

## Physikalisches Anfängerpraktikum Sommersemester 2023

Versuch 34

Tutor: Franziska Maria Hirschbeck

### Spektralphotometrie

## 1 Einleitung

### 1.1 Ziel des Versuchs

In diesem Versuch sollen die Absorptionsbanden von  $\text{KMnO}_4$  Lösung aufgenommen und untersucht werden. Außerdem soll der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  für die längere Wellenlänge von  $\lambda = 525 \text{ nm}$  durch die Messung der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Schichtdicke oder der Konzentration einer Lösung von  $\text{KMnO}_4$  ermittelt werden.

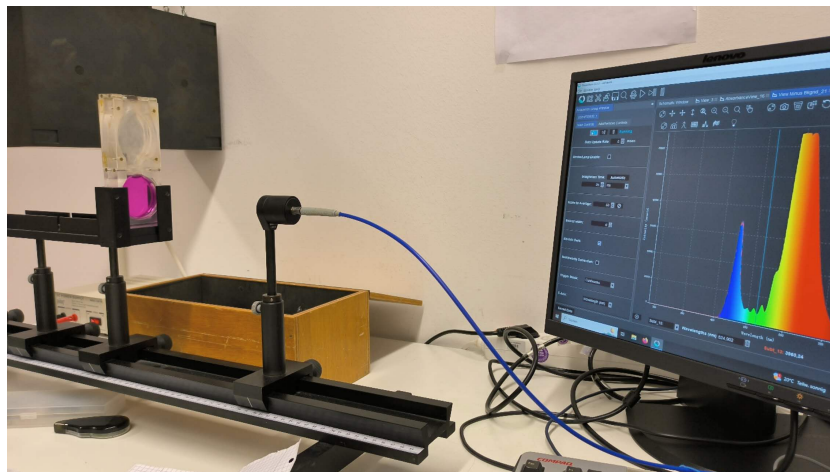


Abbildung 1: Aufbau des Versuchs Spektralphotometrie

### 1.2 Physikalische Grundlagen

#### 1.2.1 Definition

Zuerst werden wir einige wichtige Definitionen behandeln und uns mit den Verständnisfragen am Anfang beschäftigen, um einen besseren Überblick über die weiteren Prinzipien bei den Messungen zu erhalten.

- Spektrum

Unter einem Spektrum versteht man ein Diagramm, in dem die Intensität eines Strahlers oder einer damit proportionalen Größe (z. B. der Fotostrom) gegen die Wellenlänge aufgetragen ist. Die Stellen, an denen die Absorption maximal

ist, entsprechen den Schwerpunkten von sogenannten Absorptionsbanden. Diese Absorptionsbanden sind charakteristisch für jedes Ion und dienen zu dessen Nachweis.

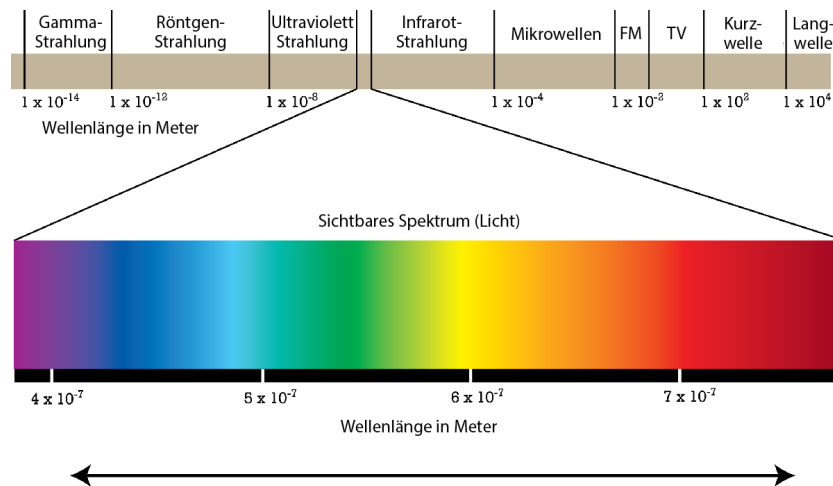


Abbildung 2: Spektrum

(Quelle: <http://www.thermoglase.de/de/artikel/elektromagnetisches-spektrum>)

- Photometrie

Als Fotometrie bezeichnet man die Konzentrationsbestimmung einer Substanz durch Absorption (bzw. durch Streuung oder Fluoreszenz). Bei diesem Verfahren wird die Lichtintensität verringert, wenn die Substanz mit Licht bestrahlt wird. Diese Erscheinung beruht darauf, dass das einfallende Licht Elektronen in den Atomen des Materials auf ein höheres Energieniveau anhebt. Sobald diese Elektronen wieder auf ihre ursprünglichen Energieniveaus zurückkehren, strahlen sie Photonen ab. Der entscheidende Punkt ist jedoch, dass diese emittierten Photonen nicht in dieselbe Richtung wie die einfallenden Photonen ausgerichtet sind. Stattdessen erfolgt die Emission gleichmäßig in alle Raumrichtungen. Dies kann dazu führen, dass die emittierten Photonen entweder die gleiche Energie wie die einfallenden Photonen haben oder unterschiedliche viele kleinere Energien aufweisen.

- Gitterspektrometer

Ein Gitterspektrometer ist ein optisches Instrument, das zur Untersuchung des Spektrums von Licht oder elektromagnetischer Strahlung verwendet wird. Es funktioniert aufgrund der Beugung von Licht an einem Gitter, das aus einer regelmäßigen Anordnung von schmalen Spalten oder Linien besteht. Das Licht wird durch einen Eingangsspalt gelenkt, dann am Gitter gebeugt, wodurch es in seine verschiedenen spektralen Komponenten aufgespalten wird. Im Unterschied

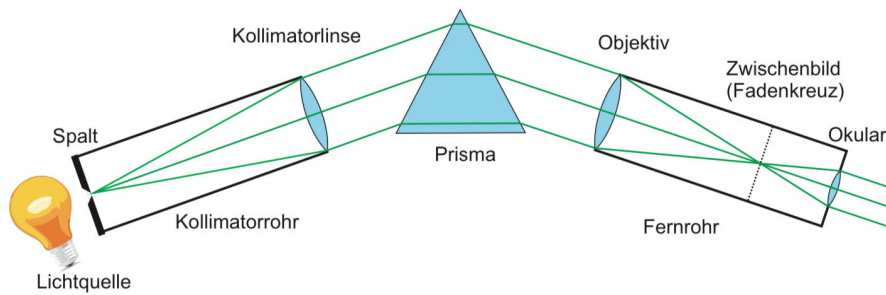


Abbildung 3: Prinzipien des Spektroskops

zu einem Spektroskop bietet es die Möglichkeit, die Spektren auszumessen.

