

Praktikum Physikalische Chemie

Elektronische Übergänge in Molekülen.
Absorptionen im UV und im Sichtbaren



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Prof. Dr. B. Dick

WS 2018/19

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Organische Moleküle	1
1.2	Übergangsmetallkomplexe	4
1.3	Auswahlregeln und Übergangsintensitäten für optische Übergänge .	7
1.4	Lösungsmittel	8
1.5	Spektralphotometer UV-1800	8
1.5.1	Aufbau	8
1.5.2	Bedienung	10
2	Aufgabenstellung	12
2.1	Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes	12
2.2	Lösungsspektren organischer Moleküle	13
2.3	Lösungsspektrum eines Cr ³⁺ -Komplexes	14
3	Hinweise	15
3.1	Experimentelle Hinweise	15
3.2	Auswertung	16
	Literaturverzeichnis	17
	Tabellen	18

1

Einleitung

Im sichtbaren Spektralgebiet und nahen ultravioletten Bereich (UV) findet man Absorptionen, die hauptsächlich Übergängen zwischen elektronischen Energiezuständen der Atome oder Moleküle entsprechen. So sind z. B. sämtliche Farben und viele photochemische Reaktionen mit Übergängen zwischen elektronischen Zuständen verbunden. Bei der Vielfalt der Moleküle und der Unterschiedlichkeit der Elektronenstrukturen haben sich verschiedene Modelle zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften bewährt.

1.1 Organische Moleküle

Bei organischen Molekülen resultieren die hier zur Diskussion stehenden elektronischen Molekülzustände vorwiegend aus den 2s- und 2p-Zuständen der Kohlenstoffatome. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Moleküls lassen sich durch bindende σ - und bindende π -Zustände sowie durch die zugehörigen antibindenden σ^* - und π^* -Zustände beschreiben. In Verbindungen mit Heteroatomen (wie N, O, S oder Halogenen) gibt es auch elektronische Zustände, die nicht an Bindungen beteiligt sind und mit einem freien Elektronenpaar besetzt sind (nichtbindende Zustände, n-Zustände). Betrachtungen über die Stärke der Wechselwirkungen in den verschiedenen Zuständen ergeben ein einfaches, qualitativ gut verwendbares Energieniveauschema (Abb. 1.1). Elektronische Übergänge können nur von besetzten zu nicht besetzten oder nicht vollständig besetzten Zuständen stattfinden. Der im Grundzustand höchste besetzte Molekülzustand heißt HOMO (highest occupied molecular orbital). Der niedrigste nicht besetzte Zustand heißt LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Viele Moleküleigenschaften werden durch die HOMOs und LUMOs geprägt. Es können die folgenden Übergänge auftreten:

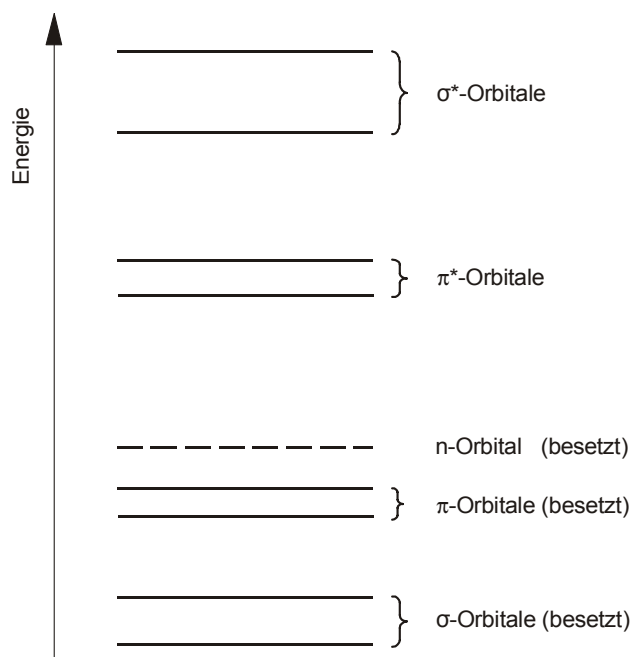


Abbildung 1.1: Vereinfachtes Molekül-Orbitalschema für organische Moleküle. n-Orbitale treten nur in Molekülen auf, in denen sich Atome mit nichtbindenden Elektronen befinden. Die im Text diskutierten Besetzungen der Orbitale beziehen sich auf den Grundzustand des Moleküls. Elektronenanregungen aus besetzten Orbitalen in unbesetzte Orbitale führen zu angeregten Zuständen.

$n \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge findet man nur, wenn freie Elektronenpaare vorhanden sind. Diese besetzen häufig das HOMO. Die Übergänge haben dann die geringste Übergangsenergie. (Abb. 1.1) $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind meistens sehr schwach (Grund: räumlich unterschiedliche Bereiche der n- und der π -Orbitale, siehe die Überlappungsregel, Abschnitt 1.3). Typische ϵ -Werte (ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient) liegen zwischen 5 und 200 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Tab. 1). Die energetischen Lagen sowie die Stärken der Absorptionsbanden von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hängen relativ stark von der Polarität des Lösungsmittels ab.

$\pi \rightarrow \pi^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge findet man bei allen Molekülen, bei denen π -Elektronen an der Bindung beteiligt sind. Enthält das Molekül keine freien Elektronenpaare, dann sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge diejenigen mit geringster Übergangsenergie (HOMO \rightarrow LUMO). Die energetischen Lagen der Absorptionsbanden verschieben sich mit wachsender Konjugationslänge der Moleküle zu kleineren Übergangsenergien (siehe Tab. 2). Erstrecken sich die Absorptionsbanden in den sichtbaren Spektralbereich, dann erscheinen die Moleküle farbig. Die ϵ -Werte liegen in dem weiten ϵ -Bereich

von 10^1 bis $10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, (Tab. 1-3 und 5) Im Allgemeinen findet man pro Molekül mehrere $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

$n \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge findet man bei gesättigten Molekülen mit Heteroatomen, die freie Elektronenpaare besitzen. Die Übergangsenergien liegen meistens über $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ (250 nm). Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten sind etwas höher als die der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. (Verbindungen dieses Typs werden häufig als Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen eingesetzt. Siehe Tab. 1 und 3).

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge werden insbesondere bei gesättigten Kohlenwasserstoffen gefunden, wobei die Übergangsenergien vorwiegend im Vakuum-UV-Gebiet liegen (unter $\approx 190 \text{ nm}$). Diese Übergänge können nur mit speziellen Spektralphotometern (evakuierter Strahlengang) beobachtet werden. Die ϵ -Werte liegen in den gleichen Größenordnungen wie die der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (Tab. 1 und 3).

