

1 Ziel des Versuches

Der Versuch befasst sich mit spektralen Untersuchungen im UV-Bereich. Dafür werden die Fluoreszenzspektren und Anregungsspektren von 2-Naphthol und 2-Naphtolat in Wasser aufgenommen.

2 Theorie

2.1 Absorption und Emission^{og}

Eine chemische Verbindung erscheint dann farbig, wenn sie aus dem sichtbaren Teil des Spektrums einen Wellenlängenbereich selektiv absorbiert. Im Allgemeinen sind gesättigte organische Verbindungen für unser Auge farblos, da sich ihr Absorptionsbereich außerhalb der Sichtbaren im fernen Ultraviolett befindet. Durch Einführung von π -Bindungssystemen wie verschieben sich die Absorptionsbanden immer mehr zum langwelligeren, sichtbaren Teil des Spektrums. Für die Farbigkeit ist vor allem die energetisch hochliegenden und damit leichter anregbaren π Elektronen verantwortlich. Je stärker die π -Elektronen delokalisiert sind, umso langwelliger ist das Licht, welches die Verbindung absorbiert. Man bezeichnet eine Gruppierung in einem Molekül, die Strahlung im UV/Vis Bereich absorbiert, als **Chromophore** (gr. *phoron* = Träger). Die Anhäufung von Chromophoren, besonders in konjugierten Systemen, ruft eine Farbvertiefung (**Bathochromie**, Rotverschiebung) hervor, d.h. eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach längeren Wellen. Die auxochromen (gr. *auxesis*= Zunahme) Gruppen verschieben die Absorptionsmaxima noch längeren Wellen. Eine typische, auxochrome Gruppe ist die Hydroxgruppe, -OH. Demgegenüber können Substituenten, die über einen $-I$ -Effekt verfügen, einen hypsochromen Effekt (Blauverschiebung) (**Hypsochromie**) auslösen.

2.2 Physikalische Vorgänge der Fluoreszenz^{harris}

Wir nehmen an, dass das Molekül M Licht absorbiert und in den angeregten Zustand M^* überführt wird:

$$\text{Absorption: } = M + h \cdot \nu \rightarrow M^*$$

$$\text{Geschwindigkeit: } = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_{Abs.}[M]$$

Die Geschwindigkeitskonstante, $k_{Abs.}$, hängt von der Intensität der Bestrahlung und dem Extinktionskoeffizienten (ϵ) von M ab. Je intensiver die Einstrahlung und je

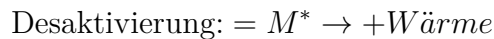
besser es absorbiert wird, desto schneller wird M^* gebildet.

Nach der Absorption kann M^* ein Photon emittieren und in den Grundzustand zurückkehren:



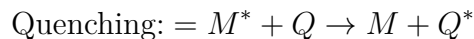
$$\text{Geschwindigkeit: } = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_E[M^*]$$

Alternativ kann das angeregte Molekül die Energie durch Wärme verlieren:



$$\text{Geschwindigkeit: } = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_D[M^*]$$

Eine weitere Möglichkeit ist die Übertragung der Energie des angeregten Moleküls auf ein anderes Molekül (Quencher, Q) durch Fluoreszenzlöschung (Quenching). Dabei wird der Quencher angeregt:



$$\text{Geschwindigkeit: } = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_Q[M^*][Q]$$

Aus den beschriebenen Einzelprozessen resultiert, dass sich die Geschwindigkeit der Deaktivierung von M^* aus der Summe der Geschwindigkeiten von Emission, Deaktivierung und Löschung ergibt:

$$\text{Geschwindigkeit des Verschwindens von } M^* = k_E[M^*] + k_D[M^*] + k_Q[M^*][Q]$$

Setzt man Bildungs- und Abbaugeschwindigkeit von M^* gleich, erhält man:

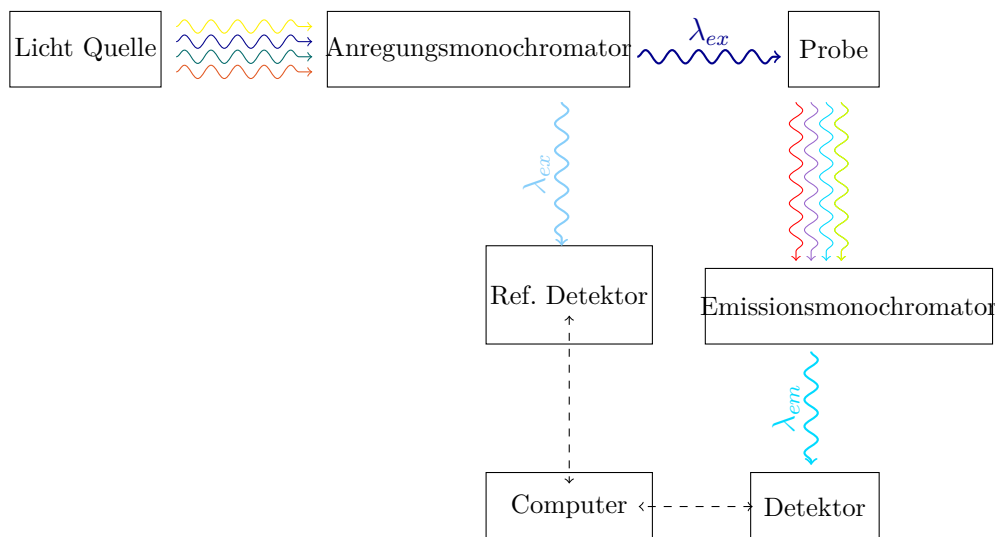
$$k_{Abs}[M] = k_E[M^*] + k_D[M^*] + k_Q[M^*][Q]$$

2.3 Quantenausbeute^{harris}

„Die Quantenausbeute für einen photophysikalischen Prozess ist der Anteil der absorbierten Photonen, der die gewünschten Emissionsprozesse hervorruft. Wenn das für jedes absorbierte Photon zutrifft, wäre die Quantenausbeute Eins“ Die Quantenausbeute für die Emission von M^* ist die Geschwindigkeit der Emission dividiert durch die Geschwindigkeit der Absorption. Bei Abwesenheit des Quenchers :

$$\Phi_0 = \frac{\text{pro Sekunde Emittierte Photonen}}{\text{pro Sekunde absorbierte Photonen}} = \frac{k_E[M^*]}{k_{Abs.}[M]}$$

2.4 Aufbau des Fluoreszenz-Spektrometers^{skript}



2.5 Der experimentelle Teil

Tabelle 1: Verwendete Geräte

Spektrometer	Edinburgh FS5 Spectrofluorometer ^{edin}
Quarzküvetten	d = 1 cm
Pasteurpipetten	
50-ml Meßkolben	

In dem ersten Teil des Versuches wurde $c_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-Naphtol mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl titriert. Bei 6 pH-Werten (12.2, 10, 8.2, 6.0, 4.0, 2.0) werden die Emmisionsspektren Zur pH-Messung wird eine ionenselektive elektrode verwendet, die eine dünne Glasmembran hat. bei den Anregungswellenlängen $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

	Konzentration
NaOH	$c = 0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
HCl	$c = 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
2-Naphtol	$c = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

und $\lambda_{ex} = 320 \text{ nm}$ gemessen. Der zweite Teil des Versuches besteht darin, dass die Anregungsspektren bei $\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$ gemessen werden.

