

Universität Freiburg
Physiklabor für Anfänger, Teil 2
Ferienpraktikum im Wintersemester 2024

Versuch 78

Farbstoffe



7. November 2024

Datum der Durchführung: 27. Februar 2024

Tutor 

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel des Versuches	3
2 Versuch	3
2.1 Aufbau	3
2.2 Durchführung	3
3 Auswertung und Fehleranalyse	4
3.1 Absorptionsspektren der drei Cyanin-Farbstoffe	4
3.2 Interpretation mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell	5
3.3 Abhängigkeit von Absorption und Farbstoff-Konzentration	7
4 Diskussion der Ergebnisse	9
4.1 Übersichtliche Angabe der Endergebnisse	9
4.2 Vergleich mit erwartetem Ergebnis	9
4.2.1 Absorptionsspektren der drei Cyanin-Farbstoffe	9
4.2.2 Interpretation mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell	9
4.3 Abhängigkeit von Absorption und Farbstoff-Konzentration	10
4.4 Verbesserte Methoden	10
5 Erklärung zur Autorenschaft	10
6 Danksagung	10
7 Anhang	11
7.1 Rohdaten mit Vortestat	11
Literatur	11

1 Ziel des Versuches

Ziel des Versuches ist es, die Absorptionsspektren von Cyanin-Farbstoffen zu bestimmen und die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration der Lösung zu bestimmen.

2 Versuch

2.1 Aufbau

Der Aufbau zur Bestimmung der Absorptionsspektren besteht aus fünf Bauteilen. Auf einer optischen Bank wird eine Glühbirne mit regelbarer Spannung montiert, zusätzlich befindet sich eine Halterung für eine Küvette darauf. Am Ende der optischen Bank befindet sich ein Lichtleiter, welcher an einen USB-Spektrometer, der wiederum an einen Laptop angeschlossen ist.

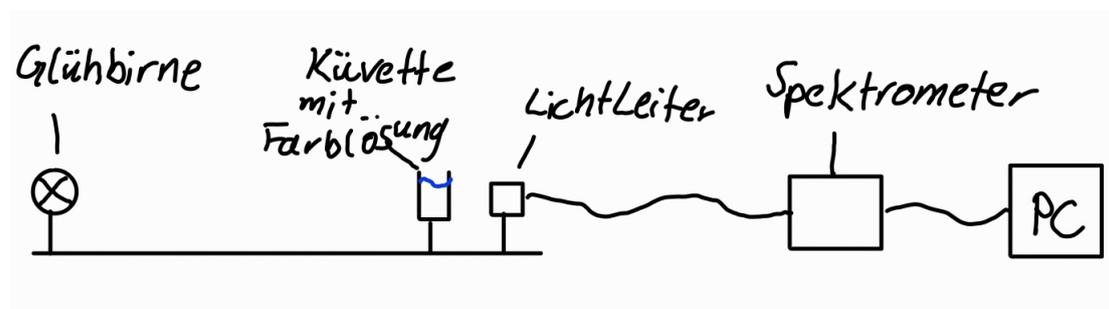


Abbildung 1: Versuchsaufbau

2.2 Durchführung

Zuerst wird mit dem Aufbau ein Referenzspektrum des Lösungsmittels Isopropanol erstellt indem der Alkohol in eine Küvette gefüllt wird und in die Apparatur gestellt wird. Das Licht, welches durch die Lösung durchscheint, wird durch den Lichtleiter in das Spektrometer geleitet und mit der Software OceanView wird ein Absorptionsspektrum auf dem Laptop erstellt. Die Farblösung für den ersten Teil, wird aus dem Farbstoff 1,1'-Diethyl-2,2'-dicarbocyanine iodide und Isopropanol hergestellt und in eine Küvette gefüllt. Der Einfachheit halber wird dieser gelöste Farbstoff nach seiner Farbe "Cyan" genannt. Von anderen Gruppen wird analog die Farblösung "Rot" mit 1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine iodide, sowie "Violett" mit 1,1'-Diethyl-2,2'-carbocyanine iodide hergestellt und in Küvetten gefüllt. Die Absorptionsspektren werden dann mit dem Aufbau untersucht und die Spektren der drei Farbstoffe und das Referenzspektrum werden gespeichert.

