

UV/VIS-Spektroskopie

T.Lehmann - Freie Universität Berlin 1997 - 2009

Einführung

Mit ultraviolettem und sichtbarem Licht (UV/VIS¹) werden Elektronen angeregt. Bei organischen Substanzen können durch UV/VIS-Spektroskopie nur ungesättigte Systeme angeregt werden. Die UV/VIS-Spektroskopie ist also eine Methode zum Nachweis ungesättigter organischer Substanzen. Eine genaue Analyse von UV/VIS-Spektren ermöglicht Aussagen über die Bindungen im Molekül und wird sehr schnell sehr anspruchsvoll. In diesem Skript geht es nur um das qualitative Verständnis des Absorptionsvorgangs. Sie sollen ‚ein Gefühl‘ für die UV/VIS-Aktivität ungesättigter Systeme bekommen und zum Beispiel vorhersagen können, in welcher Weise sich ein Spektrum ändert, wenn an dem ungesättigten System chemische Änderungen vorgenommen werden. Auch für das Messen solcher Verbindungen sollen Sie das dafür benötigte Verständnis erlangen.

Grundlagen

Der sichtbare Spektralbereich reicht etwa von 400 bis 800 nm. (Die Angaben schwanken bei verschiedenen Quellen etwas, was daran liegt, dass die Empfindlichkeit des menschlichen Auges an den Rändern des angegebenen Bereichs kontinuierlich abnimmt.) Kurzwellig schließt sich der UV-Bereich an, der bis herab zu etwa 200 nm reicht. Unterhalb von 190 nm beginnt die Luft, das Licht zu absorbieren. Messungen unterhalb von 190 nm sind deshalb nur in evakuierten Systemen möglich, weshalb man dann von Vakuum-UV-Spektroskopie spricht. Die Zahlen zeigen, dass UV- und VIS-Bereich jeder für sich eine Oktave des elektromagnetischen Lichtes umfassen. Moderne Spektrometer decken darüber hinaus meist auch ein mehr oder weniger großes Stück des sich am langwelligen Ende anschließenden „nahen IR-Bereichs“ mit ab (z.B. bis 2500 nm). Dort werden Obertöne von Molekülschwingungen spektroskopiert. Auf diese Weise schließt sich der Messbereich der UV-Spektrometer fast lückenlos an die Messgrenze eines IR-Spektrometers an.

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine Elektronenspektroskopie, d.h. es werden Elektronen - genauer: Valenzelektronen - angeregt². Gemäß dem MO-Schema spalten Orbitale bei Überlappung in ein bindendes und in ein antibindendes Orbital auf, wobei im Regelfall die Elektronen alle im bindenden Orbital Platz finden und das antibindende Orbital leer bleibt. Bei der Anregung der Elektronen wechseln diese in das antibindende Orbital.

Da die Energieaufspaltung zwischen dem bindenden und dem antibindenden Orbital mit dem Ausmaß der Überlappung der Atomorbitale zunimmt, liefern σ -Orbitale eine erheblich größere Aufspaltung als π -Orbitale. Die Absorption für einen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang liegt deshalb im Vakuum-UV-Bereich, während $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im „normalen“ UV-Bereich liegen oder auch in den sichtbaren Bereich hineinragen können. Auch nicht bindende Elektronen, die Bestandteil der freien Elektronenpaare sind, können angeregt werden und zwar sowohl in die π^* - als auch in die σ^* -Orbitale. Dabei ist für der $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang wiederum mehr Energie

¹ „VIS“ ist das Akronym für „visible“

² Man kann auch innere Elektronen anregen, benötigt dazu aber Röntgenstrahlung.

erforderlich, weshalb dazu Strahlung auf der Grenze zwischen „normalem“ und Vakuum-UV-Bereich erforderlich ist, während der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im UV- und im sichtbaren Bereich liegen kann. Eine schematische Darstellung der Elektronenübergänge finden Sie in Abbildung 1, eine Darstellung typischer Absorptionsbereiche in Abbildung 2.

Der Aufenthalt eines Elektrons in einem antibindenden Orbital ist zwangsläufig mit einer Lockerung der betreffenden chemischen Bindungen verbunden. Sichtbares Licht und UV-Licht steht deshalb an der Schwelle zur bindungsspaltenden Strahlung. Normalerweise kehrt das Elektron sofort wieder in den Grundzustand zurück und alles ist wie vorher. Mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit sind aus dem angeregten Zustand aber auch andere Relaxationsvorgänge möglich, die mit Bindungsbrüchen einhergehen. Ausbleichende - also nicht „lichtechte“ Farbstoffe sind Belege aus dem täglichen Leben für dieses Verhalten.

