

Versuch Nr. 7: Lambert-Beersches Gesetz

1. Ziel des Versuchs

Ziel des Versuches ist es, die Abhängigkeiten der Absorption eines Stoffes von der Konzentration, der Schichtdicke und der Wellenlänge zu ermitteln. Es soll der molare dekadische Extinktionskoeffizient von Rhodamin B ermittelt werden.

2. Versuchsaufbau und Durchführung

Zunächst wird in einem Wellenlängenbereich von 350 bis 600 nm das Absorbtinsspektrum einer $5 \cdot 10^{-6}$ molaren wässrigen und einer $5 \cdot 10^{-6}$ molaren methanolischen Lösung von Rhodamin B in einer Küvette von 1 cm Schichtdicke durch die Messung der Transmission bestimmt. Dabei wird das Absorbtionsmaximum bestimmt.

Bei dem Absorptionsmaximum der ersten Messung von 555 nm wurde dann für verschiedene Konzentrationen der wässrigen Rhodamin B Lösung und verschiedenen Schichtdicken die Extinktion bestimmt.

Die erhaltenen Werte:

1. $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ methanolisch

nm	T [%]
380	99,2
400	97,9
420	98,7
440	100,9
460	99,7
480	94,3
485	91,8
490	88,8
495	84,7
500	77,6
505	71,6
510	70
515	67
520	63,1

nm	T [%]
525	58,1
530	51,2
535	42,2
540	35,2
545	31,4
550	31
555	34,8
560	45,6
565	59,8
570	73
575	86,1
580	95,1
600	102,3

2. $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ wässrig

nm	T [%]		nm	T [%]
400	97,9		535	59,5
420	98,2		540	53,3
440	100,0		545	45,7
460	99,5		550	38,8
480	95,0		555	34,9
500	85,5		560	35,3
505	78,4		565	41,7
510	76,0		570	51,4
515	72,0		575	72,0
520	68,9		580	81,3
525	66,7		600	100,7
530	64,4			

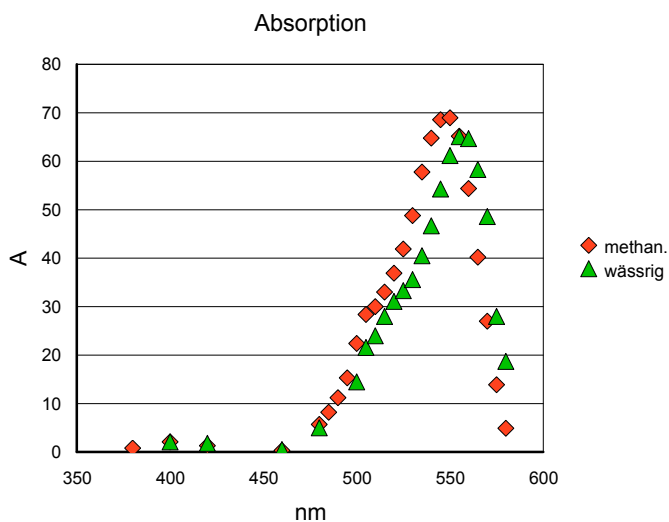
3. wässrige Lösung

$c [\text{mol/L}] \downarrow$	$d [\text{cm}] \rightarrow$	1	2	4	5
$5 \cdot 10^{-6}$		40,5	18,1	6,5	5,4
$1 \cdot 10^{-6}$		84,0	68,6	47,0	40,2
$5 \cdot 10^{-7}$		92,8	83,3	67,5	64,4
$2 \cdot 10^{-7}$		97,9	93,2	84,7	84,2
$1 \cdot 10^{-7}$		99,6	96,4	90,9	92,7

3. Auswertung

a) Bestimmung des Absorptionsmaximums

Da für die Absorption gilt: $A = 100 - T$, entspricht das Absorptionsmaximum dem Transmissionsminimum. Dies liegt für die methanolische Lösung bei 550 nm, für die wässrige bei 555 nm, wie man im Diagramm gut sehen kann.



b) Berechnung der Extinktion im Absorptionsmaximum

Für die Extinktion gilt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz $E = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg \frac{100}{T}$ (wenn T in %).

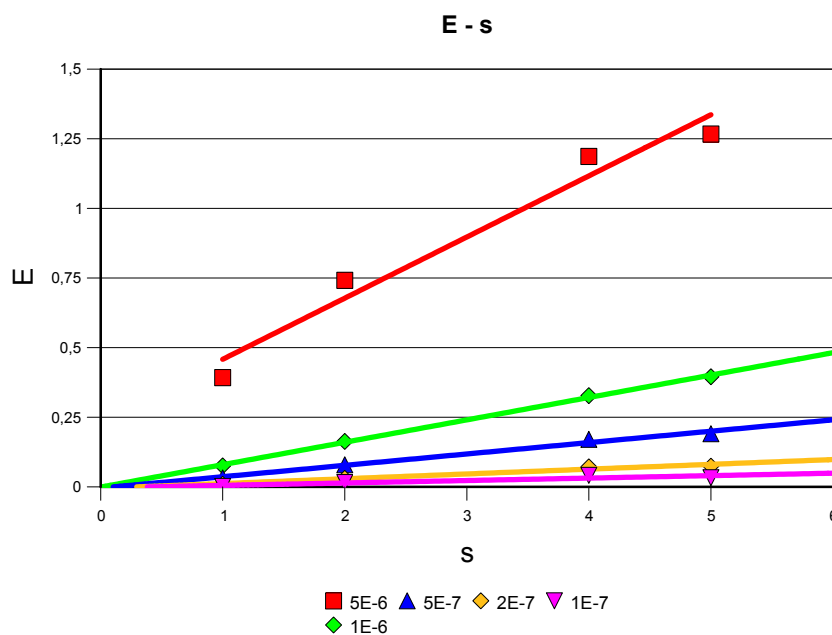
Für die verschiedenen Schichtdicken und Konzentrationen ergeben sich nun folgende Werte:

c [mol/L]	d [cm]	1	2	4	5
$5 \cdot 10^{-6}$		$0,3925 \pm 0,0011$	$0,7423 \pm 0,0024$	$1,1871 \pm 0,0067$	$1,2676 \pm 0,0080$
$1 \cdot 10^{-6}$		$0,0757 \pm 0,0005$	$0,1637 \pm 0,0006$	$0,3279 \pm 0,0009$	$0,3958 \pm 0,0011$
$5 \cdot 10^{-7}$		$0,0325 \pm 0,0005$	$0,0794 \pm 0,0005$	$0,1707 \pm 0,0006$	$0,1911 \pm 0,0006$
$2 \cdot 10^{-7}$		$0,0092 \pm 0,0004$	$0,0306 \pm 0,0005$	$0,0721 \pm 0,0005$	$0,0747 \pm 0,0005$
$1 \cdot 10^{-7}$		$0,0017 \pm 0,0004$	$0,0159 \pm 0,0004$	$0,0414 \pm 0,0005$	$0,0329 \pm 0,0005$

Der Fehler für die Extinktion ergibt sich aus: $\Delta E = \frac{1}{10 \cdot T \cdot \ln 10}$. Der Fehler von T wurde mit $\pm 0,1$ angenommen.

c) Berechnung des dekadischen Extinktionskoeffizienten k

Trägt man die Extinktion gegen die Schichtdicke auf, so liefert das folgendes Diagramm:



Die Geradengleichungen lauten:

G1: $E = (0,2818 \pm 0,0222)s$

G4: $E = (0,0159 \pm 0,0010)s$

G2: $E = (0,0803 \pm 0,0009)s$

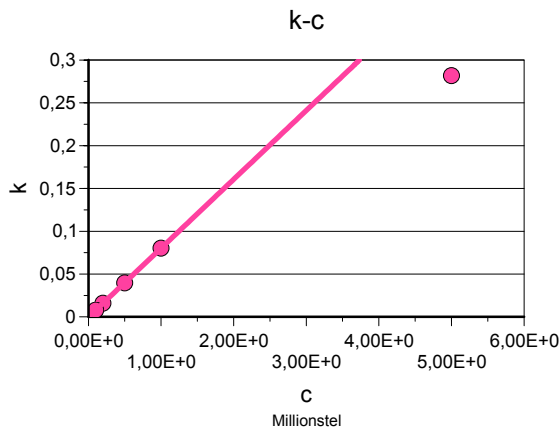
G5: $E = (0,0079 \pm 0,0011)s$

G3: $E = (0,0393 \pm 0,0009)s$

Die Steigung dieser Geraden entspricht dem dekadischen Extinktionskoeffizienten k.

c) Berechnung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε

Nach dem Beerschen Gesetz gilt $k = \varepsilon \cdot c$. Trägt man also k gegen die Konzentration auf erhält man eine Gerade, deren Steigung gerade dem gesuchten ε entspricht. Man erhält dieses Diagramm:



Da der lineare Zusammenhang nicht für hohe Konzentrationen gilt, wurde der letzte Wert hier nicht in die Berechnung miteinbezogen. So liefert die Regressionsanalyse:

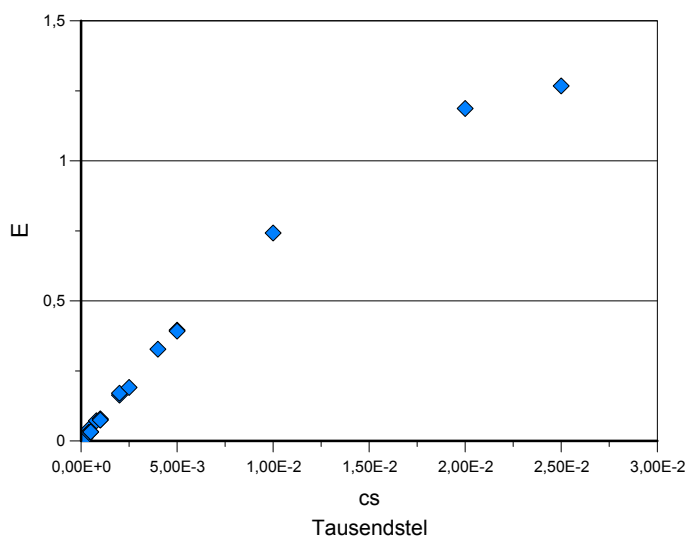
$$k = (80119,7508 \pm 185,6272)c$$

Damit erhalten wir für ε den Wert $80119,7508 \pm 185,6272 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$