Für den Letzten Versuchsteil wird die Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration untersucht. Die cyanfarbene Lösung aus dem ersten Versuchsteil wird als Referenzlösung genommen, diese wird dann mehrmals mit Isopropanol im Verhältnis 3:1 vorherige

Mischung zu Isopropanol verdünnt. Für die jeweiligen verdünnten Lösungen wird ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

3 Auswertung und Fehleranalyse

3.1 Absorptionsspektren der drei Cyanin-Farbstoffe

Alle Messwerte dieses Versuchs wurden auf einem USB-Stick gespeichert. Da für diesen Versuchsteil die Messwerte von Rot mit der Referenzmessung von Isopropanol überschrieben wurden, verwenden wir für diesen Teil die Messwerte für Rot von Gruppe 314.

Für die aufgenommenen Spektren ist S_0 das Referenzspektrum des Lösungsmittels Isopropanol und S_i sind die Spektren der Farbstoffe mit $i = 1 \hat{=} \text{Cyan}$, $i = 2 \hat{=} \text{Rot}$, $i = 3 \hat{=} \text{Violett}$. Stellt man diese vier ersten Messungen in einem Diagramm der relativen Intensität I in Abhängigkeit der Wellenlänge λ dar, erahnt man schon, welche für Farbstoffe welche Wellenlängen absorbieren. Wegen des oben genannte Problems mit den Messwerten muss Abb. 2 in zwei Diagramme aufgeteilt werden, da zwei unterschiedliche Referenzspektren gegeben sind. Das Rauschen des Graphs entsteht durch das Spektrometer und soll uns im Folgenden nicht stören. Der Absorptionsgrad der Farbstoffe berechnet

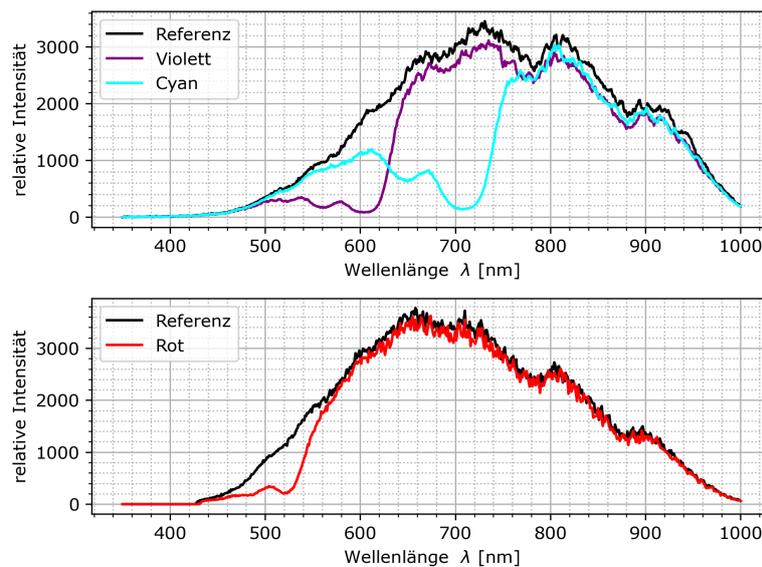


Abbildung 2: Darstellung der Spektren der Referenzlösung und der drei Farblösungen

sich durch

$$A_i = 1 - \frac{S_i}{S_0}.$$

Damit kann das Absorptionsspektrum A in Abhängigkeit der Wellenlänge λ der Farblösungen dargestellt werden. In Abb. 3 kommt der starke Unterschied der Form des