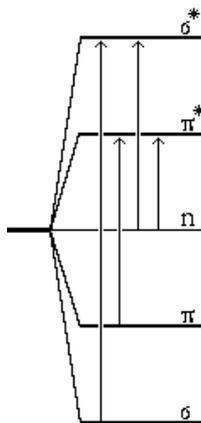


Abbildung 1: Molekülorbitale und Elektronenübergänge

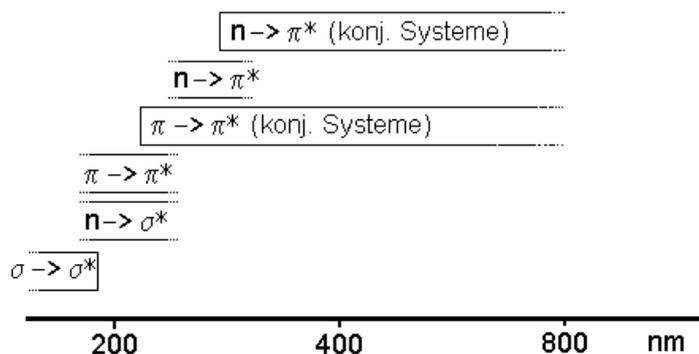


Abbildung 2: Typische Absorptionsbereiche verschiedener Elektronenübergänge

Die Elektronenanregung ist stets mit einer ganzen Kaskade möglicher Schwingungs- und Rotationsanregungen gekoppelt. In Lösung verschwimmen diese Einzelabsorptionen zu einer gemeinsamen Hüllkurve, die Sie im Spektrum als breite Bande wahrnehmen. Für das angeregte Elektron gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten, wieder in den Grundzustand zurückzugelangen.

Internal conversion

Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt strahlungslos. Das Elektron muss dazu die Möglichkeit haben, auf dem „Weg nach unten“ mehrere Zwischenstationen zu durchlaufen, um die Energie dabei „häppchenweise“ wieder abzugeben.

Fluoreszenz

Unter Fluoreszenz versteht man den direkten Rücksprung in den Grundzustand unter Abgabe von Licht. So ganz direkt ist aber auch der nicht, weil die mit angeregten Schwingungs- und Rotationsanregungen zuvor relaxieren. Überdies landet das Molekül beim Rücksprung des Elektrons wiederum nicht direkt im Grundzustand sondern auch wieder in angeregten Schwingungs- und Rotationsniveaus, die im Nachgang auch wieder relaxieren. Die Lichtemission ist deshalb grundsätzlich längerwellig als die Absorption.

Phosphoreszenz

Auch hier erfolgt die Rückkehr in den Grundzustand unter Strahlungsabgabe. Das Elektron landet aber zuvor unter Spinumkehr in einem sogenannten Triplettzustand. Natürlich muss der Spin zur Rückkehr in den Grundzustand wiederum umgepolt werden. Da dies quantenmechanisch verboten ist, hat der Triplettzustand eine recht hohe Lebensdauer. Phosphoreszierende Substanzen zeigen deshalb nach der Anregung ein längeres Nachleuchten.

Von der anspruchsvollen Theorie, die hinter dem Absorptionsvorgang steckt, war schon die Rede. In einem späteren Studienabschnitt werden Sie mehr darüber erfahren. Merken sollten Sie sich dagegen jetzt schon, dass Elektronenübergänge quantenmechanisch erlaubt oder verboten sein können. „Verboten“ bedeutet, dass es sich um einen wenig wahrscheinlichen Übergang handelt, die betreffenden Absorptionsbanden also klein sind. Umgekehrt sind sie bei einem „erlaubten“ Übergang intensiv. Ein typischer Fall sind aromatische Systeme, die neben erlaubten stets meist mehrere verbotene Übergänge mit gut strukturierten und sehr charakteristischen Absorptionsbanden haben³. Abbildung 3 zeigt als Beispiel das Spektrum von Toluol.

³ Die verbotenen Übergänge sind überdies längerwelliger als die erlaubten und sind daher einfacher zu messen.

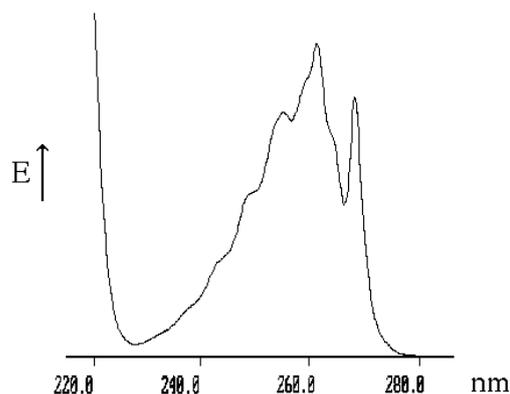


Abbildung 3: UV/VIS-Spektrum von Toluol

Die Banden zwischen 240 und 280 nm gehören zu „verbotenen“ Übergängen. Der steile Anstieg unterhalb 220 nm gehört zu einem „erlaubten“ Übergang, dessen Bande etwa 100 Mal intensiver ist als die hier dargestellten „verbotenen“ Banden.

Auch wenn Sie später mehr über die theoretischen Hintergründe des Absorptionsvorgangs wissen werden, wird die folgende Erkenntnis weiterhin Gültigkeit haben:

Es ist nicht möglich, aus einem Absorptionsspektrum ohne weitere Information auf die molekulare Struktur zu schließen!

Im Praktikum werden UV/VIS-Spektren aus zwei Gründen angefertigt:

1. Struktursicherung durch Vergleich mit einem vorhandenen Literaturspektrum
2. Untersuchung der Absorption farbiger, also im sichtbaren Bereich absorbierender Verbindungen. (Wo muss ein Farbstoff absorbieren, wenn er grün aussieht?)

Aufnahme und Auswertung eines UV-Spektrums

UV/VIS-Spektren werden im Gegensatz zu IR- und NMR-Spektren auch heute noch immer „scannend“ aufgenommen, d.h. das von der Lichtquelle kommende Licht wird in einen Monochromator geleitet, der bei der Spektrenaufnahme den gewünschten Wellenlängenbereich durchfährt.

