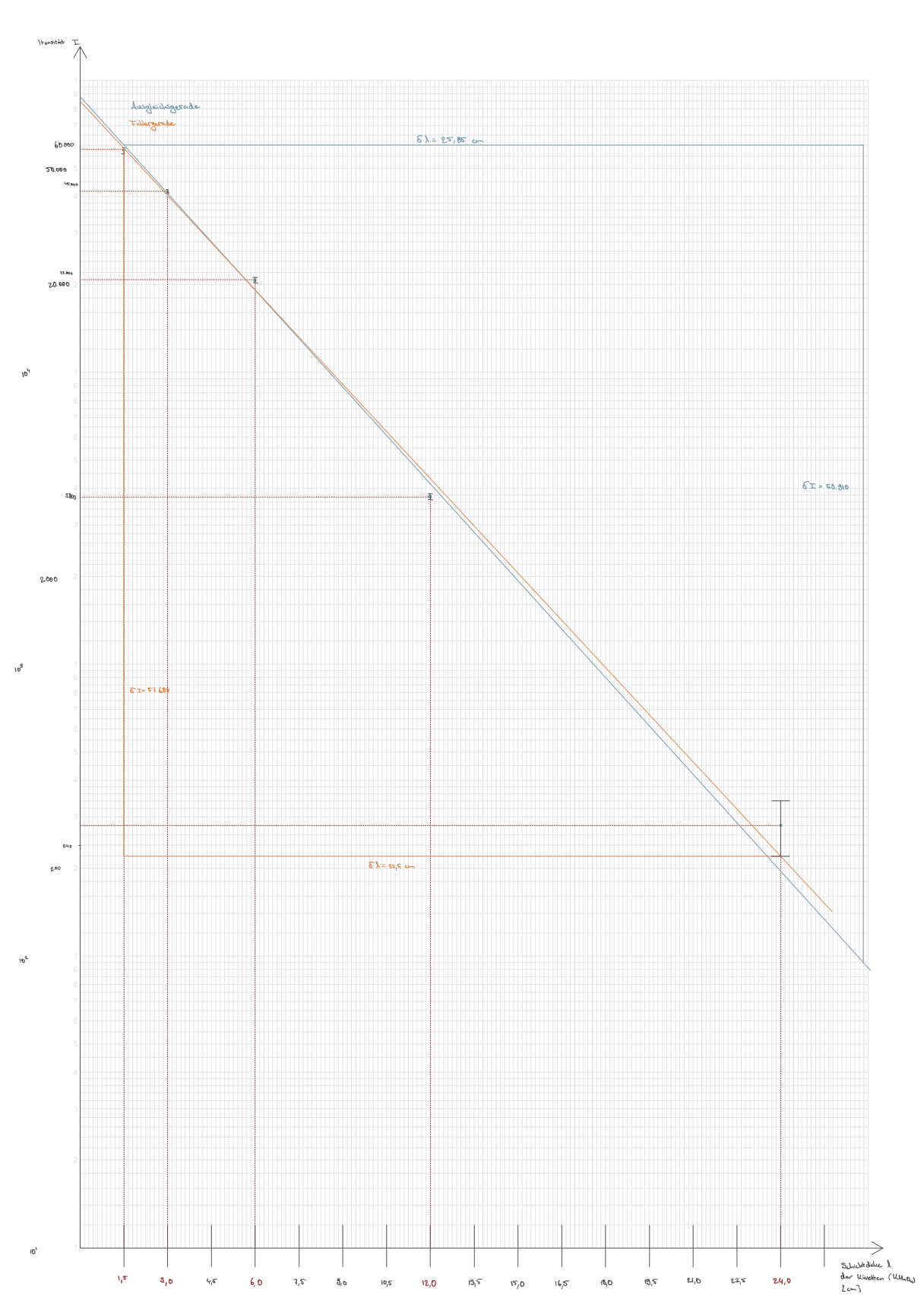
$$k' = (0,0971 \pm 0,0106) \frac{1}{\text{cm}} \quad (15)$$