d) Verifizierung des Lambert-Beerschen Gesetzes

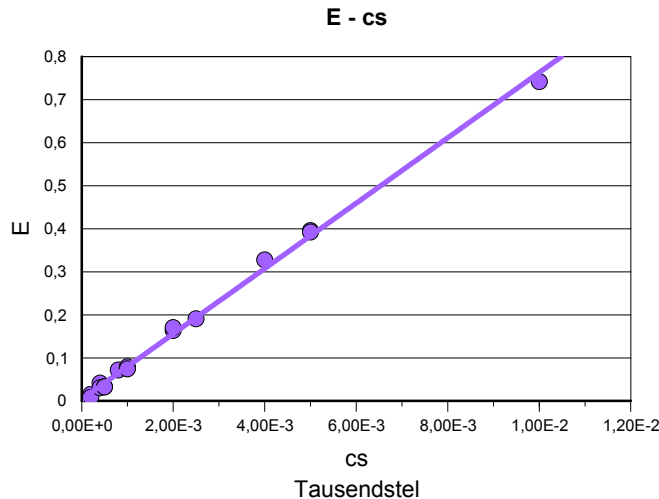
Das Lambert-Beersche Gesetz liefert $E = \varepsilon \cdot c \cdot s$.

Dies stellt eine lineare Abhängigkeit zwischen E und cs dar. Wie wir im ersten Diagramm sehen werden, ist diese Abhängigkeit nicht für hohe Konzentrationen gegeben:



Für die nun anstehende Berechnung von ε wurden die beiden letzten Werte für c_s ausgelassen. Sie ergaben sie aus der Konzentration $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ und den Schichtdicken 4 bzw. 5 cm.

Wir erhalten also folgendes Diagramm:



Die Regressionsanalyse liefert folgende Gradengleichung:

$$E = (76715,9104 \pm 812,2403)cs$$

Damit lautet der molare Extinktionskoeffizient: $\varepsilon = 76715,9104 \pm 812,2403 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$.

4. Fehlerrechnung für die Konzentrationen

Da für die zu herstellende Lösung gilt $c_1 = c_2 \cdot \frac{V_2}{V_1}$, lässt sich der Fehler für die Verdünnungsreihe berechnen mit

$$\Delta c_1 = \sqrt{\left(\frac{c_2}{V_1}\right)^2 \cdot (\Delta V_2)^2 + \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^2 \cdot (\Delta c_2)^2 + \left(\frac{V_2 \cdot c_2}{-V_1^2}\right) \cdot (\Delta V_1)^2}$$

Dabei sind: c_1 die gewünschte Konzentration, c_2 Konzentration der Stammlösung, V_2 das zu entnehmende Volumen, V_1 = das Volumen der fertigen neuen Lösung.

Die Stammlösung hatte die Konzentration 10^{-4} mol/L . Ihr Fehler wurde mit 0 angenommen. Zur Entnahme der gewünschten Mengen wurden verschiedene Pipetten verwendet. Diese hatten unterschiedliche Fehler. Auch die verschiedenen Meßkolben hatten unterschiedliche Fehler. In der Tabelle sind die wichtigsten Daten zusammengestellt:

c_1 [mol/L]	V_1 [mL]	ΔV_1	V_2 [mL]	ΔV_2	c_2 [mol/L]	Δc_1
$5 \cdot 10^{-6}$	100	0,15	5	0,07	10^{-4}	$7,54 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 10^{-6}$	50	0,08	10	0,02	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-7}$	50	0,09	25	0,025	$1 \cdot 10^{-6}$	$7,71 \cdot 10^{-9}$
$2 \cdot 10^{-7}$	50	0,06	20	0,04	$5 \cdot 10^{-7}$	$3,12 \cdot 10^{-9}$
$1 \cdot 10^{-7}$	50	0,09	25	0,025	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-9}$

Bei der Berechnung wurde der entstandene Fehler der Konzentration in der Berechnung für die nächste Konzentration übernommen.

5. Diskussion der Ergebnisse

Der Literaturwert für den molaren Extinktionskoeffizienten der wässrigen Rhodamin-B-Lösung liegt bei 72443, $6 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$. Unsere Werte waren:

80119, $7508 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$ aus dem Beerschen Gesetz und

76715, $9104 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$ aus dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Sie weichen um 10,6 % bzw. 5,9 % ab.

Mögliche Fehlerquellen können Fehler in der Verdünnungsreihe sein. Die Abweichung könnte auch am Absorptionsmaximum liegen. Wir haben die Messung bei 555 nm durchgeführt, der Literaturwert liegt jedoch bei 546 nm. Außerdem können Meßfehler auch durch übersehene Bläschen oder nicht ganz saubere Küvette entstanden sein.