Die spektrale Auflösung eines Gitterspektrometers hängt von Faktoren wie der Anzahl der Linien im Gitter und der Breite des Eingangsspalts ab. Die Auflösung des Spektrometers im Experiment beträgt  $1\text{ nm}$ .

- Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ )

Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ist ein starkes Oxidationsmittel und zeigt interessante Absorptionseigenschaften im sichtbaren Spektrum. Das Hauptabsorptionsband von  $\text{KMnO}_4$  im sichtbaren Bereich liegt bei etwa  $525\text{ nm}$  (grünes Licht). Diese Absorption entsteht durch elektronische Übergänge in den Permanganat-Ionen ( $\text{MnO}_4^-$ ), bei denen Elektronen Lichtenergie aufnehmen und in höhere Energiezustände versetzt werden.

Wenn Licht durch eine Lösung von  $\text{KMnO}_4$  geht, erscheint die Lösung violett oder tiefrosa, da sie in der Lage ist, das grüne Licht zu absorbieren und die violetten und roten Teile des Spektrums zu reflektieren. Die Intensität der Absorption hängt aber von der Konzentration der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ab. Je höher die Konzentration, desto stärker ist die Absorption des grünen Lichts und desto intensiver ist die violette Färbung der Lösung.

### 1.2.2 Lambert-Beersches Gesetz

Das Prinzip des Spektrometers beruht auf der Messung der Abschwächung der Intensität eines einfallenden Lichtbündels durch die in der Messzelle enthaltene Substanz. In differentieller Schreibweise können wir die Abnahme der Intensität  $I$  beschreiben durch:

$$\frac{dI}{I} = -kdl \quad (1)$$

Hierbei beschreibt  $dl$  eine infinitesimale Dicke. Daraus haben wir sofort durch Integration das Lambert'sche Absorptionsgesetz:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (2)$$

Dabei bezeichnet  $I_0$  die in das Medium eindringende Intensität,  $l$  die Länge des Lichtweges im absorbierenden Medium und  $k$  die Absorptionskonstante (**Extinktionskonstante**)

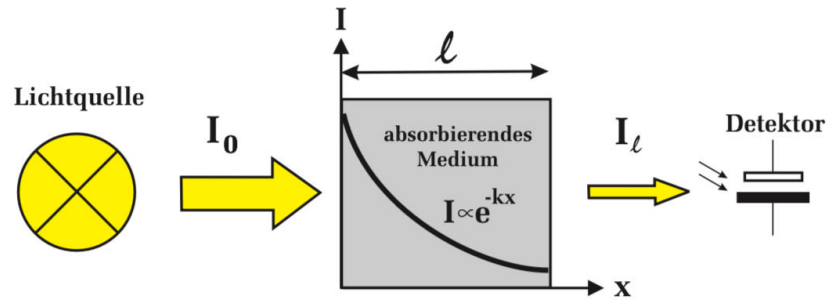


Abbildung 4: Verdeutlichung des Lambert'schen Absorptionsgesetz

Man kann die Gleichung auch in logarithmischer Schreibweise schreiben:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kl \text{ bzw. } \ln I = -kl + \ln I_0 \quad (3)$$

Man verwendet dekadische Logarithmen auf halblogarithmischem Papier, wodurch eine lineare Darstellung von  $I$  gegenüber  $l$  entsteht:

$$\log \frac{I}{I_0} = -k'l \quad \text{mit} \quad k' = \log ek = 0,434k \quad (4)$$

$k'$  heißt **dekadischer** oder **Bunsenscher Absorptionskoeffizient**

Der dekadische oder Bunsen'sche Absorptionskoeffizient  $k'$  ist eng mit dem **mola-ren Extinktionskoeffizienten**  $\epsilon$  und der Konzentration  $c$  der Lösung gemäß dem **Beer'schen Gesetz** verknüpft:

$$k' = \epsilon c \quad (5)$$

Nach dem Beerschen Gesetz ist  $\epsilon$  eine Stoffkonstante und damit unabhängig von der Konzentration  $c$  der Lösung.  $k'$  und  $\epsilon$  hängen jedoch von den Wellenlängen ab und die Funktionen  $k'(\lambda)$  bzw.  $\epsilon(\lambda)$  beschreiben das Absorptionsspektrum der Lösung. Hierfür schreibt man das Absorptionsgesetz in folgender Weise:

$$I = I_0 10^{-k'l} = I_0 10^{-\epsilon cl} \quad (6)$$

Bei hohen Konzentrationen können aber Abweichungen vom Beer'schen Gesetz auftreten. Dies liegt daran, dass bei höheren Konzentrationen nicht nur mehr Ionen an der Absorption beteiligt sind, sondern es auch zur Bildung von Ionen anderer Art kommen kann, die das Absorptionsverhalten der Lösung grundlegend verändern können.

### **1.2.3 Bestimmung von der Extinktionskoeffizienten**

- Durch Variation der Länge in Kuvetten bei konstanter Lösungskonzentration kann  $\log I$  als Funktion von  $l$  betrachtet werden, um  $k'$  zu ermitteln. Bei konstanter Konzentration  $c$  ergibt sich der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ .
- Wenn wir die Schichtdicke  $l$  konstant halten und die Konzentration  $c$  variieren, ergibt das Auftragen von  $\log I$  gegen  $c$  das Produkt  $\epsilon l$ . Bei bekanntem  $l$  können Sie den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  daraus ableiten.