Nun [Gleichung 4](#) nach ϵ umformen und [Gauß'sche Fehlerfortpflanzung](#) (5) anwenden:

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta k'}{c} \quad (16)$$

Daraus ergibt sich bei einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:

$$\epsilon = (1900 \pm 200) \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \quad (17)$$



3.2. Molarextinction über die Beer-Gerade

In dieser Sektion wird die molare Extinktion mithilfe der Beer'schen Gerade berechnet. Dazu werden die Intensitäten aus Tabelle 2 des [Protokolls](#) als Funktion der Konzentration c der verwendeten Lösung dargestellt. Die Konzentrationen ergeben sich aus den Messprotokollangaben; die entsprechenden Werte sind bereits im Praktikumsskript enthalten [[Wag25a](#)]. Zusätzlich muss für jede Konzentration der zugehörige Fehler bestimmt werden.

Der allgemeine Ausdruck für den Fehler Δc_i lautet:

$$\Delta c_i = \tilde{c} \frac{1}{V_{\text{ges}}^2} \left(V_0^2 \sum_{j=1}^i \Delta V_j^2 + (V_{\text{ges}} - V_0)^2 \Delta V_0^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Dabei ist $\tilde{c} = 10^{-3} \text{ mol/l}$ die Konzentration der Kaliumpermanganat-Lösung in der Bürette, mit der die Küvette befüllt wird. Der Volumenfehler ΔV_j ist dem Messprotokoll zu entnehmen.

Das Gesamtvolumen V_{ges} der Lösung ergibt sich zu:

$$V_{\text{ges}} = \sum_{j=0}^i V_j \quad (19)$$

Die Ergebnisse sind tabellarisch ?? festgehalten.

Nr.	$c_i \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 10^{-4}$	Intensität
1	$0,0 \pm 0,0$	57830 ± 16
2	$0,63 \pm 0,06$	31597 ± 5
3	$1,25 \pm 0,07$	16905 ± 8
4	$2,5 \pm 0,07$	4342 ± 4
5	$5 \pm 0,04$	$234,86 \pm 1,05$

Tabelle III.2.: Ergebniss der Konzentrationen und der gemessenen Intensitäten.

Aus [Abbildung III.2](#) sind die Steigungen

$$m_A = -6950,61728 \frac{1}{\text{mol}} \quad (20)$$

$$m_F = -11523,77183 \frac{1}{\text{mol}} \quad (21)$$

somit ergibt sich eine Steigungen:

$$m = -(7000 \pm 5000) \frac{1}{\text{mol}} \quad (22)$$

Für das ϵ ergibt sich über

$$\epsilon_B = \frac{s}{l} \quad (23)$$

und seinem Fehler

$$\Delta \epsilon_B = \frac{\Delta s}{l} \quad (24)$$

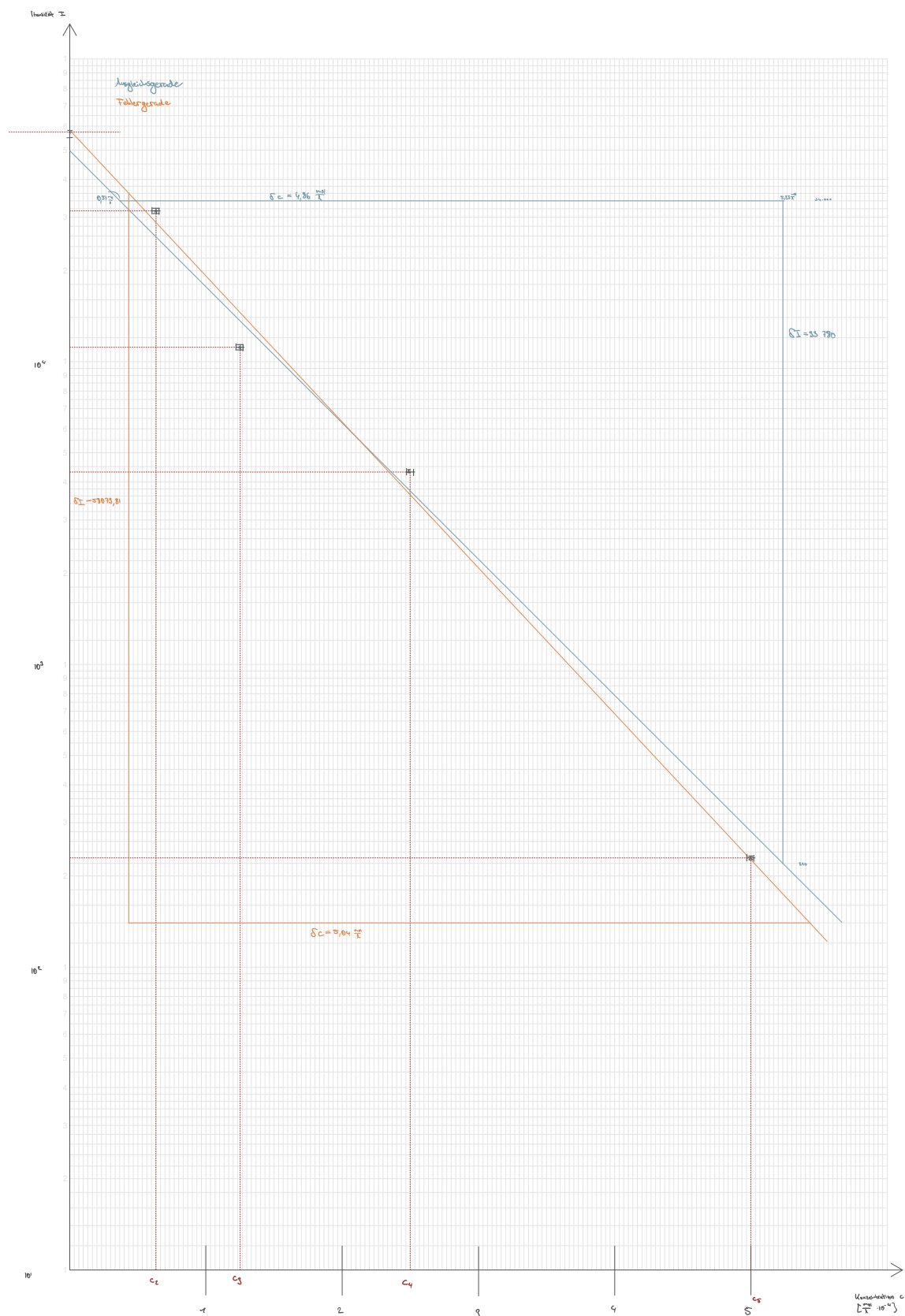
folglich bei einer dicke von $l = 1,5 \text{ cm}$:

$$\epsilon_B = (5000 \pm 3000) \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \quad (25)$$

3.3. Abweichung der Ergebnisse

Zuletzt wird die [signifikante Abweichung](#) (9) berechnet:

$$\frac{|\epsilon_L - \epsilon_B|}{\sqrt{(\delta \epsilon_L)^2 + (\delta \epsilon_B)^2}} = 1,03\sigma \quad (26)$$



IV. Diskussion

4.1. Zusammenfassung

Im Rahmen des Versuches wurde die molare Extinktion des Kaliumpermanganats sowohl nach dem Lambert'schen als auch nach dem Beer'schen Verfahren bestimmt. Aus der Lambert Geraden ergab sich für den dekadischen Absorptionskoeffizienten ein Wert von

$$k' = (0,0971 \pm 0,0106) \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus wurde unter Verwendung der bekannten Konzentration $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ der molare Extinktionskoeffizient zu

$$\epsilon_L = (1900 \pm 200) \text{ cm}^2/\text{mol}$$

bestimmt.

Das Beer'sche verfahren ergab hingegen eine Steigung von

$$m = -(7000 \pm 5000) \text{ l/mol},$$

woraus sich bei einer Schichtdicke von $l = 1,5 \text{ cm}$ der molare Extinktionskoeffizient

$$\epsilon_B = (5000 \pm 3000) \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{mol}$$

ergab.