2.6 Das Jablonski Schema

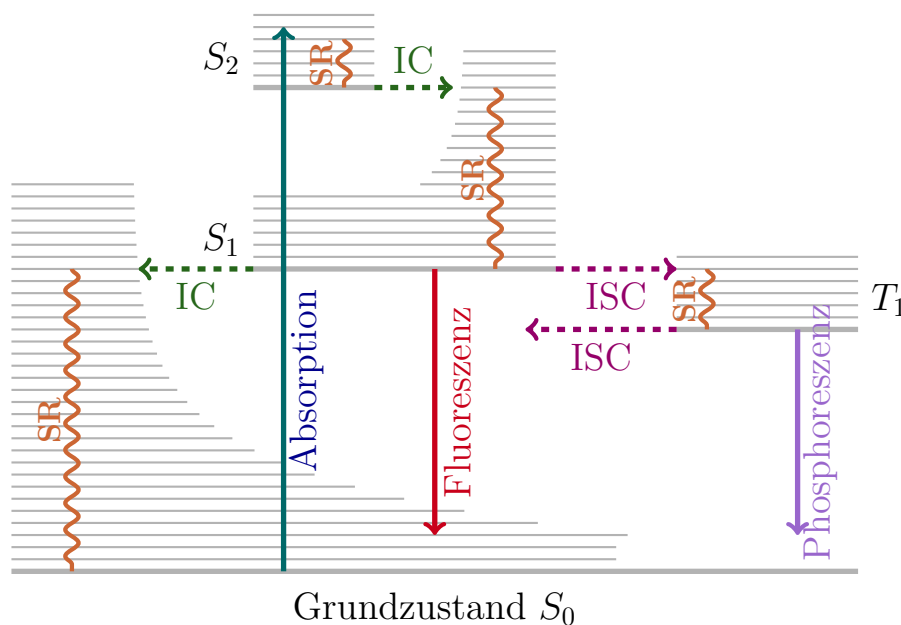


Abbildung 1: Das Jablonski-Diagramm

IC Interne Konversion, $S_i \rightarrow S_j$ strahlungsloser Übergang.

ISC Intersystem-Crossing, $S_i \rightarrow T_j$ strahlungsloser Übergang.



3 Auswertung

3.1 Messergebnisse

Tabelle 3: Die Ergebnisse der pH-Messungen

pH-Wert	Gemessener pH-Wert
12	12.2
10	10.0
8	8.2
6	6.0
4	4.0
2	2.0

3.2 Spektren

3.2.1 Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren von 2-Naphtolat (pH 12)

Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren von 2-Naphtol (pH 12) befinden sich am Anhang 1.

3.2.2 Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren von 2-Naphtolat (ph 2)

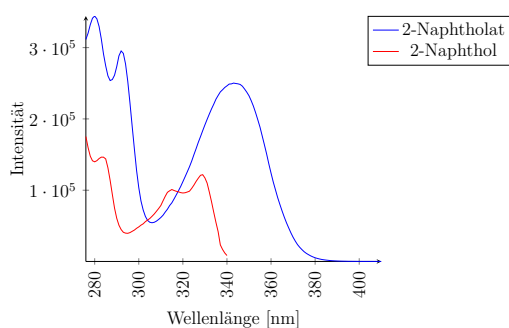
Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren von 2-Naphtol (pH 2) befinden sich am Anhang 2.

3.2.3 Bestimmung der Wellenlängenmaxima und Feststellung der Stokes Verschiebung aus den Spektren

Die Wellenlängenmaxima der Spektren des 2-Naphtolat \rightleftharpoons 2-Naphtol Gleichgewichtes werden bestimmt und tabellarisch und graphisch am Anhang 4 dargestellt.

Tabelle 4: Die Wellenlängenmaxima aus den Anregungsspektren

pH-Wert	λ_{em} nm	λ_{ex} nm
2.0	420	284 , 328
2.0	350	284, 328
6.0	420	284 , 328
6.0	350	284 , 328
12.2	420	340
12.2	350	280, 297, 313



(a) experimentell

Abbildung 2: Der Vergleich der zur Verfügung gestellten Anregungsspektren mit den experimentellen Anregungsspektren

3.2.4 Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren von 2-Naphtol \rightleftharpoons 2-Naphtolat (ph 6)

Die Fluoreszenz- und Anregungsspektren vom Gleichgewicht 2-Naphtol \rightleftharpoons 2-Naphtolat (ph 6) befinden sich am Anhang 3.

3.3 pK_s Werte

Tabelle 5: Die Intensitäten aus der Emissionsspektren bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{An.} = 320$

pH-Wert	λ_{ex} nm	λ_{max} nm	I_{max}	I_{350}	I_{420}
2.0	320	354	1.3×10^5	1.3×10^5	1.7×10^4
4.0	320	351	1.1×10^5	1.1×10^5	4.8×10^4
6.0	320	355	1.3×10^5	1.1×10^5	4.9×10^4
8.2	320	355	1.2×10^5	1.1×10^5	5.6×10^4
10.0	320	415	1.1×10^5	2.3×10^4	1.1×10^5
12.2	320	414	1.6×10^5	8.5×10^2	1.6×10^5

Tabelle 6: Die Intensitäten aus der Emissionsspektren bei der Anregungswellenlänge $\lambda_{An.} = 360$

pH-Wert	λ_{ex} nm	λ_{max} nm	I_{max}	I_{420}
2.0	360	411	2.3×10^3	1.8×10^2
4.0	360	411	2.3×10^3	1.9×10^2
6.0	360	411	2.3×10^3	2.4×10^2
8.2	360	411	1.1×10^4	8.9×10^3
10.0	360	411	1.3×10^5	1.2×10^5
12.2	360	411	1.9×10^5	1.9×10^5

3.3.1 Graphische Bestimmung der pK_s - und pK_s^* -Werte mittels Wendepunktanalyse

Aus der Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen pH-Wert 3 können die pK_s - und pK_s^* -Werte bestimmt werden. Am Wendepunkt der Kurve gilt $pH = pK_s$ bzw. $pH = pK_s^*$.