$\sigma \rightarrow \pi^*$

Die relativ schwachen hochenergetischen $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen meistens unter den sehr starken $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen verborgen.

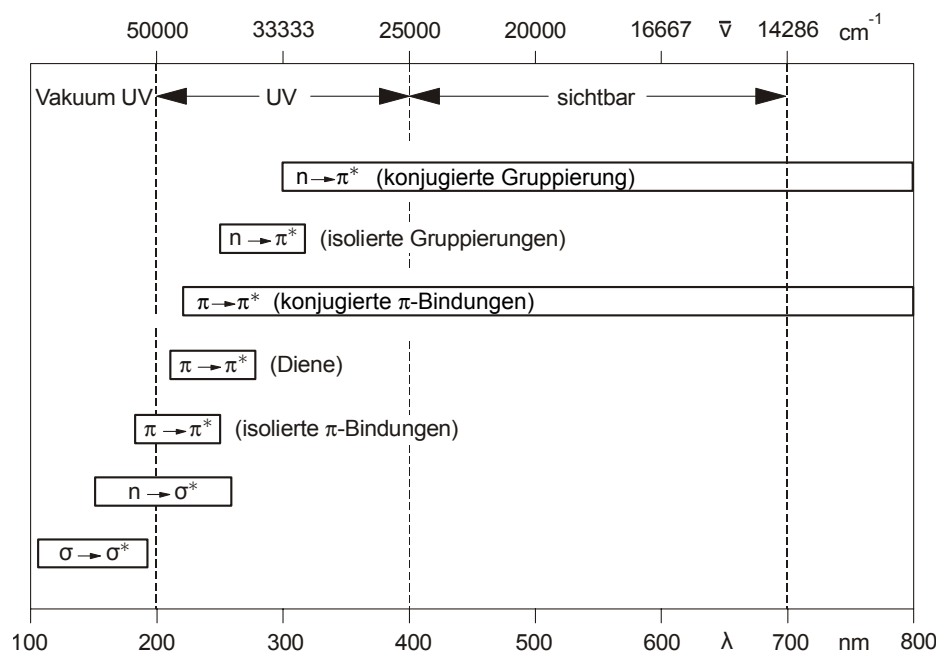


Abbildung 1.2: Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergangstypen (nach [2]).

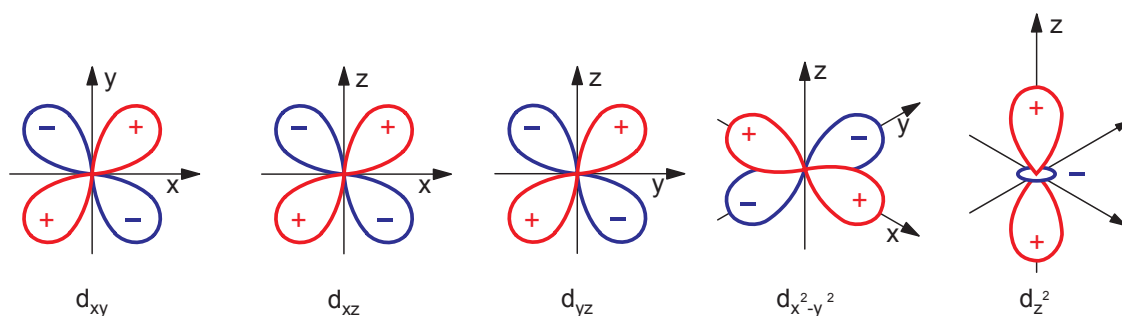


Abbildung 1.3: Die fünf d-Amplitudenfunktionen (Orbitale).

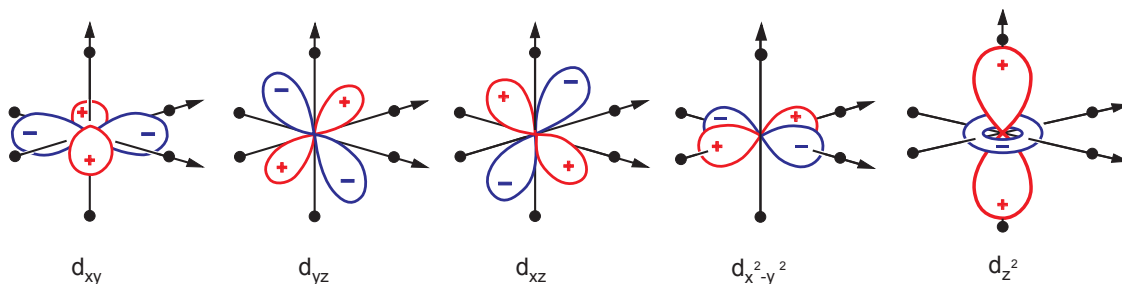


Abbildung 1.4: Perspektivische Darstellung der d-Amplitudenfunktionen (Orbitale) im oktaedrischen (O_h) Komplex. Die schwarzen Punkte stellen die Liganden dar, die sich im Fall oktaedrischer Koordination aus Richtung der Achsen eines kartesischen Koordinatensystems annähern.

In Abb. 1.2 sind die Energiebereiche der oben diskutierten Elektronenübergänge in übersichtlicher Form zusammengestellt. Die hier diskutierte sehr einfache Beschreibung der elektronischen Molekülzustände durch σ -, π - und n -Zustände hat den Charakter einer Abschirmfeldnäherung. Jedes Elektron „bewegt“ sich im Molekül unabhängig von den anderen Elektronen (Einelektronennäherung). In dieser Näherung sind insbesondere die expliziten Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, die Spins der Elektronen sowie die Wechselwirkungen mit den Molekülschwingungen vernachlässigt.

1.2 Übergangsmetallkomplexe

Elektronische Übergänge in Übergangsmetallkomplexen führen sehr oft zu charakteristischen Farben. Cr^{3+} -Zentren bewirken z.B. die rote Farbe des Rubins oder die grüne Farbe des Smaragds. Die entsprechenden Absorptionsbanden lassen sich im Wesentlichen durch Übergänge zwischen den durch das elektrische Feld der Liganden aufgespalteten d-Orbitalen erklären. (d-Amplitudenfunktionen: Abb. 1.3 und 1.4) Die theoretische Beschreibung erfolgt im Rahmen der Ligandenfeldtheorie [5–9]. In vielen Übergangsmetallkomplexen findet man eine oktaedrische (Symbol: O_h -Symmetrie) oder eine nahezu oktaedrische Koordination der Liganden um das