- Merke: Alle UV/VIS-Spektrometer registrieren immer vom langwelligen Ende beginnend in Richtung kleinerer Wellenlängen

Üblicherweise gibt es für den UV- und den VIS-Bereich je eine Lichtquelle. Sichtbares Licht wird von einer „normalen“ Wolframfadenlampe (meist Halogenlampe) erzeugt. Das Funktionsprinzip der UV-Lichtquelle soll hier nicht weiter erläutert werden. Wichtig ist aber, dass die UV-Lampe sehr teuer ist (ca. 800,- €) und nur eine begrenzte Lebensdauer (800 Stunden + X) hat. Der Lampenwechsel erfolgt bei etwa 325 nm automatisch.

- Vermeiden Sie kurzfristiges Aus- und wieder Anschalten, da die damit verbundenen Temperaturwechsel vor allem die UV-Lampe besonders stark belasten! Verabreden Sie

Messzeiten möglichst gemeinsam, damit das Gerät nicht unnütz im Leerlauf angeschaltet bleibt!

Die Substanzen werden in Lösung gemessen. Dazu müssen sie in eine Küvette gegeben werden. Vor allem Brillenträger wissen, dass es bei Phasenübergängen - also z.B. Luft/Glas - zu Reflexionsverlusten kommt⁴. Lösemittel können auch eine gewisse Eigenabsorption haben. All das würde zu einer Verfälschung des Spektrums führen, weshalb man zusätzlich das „Spektrum“ einer gleich beschaffenen Küvette misst, die statt der Lösung aber nur das reine Lösemittel enthält. Das kann auf verschiedene Art und Weise geschehen:

In „Einstrahlspektrometern“

wird erst das reine Lösemittel gemessen und abgespeichert. Alle folgenden Spektren werden um den Effekt des abgespeicherten Vergleichsspektrums korrigiert. Das Messlicht muss dazu über einen langen Zeitraum intensitätsstabil bleiben.

In „Zweistrahlspektrometern“

werden beide Küvetten gleichzeitig gemessen. Das monochromatische Licht muss dazu in einen Probenstrahl und einen Vergleichsstrahl aufgespalten werden. Die Vergleichslösung wird bei jeder Messung erneut mitgemessen. Auch bei Zweistrahlspektrometern muss vor der eigentlichen Messung ein „Nullabgleich“ durchgeführt werden, weil das optisch in Proben- und Vergleichsstrahl aufgespaltene Licht abgeglichen werden muss. Mit anderen Worten: Die beiden am Ende der Lichtstrahlen sitzenden Detektoren müssen „wissen“, was für jede gemessene Wellenlänge 100 % Lichtintensität ist.

Das Praktikumsgerät ist ein Zweistrahlspektrometer. Den prinzipiellen Aufbau zeigt Abbildung 4.

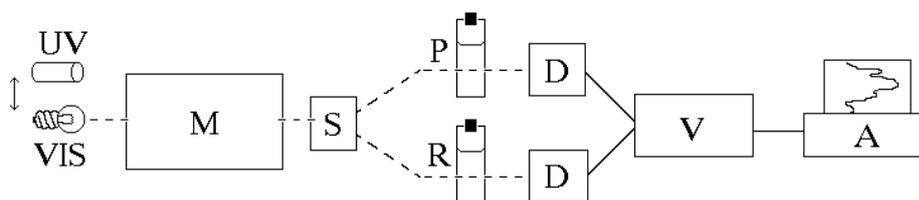


Abbildung 4: Aufbau eines Zweistrahlspektrometers

- UV* = UV-Lampe, *VIS* = Lampe für den sichtbaren Bereich
- M* = Monochromator
- S* = Strahlenteiler
- P* = Probenküvette
- R* = Vergleichsküvette (Referenzküvette)
- D* = Detektor
- V* = Verstärker
- A* = Ausgabegerät (Computer.)

Die verwendeten Küvetten können aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Die wichtigsten sind:

⁴ Sie kaufen sich zur Verminderung dieses störenden Effekts „entspiegelte Gläser“

„Optisches Spezialglas“

Verwendbar von 320 - 2500 nm. Die auf der Küvette angebrachte Kennung lautet „OS“.

Quarzglas „Suprasil“

Verwendbar von 200 - 2500 nm. Die Kennung lautet „QS“.

Obacht! Die Kennungen „OS“ und „QS“ sind täuschend ähnlich! „OS“-Küvetten sind im UV-Bereich aber nicht mehr transparent, d.h. sie können mit diesen Küvetten unmöglich im UV-Bereich messen! Achten Sie auf den feinen Unterschied! Zum Glück tragen die neueren Küvetten inzwischen zusätzlich eine Farbkennzeichnung: „OS“-Küvetten haben einen grünen, „QS“-Küvetten einen blauen Streifen.

Quarzglas „Infrasil“

Verwendbar von 225 - 3600 nm. Die Kennung lautet „QI“. Die Farbkennzeichnung ist rot.

Alle Küvetten haben optisch geschliffene Fenster, so dass es zu keinerlei Lichtbeugungen kommt. Darüber hinaus ist der Abstand der Küvettenfenster genau definiert und maßhaltig, so dass die Schichtdicke der gemessenen Lösung exakt bekannt ist. Trotz Ihrer kleinen Abmessungen sind Küvetten also Präzisionsinstrumente und deshalb entsprechend teuer.