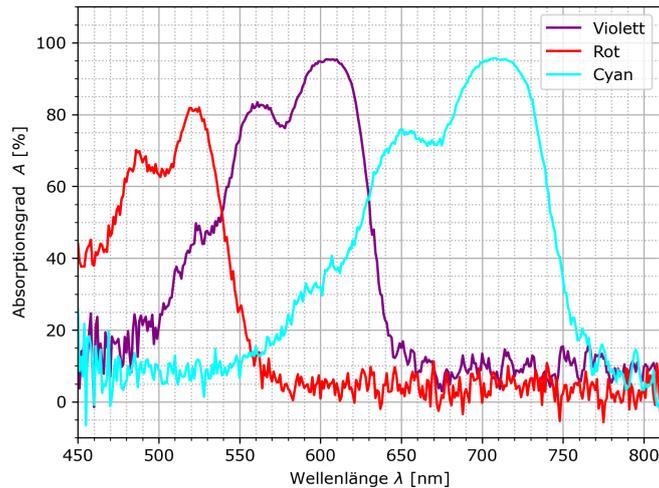


Abbildung 3: Vergleich der Absorptionsspektren der drei Farbstoffe

Roten zu den anderen Spektren daher, dass diese Messreihe von Gruppe 314 an einer anderen Apparatur erstellt wurde. Aus dem Diagramm 3 kann zudem die jeweilige Wellenlänge, an der die Farbstoffe maximal absorbieren abgeschätzt werden. Dazu wurden die entsprechenden Bereiche vergrößert.

$$\lambda_{Cyan} = (710 \pm 5) \text{ nm}$$

$$\lambda_{Rot} = (520 \pm 5) \text{ nm}$$

$$\lambda_{Violett} = (605 \pm 5) \text{ nm}$$

3.2 Interpretation mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell

In der Versuchsanleitung¹ sind in Abschnitt 3 die Strukturformeln der drei Moleküle dargestellt. Durch die Doppelbindungen zwischen jedem zweiten Atom zwischen den Stickstoffatomen, entsteht ein delocalisiertes π -Elektronensystem. Dort können sich die entsprechenden Elektronen frei bewegen, wie in einem Potentialtopf. In Abb. 4 sind die Elektronen als Punkte auf ihren Energieniveaus E_n dargestellt und der Übergang eines Elektrons in eine höhere Ordnung ist durch einen Pfeil dargestellt. Aus der Gleichung für die Energieniveaus

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m_e L_i^2}$$

folgt mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und $E = \frac{hc}{\lambda}$ für die effektive Kastenlänge L_i die Gleichung

$$L_i = \sqrt{\frac{h\lambda(n_i^2 - n_{i+1}^2)}{8m_e c}}$$

In Abb. 5 sind die Werte für L_i der drei Farbstoffe eingezeichnet. Zudem ist eine Aus-

¹[Bar24]

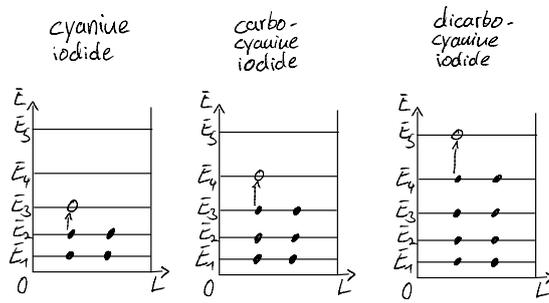


Abbildung 4: Skizze für die Potentialtöpfe der drei Moleküle

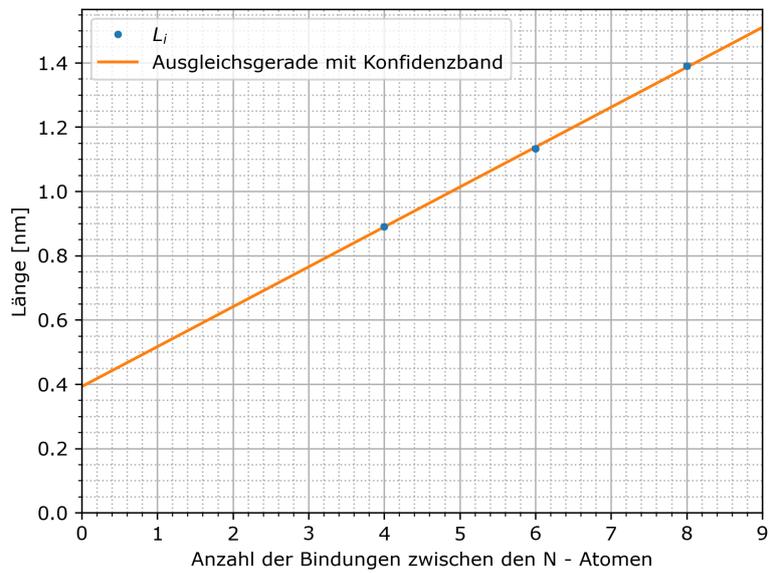


Abbildung 5: effektive Kastenlänge L_i in Abhängigkeit der beteiligten Bindungen k_i

gleichsgerade und ein Konfidenzband eingezeichnet. Allerdings ist das Konfidenzband so nah an der Ausgleichsgerade, dass es nicht sichtbar ist. Die Ausgleichsgerade beschreibt dabei eine Funktion $L_i(k_i)$ mit der Anzahl k_i der beteiligten Bindungen. Aus der Berechnung von Abb. 5 folgt

$$L_i(k_i) = (124 \pm 18)\text{pm} \cdot k_i + (392 \pm 9)\text{pm}$$

3.3 Abhängigkeit von Absorption und Farbstoff-Konzentration

Ab hier werden wieder nur die eigenen Messwerte verwendet.

Um die Auswirkung der Konzentration der Lösung auf die Absorption zu berechnen, wird die zuerst untersuchte Cyan Lösung, im Verhältnis 3:1 der Lösung zu Isopropanol verdünnt und das Spektrum der entstandenen Lösung wird wieder untersucht, dies wird sieben mal wiederholt, so dass 8 Lösungen vermessen werden. Für den Verdünnungsprozess werden 1500 μl Farbstofflösung mittels einer Kolbenhubpipette mit 500 μl Isopropanol verdünnt. In Abb. 6 ist dargestellt, wie hoch die relative Intensität in Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration und der Wellenlänge ist.

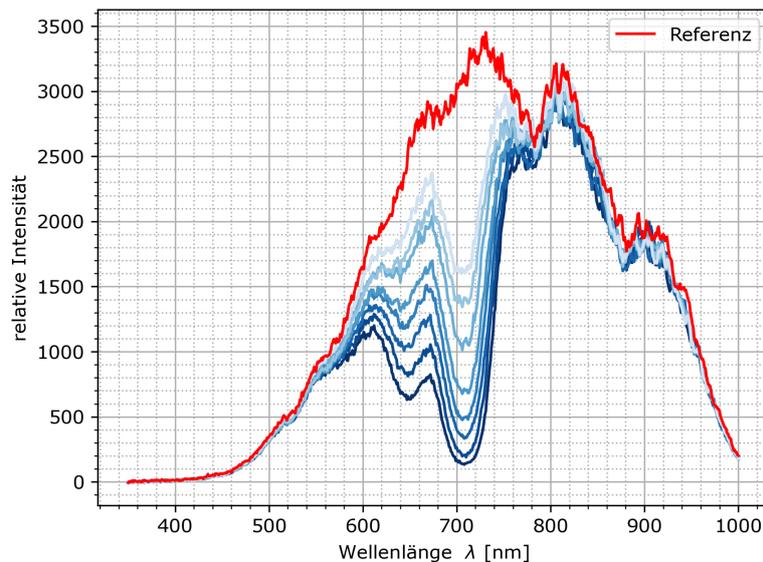


Abbildung 6: relative Intensität in Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration

Für die Auswertung wird eine feste Wellenlänge $\lambda = 708\text{nm}$ ausgesucht und dafür der Absorptionsgrad für die Spektren der unterschiedlich verdünnten Lösungen mit

$$A = 1 - \frac{S}{S_0} \quad (1)$$

berechnet. Die dadurch entstandenen Werte sind in Abb. 7 zu sehen. Die einzelnen Mess-