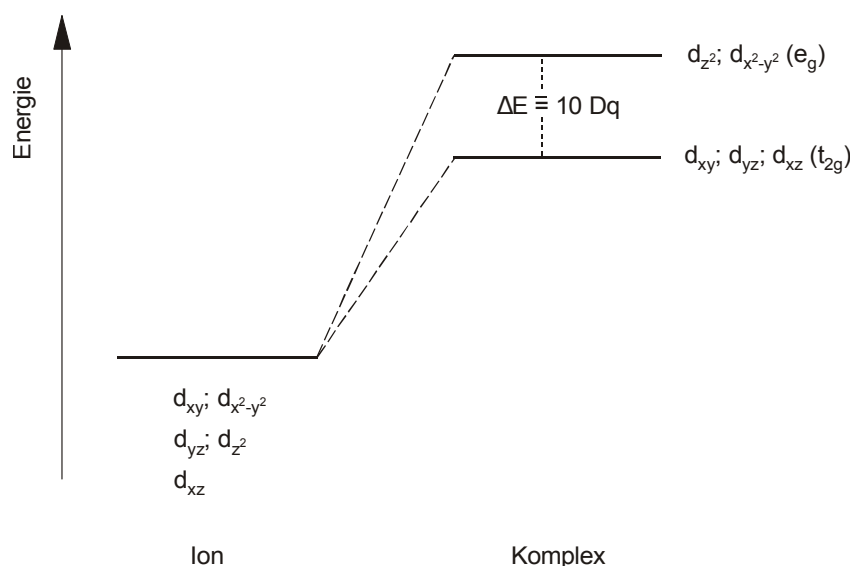


Abbildung 1.5: Aufspaltung der d-Elektronenorbitale in einem oktaedrischen Feld. Den Zuständen des Komplexes werden die gruppentheoretischen Symbole e_g bzw. t_{2g} zugeordnet.

Zentralion (sechs koordinierende Liganden). Die d-Elektronenorbitale, die im freien Ion fünffach entartet sind, spalten in dieser Oktaeder-Symmetrie in einen dreifach und einen zweifach entarteten Zustand auf (Abb. 1.5). Dabei werden die Orbitale, die sich in Richtung der Achsen, also in Richtung der Liganden ausdehnen (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$), aufgrund stärkerer elektrostatischer Abstoßung weiter in der Energie angehoben als die drei restlichen Orbitale (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}). Die Größe der Aufspaltung wird traditionell mit Δ oder $10 Dq$ bezeichnet. Der Wert des sog. Feldstärkeparameters Dq lässt sich experimentell bestimmen. Er hängt unter anderem stark von der Art der Liganden ab. Diese lassen sich nach wachsender Ligandenfeldstärke in der **spektrochemischen Serie** ordnen (Tab. 6, Tab. 7). Die Größe von Dq hängt neben der Art der Liganden auch von der Art des Zentralions und dessen Ladung ab.

Es zeigt sich, dass die Einelektronen-Näherung, die zu dem in Abb. 1.5 dargestellten Orbitaldiagramm führt, im Allgemeinen zu grob für eine Beschreibung der experimentellen Spektren ist. Die Ursache hierfür liegt insbesondere darin, dass dabei die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht vollständig berücksichtigt ist. Aus quantenmechanischen Rechnungen unter Einschluss der Elektronenwechselwirkung erhält man Orgel-Diagramme bzw. Tanabe-Sugano-Diagramme. Abb. 1.6 zeigt als Beispiel ein derartiges Orgel-Diagramm für oktaedrische Chromkomplexe*. Elektronische Übergänge zwischen den aus den d-Orbitalen resultierenden Termen sind

*Häufig werden in den Ordinaten- und Abzissenmaßstäben nicht Energien, sondern auf einen Parameter B normierte Energien aufgetragen. B ist ein Racah Parameter, der zur Beschreibung der Elektron-Elektron Wechselwirkung dient. Er wird im Allgemeinen empirisch ermittelt. Diese etwas modifizierten Diagramme sind die sog. Tanabe-Sugano-Diagramme (siehe z. B. [7, 8])

relativ schwach, da reine d-d-Übergänge paritätsverboten sind. Die ϵ -Werte liegen für Übergänge zwischen Energie-Zuständen mit gleichem Spin (spin-erlaubte Übergänge, z. B. Quartett-Quartett-Übergänge) in der Größenordnung von $100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für Übergänge zwischen Termen mit verschiedenem Spin (spin-verbotene Übergänge oder Interkombinationsübergänge, z. B. Quartett-Dublett-Übergänge) unter $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (bei Cr^{3+} -Komplexen).

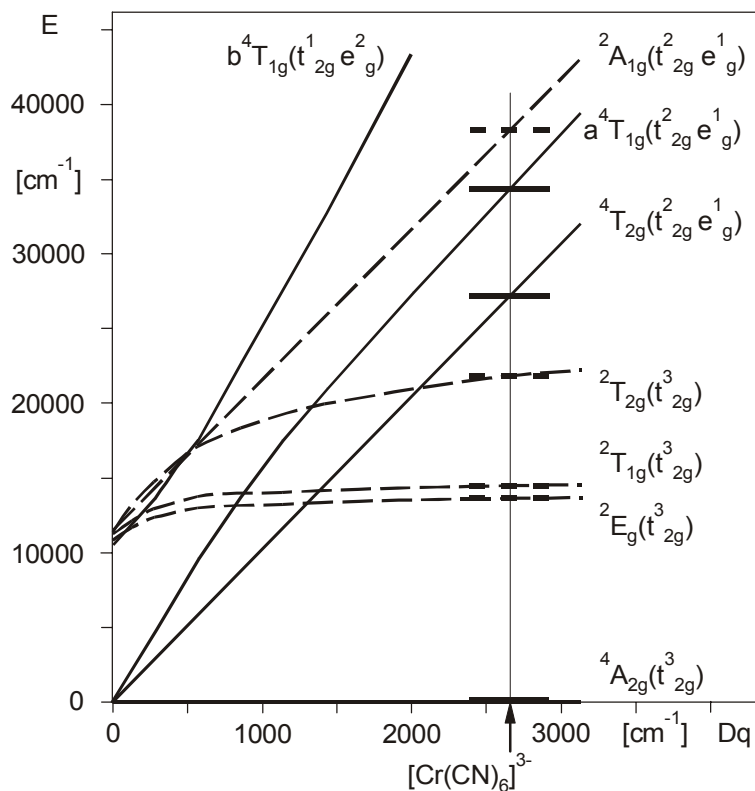


Abbildung 1.6: Berechnetes Energieniveauschema (Orgel-Diagramm) für oktaedrische Cr^{3+} -Komplexe. (Näherung für Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\zeta = 0$)

Erläuterungen zum Orgeldiagramm (Abb. 1.6):

Aus diesem Diagramm kann man für Komplexe mit verschiedenen Liganden, sofern deren Dq -Werte bekannt sind, die Energieniveaus ablesen. Der Grundzustand (${}^4A_{2g}$) liegt in der Abszisse. Als Beispiel ist die Konstruktion des Energieniveauschemas für $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ dargestellt. Nach Tab. 7 gilt für diesen Komplex $Dq = 2660 \text{ cm}^{-1}$. Die Schnittpunkte zwischen der Kurvenschar und der vertikalen Linie durch den Abszissenwert $Dq = 2660 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Energieniveaus des Komplexes $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Wichtige Aussage: Nach quantenmechanischen Rechnungen hat der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand ${}^4A_{2g}$ und dem angeregten Zustand ${}^4T_{2g}$ in oktaedrischen Cr^{3+} -Komplexen immer den Wert $10 Dq$. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ist der niedrigste spin-erlaubte Übergang. Der entsprechende Absorptionspeak ist im Allgemeinen sehr breit.