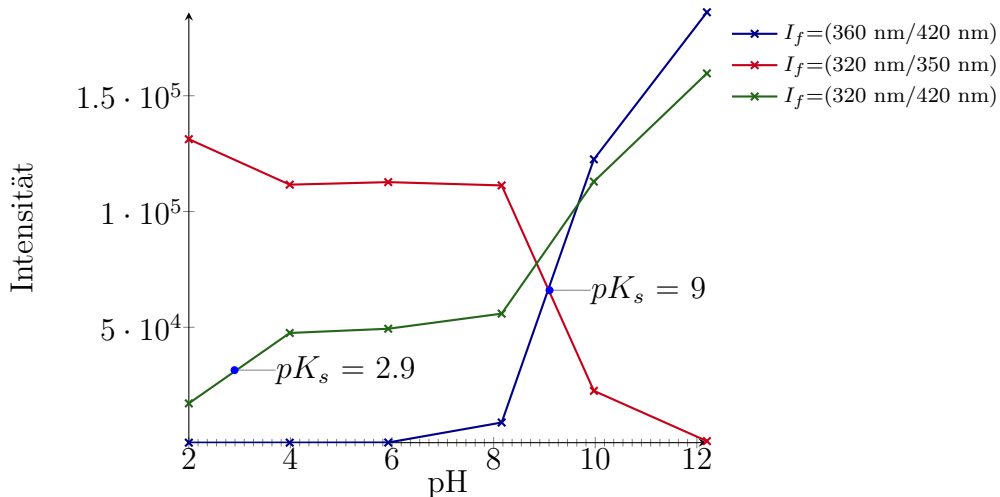


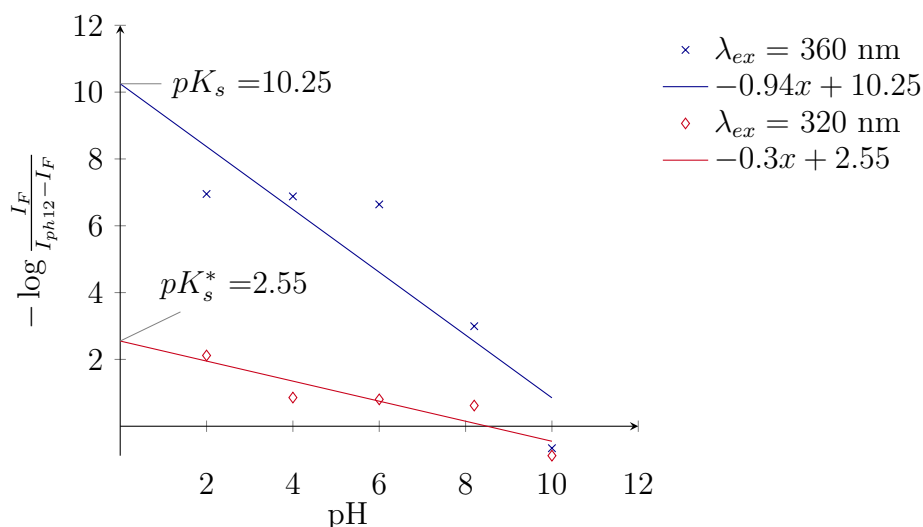
Abbildung 3: Kurvenverlauf der pH-Werte gegen I_F und Bestimmung der pK_s -Werte

3.3.2 Bestimmung der pK_s - und pK_s^* -Werte mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Zur Bestimmung der pK_s - und pK_s^* -Werte werden die Intensitäten I_f in die Henderson-Hasselbalch-Gleichung 1 eingesetzt.

$$pH - pK_s = -\log \frac{I_F}{I_{ph12} - I_F} \quad (1)$$

Wird der rechte Term dieser Gleichung gegen den pH aufgetragen, so entspricht der Geradenschnittpunkt mit der y-Achse dem pK-Wert. Für die Ermittlung des pK_s^* -Werts werden die Emissionsintensitäten I_f bei der Anregung $\lambda_{ex} = 320 \text{ nm}$ verwendet. Für den Ermittlung des pK_s -Wert werden die Emissionsintensitäten I_f bei der Anregung $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$ verwendet. Der über Lineasierung ermittelte pK_s -Wert 10.25 weicht von dem Literaturwert 9.573^{harris} deutlich ab. Da die Henderson-Hasselbalch-Gleichung nicht über den gesamten Bereich gültig ist, sondern nur für einen bestimmten pH-Bereich um den Wert $pH = pK_s$, wird bei diesem Auswerteverfahren nicht über den gesamten Messbereich ein linearer Zusammenhang erhalten.

Abbildung 4: Die Ermittlung der pK_s -Werte von 2-Naphthol und 2-Naphthol*

4 Diskussion

Bei Messung der Spektren des pH Wertes 12 zeigt sich, dass sowohl bei einer Einschusswellenlänge von 320 nm (EM1) und 360 nm (EM2) die Probe eine starke Emission mit Maximum bei 411 nm zeigt. Über die Anregungsspektren ergeben sich Anregungsmaxima bei 280nm, 297 nm und 313 nm bei einer Emissionswellenlänge von 420 nm (AN1) und bei einer Emissionswellenlänge von 350nm (AN2) ein Anregungsmaxima bei 340 nm.

Es kann somit davon ausgegangen werden, dass an diesem pH Wert, das Naphthol komplett in dissoziierter Form, also dem Naphtholat vorliegt. Die gemessene emittierte Wellenlänge (Fluoreszenz) mit 420 nm zeigt den in der Theorie bereits angesprochenen „Stokes-Shift“. Die Probe wird mit einer Wellenlänge von 360 nm angeregt, während das durch Fluoreszenz wieder abgegebene Licht eine Wellenlänge von 420nm aufweist.

Bei Messungen eines pH-Wertes von 2 ist die bei pH 12 gemessene Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 420 nm verschwunden, jedoch zeigt sich eine Emission bei 340 nm unter Einstrahlung von 320 nm (EM1), nicht aber bei 360 nm (EM2). Des Weiteren zeigen sich zwei Anregungsmaxima bei 275 nm und 330 nm bei einer Emissionswellenlänge von 350 nm (AN2). Dies legt nahe, dass bei einem pH Wert von 2, das Naphthol in seiner undissoziierten Form vorliegt und somit kein Naphtholat in der Probe vorhanden ist. Bei der gemessenen Fluoreszenz von 355 nm handelt es sich um die Emission des Naphthols. Das Licht mit einer Wellenlänge von 360 nm ist

nicht dazu in der Lage, eine Fluoreszenz des Naphthols anzuregen.

Die Betrachtung der Spektren bei einem pH Wert von 6 zeigt, dass lediglich eine Emission bei 350 nm über eine Anregung mit 320 nm (EM1) gemessen werden kann. Bei 275 nm und 330 nm zeigen sich sowohl Absorptionsmaxima bei 420 nm (AN1), als auch bei 350 nm (AN2) Emissionswellenlänge. Somit ergibt sich aus den Messungen der Spektren bei einem pH Wert von 6, dass die Naphtholat-Konzentration zu gering ist bzw. zu instabil ist, als dass eine Emission über 350 nm gemessen werden kann. Stattdessen kann lediglich die Fluoreszenz des Naphtholats über Anregung des Naphthols mit einer Wellenlänge von 320 nm gemessen werden.

Mittels eines Vergleiches der im Versuch gemessenen Absorptionsspektren mit den Vorgegeben Spektren wird ersichtlich, dass sich diese auf in mehrfachen Punkten decken. Zum einen kann in beiden die Verschiebung der Absorptionswellenlänge vom Naphthol zum Naphtholat hin in den längeren Wellenlängenbereich beobachtet werden. Ausserdem zeigt sich, dass die Maxima in beiden Fällen nur minimal voneinander abweichen. Der Vergleich zeigt, dass die gegebenen Spektren mit den gemessenen im Übereinstimmen, jedoch weisen die gegebenen Spektren eine größere Genauigkeit auf.