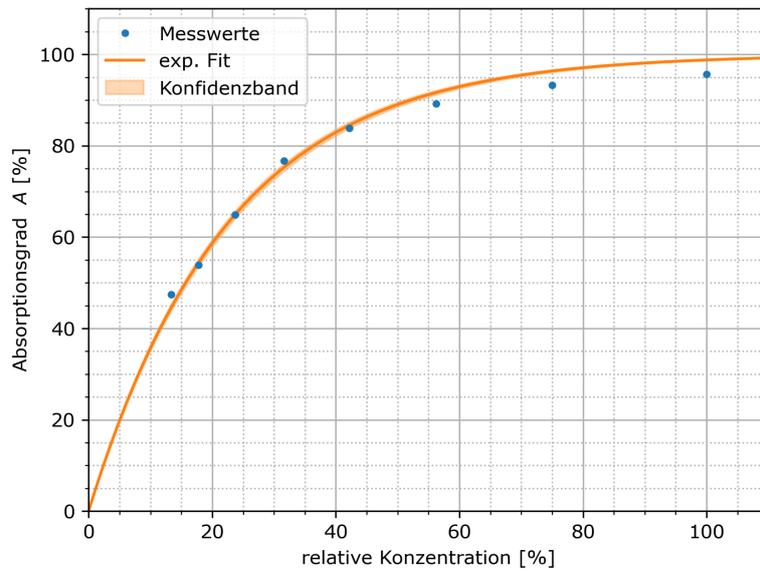


Abbildung 7: Absorption A in Abhängigkeit der relativen Konzentration c

punkte in Abb. 7 haben keine Fehlerbalken, da der Fehler der Abgabemenge der Kolbenhubpipette als vernachlässigbar klein angenommen wird. Die Absorptionswerte, die durch 1 aus den Messwerten errechnet werden, werden mit $A_p(c) = 1 - e^{-pc}$ über den Parameter p angepasst, indem p numerisch so angenähert wird, dass das Fehlerquadrat S minimiert wird. Damit folgt das Diagramm in Abb. 8 für S , aus welchem sich der

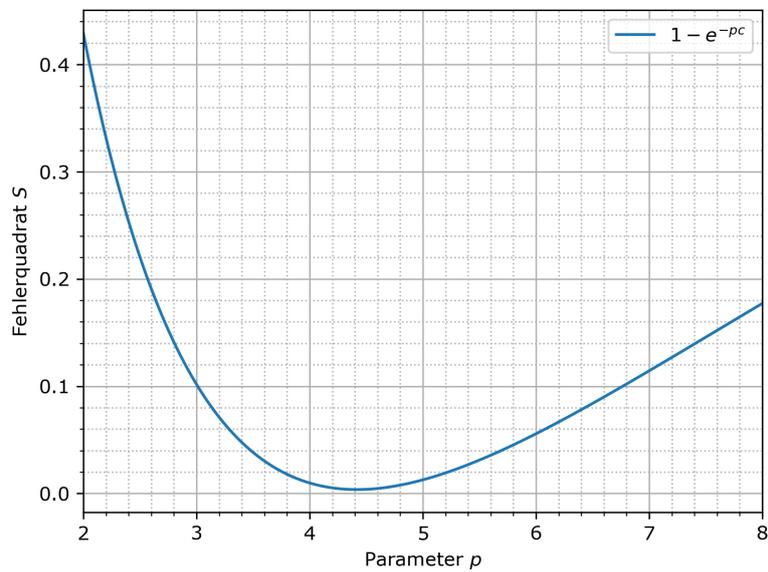


Abbildung 8: Fehlerquadrat S in Abhängigkeit von p

Bestwert $\hat{p} = 4,4$ und die Unsicherheit $\Delta p = 0,1$ bestimmen lässt, aus dem der Fit aus Abb. 7 errechnet wird.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Übersichtliche Angabe der Endergebnisse