1.3 Auswahlregeln und Übergangsintensitäten für optische Übergänge

Die Aussage, ein Übergang sei „verboten“, bezieht sich meistens auf eine bestimmte Näherung. In der Natur führen jedoch verschiedene Einflüsse wie Symmetrierniedrigung, Spin-Bahn-Kopplung, Beimischung anderer Elektronenzustände usw. sehr oft dazu, dass die „verbotenen“ Übergänge dennoch beobachtet werden können, allerdings nur mit kleinen Intensitäten. Je mehr dieser „Verbote“ bestehen, desto kleiner ist der ϵ -Wert. Wichtige Regeln sind:

Laporte-Verbot

Besitzt das Molekül ein Symmetriezentrum (Inversionszentrum), so bezeichnet man einen Elektronen-Zustand als gerade (g), wenn seine Wellenfunktion bei Spiegelung am Inversionszentrum ihr Vorzeichen nicht ändert (gerade Parität). Anderenfalls spricht man von einem ungeraden (u) Zustand (mit ungerader Parität). Nach Laporte sind Elektronen-Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten. Beispiel: Atomare p-Funktionen haben u-Parität, d-Funktionen haben g-Parität (vgl. Abb. 1.3). Nach Laporte sind $p \leftrightarrow p$ -Übergänge und $d \leftrightarrow d$ -Übergänge paritätsverboten, $p \leftrightarrow d$ -Übergänge aber paritätserlaubt.

Spin-Verbot

Elektronen-Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Spin-Multiplizitäten ($M_S = 2S + 1$ mit Gesamtspin-Quantenzahl S) sind verboten.

Überlappungs-Regel

Elektronenübergänge zwischen lokalisierten n-Zuständen (n-Elektronen sind im Allgemeinen als Elektronenpaare an den Heteroatomen lokalisiert) und delokalisierten π^* -Zuständen sind verboten [2].

Um den Begriff des „Verbots“ eines Elektronenüberganges mit der relativ einfach messbaren Größe ϵ in Beziehung zu setzen, ist in Abb. 1.7 ein hypothetisches Spektrum dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (für verschiedene Übergänge) über viele Zehnerpotenzen erstrecken können.

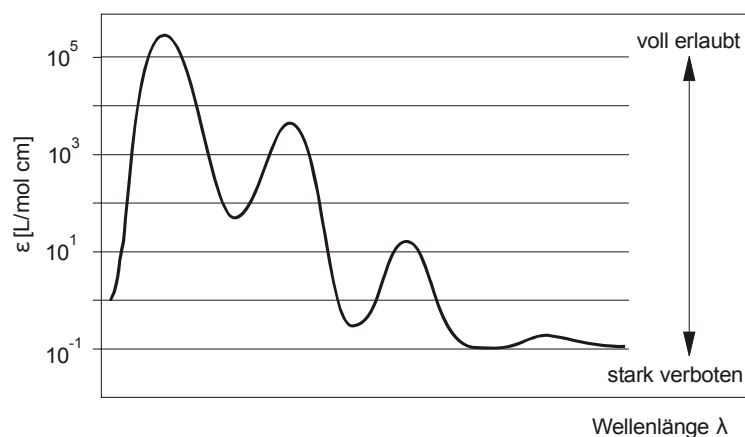


Abbildung 1.7: Hypothetisches Spektrum einer Substanz mit verschiedenen, unterschiedlich stark erlaubten Übergängen. Die logarithmische Ordinatenkala für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ wurde gewählt, um das Spektrum in einem Bild darstellen zu können.

1.4 Lösungsmittel

Nimmt man Absorptionsspektren von Substanzen im gelösten Zustand auf, ist vom Lösungsmittel zu fordern, dass es im zu untersuchenden Spektralgebiet nicht absorbiert. Die Kenntnis der Absorption von Lösungsmitteln ist also eine Voraussetzung zur erfolgreichen Registrierung von Spektren. Von einigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist in Tab. 8 die Durchlässigkeitsgrenze im UV angegeben. Das ist die Wellenlänge, bis zu der das Lösungsmittel (vom Sichtbaren aus) eingesetzt werden kann. Die angegebenen Grenzen gelten für Lösungsmittel, die für die UV-Spektroskopie speziell gereinigt sind (siehe auch Tab. 3).

1.5 Spektralphotometer UV-1800

1.5.1 Aufbau

Abb. 1.8 zeigt ein Schema des optischen Aufbaus des verwendeten Spektralphotometers (UV-1800 von Shimadzu). Als Lichtquelle dient eine Deuterium-Lampe (Spektralbereich: ca. 200 nm-350 nm) oder eine Wolfram-Faden-Lampe (Halogen-glühlampe, Spektralbereich: ca. 350 nm bis zum nahen IR). Über mehrere Spiegel wird das Licht durch einen Spalt S1 in einen Gittermonochromator gelenkt. Im Monochromator wird das Licht spektral zerlegt reflektiert und gelangt über weitere Spiegel zum Austrittsspalt S2. Das monochromatische Licht wird mit einem Strahlteiler aufgeteilt. Die Hälfte des Lichtes wird durch die Probe geleitet, die andere Hälfte durch die Referenzküvette. Hinter den Küvette wird die Restintensität der beiden Strahlen getrennt mit Photodioden P.D. detektiert. Im Spektralphotometer wird aus den Restintensitäten die Absorbanz berechnet.