Der Vergleich der beiden Ergebnisse führte zu einer Signifikanten Abweichung von

$$1,03\sigma,$$

wobei der nach dem Beer'schen Verfahren ermittelte Wert etwa doppelt so groß ist wie der nach dem Lambert'schen Verfahren bestimmte.

4.2. Diskussion

Die beiden Methoden zur Bestimmung der molaren Extinktion führen zu Deutlich unterschiedlichen Resultaten. der Wert aus der

Beer'schen Methode liegt ungefähr um den Faktor zwei über dem Wert aus der Lambert'schen Auswertung. Da die Abweichung trotz dieses Unterschieds nur etwa 1σ beträgt, ist keine signifikante Diskrepanz im statistischen Sinn festzustellen. Dies liegt in erster Linie an den sehr großen Unsicherheiten, insbesondere beim Beer'schen Verfahren, welche die Streuung der Messpunkte stark erhöhen und den Fehler der Ausgleichsgeraden vergrößern.

Der höhere Wert von ϵ_B könnte auf systematische Fehler in der Konzentrationsbestimmung oder auf ungenaue Volumenmessungen bei der sukzessiven Verdünnung zurückzuführen sein. Ebenso ist nicht auszuschließen, dass beim Mischen der Lösungen keine vollständige Homogenisierung erreicht wurde, wodurch die effektive Konzentration von der theoretischen Berechnung abweichen kann.

Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Abweichung primär auf experimentelle Ungenauigkeiten und weniger auf eine Verletzung der theoretischen Beziehungen von Lambert und Beer zurückzuführen ist.

4.3. Kritik

Die größte Unsicherheitsquelle des gesamten Versuches lag eindeutig in der graphischen Auswertung. Das Ablesen der Steigungen auf halblogarithmischem Papier ist mit einer erheblichen subjektiven Komponente verbunden und führt zu großen Fehlerintervallen. Eine digitale Auswertung der Messpunkte mittels Regressionsanalyse hätte die Genauigkeit der Bestimmung deutlich verbessert.

Weiterhin war die Intensitätsmessung stark von der korrekten Einstellung der Integrations-

zeit abhängig. Eine unzureichende Anpassung führte leicht zu Sättigungseffekten, insbesondere bei den geringeren Schichtdicken und Konzentrationen. Auch die Korrektur der Intensität nach Gleichung (1) brachte zusätzliche Unsicherheiten ein, da kleine Messfehler bei den Blendenmaßen quadratisch in die Berechnung eingehen.

Trotz dieser Limitierungen stimmen die Ergebnisse qualitativ mit den theoretischen Erwartungen überein. Der Verlauf der Absorption zeigt das charakteristische Verhalten des Kaliumpermanganats, und beide Methoden liefern Extinktionskoeffizienten in derselben Größenordnung. Die verbleibende Diskrepanz ist angesichts der großen experimentellen Fehler vertretbar, weist jedoch darauf hin, dass bei zukünftigen Messungen eine präzisere graphische und rechnerische Auswertung zwingend erforderlich ist.

Abbildungsverzeichnis

I.1. Versuchsaufbau [Wag25a]	4
III.1. Ausgelichsgerade (blau) und Fehlergerade (orange) der Messwerte aus Tabelle 1 für das Lambert-Verfahren	10
III.2. Ausgelichsgerade (blau) und Fehlergerade (orange) der Messwerte aus Tabelle 1 für das Lambert-Verfahren	12

Tabellenverzeichnis

I.1. Messreihe der Intensität über die Länge der Probenkörper	7
I.2. Messreihe des gemessenen Lichtes über die Konzentration	7
III.1. Messwerte der fünf Proben mit Mittelwert und Standardfehler des Mittelwerts (SEM).	9
III.2. Ergebniss der Konzentrationen und der gemessenen Intensitäten.	11

Literaturverzeichnis

- [Wag25a] Dr. J. Wagner. *Physikalisches Praktikum PAP 1 für Studierende der Physik*, chapter 34. Universität Heidelberg, 2025.
- [Wag25b] Dr. J. Wagner. *Physikalisches Praktikum PAP 1 für Studierende der Physik*, pages 4–28. Universität Heidelberg, 2025.