Küvetten gibt es in den verschiedensten Ausstattungen. Wichtig für das Praktikum ist, dass sie mit einem Stopfen fest verschließbar sind, damit keine Lösungsmitteldämpfe austreten können, die Unheil im Spektrometer anrichten. Die Standardküvetteneschichtdicke beträgt 1 cm.

Naheliegender wäre es, im Spektrum das prozentuale Restlicht gegen die Wellenlänge aufzutragen. Die Angabe einer derartigen - bei IR-Spektren noch weit verbreiteten „Transmission“ - ist aber für UV/VIS-Spektren unpraktisch, weil nach dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht die Transmission sondern vielmehr der Ausdruck $\lg(I_0/I)$ proportional zu Konzentration und Schichtdicke der Küvette ist.

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Der Ausdruck $\lg(I_0/I)$ heißt Extinktion und wird mit „E“ abgekürzt. Früher war die Abkürzung „A“ (= Absorbance) gebräuchlich. UV/VIS-Spektrometer können durchweg unmittelbar die Extinktion gegen die Wellenlänge darstellen, so dass keinerlei Umrechnungen notwendig sind.

ε ist der Proportionalitätsfaktor und heißt „Extinktionskoeffizient“. Je größer der Extinktionskoeffizient umso intensiver die Bande. Werte von „Null“ bis um die 500.000 sind möglich. Wenn dadurch Probleme auftreten, sehr schwache neben sehr starken Banden darstellen zu müssen, logarithmiert man die Extinktion gern ein zweites Mal und hat dadurch den Effekt, dass schwache Banden stark verstärkt dargestellt werden und starke Banden entsprechend abgeschwächt. Die meisten Spektrometer können der Einfachheit halber auch die logarithmierte Extinktion, also $\lg[\lg(I_0/I)]$ darstellen. Die beschriebene Stauchung und Verstärkung führt gegenüber der nicht logarithmierten Darstellung zwangsläufig zu einer gewissen Verzerrung der Banden, die Sie bei Vergleichen in Rechnung stellen müssen.

Da ein logarithmischer Ausdruck grundsätzlich dimensionslos ist, kann man sich bei dem Lambert-Beerschen Gesetz nicht, wie sonst bei Formeln oft möglich, die Dimensionen der einzelnen Größen herleiten. Sie müssen sich daher merken, dass der Extinktionskoeffizient so definiert ist, dass die Konzentration c in [mol/l] und die Schichtdicke der Küvette in [cm] angegeben werden muss. Da im Praktikum grundsätzlich 1-cm-Küvetten verwendet werden, ist also die Schichtdicke „1“ und kann weggelassen werden, weshalb sich das Lambert-Beersche Gesetz vereinfacht zu:

$$E = \varepsilon \cdot c$$

Üblicherweise gibt man zur Beschreibung eines Spektrums nur Bandenlage und Extinktionskoeffizienten der **Maxima** an, aber grundsätzlich kann man den Extinktionskoeffizienten für jede beliebige Wellenlänge angeben. Mit dem Extinktionskoeffizienten kann man theoretisch die Stärke einer Absorptionsbande für jede beliebige Konzentration berechnen. Dafür gelten allerdings ein paar Einschränkungen:

- Nicht alle Chromophore gehorchen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Dissoziierende Komplexe wie zum Beispiel das Eisenrhodanid verlieren ihre Farbigkeit bei Verdünnung viel stärker, als nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu erwarten wäre.
- Das Absorptionsverhalten von Substanzen ist lösemittelabhängig. Der Extinktionskoeffizient gilt also immer für ein bestimmtes Lösemittel.
- Man kann nicht beliebig konzentrierte Lösungen messen. Kommt beim Detektor nichts mehr an, kann der nicht mehr zwischen „dunkel“ und „ganz dunkel“ unterscheiden.

Zu den beiden letzten Punkten gleich mehr.

Messfehler

Füllhöhe der Küvetten

Für eine fehlerfreie Messung ist es erforderlich, dass das gesamte Messlicht die Probe durchstrahlt. Geht ein Teil des Lichts an der Probe vorbei, so gibt es zum einen starke Verfälschungen durch Beugungseffekte z.B. an der Flüssigkeitsoberfläche, zum anderen eine Abflachung der Banden, weil das Messlicht z.T. ungeschwächt die Probe passiert. Die Küvette muss deshalb mehr als bis zur Hälfte mit Lösung gefüllt sein. (Siehe Abbildung 5.) Vermeiden Sie es aber, die Küvette luftblasenfrei zu füllen. Sie provozieren damit ein Verschütten beim Verschließen und riskieren, dass der hineingedrückte Stopfen einen beträchtlichen Druckstau in der Küvette verursacht.