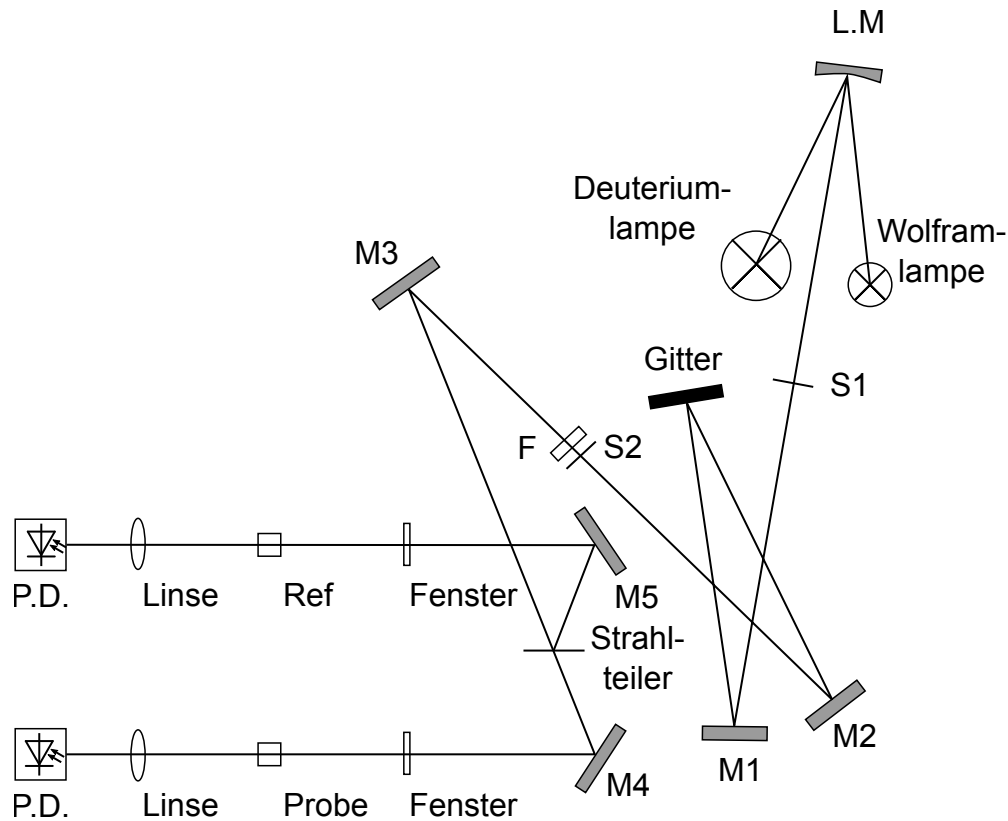


Abbildung 1.8: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektralphotometers zur Messung der Absorption im UV- bzw. im sichtbaren Spektralgebiet am Beispiel des UV-1800 von Shimadzu (nach UVProbe-Hilfedatei). Das Fenster schützt die optischen Elemente vor Staub aus der Umgebung. Die spektrale Spaltbreite S1 und S2 ist fest 1 nm. Das bedeutet, dass das „monochromatische“ Licht eine spektrale Halbwertsbreite von 1 nm hat. (Die Breite des Spaltes ist natürlich größer als 1 nm.) Nach dem der Lichtstrahl den Monochromator passiert hat, wird mit dem Filter F Licht höherer Ordnung entfernt. Über den Spiegel M3 wird das Licht auf den Strahlteiler gelenkt und in einen Referenz- und Probenstrahl geteilt. Nachdem die Strahlen die Referenz- bzw. Probenküvetten passiert haben, wird die Intensität der Strahlen jeweils mit einer Photodiode gemessen.

1.5.2 Bedienung

Das Gerät ist über USB mit dem PC verbunden, sodass die Messung über den PC gesteuert werden kann. Dazu muss erst die Verbindung zwischen Spektrometer und Messsoftware hergestellt werden: Zuerst am Spektrometer die Taste F4 (PC Ctrl) (kräftig) drücken, dann am PC in der Messsoftware (UVProbe) auf den Connect-Button (☞_{connect}) in der unteren Leiste drücken.

Vor Beginn der Messungen (bzw. auch nach längerer Zeit) muss die Basislinie (■ **Baseline**), d.h. das detektierte Licht ohne Küvetten, aufgenommen werden. Dabei dürfen sich keine Küvetten im Spektrometer befinden, der Küvettenhalter sollte aber eingesetzt sein.

Über den Methoden-Button (☑) in der oberen Werkzeugleiste können die Einstellungen der Messung geändert werden, u.a.:

- Einstellungen zur Messung (Measurement): Wellenlängenbereich, Abtastgeschwindigkeit und -intervall
- Informationen zur Probe (Sample Preparation): z.B. Name, Schichtdicke, Konzentration und Lösungsmittel.

Anschließend können die Küvetten zur Messung eingesetzt werden. Im hinteren Küvettenhalter wird die Referenzküvette mit Lösungsmittel eingesetzt, vorne die Küvette mit der Messlösung. Es ist jeweils ein Küvettenhalter für 1 und 2 cm Küvetten vorhanden. Für die 1 mm Küvetten ist kein gesonderter Halter vorhanden. Diese werden mit dem 1 cm Küvettenhalter vermessen, dazu werden die Küvetten plan an eine Seite des Küvettenhalters gestellt.

Ein Klick auf den Start-Button (🏁 **start**) startet die Messung. Dabei wird nach einem Speicherort für die Messdatei gefragt (Datei mit ... auswählen[†]). Der Dateiname darf keine Sonderzeichen wie z.B. ^ oder * enthalten.

Die aufgenommen Spektren werden im rechten Bildschirmteil gelistet. In der Regel ist das zuletzt aufgenommen Spektrum ausgewählt. Durch Doppelklick kann ein anderes Spektrum gewählt werden (wichtig z.B. für das Drucken oder Speichern). Über den Peak-Pick-Button (📏) in der oberen Werkzeugleiste können die Maxima und Minima bestimmt werden. Die Werte werden im linken Bildschirmbereich dargestellt (Abb. 1.9).

Die Messdaten können über File→Save As... gespeichert werden. Als Dateityp muss dabei für die Spektren „Data Print Table (*.txt)“ gewählt werden, damit die Daten weiterverarbeitet werden können. Zusätzlich können alle Spektren am Ende des Versuches mit File→Save All im proprietären Dateiformat der Software gespeichert werden.