## **1.3 Messmethode**

Wir haben Gitterspektrometer und ein Datenerfassungsprogramm genutzt, um die Absorptionsspektren zu generieren.

# **2 Versuchsdurchführung**

## **2.1 Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und Messprotokoll**

Siehe folgende Seiten.

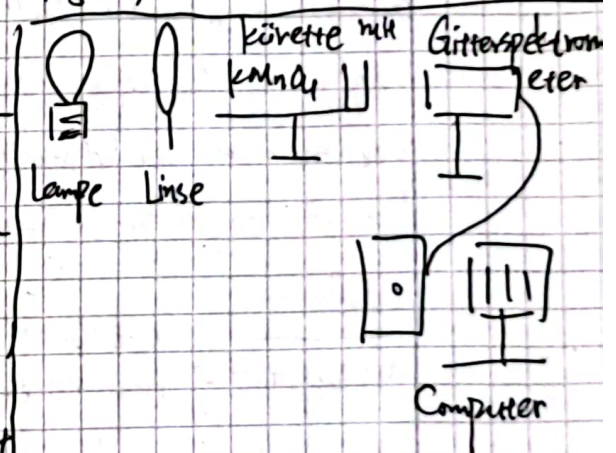


Messgeräte:

- Spektralfotometrische Messanordnung: Lichtquelle, Lochblende, Linse, Küvettenbank, Fasereinkoppler
- Gitterspektrometer, Ocean Optics USB 4000
- Computer mit Drucker
- 1 Satz (5 Stück) Küvetten mit 0.0005-molaren Kaliumpermanganatlösung  $\text{KMnO}_4$ , Schichtdicken:  $l_1 = 1.5 \text{ cm}$ ,  $l_2 = 3 \text{ cm}$ ,  $l_3 = 6 \text{ cm}$ ,  $l_4 = 12 \text{ cm}$ ,  $l_5 = 24 \text{ cm}$
- Eine offene rechteckige Küvette,  $l = 1.5 \text{ cm}$

1. Absorptionsbanden von  $\text{KMnO}_4$ 

Wir starten die Software und schalten die Lichtquelle ein. Der Fasereinkoppler muss symmetrisch ausgeleuchtet sein.



Wir variieren dann die Integrationszeit

so dass Spektrum oben nicht abgeschnitten sein kann. Wir tragen bei "Scans to Average" 50 ein und klicken auf "Next". Dann bei Referenzmessung klicken wir auf das Glühbirnen-Symbol links oben. Danach schalten wir die Lichtquelle aus und führen eine Punktmessung durch.

Wir platzieren die 1200 mm lange Küvette in den Strahlengang und nehmen das Absorptionsspektrum auf. (in Bereich 430 nm - 660 nm zoomen). Dann bestimmen wir mit dem Cursor die Lagen der Permanganatbanden in nm.

Integrationszeit: 15 ms



Tabelle 1: Absorptionsbanden von  $\text{KMnO}_4$ . Küvettenlänge:

Nr.	Maximum	$\lambda$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
1		471.852	3
2		490.920	3
3		509.266	3
4		527.500	3
5		547.801	3
6		569.139	3

2. Absorption einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung als Funktion der Schichtdicke, Lambertsches Absorptionsgesetz

Wir legen zunächst die kürzeste Küvette ein, und stellen den Cursor auf 525 nm ein. Wir werden die Integrationszeit so einstellen, dass das Spektrum an der Cursorposition (36 ms) gerade noch nicht in Sättigung ist. (I etwa bei 6500 liegt)  
Scans to Average: 50. Wir schalten den Licht aus und machen eine Punktmessung. Dann Küvetten mit verschiedenen Längen eingelegt. ~~Intensität~~ (Jede 5 mal Messen).

Tabelle 2: Intensität der Wellenlänge  $\lambda = 525 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Küvettenlänge.

Küvettenlänge [cm]	Nr.	Intensität [counts]
1.5	1	56979.30
	2	56938.26
	3	56943.98
	4	56812.05
	5	56802.73
3	1	45462.15
	2	45432.05
	3	45465.50
	4	45385.12
	5	45416.97
6	1	22182.31
	2	22247.84
	3	22262.95
	4	22256.47
	5	2224.84
12	1	4432.10
	2	4429.91
	3	4431.26
	4	4433.68
	5	4424.79





24	1	<del>2227</del> 289.58	290.13
	2	284.40	
	3	291.15	
	4	301.12	
	5		

Durchmesser der abgebildeten Lochblende am Fasereinkoppler:

ohne Küvette:  $(2.670 \pm 0.010) \text{ cm}$

mit Küvette:  $(2.200 \pm 0.010) \text{ cm}$

### 3. Absorption einer $\text{KMnO}_4$ -Lösung als Funktion der Konzentration: Beersches Gesetz.

Bei konstanter  $L$  wird die Konzentration  $c$  schrittweise erhöht. Damit wird VE-Wasser benutzt.

Höchste Intensität mit Integrationszeit 43 ms

Küvetten mit verschiedenen Konzentrationen am  $\text{KMnO}_4$  eingelegt, Intensität bei 525 nm gemessen.

Flüssigkeit wurde mit Bürette hinzugeführt. (Ablasefehler der Bürette: 0.5 ml)

Tabelle 3: Intensität der Wellenlänge  $\lambda = 525 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Konzentration.

Konzentration an $\text{KMnO}_4$ [mol/L]		Nr.	Intensität [counts]
21 ml entsatztes Wasser	0	1	59349.15
		2	59255.82
		3	59213.21
		4	59116.43
		5	59146.15
+ 1.4 ml $\text{KMnO}_4$	$\frac{10^{-3}}{16}$	1	22227.75
		2	22198.63
		3	22095.50
		4	22145.29
		5	22234.06





$C \text{ [mol/L]}$	Nr.	Intensity [counts]
+ 1.6 ml KMnO <sub>4</sub>	1	13019.72
	2	13053.14
	3	13074.79
	4	13110.09
	5	13048.25
+ 4 ml KMnO <sub>4</sub>	1	3978.39
	2	4003.37
	3	3999.65
	4	4000.65
	5	3999.68
+ 14 ml KMnO <sub>4</sub>	1	484.42
	2	492.03
	3	506.43
	4	510.82
	5	46472.01

*Kurallid* 29/09/23



Spectrum View

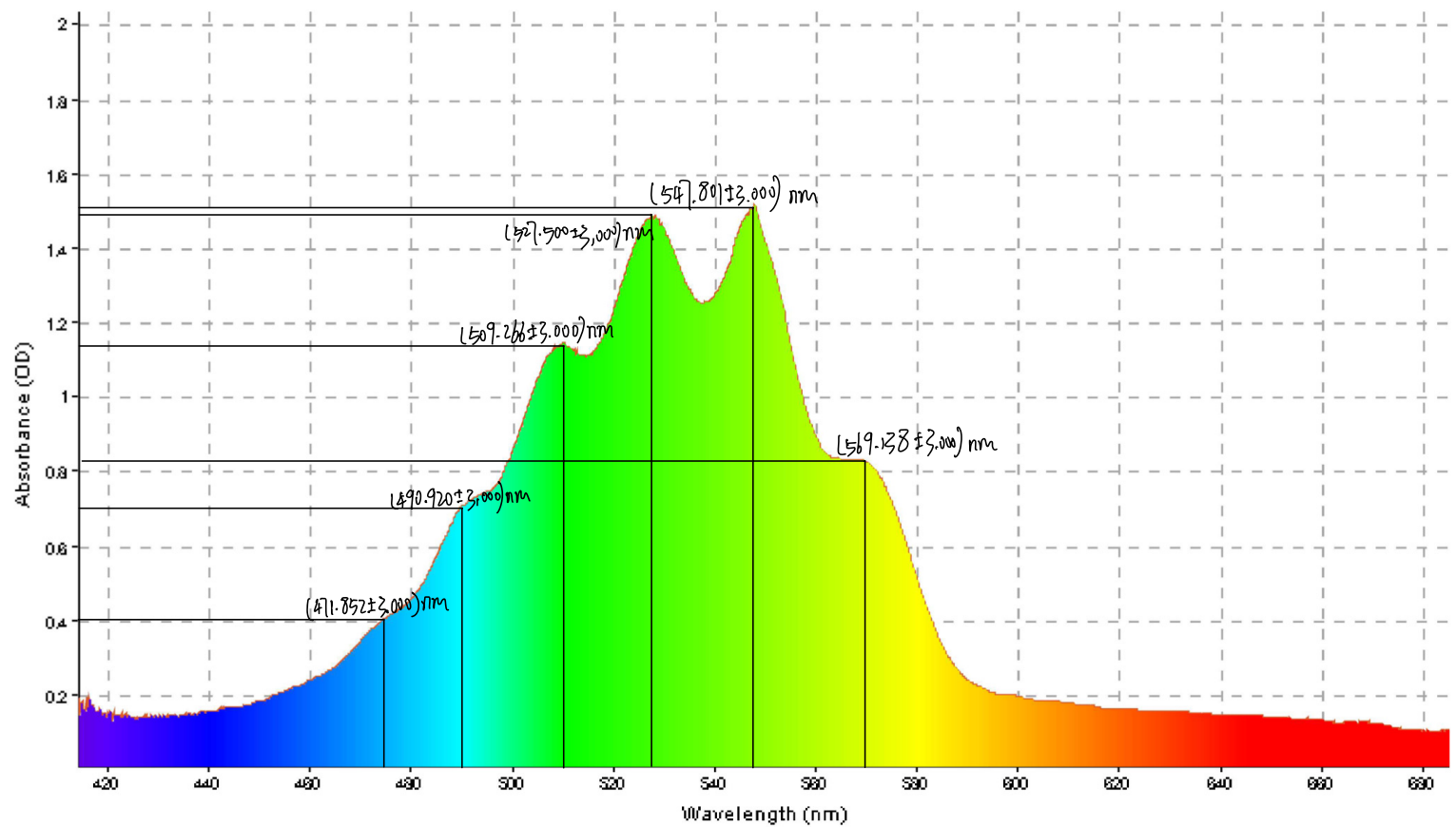
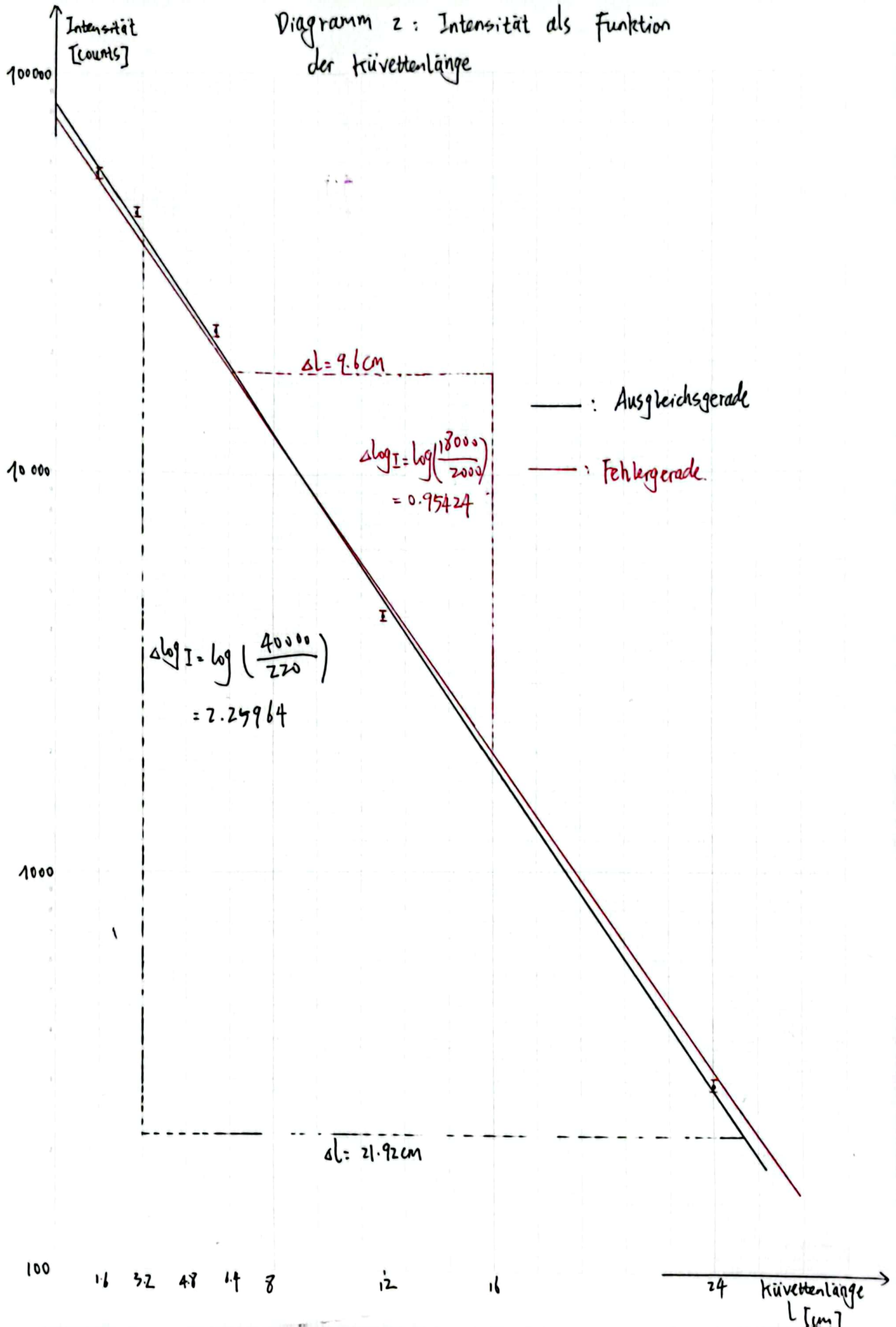


Diagramm 1: Absorptionsspektrum von  $\text{KMnO}_4$ . Absorptionsbanden markiert und dazugehörige Wellenlängen angegeben.

Diagramm 2: Intensität als Funktion der Küvettenlänge





## 3 Auswertung

### 3.1 Absorptionsbanden von $\text{KMnO}_4$

Im ersten Teil des Experiments wurde ein Diagramm erstellt, auf dem die Absorptionsbanden von  $\text{KMnO}_4$  im Wellenlängenbereich von 430 nm bis 660 nm dargestellt sind. Die Absorption wurde als Funktion der Wellenlänge in Diagramm 1 aufgetragen.

### 3.2 Absorption einer $\text{KMnO}_4$ -Lösung als Funktion der Schichtdicke: Lambertsches Absorptionsgesetz

Im nächsten Versuchsteil wurde das Lambert'sche Absorptionsgesetz in der Nähe von der Wellenlänge 525 nm untersucht, d.h. die Absorption als Funktion der Kuvettenlänge bei konstanter Konzentration. Dabei haben wir für alle Küvetten 5 mal die Intensität, die unterhalb des Diagramms angezeigt wird, gemessen.

Wir berechnen zuerst die Mittelwerte aus dem Messprotokoll Tabelle 2. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle dargestellt:

Länge [cm]	1,5	3	6	12	24
Intensität $\bar{I}$ [counts]	56889,26	45432,36	22239,08	4430,35	291,27
$\sigma_{\bar{I}}$ [counts]	35,05	14,92	14,52	1,52	2,72

Tabelle 1: Mittelwerte und die mittleren Fehler des Mittelwerts

Dabei bezeichnet sich  $\bar{I}$  als den Mittelwert der Intensität und  $\sigma_{\bar{I}}$  der mittlere Fehler des Mittelwerts.

Allerdings müssen wir darauf achten, dass die Kuvette den Strahlengang beeinflusst und den Durchmesser der Lochblende, die auf den Lichtleiter abgebildet wird, verkleinert. Dies führt bei der längsten Kuvette schon zu einem signifikanten Fehler, der korrigiert werden muss. Um dies zu bewerkstelligen, haben wir den Durchmesser der Lochblende ( $D_{mK}$ ) mit und ohne Kuvette ( $D_{oK}$ ) gemessen. Für jede Messung wurden jeweils zwei Durchführungen durchgeführt, um den Fehler des Durchmessers durch die Differenz der Messungen abzuschätzen.

$$D_{mK} = (2,200 \pm 0,010) \text{ cm} \quad D_{oK} = (2,670 \pm 0,010) \text{ cm} \quad (7)$$

Damit können wir den korrigierten Messwert  $I$  bei der längsten Kuvette gemäß:

$$I_{\text{kor.}} = I \frac{D_{mK}^2}{D_{oK}^2} \quad (8)$$

ermitteln. Nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt dann für den Fehler der korrigierten Intensität:

$$\Delta I_{korrr} = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta I_{korrr}}{\partial I} \Delta I\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta I_{korrr}}{\partial D_{mK}} \Delta D_{mK}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Delta I_{korrr}}{\partial D_{oK}} \Delta D_{oK}\right)^2} \quad (9)$$

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

Da wir die Korrektur auf den Mittelwert der Messungen für die längste Küvette anwenden, müssen  $\Delta I$  mit dem Fehler des Mittelwerts  $\sigma_{\bar{I}}$  und  $I$  mit dem Mittelwert  $\bar{I}$  identifiziert werden.

Die korrigierte Intensität für die letzte Küvette lautet:

$$I_{korrr.} = 291,27 \cdot \frac{2,2^2}{2,67^2} \approx 197,75 \text{ counts} \quad (11)$$

$$\Delta I_{korrr.} = 197,75 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,72}{291,27}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 0,01}{2,2}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 0,01}{2,67}\right)^2} \approx 2,97 \text{ counts} \quad (12)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{I_{korrr.} = (197,75 \pm 2,97) \text{ counts}}} \quad (13)$$

Die gemessenen Intensitäten werden in ein gemeinsames halblogarithmisches Diagramm mit den (linearen) Abszissenskalen für  $l$  eingezeichnet. Aus Gl.(4) wissen wir, dass die dekadische Logarithmen von  $I$  in linearer Relation mit  $l$  steht:

$$\log I = -k'l + \text{const.} \quad (14)$$

Die Steigung  $a_A$  der Ausgleichsgerade entspricht gerade des Bunsenschen Absorptionskoeffizients  $k'$ , während wir mit der Fehlergerade eine neue Steigung  $a_f$  bestimmen können und die Differenz zwischen den beiden Steigungen wird als der Fehler des Bunsenschen Absorptionskoeffizients  $\Delta k'$  bezeichnet:

$$a_A = \frac{\Delta \log I}{\Delta l} = \frac{2,25964}{21,92} \approx 0,1031 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

$$a_f = \frac{\Delta \log I'}{\Delta l'} = \frac{0,95424}{9,6} \approx 0,0994 \text{ cm}^{-1} \quad (16)$$

$$\Rightarrow \Delta a = |a_A - a_f| = 0,0037 \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{a = (0,1031 \pm 0,0037) \text{ cm}^{-1} = k'}} \quad (18)$$

Nun setzen wir:

$$\epsilon = \frac{k'}{c} \quad (19)$$

Der Fehler von  $\epsilon$  ist gegeben als:

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta k'}{c} \quad (20)$$

Aus der Praktikumsanleitung erhalten wir  $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^3$ . Somit ergibt sich:

$$\Rightarrow \epsilon = \underline{\underline{(2,062 \pm 0,074) \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}}} \quad (21)$$

### 3.3 Absorption einer $\text{KMnO}_4$ -Lösung als Funktion der Konzentration: Beersches Gesetz

Bei konstanter Schichtdicke  $l$  wird die Konzentration  $c$  schrittweise erhöht. Zuerst wird eine Nullmessung mit reinem VE-Wasser durchgeführt. Dabei wird von einem abgemessenen Volumen  $V_0$  reinen Wassers ausgegangen. Dann werden nach und nach die Volumina  $V_1$ ,  $V_2$ , usw., von  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen bekannter Konzentration  $\tilde{c}$  hinzugefügt (wobei die Konzentration in der Burette  $\tilde{c} = 10^{-3} \text{ mol/L}$  beträgt). Dadurch werden die Konzentrationen schrittweise erhöht:

$$c_0 = \tilde{c} \frac{0}{V_0} = 0 \quad c_1 = \tilde{c} \frac{V_1}{V_0 + V_1} \quad c_2 = \tilde{c} \frac{V_1 + V_2}{V_0 + V_1 + V_2} \quad (22)$$

$$(23)$$

$$c_3 = \tilde{c} \frac{V_1 + V_2 + V_3}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3} \quad c_4 = \tilde{c} \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4} \quad (24)$$

Aus den oben angegebenen Gleichungen ergibt sich für  $V_0 = 21 \text{ mL}$ ,  $V_1 = 1,4 \text{ mL}$ ,  $V_2 = 1,6 \text{ mL}$ ,  $V_3 = 4,0 \text{ mL}$  und  $V_4 = 14,0 \text{ mL}$  ( $V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = V_0$ ) die gewünschte 1:2-Abstufung, nämlich:

$$\left( \frac{10^{-3}}{16} : \frac{10^{-3}}{8} : \frac{10^{-3}}{4} : \frac{10^{-3}}{2} \right) \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (25)$$

Bei jeder Konzentration messen wir wieder die Intensität 5 Mal bei der Wellenlänge  $\lambda = 525 \text{ nm}$ , und berechnen die Mittelwerte sowie ihre dazugehörigen mittleren Fehler:

Konzentration [mol/L]	0	$10^{-3}/16$	$10^{-3}/8$	$10^{-3}/4$	$10^{-3}/2$
Intensität $\bar{I}$ [counts]	59216,15	22180,25	13061,20	3996,35	493,14
$\sigma_{\bar{I}}$ [counts]	41,30	26,36	15,05	4,54	7,12

Tabelle 2: Mittelwerte und die mittleren Fehler des Mittelwerts bei konstanter Küvettenlänge



Durch das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz erhalten wir für die Fehler der Konzentrationen dann:

$$c_0 = 0 \quad c_i = \tilde{c} \frac{\sum_{j=1}^i V_j}{\sum_{k=0}^i V_k} = \tilde{c} \left(1 - \frac{V_0}{\sum_{k=0}^i V_k}\right) \quad (26)$$

$$\Delta c_0 = 0 \quad \Delta c_i = \sqrt{\sum_{l=0}^i \left(\frac{\partial c_i}{\partial V_l} \Delta V_l\right)^2} \quad (27)$$

$$\Rightarrow \Delta c_i = \frac{\tilde{c}}{(\sum_{k=0}^i V_k)^2} \sqrt{\sum_{j=1}^i (V_0 \Delta V_j)^2 + (\Delta V_0 \sum_{l=1}^i V_l)^2} \quad (28)$$

Beim Hinzufügen wird eine Ablesefehler  $\Delta V_x = 2,0 \text{ mL}$  angenommen. Mit Gl.(26)-(28) haben wir die Fehler berechnet:

Konzentration [mol/L]	0	$10^{-3}/16$	$10^{-3}/8$	$10^{-3}/4$	$10^{-3}/2$
$\Delta c_i \cdot 10^{-6}$ [mol/L]	0	0,084	0,078	0,123	0,178

Tabelle 3: Fehler der Konzentration

Insgesamt erhalten wir also, mit den Volumina aus der Praktikumsanleitung und deren Fehlern gemäß Tabelle 2:

$$c_0 = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (29)$$

$$c_1 = (6,250 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (30)$$

$$c_2 = (12,500 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (31)$$

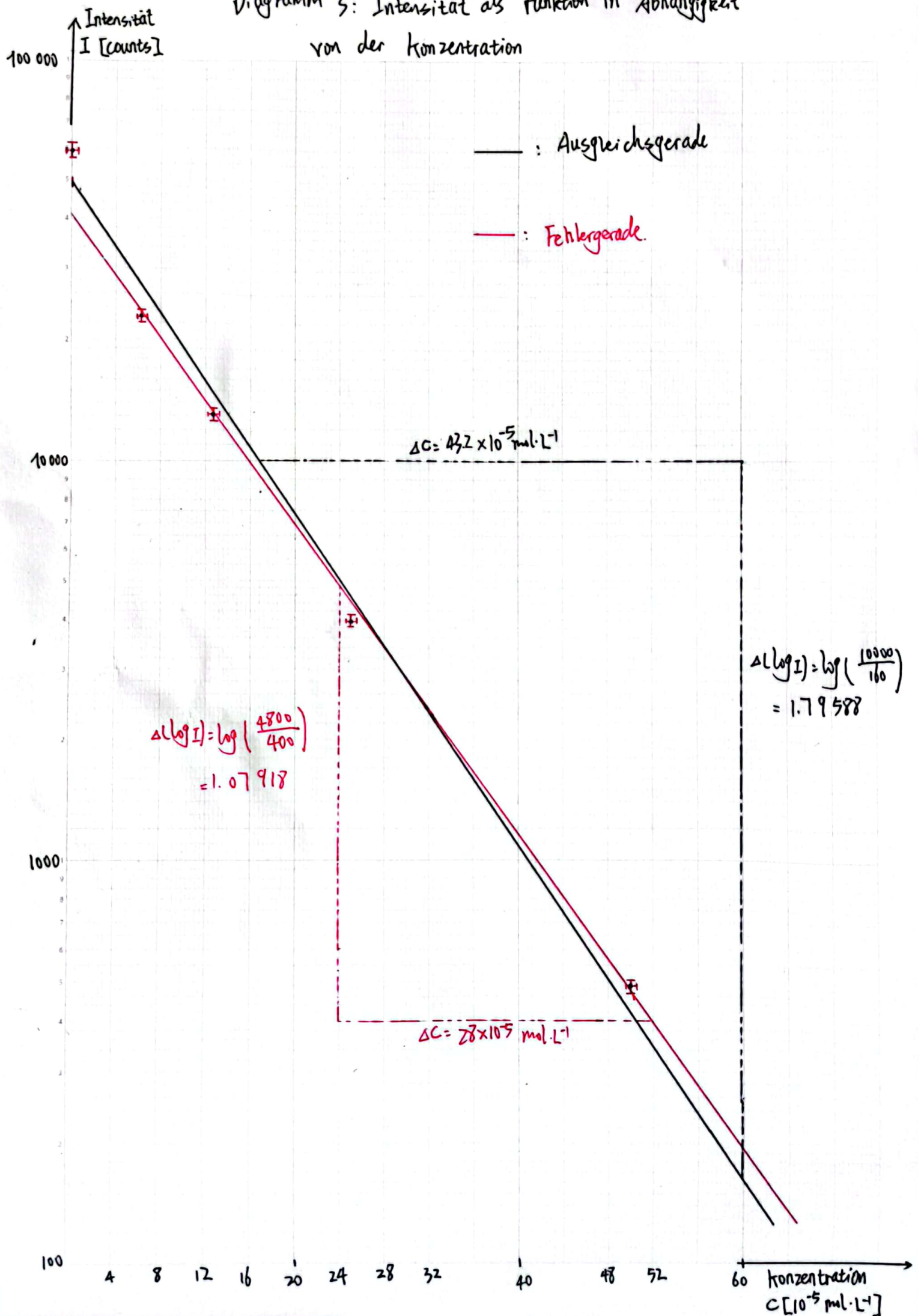
$$c_3 = (25,000 \pm 0,012) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (32)$$

$$c_4 = (50,000 \pm 0,018) \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad (33)$$

$$(34)$$

Diese Daten, zusammen mit den in Tabelle 2 gemessenen Intensitäten können wir nutzen, um wieder eine Gerade auf halb-logarithmischen Papier zu zeichnen. Dies ist in Diagramm 3 in aufgetragen. Der erste Punkt, der stark von vier anderen Punkten abweicht, haben wir beim Zeichnen relativ weniger berücksichtigt. Sonst kann es wegen der großer Auflösung des logarithmischen Papiers eine signifikante Abweichung aufgezeigt werden:

Diagramm 3: Intensität als Funktion in Abhängigkeit von der Konzentration



Aus Gl.(6) können wir die lineare Beziehung zwischen der dekadischen Logarithmen von Intensität und der Konzentration herausfinden:

$$\log I = -\epsilon lc + \text{const.} \quad (35)$$

Hier bezeichnet  $l$  sich als die Küvettenlänge  $l = 1,5 \text{ cm}$ . Nun werden wir wieder die Steigungen von der Ausgleichsgerade sowie der Fehlergerade bestimmen:

$$a'_A = \frac{\Delta \log I}{\Delta c} = \frac{1,79588}{43,2 \cdot 10^{-5}} \approx 4,157 \cdot 10^3 \text{ L/mol} = 4,157 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (36)$$

$$a'_f = \frac{\Delta \log I'}{\Delta c'} = \frac{1,07918}{28 \cdot 10^{-5}} \approx 3,854 \cdot 10^3 \text{ L/mol} = 3,854 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (37)$$

$$\Rightarrow \Delta a' = |a_A - a_f| = 0,303 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (38)$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{a = (4,157 \pm 0,303) \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol} = \epsilon l}} \quad (39)$$

$$(40)$$

Damit bekommen wir die Molarextinktion  $\epsilon$ . Wobei der Fehler der Molarextinktion beträgt  $\Delta\epsilon = \frac{\Delta a}{l}$ :

$$\Rightarrow \epsilon = \frac{a}{l} = \underline{\underline{(2,771 \pm 0,202) \text{ cm}^2/\text{mol}}} \quad (41)$$

Wir schätzen nun die Fehlerabweichung zwischen der aus der "Lambert-Geraden" bestimmten Molarextinktion und der aus der "Beer-Geraden" bestimmten Molarextinktion ab:

$$\frac{|\epsilon_{Lambert} - \epsilon_{Beer}|}{\sqrt{(\Delta\epsilon_{Lambert})^2 + (\Delta\epsilon_{Beer})^2}} = \frac{2,771 - 2,062}{\sqrt{0,202^2 + 0,074^2}} \approx 3,3 \quad (42)$$

Mit  $3,3\sigma$  ist die Fehlerabweichung schon größer als  $3\sigma$  und ist damit signifikant.

## 4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Experiment sind wir zu Beginn dazu übergegangen, die Absorptionsbanden einer Lösung von  $\text{KMnO}_4$  äußerst präzise zu bestimmen. Wir haben dazu eine spezielle Datenerfassungssoftware und ein Gitterspektrometer verwendet, die uns Messungen mit einer Genauigkeit von wenigen Nanometern ermöglichten. Anschließend haben wir den molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  durch die Messung der Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge in Abhängigkeit von der Schichtdicke bzw. der Konzentration der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ermittelt.



Im ersten Teil des Experiments haben wir leider zu viel Zeit darauf verwendet, um die Programmparameter anzupassen. Dabei haben wir jedoch versehentlich die Einheit der Integrationszeit vernachlässigt, was dazu führte, dass wir nur verzerrte und diskrete Absorptionsspektren erhalten konnten. Als Verbesserungsvorschlag schlagen wir vor, ein detailliertes Anleitungsvideo bereitzustellen, das speziell die Bedienung des Spektrometers und der Software ausführlich erklärt. Das derzeit vorhandene Video bietet leider nur begrenzte Informationen zur praktischen Anwendung, insbesondere für Personen, die wenig Erfahrung auf diesem Gebiet haben.

Im zweiten Teil des Experiments verwendeten wir Küvetten unterschiedlicher Längen, die mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen konstanter Konzentration gefüllt waren. Wir haben die Intensität fünfmal bei jeder Küvettenlänge gemessen und die Lambert-Gerade verwendet, um den molaren Extinktionskoeffizienten zu ermitteln. Dies führte zu einem Wert von  $\epsilon = (2,0620,074) \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ . Im dritten Teil des Experiments wurde der molare Extinktionskoeffizient analog aus der Beer-Geraden bestimmt, indem wir die Konzentration der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung variierten, die Kuvettenlänge jedoch konstant hielten. Dabei bekommen wir einen zweiten Wert von  $\epsilon = (2,7710,202) \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ . Der Unterschied zwischen den beiden Werten beträgt  $3,3\sigma$  und liegt somit schon außerhalb des  $3\sigma$ -Bereichs.

Die signifikante Abweichung zwischen den beiden Ergebnissen ist teilweise darauf zurückzuführen, dass die Graphen handschriftlich gezeichnet werden. Aufgrund der hohen Auflösung des logarithmischen Papiers können bereits kleine Ungenauigkeiten zu großen Fehlern beitragen. Auch aufgrund der großen Auflösung fällt uns auch schwer, die Fehler genau auf dem Diagramm darzustellen. Denn selbst wenn der größte Fehler ist auch nicht dominierend (z.B. beim Diagramm 3, der Fehler der Intensität von  $0 \text{ mol/L}$  beträgt 41,30 counts, der schon deutlich größer als die anderen Fehler, ist im Vergleich mit einer Auflösung 5000 counts in der oberen Hälfte des logarithmischen Papiers aber auch fast vernachlässigbar.) Der Grund, warum die Fehler, die wir für  $\epsilon$  bestimmt haben, so klein sind, ist, dass die Ausgleichsgerade zu ähnlich zur Fehlergeraden gezeichnet wurde, so dass die Fehler weit unterschätzt wurden.

Zusätzlich müssen wir berücksichtigen, dass bei der Messung der Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration die  $\text{KMnO}_4$ -Lösung möglicherweise nicht vollständig durchgemischt wurde, was zu Abweichungen von der erwarteten Konzentration führen könnte. Es ist ebenfalls möglich, dass bei der Zugabe von Kaliumpermanganat die Sichtlinie nicht genau auf Höhe des untersten Teils der konkaven Oberfläche lag, wodurch die Volumina der  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen nicht exakt gemessen wurden. Aber was uns besonders auffällt, ist, dass im Diagramm 3 der erste Punkt, der bei einer Konzentration von  $0 \text{ mol/L}$  liegt, nicht mit den anderen vier Punkten übereinstimmt. Möglicherweise befand sich noch eine kleine Menge Kaliumpermanganat-Rückstand im Behälter, der beim Waschen nicht vollständig entfernt wurde, sodass die Anfangskonzentration der Lösung nach Zugabe von VE-Wasser nicht bei 0 lag. Daher sind wir vielleicht noch ein bisschen konservativ bei der Fehlerabschätzung.

In Zukunft wäre es empfehlenswert, statt ein Diagramm auf logarithmischem Papier zu zeichnen die Formel  $y := \log I = \log I_0 - k'l$  zu verwenden und so einfach eine lineare Regression in einem gewöhnlichen Netzpapierdiagramm darzustellen. Dann können wir bequem die Darstellung formulieren und die Auswertung mit viel größerer Genauigkeit durchführen.

## 5 Quelle

Wagner, J. (2022, 25. August). Physikalisches Anfängerpraktikum [Praktikumsanleitung]. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Abgerufen am 02. Oktober 2023, von [https://www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/AP/info/Corona/PR\\_I\\_2022.pdf](https://www.physi.uni-heidelberg.de/Einrichtungen/AP/info/Corona/PR_I_2022.pdf)