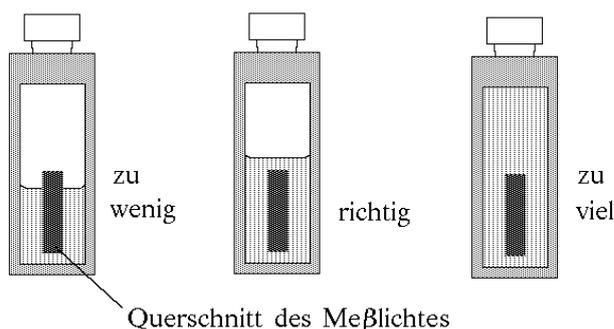


Abbildung 5: Richtiges Füllen von Küvetten

Extinktionsbereich

Machen Sie sich klar, dass bei einer Extinktion von 2 das durch die Probe hindurchgestrahlte Messlicht auf ganze 1 % seiner ursprünglichen Intensität geschwächt ist⁵. Bei einer Extinktion von 3 ist es gar nur noch 1 %. Auch die besten Spektrometer können keine höheren Extinktionen messen. Wenn Sie eine Lösung präparieren, die am Bandenmaximum eine Extinktion >3 aufweist, werden Sie keine Bande mehr sehen, sondern ein verrauschtes Plateau. Es sieht aus, als hätte jemand das Maximum „abgerissen“. Da bei Extinktionen >2 das Spektrum auch schon deutlich schlechter zu werden beginnt, sollten Sie grundsätzlich dafür sorgen, dass die Extinktionswerte den Wert von 2 nicht überschreiten. Die Frage des „wie-wiege-ich-wenig-genug-ein,-damit-die-Extinktion-unterhalb-von-2-bleibt“ ist die vorherrschende Frage des Praktikums, weil entsprechend empfindliche Waagen einen Praktikumsbetrieb nicht lange überdauern würden. Angenommen, der Extinktionskoeffizient des Maximums sei 1000, ergäbe sich

$$c = \frac{E}{\epsilon} = \frac{2}{1000} = 0,002 \text{ Mol/l}$$

Wäre das Molekulargewicht der Substanz 100, so wären 0,2 g pro Liter Lösungsmittel einzuwiegen, bei einem adäquaten Ansatz von ca. 10 ml also ganze 2 mg. Die UV/VIS-Spektroskopie ist also eine extrem empfindliche Methode, bei der - mit Verlaub - auch jeder kleine Dreckeffekt stark verfälschend wirken kann.

Werden in einem Spektrum wie beschrieben Lage und Intensität der Maxima ausgewertet, so handelt es sich um ein „**quantitatives**“ Spektrum. Interessiert man sich dagegen nur für die Lage der Banden, so handelt es sich um ein „**qualitatives**“ Spektrum. Bei einem qualitativen Spektrum mögen Sie sich über die ersparte Rechnerei freuen, aber Sie müssen trotzdem darauf achten, dass die Extinktionswerte <2 bleiben. Wenn Sie also falsch geraten haben, hilft alles nichts: Sie müssen so lange verdünnen, bis die Konzentration passend ist. Es kann sein, dass das Rechnen manchmal doch schneller geht ...

Am anderen Ende der Empfindlichkeitsskala können moderne Spektrometer Extinktionen routinemäßig bis herab auf etwa 0,001 sicher erfassen.

⁵ Setzen Sie dazu in dem Ausdruck $E = \lg(I^0/I)$ für E den Wert 2 ein und entlogarithmieren Sie!

Absorption des Lösemittels

Auch jedes reine Lösungsmittel beginnt im kurzwelligen Bereich mehr oder weniger früh zu absorbieren. Die nachfolgende Tabelle zeigt die kurzwellige Grenzwellenlänge einiger Lösungsmittel. Brauchbare Ergebnisse werden nur oberhalb dieser Grenzwellenlänge erhalten.

Lösungsmittel	verwendbar bis ca. [nm]
Aceton	340
Ethanol	220
Chloroform	250
Cyclohexan	220
Diethyether	230
Hexan	210
Tetrachlormethan	275
Tetrahydrofuran	260
Toluol	300

Verunreinigungen können die Eignung des Lösungsmittels im UV-Bereich weiter eingrenzen. Sie mögen einwenden, dass solche Effekte ja in Proben- und Vergleichsküvette in genau gleicher Weise auftreten, sich also bei der Bildung des Quotienten I_0/I gegenseitig aufheben müssten. Dies stimmt nur theoretisch! Praktisch hat dies zur Folge, dass das Messlicht in beiden Strahlengängen stark geschwächt wird, die Werte I_0 und I also sehr klein werden. Auch in diesem Fall gilt, dass solch kleine Messgrößen nicht mehr sicher erfasst werden können. Sie werden ein stark verrauschtes - auch verzerrtes Spektrum erhalten.

Ob ein Lösemittel farbig ist oder nicht, können Sie sehen. Absorptionen im UV-Bereich können Sie aber nicht sehen. Es ist daher zeitökonomisch sinnvoll, sich im Praktikum der Eignung eines Lösungsmittels für den UV-Bereich stets experimentell zu versichern. Messen Sie also zuallererst ein Spektrum des reinen Lösungsmittels, das Sie verwenden wollen. Wenn Sie den Inhalt eines konkreten Behältnisses als brauchbar detektiert haben, so verwenden Sie für alle Ihre Messungen die gleiche Flasche!⁶ Wenn Sie später in einem eigenen Messlabor arbeiten, werden Sie besondere Lösungsmittel benutzen, die vom Hersteller mit einer garantierten optischen Transparenz geliefert werden⁷. Solche Lösungsmittel sind sehr teuer. Für die Aufnahmen im Praktikum reichen die vorhandenen Lösungsmittelqualitäten aus.

- **Verwenden Sie nur saubere Lösungsmittel! Achten Sie auf peinliche Sauberkeit der verwendeten Geräte!**
- **Vermeiden Sie sehr kleine Extinktionen! Diese erfordern einen höheren messtechnischen Aufwand zur rauschfreien Registrierung. (Das Spektrum muss z.B. sehr**

⁶ Für die Dauer der Messung sollte möglichst auch kein anderer sich an der Flasche zu schaffen machen.

⁷ Die Firma Merck vertreibt solche Lösemittel unter der Bezeichnung „UVASOL“.

langsam ausgeschrieben werden.) Außerdem ist der durch Verunreinigungen bedingte Fehler erheblich durchschlagender.

Anwendungen der UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektrometer können in der Regel mehr als ein Spektrum messen. So lassen Sie sich z.B. auch im „Time drive“-Modus betreiben. Dabei wird eine konstante Wellenlänge über die Zeit gemessen. Chemische Reaktionen in der Küvette oder die laufende Qualitätskontrolle eines Produkts, wobei man dann zweckmäßigerweise eine Durchflussküvette verwendet, sind mögliche Anwendungen. Man kann dazu das Spektrometer auch veranlassen, den Extinktionswert gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz gleich in [Mol/l] - und wenn es sich um eine einheitliche Substanz handelt, sogar in [%] Gehalt ausgeben lassen.

Geräte, die nur einen von Hand verstellbaren Monochromator haben und also kein Spektrum aufnehmen können, heißen „Photometer“. Ein UV/VIS-Spektrometer kann natürlich auch alles, was ein Photometer kann. Man kann also den Monochromator auf eine bestimmte Wellenlänge positionieren und die Extinktionswerte ablesen.

Für die verschiedenen Erfordernisse gibt es die mannigfaltigsten Küvetten. Einige Beispiele für Küvettentypen zeigt Abbildung 6.

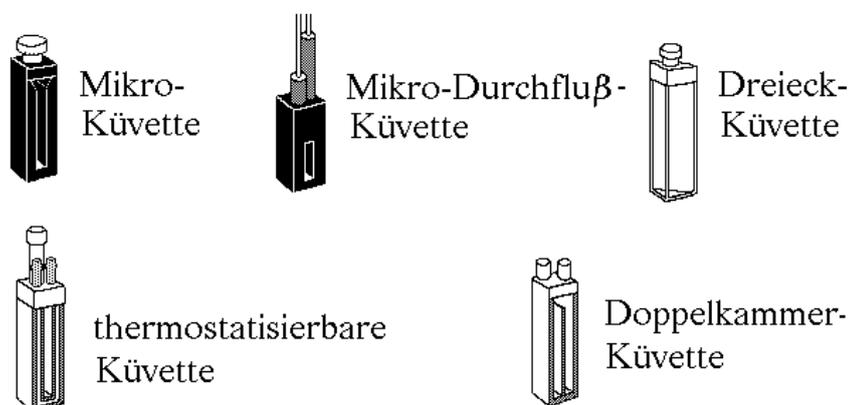


Abbildung 6: Beispiele für verschiedene Küvettentypen

***Mikroküvetten** werden oft gerätespezifisch angeboten und sind so konstruiert, dass das Spektrum mit dem minimal notwendigen Volumen registriert werden kann.*

***Durchflussküvetten** kann man zur Qualitätskontrolle eines Produkts einsetzen oder zur Bestimmung der eluierten Fraktionen einer Chromatographie.*

***Dreieckküvetten** werden in der Fluoreszenzspektroskopie benötigt.*

*Der Verwendungszweck **thermostatisierbarer Küvetten** erklärt sich von selbst.*

*Gibt es Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen? Füllen Sie eine Lösung der einen Sorte in die eine Hälfte einer **Doppelkammerküvette** und die Lösung der anderen Sorte in die andere Hälfte. Messen Sie das Spektrum. Dann stellen Sie die Küvette mehrfach auf den Kopf, so dass sich die Inhalte beider Kammern vermischen. Ändert sich das Spektrum jetzt, gibt es solche Wechselwirkungen, sonst vermutlich nicht.*

Farbenlehre

Wenn ein Stoff eine bestimmte Wellenlänge absorbiert, also aus dem kontinuierlichen Lichtspektrum herausfiltert, so muss dessen Farbe durch das „übriggebliebene“ Licht bedingt sein. Man „sieht“ also die Komplementärfarbe des absorbierten Lichtes. Um zu einer Spektralfarbe die Komplementärfarbe zu ermitteln, gibt es sehr komplizierte Darstellungen in einschlägigen Lehrbüchern der Physik. Für vereinfachende Betrachtungen reicht auch ein simpler Farbkreis, wie er in Abbildung 7 dargestellt ist.

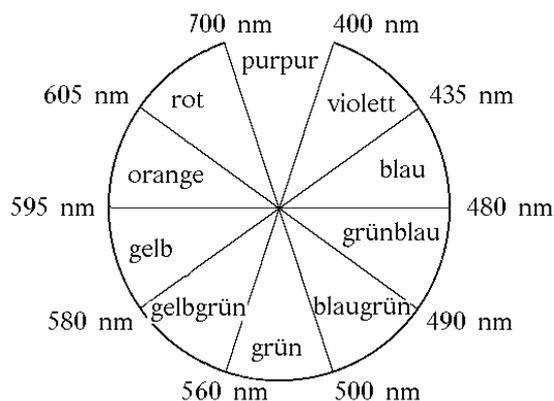


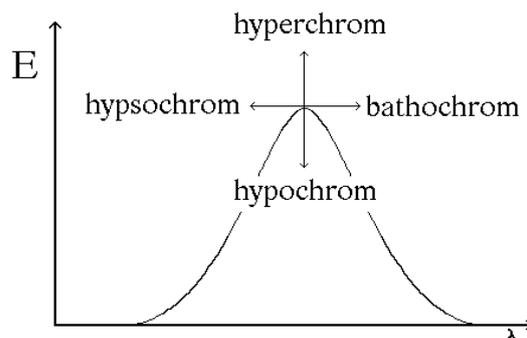
Abbildung 7: Farbkreis

„Grob über den Daumen“ können Sie auch einfach die drei Grundfarben (denken Sie an fotografische Prozesse oder an die Lichtpunkte einer Farbbildröhre!) „rot“, „gelb“ und „blau“ an die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks anschreiben und die verbleibenden Freiräume mit den Zwischentönen ausfüllen. Nach dem Farbkreis in Abbildung 7 muss also ein blauer Farbstoff gelbes Licht absorbieren, also ein Absorptionsmaximum bei 580 - 595 nm haben. Umgekehrt absorbiert ein gelber Farbstoff blaues Licht, hat also ein Absorptionsmaximum bei 435 - 480 nm.

Der Farbkreis liefert Ihnen nur provisorische Annahmen. Tatsächlich verhält es sich so, dass der visuelle Eindruck auch ein anderer sein kann, weil die Absorptionsbanden mehr oder weniger breit, sehr oft auch unsymmetrisch sind oder weil mehrere Banden auftreten und weil das menschliche Auge Farben unterschiedlich stark wahrnimmt.

Definitionen

Zur Beschreibung von Bandenverschiebungen dienen die in der Abbildung 8 aufgeführten Begriffe:


Abbildung 8 Nomenklatur von Bandenverschiebungen

Eine bathochrome Verschiebung nennt man auch - etwas lax - eine „Rotverschiebung“, die hypsochrome Verschiebung eine „Blauverschiebung“.

Qualitative Spektrenvorhersage

Trotz der genannten Einschränkungen ist es möglich, aus der molekularen Struktur gewisse Vorhersagen zu einem UV/VIS-Spektrum abzuleiten. Die erste Aussage ist:

Nur ungesättigte Substanzen sind UV-aktiv!

(Zur Begründung Siehe Abbildung 1 und Abbildung 2.)

Zweite Aussage:

Das Absorptionsmaximum konjugierter System, ist umso langwelliger und intensiver, je ausgedehnter das konjugierte System ist.

Das akustische Analogon zu diesem Effekt ist die Klaviersaite, deren Ton ebenfalls umso tiefer ist, je länger sie ist. Die nachfolgende Tabelle nennt Lage und Intensität der Absorptionsmaxima von all-trans-Polyenen verschiedener Länge:

	λ_{\max}	ϵ_{\max}
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	174	24000
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH}_3$	227	24000
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH}_3$	275	30200
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH}_3$	310	76500
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH}_3$	342	122000
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH}_3$	380	146500

Die konjugierten Doppelbindungen bilden den sog. Chromophor (griech. „chroma“ = Farbe). Besitzt ein Molekül mehrere isolierte Doppelbindungen oder Doppelbindungssysteme, so hat

es mehrere Chromophore. Chemie-Studenten werden später in der Spektroskopievorlesung lernen, dass man in einer sehr einfachen Näherung aus der Länge des ungesättigten Systems die Lage des Absorptionsmaximums berechnen kann. Auch gesättigte Gruppen verschieben das Absorptionsmaximum in den langwelligen Bereich, jedoch ist der Effekt nur marginal.

Dritte Aussage:

Sterische Effekte, die die Mesomerie des ungesättigten Systems stören, verschieben das Absorptionsmaximum hypsochrom.

Wird zum Beispiel die koplanare Anordnung der beiden Phenylringe des Diphenyls durch ortho-Substitution eingeschränkt so verschiebt sich das Absorptionsmaximum kurzwellig (Abbildung 9).

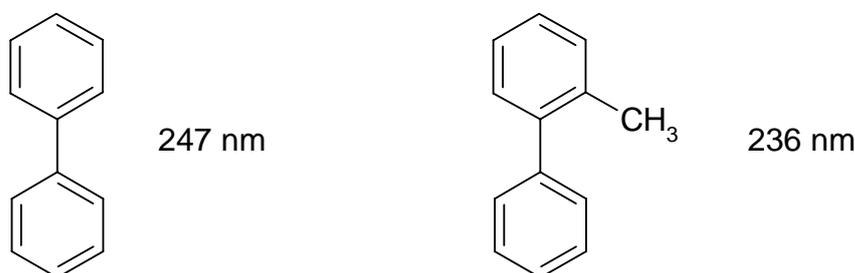


Abbildung 9: Absorptionsmaxima von Diphenylenen

Mesomer aktive Substituenten können die Lage der Absorptionsbande sehr stark beeinflussen. Die vierte Aussage ist, dass

eine Absorptionsbande geradezu dramatisch bathochrom und hyperchrom verschoben wird, wenn +M- und -M-Substituenten in mesomere Wechselwirkung treten können.

Die nachfolgende Tabelle erläutert dies anhand einiger Benzolderivate:

Substanz	langwelliges Absorptionsmaximum in Wasser
	λ_{\max} [nm]/ ϵ
Benzol	254 / 202
Nitrobenzol	269 / 7.800
Anilin	280 / 1.430
p-Nitroanilin	375 / 15.800

Für das p-Nitroanilin können Grenzformeln formuliert werden, die deutlich machen, dass die mesomere Wechselwirkung zu einer Ladungsverschiebung führt. Der Effekt heißt deshalb auch „intramolekularer Charge Transfer“ (Abbildung 10).

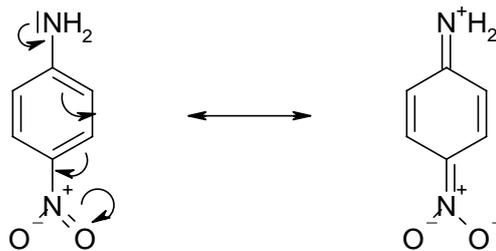


Abbildung 10: Mesomerie des p-Nitroanilins

Der bathochrome Effekt ist um so ausgeprägter, je stärker die Ladungsverschiebung, bzw. je gleichwertiger die in Abbildung 10 dargestellten Grenzformeln sind. Abbildung 11 zeigt einen Farbstoff, bei dem die beiden Grenzstrukturen völlig gleichwertig sind.

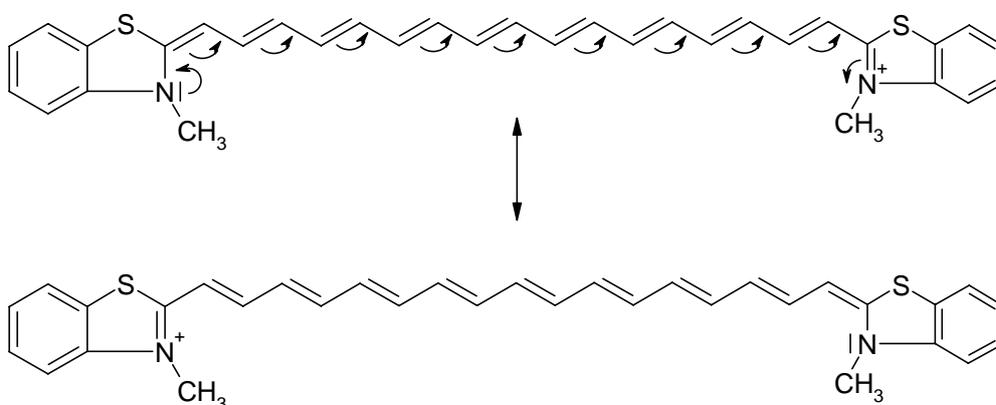


Abbildung 11 Beispiel für einen handelsüblichen Polymethinfarbstoff

Elektronenschiebende Substituenten (also solche mit einem +M-Effekt) nennt man „Auxochrome“, elektronenziehende Substituenten (also solche mit -M-Effekt) „Antiauxochrome“. Das Wechselspiel zwischen Auxochromen und Antiauxochromen ist ein wichtiges Hilfsmittel zum Farbstoffdesign.

Wenn Sie sich noch einmal die beiden Grenzformeln des p-Nitroanilins in der Abbildung 10 ansehen, so werden Sie feststellen, dass die rechte Grenzformel ungleich polarer ist als die linke. Der „Einfluss“ der rechten Grenzformel lässt sich daher durch Solvation steuern, indem man ihn entweder durch Wahl eines polaren Lösungsmittel verstärkt oder durch ein unpolares Lösungsmittel abschwächt. Natürlich hat dies einen unmittelbaren Einfluss auf den Absorptionsvorgang! Solche Abhängigkeiten vom Lösungsmittel gibt es aber nicht nur dann, wenn dies durch mesomere Grenzformeln auf dem Papier unmittelbar nachvollziehbar wird. Die letzte hier vermittelte wichtige Aussage lautet daher:

Das Absorptionsverhalten eines Stoffes ist mehr oder weniger stark abhängig vom Lösungsmittel.

Dieser Effekt heißt „Solvatochromie“. Manchmal verschiebt sich beim Wechsel des Lösungsmittels das Absorptionsmaximum nur um ein paar Nanometer. Es kann aber auch zu dramatischen Bandenverschiebungen und Verformungen kommen. Die für Sie wichtige Schlussfolgerung lautet daher:

- **Wenn Sie ein gemessenes Spektrum mit einem Literaturspektrum vergleichen wollen, so muss Ihr Spektrum mit dem gleichen Lösungsmittel aufgenommen worden sein, wie das Literaturspektrum!**

Es ist deshalb arbeitsökonomisch sinnvoll, vor der Spektrenaufnahme ein Vergleichsspektrum herauszusuchen, anstatt im nachhinein nach einem Vergleichsspektrum zu wühlen, welches zufälligerweise im gleichen Lösungsmittel aufgenommen worden ist. Wichtig sind die Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel. Im Falle homologer Kohlenwasserstoffe brauchen Sie deshalb nicht kleinlich zu sein: Ein in Oktan gemessenes Spektrum dürfte sich kaum von einem in Hexan gemessenen unterscheiden.