Es besteht auch die Möglichkeit die Spektren auszudrucken. Um die Tabelle mit den Extrema im Ausdruck einzubinden, muss diese (in den Standardeinstellungen) ausgewählt sein (z.B. durch einen Klick auf die Überschrift „Peak Pick“). Zur Vermeidung

[†]Speicherort: Desktop/Praktikum/WS20**/Gruppenname/

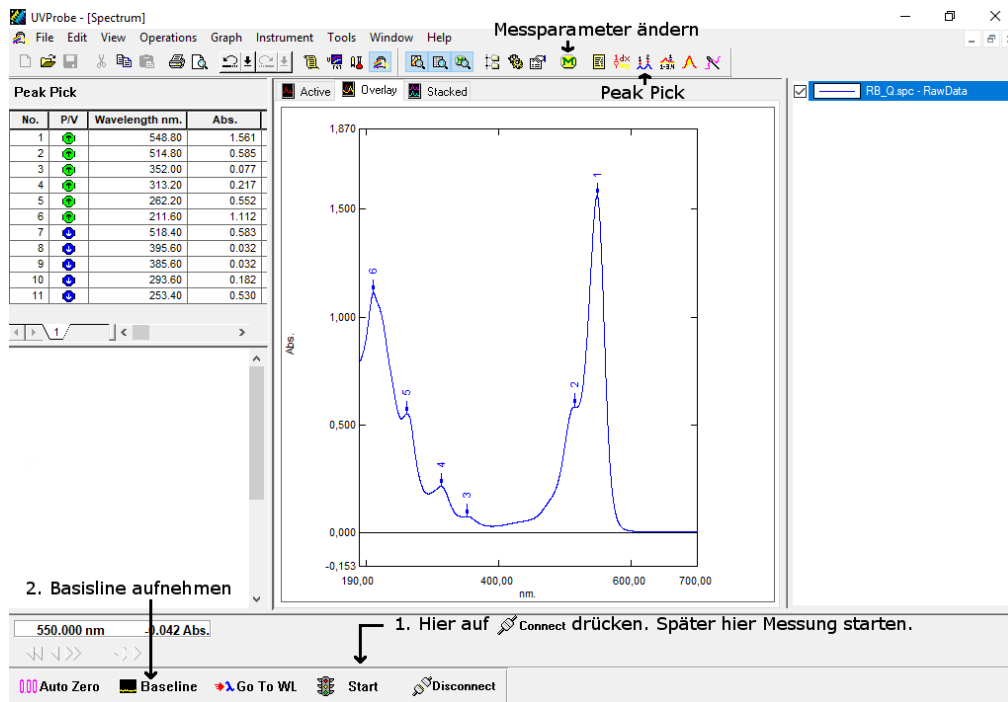


Abbildung 1.9: Bildschirmfoto der UVProbe-Anwendung von Shimadzu.

von unnötigen Ausdrucken sollte ggf. vor dem Drucken (🖨️) die Druckvorschau (🔍) genutzt werden. Dabei kann auch ggf. nur die erste Seite gedruckt werden.

2

Aufgabenstellung

2.1 Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Das Lambert-Beersche Gesetz lautet:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = 10^{-\epsilon(\lambda)cd} \quad (2.1)$$

$$A(\lambda) = -\lg[T(\lambda)] = \epsilon(\lambda)cd \quad (2.2)$$

λ = Wellenlänge, T = Transmission, I = restliche Intensität des Lichtes nach Durchstrahlen der Probe, I_0 = Intensität des Messlichtes vor dem Durchstrahlen der Probe, A = Absorbanz (=Extinktion), ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$], c = Konzentration des absorbierenden Stoffes [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$], d = Dicke der absorbierenden Schicht [cm].

Überprüfen Sie die Gültigkeit dieses Gesetzes für zwei Systeme:

K₂CrO₄-Lösung

Variieren Sie

1. die Konzentration [mol/L] in den Schritten $c_1 = 4 \cdot 10^{-4}$, $c_2 = 1 \cdot 10^{-4}$, $c_3 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ bei konstanter Schichtdicke $d = 1$ cm,
2. die Schichtdicke in den Schritten $d_1 = 0,1$ cm, $d_2 = 2$ cm bei konstanter Konzentration $c = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Tragen Sie die gemessenen Absorbanzen A für das langwellige Absorptionsmaximum als Funktion des Produktes ($c \cdot d$) auf. Die Messpunkte, die aus der Variation der Konzentration bzw. der Schichtdicke resultieren, sollen durch unterschiedliche Symbole dargestellt werden. Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten ϵ . Legen Sie durch alle Messpunkte **eine** Messkurve (=Ausgleichsgerade).

Lösungsmittel: Natronlauge ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L)

$(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ (A) / $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ (B)-Lösung

Vermessen Sie die Lösungen mit den in Tab. 2.1 angegebenen $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen. Es müssen die angegebenen Küvetten verwendet werden.

Tabelle 2.1: Zu vermessende $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ (A) / $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ (B)-Lösungen. Lösungsmittel: Schwefelsäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$). Das Konzentrationsverhältnis (A:B) der Stammlösung beträgt 1:4.

$c[\text{mmol/L}]$	$d[\text{cm}]$	$c[\text{mmol/L}]$	$d[\text{cm}]$
5	0,1	2	1
3	0,1	1	1
0,5	2		

Tragen Sie den Wert des Absorptionsmaximums der langwelligen Absorption gegen die Konzentration auf. **Rechnen Sie dabei die Absorbanzen auf 1 cm Küvetten um (A/d).**

2.2 Lösungsspektren organischer Moleküle

Nehmen Sie die Absorptionsspektren folgender Substanzen auf (400 bis 200 nm; Abtastintervall: 0,05 nm):

Tabelle 2.2: Zu vermessende organische Lösungen. Küvettdicke 1 cm.

Substanz	$c[\text{mol/L}]$	Lösungsmittel
Benzol	$7 \cdot 10^{-3}$	n-Hexan
Benzaldehyd	$5 \cdot 10^{-2}$	n-Hexan
Benzaldehyd	$1 \cdot 10^{-4}$	n-Hexan
1,4-Diphenyl-1,3-Butadien	(siehe Beschriftung)	Benzol

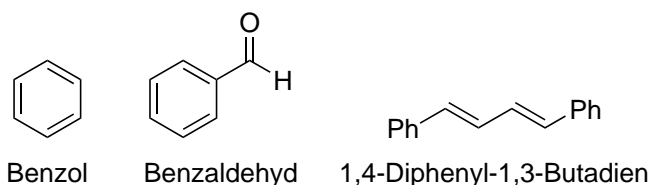


Abbildung 2.1: Strukturformeln der zu untersuchenden organische Moleküle.

2.3 Lösungsspektrum eines Cr^{3+} -Komplexes

Nehmen Sie das Absorptionsspektrum eines oktaedrischen Cr^{3+} -Komplexes auf. (Die Konzentration ist auf dem Messkolben angegeben.)

Lösungsmittel: bidestilliertes Wasser.