Die Farbstoffe absorbieren am stärksten für die Wellenlängen:

$$\lambda_{Cyan} = (710 \pm 5)\text{nm}$$

$$\lambda_{Rot} = (520 \pm 5)\text{nm}$$

$$\lambda_{Violett} = (605 \pm 5)\text{nm}$$

Die effektive Kastenlänge L_i berechnet sich für die Anzahl k_i der beteiligten Bindungen mit

$$L_i(k_i) = (124 \pm 18)\text{pm} \cdot k_i + (392 \pm 9)\text{pm}$$

Für den relativen Absorptionsgrad ergibt sich bei $\lambda = 708\text{nm}$ ein exponentieller Abfall der Form

$$A(c) = 1 - e^{-pc}$$

mit Parameter p ein Bestwert $\hat{p} = 4,4$ und die Unsicherheit $\Delta p = 0,1$.

4.2 Vergleich mit erwartetem Ergebnis

4.2.1 Absorptionsspektren der drei Cyanin-Farbstoffe

Für Cyan ist das Absorptionsmaximum bei² $\lambda = 711\text{nm}$. Für Rot ist das Absorptionsmaximum bei³ $\lambda = 524,25\text{nm}$. Für Violett ist das Absorptionsmaximum bei⁴ $\lambda = 603,5\text{nm}$. Damit liegen die Literaturwerte innerhalb der Unsicherheiten der Messwerte. Für die Farbstoffe Cyan und Violett liegen die Bestwerte sehr nah an den Literaturwerten.

4.2.2 Interpretation mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell

Der y-Achsenabschnitt in Abb. 5 liegt bei $L = (392 \pm 9)\text{pm}$, dies müsste nach der Interpretation der Abstand zweier N-Atome sein. Dies ist nicht mit dem Literaturwert⁵ von $d_{N \equiv N} = 110\text{pm}$ verträglich. Allerdings passt die Dreifachbindung zwischen den Stickstoffatomen nicht ganz zu den hier verwendeten Molekülen. Diese Abweichung könnte daher

²[Tan17]

³[Fuh97a]

⁴[Fuh97b]

⁵[Wik23]

kommen, das das verwendete Modell von einem unendlich hohen Potentialtopf ausgeht, aber tatsächlich bei den Molekülen nur ein endlich hoher Topf vorliegt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt $s = (124 \pm 18)\text{pm}$. Dies lässt sich als der Abstand der C-Atome im Benzol-Molekül interpretieren, die im Potentialtopf liegen. Dies passt sehr gut mit dem Literaturwert zusammen. Dieser beträgt⁶ $d = 140\text{pm}$.

4.3 Abhängigkeit von Absorption und Farbstoff-Konzentration

Für die Absorption im Verhältnis zur Farbstoffkonzentration kann man folgern, dass diese einer Formel der Form

$$A(c) = 1 - e^{-pc}$$

folgt. Quantitative Angaben lassen sich hier allerdings schlecht machen, da die Konzentration nur relativ betrachtet wurde und keine absoluten Werte gemessen wurden.

4.4 Verbesserte Methoden

Bei Versuchen mit digital gespeicherten Messwerten, wäre es sinnvoll die einzelnen Messreihen vor Ort direkt kurz zu vergleichen, um zu erkennen, ob sich etwas überschrieben hat. So könnte man nachträglich eine entsprechende Messung wiederholen, bevor die zu untersuchende Lösung entsorgt wird. Ebenfalls hilfreich wäre eine Lampe zu nehmen, die ihr Spektrum weniger stark im Infrarotbereich hat, dies hätte insbesondere beim roten Farbstoff ein schärferes Ergebnis zur Folge.

5 Erklärung zur Autorenschaft

Dieses Protokoll wurde von den auf der titelseite genannten Autoren folgendermaßen erstellt: Die Durchführung wurde zum Großteil von Johannes Seidel und desweiteren von Immanuel Fieß geschrieben. Johannes Seidel hat Abb. 4 erstellt. Die Auswertung und Deutung wurden zu gleichen Teilen von Kai Schaarschmidt und Immanuel Fieß geschrieben.

6 Danksagung

Ein herzliches Dankeschön geht an  aus Gruppe 314 dafür, dass wir unsere Auswertung mit ihren Daten machen durften!

⁶[Wik23]

7 Anhang

7.1 Rohdaten mit Vortestat

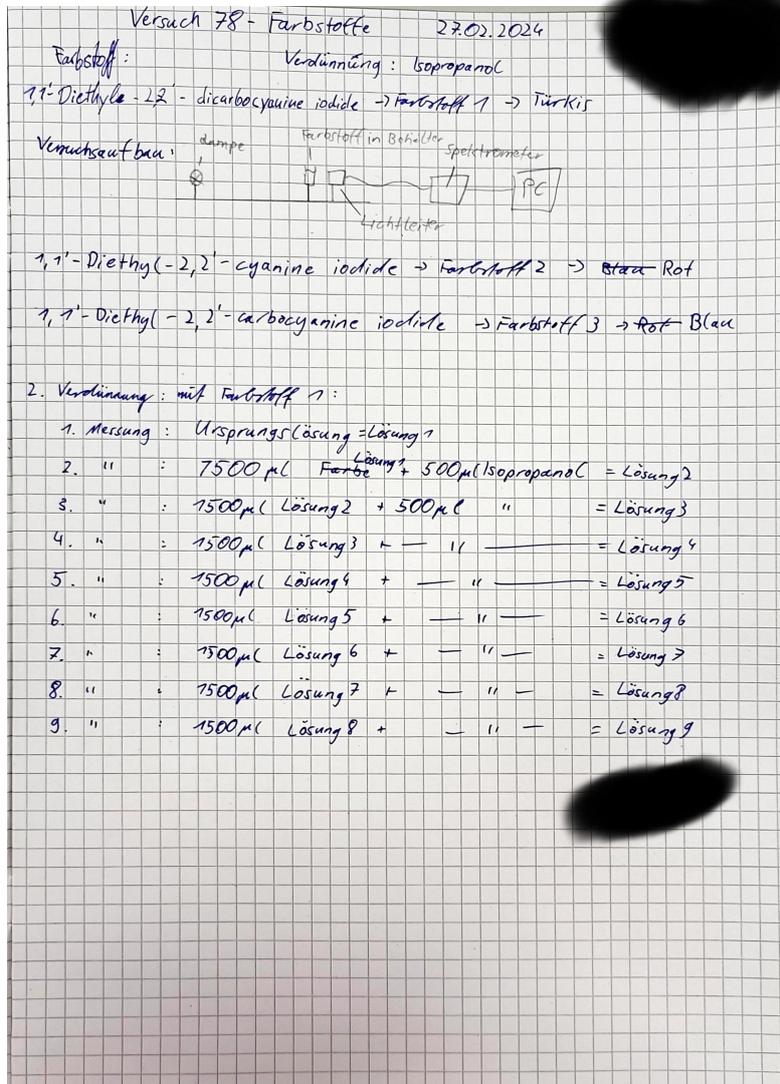


Abbildung 9: Rohdaten

Literatur

- [Bar24] Dr. Christof Bartels. Versuch 78. 12. Feb. 2024. URL: https://ilias.uni-freiburg.de/goto.php?target=file_3386423_download&client_id=unifreiburg (besucht am 22.02.2024).

- [Fuh97a] Ruchun A. Fuh. 1997. URL: <https://www.photochemcad.com/databases/common-compounds/cyanine-dyes/11-diethyl-22-cyanine-iodide> (besucht am 29.02.2024).
- [Fuh97b] Ruchun A. Fuh. 1997. URL: <https://www.photochemcad.com/databases/common-compounds/cyanine-dyes/11-diethyl-22-carbocyanine-iodide> (besucht am 29.02.2024).
- [Tan17] Masahiko Taniguchi. Jan. 2017. URL: <https://www.photochemcad.com/databases/common-compounds/cyanine-dyes/11-diethyl-22-dicarbocyanine-iodide> (besucht am 29.02.2024).
- [Wik23] Wikipedia. 28. März 2023. URL: <https://de.m.wikipedia.org/wiki/Bindungs1%C3%A4nge> (besucht am 29.02.2024).