3

Hinweise

3.1 Experimentelle Hinweise

1. Die Lösungen werden in der angegebenen Konzentration gestellt.
2. Vor Beginn der Messung muss die Basislinie des Spektralphotometer ohne Küvetten aufgenommen werden.
3. Die Referenzküvette (beim verwendeten Spektralphotometer hinten) wird immer mit dem gleichem Lösungsmittel gefüllt, mit dem die Probe gelöst wurde.
4. Die nicht mehr benötigten Lösungen werden in die dafür vorgesehenen Abfallkanister geschüttet.
5. Die Lösungen werden immer mit sauberen Pasteurpipetten in die Küvetten gefüllt, die gebrauchten Pipetten können in dem dafür vorgesehenen Abfallbehälter entsorgt werden.
6. Eine einwandfreie Absorptionsmessung ist nur möglich, wenn auf peinliche Sauberkeit der Küvetten geachtet wird. Die Küvetten dürfen nicht an den optischen Flächen berührt werden! Die Reinigung der Küvetten erfolgt mit destilliertem Wasser und anschließend mit Aceton. 1 cm- und 2 cm-Küvetten werden in der Zentrifuge getrocknet. **Ausnahme: Die 1 mm-Küvetten dürfen nicht ohne Weiteres in der Zentrifuge getrocknet werden! Bruchgefahr!**
Zerbrochene Küvetten müssen vom dafür verantwortlichen Studenten ersetzt werden. (Preis ca. 100 Euro!)
7. Bereits während der Datenerfassung sollte auf Ungereimtheiten geachtet werden: Liegt die Grundlinie des Absorptionsspektrums bei 0? Ansonsten sind möglicherweise die Küvetten nicht sauber. Sind die erhaltenen Ergebnisse konsistent oder gibt es Ausreißer? Ausreißer sollten dann erneut vermessen werden.

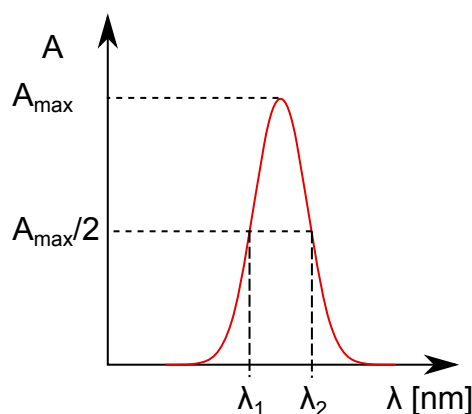


Abbildung 3.1: Die Halbwidthsbreite in Wellenzahlen berechnet sich: $(\frac{10^7}{\lambda_1} - \frac{10^7}{\lambda_2}) \frac{\text{nm}}{\text{cm}}$. Dabei sind λ_1 und λ_2 die Wellenlängen bei denen die Absorbanz der Hälfte der maximalen Absorbanz entspricht.

3.2 Auswertung

1. Diskutieren Sie, ob das Lambert-Beersche Gesetz für beide Lösungen (gem. 2.1) gilt. Falls das nicht der Fall ist, geben Sie eine Begründung an. Denken Sie dabei an mögliche Komplexbildungsreaktionen. Andernfalls bestimmen Sie aus der Steigung der Messkurve den ϵ -Wert des entsprechenden Überganges. Geben Sie Ihr Ergebnis mit einem Messfehler an.
2. Bestimmen Sie für alle Absorptionsübergänge der organischen Substanzen die energetischen Lagen der Absorptionsübergänge und die ϵ -Werte der Maxima. Ordnen Sie die Absorptionsbanden dem Elektronen-Übergangstyp ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ usw.) zu.

Hinweis: Die Auswertung soll analog dem beiliegenden Auswerteschema 1 erfolgen. Benutzen Sie dazu die Tabellen im Anhang.

3. Um welches Ligandensystem handelt es sich bei dem untersuchten Cr^{3+} -Komplex? Beachten Sie dazu die Tabelle mit den Dq-Werten (Tab. 7). Geben Sie ferner für alle auftretenden Übergänge unter Verwendung des Orgeldiagramms (Abb. 4) die gruppentheoretischen Symbole (z.B. ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) an. Bestimmen Sie die ϵ -Werte der Übergänge.





Hinweis: Auswertung mit Hilfe des Auswerteschemas 2 durchführen. In Abb. 3.1 ist die Berechnung der Halbwidthsbreite skizziert. Beachten Sie bei der Angabe von Zahlenwerten, dass die Anzahl der geltenden Ziffern zur Genauigkeit der Messung passen muss.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G.Thieme Verlag, Stuttgart 2016.
- [2] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, G.-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983, Kap. 1 und 2.
- [3] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin/Cummings Publ. Co., Menlo Park, California, 1978
- [4] D. H. Williams, I. Fleming: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- [5] H. L. Schläfer, G. Gliemann: *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akad. Verlags-ges. Frankfurt/Main 1967.
- [6] A. B. P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 419.
- [7] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford: *Inorganic Chemistry*, Oxford.University Press, Oxford 2009, S. 473 ff
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 591 ff
- [9] C. Housecroft: *Inorganic Chemistry*, Pearson, London 2018

Tab. 1: UV-Absorption einfacher chromophorer Gruppen (nach Ref. [1, 2, 3]).

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (λ_{\max} , ϵ_{\max}) zeigen eine relativ starke Lösungsmittelabhängigkeit.

Chromophor	Übergang	Beispiel	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH ₄	122	intensiv
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-CH ₃	130	intensiv
-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₂ O	167	1500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -O-C ₂ H ₅	189	2000
-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-S-CH ₃	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -S-S-C ₂ H ₅	250	380
-N- 	$n \rightarrow \sigma^*$	NH ₃	194	5700
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -NH ₂	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -NH-C ₂ H ₅	193	3000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(H ₅ C ₂) ₃ N	213	6000
-Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI ₃	349	2170
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₂ C=CH ₂	165	16000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₅ C ₂ -CH=CH-C ₂ H ₅	185	7940
-C≡C-	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC≡CH	173	6000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-C≡C-C ₂ H ₅	172	2500
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=O	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	187	950
	$n \rightarrow \pi^*$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	273	14
	$n \rightarrow \pi^*$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	460	schwach
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	190	8000
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	279	15
-N-N-N- -N=O	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-N-N-CH ₃	347	15
	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	300	100
	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	665	20
-NO ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-NO ₂	210	10000
	$n \rightarrow \pi^*$		278	10
-O-N=O	$\pi \rightarrow \pi^*$		219	1120
	$n \rightarrow \pi^*$		357	56

Tab. 1: Fortsetzung

$C=C-C=C$	$\pi \rightarrow \pi^*$		220	20000
$C=C-C=O$	$n \rightarrow \pi^*$		350	30
	$\pi \rightarrow \pi^*$		220	20000
Benzene	$\pi \rightarrow \pi^*$		260	200
Naphthalene	$\pi \rightarrow \pi^*$		310	200
Antracene	$\pi \rightarrow \pi^*$		380	10000

Tab. 2: Langwelligste Absorptionspeaklagen und ϵ_{\max} -Werte einiger Polyene des Typs konjugierter all-trans-Polyene $R - (CH=CH)_n - R$ (nach [1, 4])

n	R = CH ₃		R = C ₆ H ₅	
	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
1	174	24000	306	24000
2	227	24000	334	48000
3	275	30200	358	75000
4	310	76500	384	86000
5	342	122000	403	94000
6	380	146000	420	113000
Lösungsmittel	Petrolether bzw. Ether		Benzol	

Tab. 3: Absorption gesättigter Verbindungen (nach [2])

Verbindung	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	Übergang
CH ₄	125	-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ -CH ₃	135	-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
H ₂ O	167	7000	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ OH	183	500	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ -O-CH ₃	185	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ NH ₂	213	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ Cl	173	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃	258	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ (CH ₂) ₅ SH	224	126	$n \rightarrow \sigma^*$

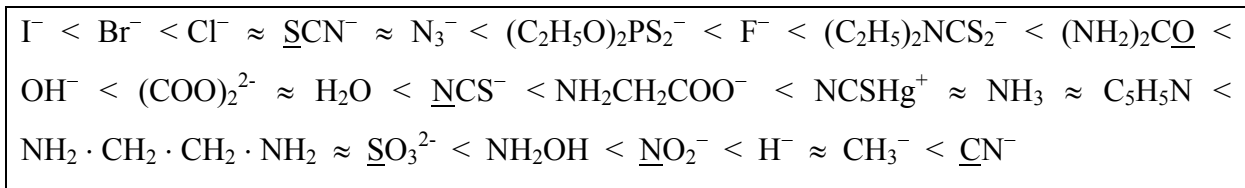
Tab. 4: Absorptionspeaklagen und ϵ_{\max} -Werte (Hauptmaxima) einiger Polyine des Typs $\text{Me}(\text{C} \equiv \text{C})_n\text{Me}$ (nach [1, 4])

n	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
2	-	-	250	160
3	207	135000	306	120
4	234	281000	354	105
5	260,5	352000	394	120
6	284	445000	-	-

Tab. 5: UV-Absorption mono-substituierter Benzole $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{R}$ (nach [1]). Bei den meisten Übergängen handelt es sich um $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

Substituenten R	langwelliger, intensiver Übergang		langwelliger, schwacher Übergang		Solvens
	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	
-H	204	7400	254	204	Wasser
	198	8000	255	230	Cyclohexan
-CH ₃	207	9300	260	300	Ethanol
-C ₂ H ₅	200	31600	259	158	Ethanol
-CH(CH ₃) ₂			251	250	Hexan
-F			259	1290	Ethanol
-Cl	210	7400	264	190	Wasser
-Br	210	7900	261	192	Wasser
-I	207	7000	257	700	Wasser
-OH	211	6200	270	1450	Wasser
-O ⁻	235	9400	287	2600	Wasser
-OCH ₃	217	6400	269	1480	Wasser
-OC ₆ H ₅	255	11000	272	2000	Wasser
			278	1800	
-NH ₂	230	8600	280	1430	Wasser
-NH ₃ ⁺	203	7500	254	160	Wasser
-N(CH ₃) ₂	251	12900	293	1590	Alkohol
-NO ₂			269	7800	Wasser
-CH = CH ₂	244	12000	282	450	Ethanol
-C ≡ CH	236	12500	278	650	Hexan
-C ≡ N	224	13000	271	1000	Wasser
-CH = O	242	14000	280	1400	Hexan
			330	60	
-CO - CH ₃	243	13000	278	1100	Ethanol
			319	50	
-COOH	230	11600	273	970	Wasser
-COO ⁻	224	8700	268	560	Wasser
-SO ₃ H	213	7800	263	290	Ethanol

Tab. 6: Spektrochemische Serie: Ordnung der Liganden nach steigender Ligandenfeldstärke (Dq-Parameter). Je weiter rechts ein Ligand steht, desto stärker ist sein Ligandenfeld und desto stärker ist die in Abb. 3 gezeigte Aufspaltung. Die am Zentralion koordinierenden Atome der Liganden sind unterstrichen.



Tab. 7: Dq-Werte für einige Cr³⁺-Komplexe [6], DMSO = OS(CH₃)₂; urea = (NH₂)₂CO; ox = (COO)₂²⁻; acac = (CH₃ · CO · CH · CO · CH₃)⁻; en = NH₂-CH₂-CH₂-NH₂

Oktaedrische Komplexe	Dq-Werte [cm ⁻¹]
[CrCl ₆] ³⁻	1380
[CrF ₆] ³⁻	1490
[Cr(DMSO) ₆] ³⁺	1580
[Cr(urea) ₆] ³⁺	1620
[Cr(NO ₃) ₆] ³⁻	1700
[Cr(ox) ₃] ³⁻	1740
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	1740
[Cr(NCS) ₆] ³⁻	1770
[Cr(acac) ₃] ⁰	1790
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	2160
[Cr(en) ₃] ³⁺	2190
[Cr(CN) ₆] ³⁻	2660

Tab. 8: UV-Durchlässigkeitsgrenzen für verschiedene Lösungsmittel (uvasol)

Petrolether	195 nm	Tetrachlorkohlenstoff	257 nm
Ligroin		Schwefelkohlenstoff	340 nm
n-Hexan		Methanol	200 nm
n-Heptan		Ethanol	
n-Oktan		Diethylether	200 nm
Cyclohexan		Benzol	270 nm
Decalin	210 nm	Tetrahydrofuran	274 nm
Methylenchlorid	240 nm	Dioxan	240 nm
Chloroform		Wasser	185 nm

Auswerteschema 1: Spektren organischer Moleküle

Substanz	λ_{max} [nm] experiment. Wert	$\bar{\nu}_{\text{max-1}}$ [cm ⁻¹] experiment. Wert	ϵ_{max} [l/mol·cm] experiment. Wert	λ_{max} [nm] Lit./Tab.	ϵ [l/mol·cm] Lit./Tab.	Zuordnung der Übergänge zu den beteiligten MOs	Begründungen / Bemerkungen

Auswerteschema 2: Lösungsmittelspektrum eines Cr³⁺-Komplexes

λ_{max} [nm]	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm ⁻¹]	ϵ_{max} [l/mol·cm]	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] Halbwertsbreite	Zuordnung	Begründungen / Bemerkungen

Dq-Wert:

Ligandensystem: