

Universität Kassel

FB 18, Naturwissenschaften

Makromolekulare Chemie & Molekulare Materialien

F- Praktikum Physikalische Chemie
für Diplom- Physik- und Diplom-
Biologie- Studenten

Versuch zur Cyclovoltammetrie
& Spektroelektrochemie

1 Einleitung

1.1. Problemstellung

Bei den elektrochemischen Messmethoden unterscheidet man zwischen stationären und instationären Verfahren. Im Fall der stationären Verfahren wird u. a. die Beziehungen zwischen Stromdichte, Elektrodenpotential und Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies untersucht. Die Aufnahme einer stationären Stromspannungskurve erfolgt so, dass man eine Variable – z.B. das Elektrodenpotential – in kleinen Schritten erhöht und abwartet, bis die andere Variable – in unserem Beispiel die Stromdichte – einen konstanten Wert annimmt. Die Interpretation der stationären Stromspannungskurven erlaubt Aussagen über den langsamsten Teilschritt der Gesamtreaktion.

So erhält man bei elektrodenkinetischer Hemmung eine exponentiell ansteigende Kurve (s. Abb. 1, Kurve 1).

Schnelle Teilreaktionen kann man mit instationären Methoden untersuchen, indem als weitere Variable die Zeit eingeführt wird. Den Übergang zwischen stationären und instationären Messungen bilden die potentiodynamischen Verfahren, wie z.B. die Polarographie oder auch die Cyclovoltammetrie. Der Kurvenverlauf wird stark von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit dE/dt beeinflusst.

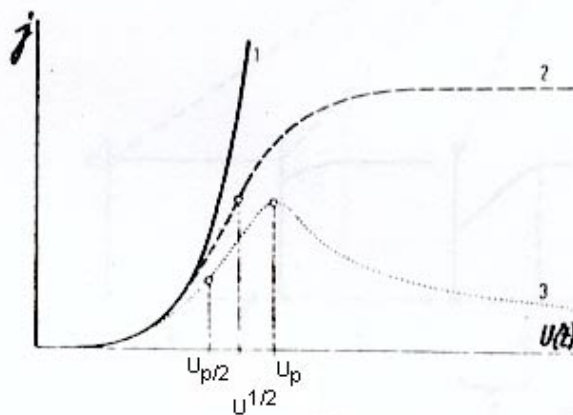


Abb. 1 Stromspannungskurven

- 1) Stationäre Kurve mit elektrodenkinetischer Begrenzung
- 2) Polarographische Welle
- 3) Instationäre Kurve "single-sweep"-Voltammetrie

Bei der Polarographie, einer Messmethode mit kleinen Substratkonzentrationen und langsamem Spannungsanstieg, erhält man eine S – förmige Kurve mit quasi – stationärem Diffusionsgrenzstrom (s. Abb. 1, Kurve 2). Erhöht man die Spannungsvorschubgeschwindigkeit und arbeitet in ruhender

Lösung, so fällt der Strom nach Erreichen eines Maximums exponentiell ab (s. Abb. 1, Kurve 3), weil die Lösung in der nicht-stationären Diffusionsgrenzschicht an Substrat verarmt.

Die theoretischen Grundlagen dieses Messverfahrens, der sogenannten „single – sweep“ – Voltammetrie, wurden 1948 unabhängig voneinander von Randles und Sevcik entwickelt [1,2], nachdem Matheson und Nichols 1938 von der ersten Anwendung berichteten [3].

Der unterschiedliche Kurvenverlauf ist also davon abhängig, ob wie im stationären Fall die Durchtrittsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Abb. 1, Kurve 1), oder ob die Diffusion der elektrochemisch aktiven Spezies an die Elektrodenoberfläche den limitierenden Faktor darstellt (Abb. 1, Kurve 2 & 3).

Für die „single – sweep“ – Voltammetrie wird die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs vom Konzentrationsgradienten des Substrats in der Abb. 2 dargestellt.

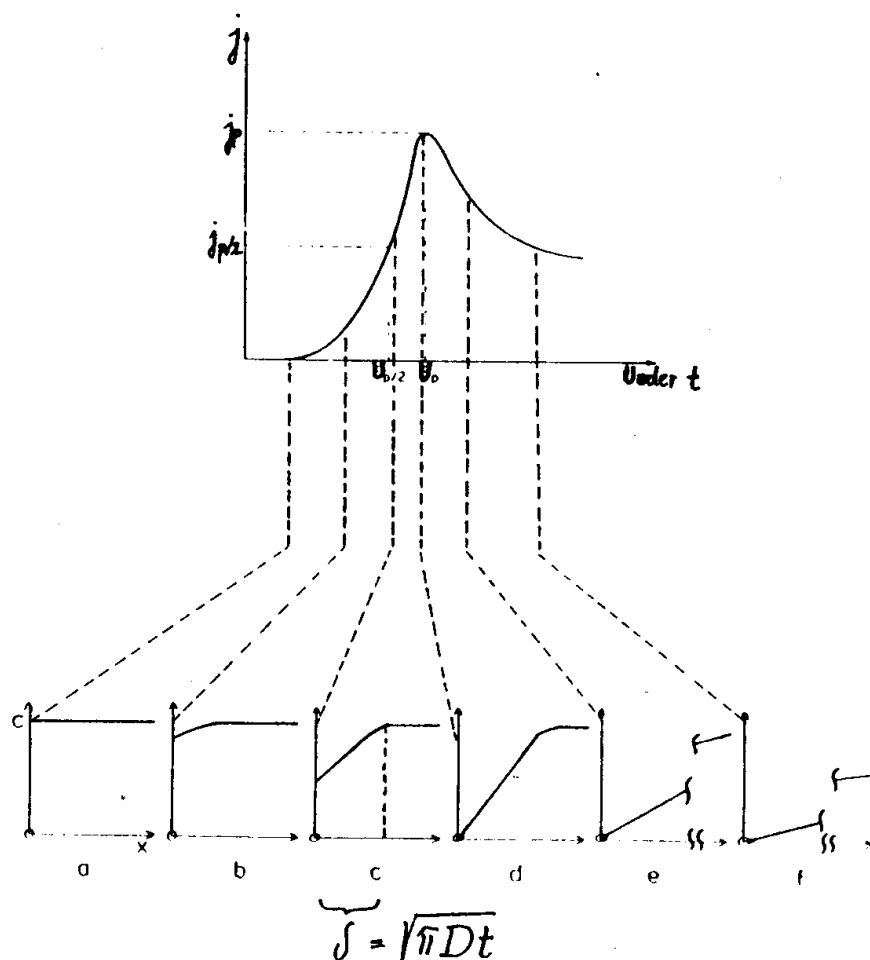


Abb. 2 Zeitlicher Verlauf des Konzentrationsgradienten, schematisch

Zunächst ist die Substratkonzentration an jedem Ort der Lösung gleich groß (Bild A). Mit beginnender Elektrolyse verarmt die Lösung an der Elektrode und in ihrer Nähe an elektroaktiver Substanz (Bild B,C), wobei hier noch die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze können sich in diesem Bereich noch der

Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion, die natürlich mit ansteigendem Potential exponentiell zunimmt, stets anpassen. Schließlich nimmt die Substratkonzentration an der Elektrodenoberfläche auf nahezu Null ab, d.h. der Konzentrationsgradient hat seine größte Steilheit erreicht. Das bedeutet, dass alle ankommenden Teilchen augenblicklich umgesetzt werden (Bild D). Es bildet sich eine Diffusionsgrenzschicht aus, die sich immer mehr ins Innere der Lösung ausbreitet (Bild E,F).

Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenze wird immer flacher, so dass die Stromdichte laufend abnimmt.

Bei der Polarographie bildet sich hingegen, wegen der durch die Tropfelektrode bedingten Konvektion, eine quasi – stationäre Diffusionsgrenzschicht aus.

Eine wertvolle Ergänzung und Erweiterung der „single – sweep“ – Voltammetrie stellt die Cyclovoltammetrie dar, die erstmalig von Knorr und Will [4] für das Studium der Sauerstoff – und Wasserstoffbelegung an Edelmetalloberflächen benutzt wurde.

1.2. Beschreibung der Messmethode

Bei der Cyclovoltammetrie wird das Potential periodisch und linear bis zu einem bestimmten Endwert der Spannung erhöht und nach Erreichen dieses Punktes wieder bis zum Ausgangspunkt zurückgefahren. Die $E - t$ – Kurve bildet eine Folge von Dreiecken (s. Abb. 3, oben), weshalb man die Cyclovoltammetrie auch als potentiodynamische Dreieckspannungsmethode bezeichnet.

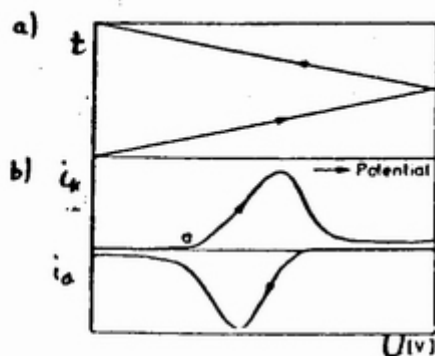


Abb. 3 Meßprinzip eines zyklischen Voltammogramms
 a) $U - t$ - Kurve
 b) $j - U$ - Kurve

In der Regel sind die $j - E$ – Kurven schon nach wenigen Zyklen stationär. Auf dem „Hinweg“ erzeugte, oftmals instabile, Produkte werden auf dem „Rückweg“ bei genügend großer Spannungsvorschubgeschwindigkeit elektrochemisch wieder in die Ausgangsverbindung transferiert (s. Abb. 3, unten). Dem Kurvenverlauf kann man Aussagen über den Mechanismus der betrachteten Elektrodenreaktion, über Adsorption und Deckschichten an der Elektrode entnehmen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Einleitung

Die theoretischen Grundlagen der Cyclovoltammetrie sind vor allem von Nicholson und Shain für eine Reihe von Modellfällen entwickelt worden [5,6].

Die Stromdichte ist die Summe einer faradayischen Komponente j_f und einer kapazitiven Komponente j_k :

$$j = j_f + j_k = j_f + c_D \left(\frac{dU}{dt} \right) \quad (1)$$

Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v_s = dU/dt$ kann nicht beliebig erhöht werden, da bei hohen Geschwindigkeiten eine Begrenzung durch die Doppelschichtaufladung auftritt. Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten macht sich dies jedoch noch nicht störend bemerkbar, da gemäß Gl. (1) der kapazitive Strom im Vergleich zum faradayischen Anteil klein ist. Anders ist dies bei größeren Spannungsanstiegen.

Im Extremfall ($v_s > 1$ V/s) gibt die Kurve nur noch die Auf – und Entladung der Doppelschichtkapazität wieder, d.h. der Strom wird rein kapazitiv und man kann nach

$$c_d = \frac{j}{v_s} \quad (2)$$

die Doppelschichtkapazität der Elektrode bestimmen.

In den folgenden beiden Abschnitten werden nacheinander die beiden prinzipiell unterscheidbaren Grenzfälle behandelt:

- Die elektrochemisch aktiven Reaktionspartner sind gelöst und werden gemäß den Diffusionsgesetzen zur Elektrode transportiert bzw. abtransportiert.
- Die elektrochemisch aktiven Reaktionspartner reagieren aus einer Deckschicht heraus, d.h. sie verbleiben unmittelbar an der Elektrodenoberfläche.

2.1.1 Cyclovoltammogramme für Systeme mit gelösten elektrochemisch aktiven Reaktionspartnern

Nach dem bereits in der Einleitung diskutierten Grundmodell wird bei zeitlinearem Potentialvorschub nach Erreichen des elektroaktiven Bereichs infolge der Elektrodenreaktion, z.B.



sich in der ruhenden Lösung vor der Elektrode zunächst ein Konzentrationsgradient zunehmender Steilheit vor der Elektrode ausbilden. Demgemäß nimmt die Stromdichte zunächst zu. Nach

Einstellung des Konzentrationsgradienten maximaler Steilheit ($c_0 \rightarrow 0$) bzw. des maximalen Stroms $j = j_p$ nehmen Steilheit des Konzentrationsgradienten und Stromdichte wieder ab.

Für die sich einstellenden instationären Konzentrationsprofile vor der Elektrode gilt das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{dc_{Ox}}{dt} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}}{\partial x^2} \quad (4); \quad \frac{dc_{red}}{dt} = -D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2} \quad (5)$$

An der Phasengrenze muss die sich einstellende Stromdichte stets durch einen Konzentrationsgradienten entsprechender Steilheit getragen werden:

$$j = zFD_{Ox} \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \quad (6); \quad j = -zFD_{red} \frac{\partial c_{red}}{\partial x} \quad (7)$$

Für den Fall, dass keine oxidierte Form vorgelegt worden ist, resultieren noch folgende Randbedingungen:

$$t = 0, x = 0 \dots \dots \dots c_{red}^0 = c_{red} \quad (8a); \quad t \geq 0, x \rightarrow \infty \dots \dots \dots c_{red}^\infty = c_{red} \quad (8b)$$

mit c_{red}^0 = Konzentration an der Elektrodenoberfläche und c_{red} = (vorgelegte) Konzentration im Inneren der Lösung.

Bei **reversiblem Ladungsdurchtritt** gilt die Nernst'sche Gleichung:

$$U = U_u + v_s t = U_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}^0}{c_{red}^0} \quad (9)$$

$$\frac{c_{Ox}^0}{c_{red}^0} = e^{\left(\frac{zF(U_u + v_s t - U_{00})}{RT} \right)} \quad (10)$$

Die Gleichungen (4) bis (8) incl. Gleichung (10) führen dann mit Hilfe der Laplace – Transformation zur folgenden Lösung:

$$j = zF \sqrt{\frac{zF}{RT}} \sqrt{D_{red}} c_{red} \sqrt{v_s p} \quad (11)$$

Hierin ist $p = f(U_B)$ eine Funktion, die, wie die in Abb. 2 gezeigte Stromspannungskurve, einen analogen Verlauf hat. Im Maximum ist $p_{max} = 0,4463$. Daher ist bei 25°C die Peakstromdichte j_p :

$$j_p = 269 * \sqrt[3]{z} \sqrt{D_{\text{red}}} c_{\text{red}} \sqrt{v_S} \quad (12)$$

Bei **gehemten Ladungsdurchtritt** ist:

$$j = zF * c_{\text{red}}^0(t) * k_0^+ * e^{\alpha z \frac{F}{RT} (U_u + v_S t)} \quad (13)$$

$$j = zF * D_{\text{red}} * \left[\frac{dc_{\text{red}}}{dx} \right]_{x=0} \quad (14)$$

Aus Gl. (4) bis (8) und den Gl. (13) & (14) ergibt sich die Lösung:

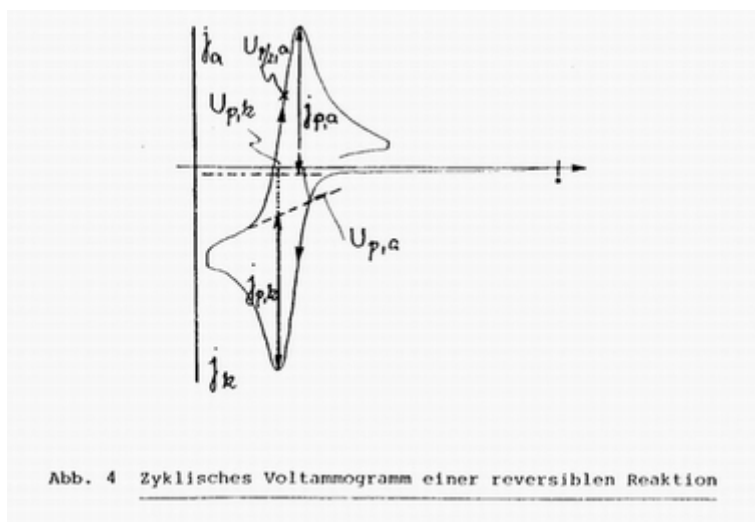
$$j = zF * \sqrt{\pi} * \sqrt{\alpha \frac{zF}{RT}} * \sqrt{D_{\text{red}}} * c_{\text{red}} * \left(\alpha \frac{zF}{RT} v_S t \right) * Q \quad (15)$$

Die Funktion Q ähnelt der Funktion P, hat aber ihr Maximum bei $Q_{\text{max}} = 0,282$. Bei 25 °C ist dann:

$$j_p = 301 * \sqrt{\alpha} * \sqrt[3]{z} * \sqrt{D_{\text{red}}} * c_{\text{red}} * \sqrt{v_S} \quad (16)$$

Bei der Cyclovoltammetrie wollen wir im folgenden die Grenzfälle I – V qualitativ diskutieren:

I. Reversibler Ladungsaustausch



Die Höhe des Strommaximums ist durch die ursprünglich für die „single – sweep“ – Methode abgeleitete Randles – Sevcik – Gleichung gegeben [1,2], vgl. Gl. (12).

Wie aus dieser Gleichung hervorgeht, ist bei einer reversiblen Elektrodenreaktion die Peakstromdichte j_p proportional der Wurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit:

$$j_p \sim \sqrt{v_s} \quad (17)$$

Ferner gilt, dass jedes auf dem „Hinweg“ erzeugte Teilchen auf dem „Rückweg“ wieder in die Ausgangsverbindung umgewandelt wird, d.h. die anodischen und kathodischen Peakstromdichten müssen gleich sein:

$$\frac{j_{pA}}{j_{pK}} = 1 \quad (18)$$

Als Basislinie zur Messung von j_{pA} und j_{pK} kann in den meisten Kurven, wie auch in Abb. 4, nicht einfach die Linie $j = 0$ gewählt werden, da das Cyclovoltammogramm durch den kapazitiven Stromanteil verfälscht wird. Hier hilft in der Regel ein Vergleich mit der Nullkurve, bestehend aus Lösungsmittel und Leitsalz.

$$U_{p,a} - U_{p,k} = \frac{58}{z} \text{ mV} \quad (19)$$

Bei reversiblen Elektronentransfer beträgt die Differenz der Peakpotentiale $U_{p,a} - U_{p,k}$ bei Übertragung eines Elektrons also 58 mV. Die Lage der Spannungsmaxima ist dabei unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit:

$$U_p = \text{const.} \quad (20)$$

Die „Peakbreite“, gegeben durch die Differenz zwischen dem Halbstufenpotential $U_{p/2}$ (vgl. Abb. 2) und dem Peakpotential U_p beträgt 57 mV:

$$U_p - U_{p/2} = \frac{57}{z} \text{ mV} \quad (21)$$

Diese fünf Kriterien müssen bei einem reversiblen Ladungsaustausch erfüllt sein.

Im Vergleich zum Halbstufenpotential für eine stationäre „Welle“ erhält man aus der Theorie (vgl. Abb. 1):

$$U_p - U_{1/2} = \frac{29}{z} \text{ mV} \quad (22)$$

$$U_{1/2} - U_{p/2} = \frac{28}{z} \text{ mV} \quad (23)$$

$$U_p - U_{p/2} = \frac{57}{z} \text{ mV} \quad (24)$$

II. Irreversibler Ladungsaustausch

Beim irreversiblen Ladungsübergang wird der Abstand zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential größer. Im Extremfall wird im Rücklauf kein Signal mehr beobachtet. Dies ist eine Folge des im Vergleich zum reversiblen System langsameren Elektronentransfers, der bewirkt, dass die umgesetzte Substanz aus dem Elektrodenbereich herausdiffundiert oder durch Weiterreaktion nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht.

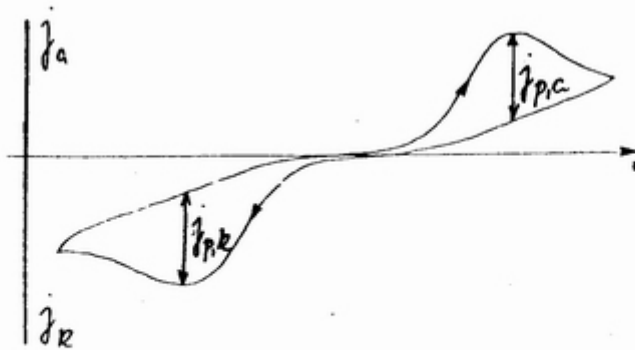


Abb. 5 Zyklisches Voltammogramm einer irreversiblen Elektrodenreaktion

Die Lage des Peakmaximums wird eine Funktion der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Bei einer Erhöhung von dU/dt um 10 verschiebt sich U_p um $30/(\alpha \cdot z)$ mV (α = Durchtrittsfaktor).

Gegenüber der reversiblen Durchtrittsreaktion nimmt die Peakbreite zu:

$$U_p - U_{p/2} = \frac{48}{\alpha \cdot z} \text{ mV} \quad (24)$$

Für das Strommaximum gilt die folgende, um den Faktor $\sqrt{\alpha \cdot z}$ erweiterte Randles – Sevcik – Gleichung:

$$j_p = 301 \cdot c_0 \cdot \sqrt[3]{z} \cdot \sqrt{D \cdot v_S \cdot \alpha} \quad , \text{ (vgl. Gl. (16))} \quad (25)$$

Man sieht, dass die Stromdichte wie im reversiblen Fall proportional der Wurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ist (vgl. Gl. (17)).

III. Quasi – reversibler Ladungsaustausch

Bei quasi – reversiblen Ladungsaustausch liegen die Geschwindigkeiten von Diffusion und Durchtrittsreaktion in vergleichbarer Größenordnung. Beide Prozesse nehmen gleichermaßen Einfluss auf die Reaktionskinetik.

Bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ähnelt die Kurve mehr dem Diagramm bei reversiblen Elektronenübergang, während eine Erhöhung des Spannungsvorschubs zu sehr hohen Werten zu irreversiblen Verhalten führt. Deshalb können keine konstanten Kriterien wie in den beiden zuerst besprochenen Fällen angegeben werden, sondern lediglich Änderungsbereiche. Bei Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ändert sich hier die Lage des Peakpotentials. Die Differenz $U_p(\text{Hin}) - U_p(\text{Rück})$ ist bei kleinem Potentialvorschub ca. $60/z$ mV, nimmt jedoch bei dessen Erhöhung zu.

IV. Reversibler Ladungsaustausch mit chemischer Folgereaktion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Kriterien vorgestellt, wonach je nach seiner Ablaufgeschwindigkeit der Ladungsübergang in die Kategorien reversibel, quasi – reversibel oder irreversibel eingeordnet werden kann. Insbesondere in der organischen Elektrochemie folgt jedoch häufig auf einen Elektronentransfer (e) eine chemische Reaktion (c). Man spricht dann von einem e – c – Mechanismus. Die theoretische Behandlung dieser Reaktionsfolge ist sehr komplex. Bei der einfachsten Möglichkeit – einem reversiblen Ladungstransfer – lassen sich drei Fälle unterscheiden:

- a) Auf einen schnellen Ladungsübergang folgt eine langsame chemische Reaktion. Die Kurve „bemerkt“ die chemische Reaktion nicht und hat somit das gleiche Aussehen, wie beim reversiblen Ladungstransfer ohne nachfolgende Reaktion.
- b) Der chemische Reaktionsschritt läuft viel schneller ab als der elektrochemische. Während die Höhe des Peaks auf dem „Hinweg“ annähernd konstant bleibt, verschwindet der Gegenpeak.
- c) Die Geschwindigkeiten der chemischen und der elektrochemischen Reaktion liegen auf ähnlichem Niveau. Man erhält einen Peak auf dem „Hinweg“ und den korrespondierenden Peak auf dem „Rückweg“.

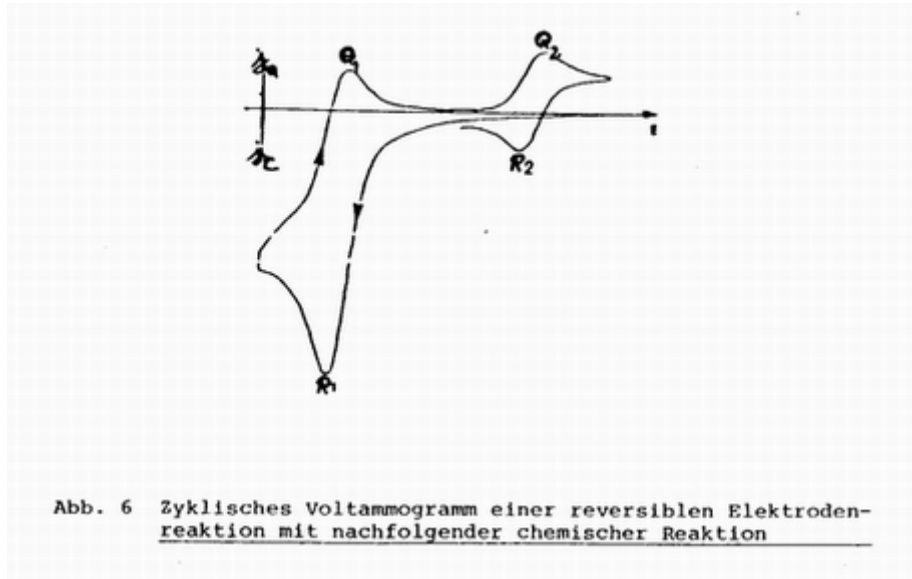
Der Peakstrom des Rücklaufs ist jedoch kleiner als beim reversiblen Ladungsübergang, da ein Teil der elektrochemisch erzeugten Verbindung chemisch weiterreagiert und nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht. Aus der Höhe des Stroms beim Rücklauf lässt sich die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion berechnen [5,6].

Bei einer Erhöhung der Spannungsvorschubgeschwindigkeit sollte das Verhältnis $j_p(\text{Hin})/j_p(\text{Rück})$ gegen 1 gehen. Die dazu benötigten hohen Potentialvorschübe können jedoch wegen der Verzerrung der Cyclovoltammogramme durch die kapazitiven Ströme in vielen Fällen nicht erreicht werden.

Das Peakpotential verschiebt sich mit wachsendem Spannungsvorschub zu höheren Werten, und zwar bis zu $60/\alpha \cdot z$ mV bei einer Verzehnfachung von v_s .

V. Der e – c – e – Mechanismus

Häufig entsteht bei den chemischen Folgereaktionen wieder eine elektrochemisch aktive Verbindung. Dies zeigt sich im Auftreten eines weiteren Peaks in der Kurve. Wenn der zweite Elektronentransfer reversibel ist, findet man auch den dazu gehörenden Gegenpeak.



2.1.2 Cyclovoltammogramme für Systeme mit Reaktionen in der Deckschicht

Wenn die Reaktionspartner in der Deckschicht der Elektrode verbleiben und wenn der Ladungsaustausch reversibel erfolgt, sind der Oxidations – und Rückreduktionspeak nicht zueinander verschoben, sondern treten bei gleichem Potential auf [9,10]. Dies setzt natürlich ideales Verhalten voraus, welches für die meisten experimentellen Systeme nicht gegeben ist.

Wenn man voraussetzt, dass das Substrat in einem vom Potentialvorschub unabhängigen Spannungsbereich vollständig oxidiert bzw. reduziert wird, dann muss aus Gründen der Ladungsbilanz bei doppelter Spannungsvorschubgeschwindigkeit die Peakstromdichte doppelt so hoch sein. Die Abszisse fungiert hier als Zeitachse.

Die Peakstromdichte ist also bei der Reaktion in der Deckschicht direkt proportional zu v_s und nicht, wie im vorhergehenden Kapitel für gelöste Reaktionspartner beschrieben, der Wurzel des Potentialvorschubs $\sqrt{v_s}$ proportional.

Nach dem Faraday'schen Gesetz ist:

$$Q_A = n_A \cdot z \cdot F \quad (27)$$

mit n_A = flächenspezifische Molzahl der elektroaktiven Substanz

Q_A = flächenspezifische Strommenge

Andererseits ergibt sich Q_A aus der Peakfläche:

$$Q_A = \int_0^t j dt \quad (28)$$

$$Q_A = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{j}{v_S} dU \quad (29)$$

Hieraus folgt, dass alle Stromdichten und damit auch j_p proportional zu v_S ansteigen müssen, falls die Kurvenform mathematisch identisch ist:

$$j_p \sim v_S \quad (30)$$

3. Praktische Bedeutung der Meßmethode

Die Cyclovoltammetrie ist seit den sechziger Jahren sowohl für den analytisch als auch für den präparativ arbeitenden Chemiker ein wichtiges Hilfsmittel bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Die Methode ermöglicht bei relativ einfacher experimenteller Anordnung einen raschen qualitativen oder auch halbquantitativen Einblick in das untersuchte System. Das Auffinden optimaler Parameter für präparative Elektrolysen, z.B. die Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien, Lösungsmittel, Leitsalze und Elektrodenpotentiale, ist schnell möglich. Weiterhin liefert ein Cyclovoltammogramm Aussagen über reaktive Zwischenstufen, die neue Synthesewege aufzeigen können. Zur quantitativen Aufklärung der Kinetik ist ein größerer Aufwand erforderlich, der oftmals nur von Rechnersystemen bewältigt werden kann [5,6,7,8].

Ein prinzipieller Nachteil der Methode besteht darin, dass man mit kleinen Substratkonzentrationen (~ 1 mMol/L) arbeiten muss, während man bei präparativen oder technischen Elektrolysen von molaren Konzentrationen ausgeht. Bei einer Änderung der Eduktkonzentration im Bereich von Zehnerpotenzen kann sich aber leicht der Mechanismus der Phasengrenzreaktion ändern.

Im vorliegenden Fall wird das elektrochemische Verhalten von (N,N,N',N')- Tetraphenyl- 4,4'-diamino- benzidin, kurz TAD und 2,2',7,7'- (diphenylamino)- 9,9'-spirobifluoren, kurz Spiro-TAD untersucht.

Diese gehen bei der Elektrooxidation in ein gegen chemische Folgereaktionen relativ stabiles Radikalkation über, welches bei ausreichend positiven Potentialen in das Dikation, bzw. Tetrakation überführt werden kann. Dieses ist ein starkes Elektrophil.

Die Begründung für die Stabilität der Radikal- Kationen ist darin zu suchen, dass die beiden Stickstoffatome beider Verbindungen durch die drei sie umgebenden Phenylsubstituenten nach außen abgeschirmt werden. Gleichzeitig bieten die Phenylreste für radikalische und ionische Zwischenstufen zusätzliche Mesomeriemöglichkeiten, wodurch die Stabilität der Radikal- Kationen ebenfalls erhöht wird.

Weitere Umsetzung der Radikal- Kationen führen zum Dikation. Diese Zwischenstufen sind durch die beiden Ladungen nur mäßig stabil und können deshalb beispielsweise mit Spuren von Wasser, dem Lösungsmittel, gelöstem Sauerstoff oder dem Leitsalz abreagieren.

Ein zweites wichtiges Anwendungsgebiet der Cyclovoltammetrie neben der oben beschriebenen Untersuchung gelöster Systeme ist das Studium der Adsorption und der Bildung von Deckschichten auf Elektrodenoberflächen. Bei Wahl von geeigneten Bedingungen erhält man für verschiedenen Elektrodenmaterialien charakteristische Diagramme. Am besten untersucht sind die Verhältnisse an Platinelektroden.

Selbst in aprotischen Lösungsmitteln kann es durch Spuren von Wasser und/oder Sauerstoff in der Lösung zur Bildung von Deckschichten oder zur Adsorption an der Elektrodenoberfläche kommen, was dazu führt, dass es schwierig ist, bei festen Elektroden genau definierte Oberflächen zu reproduzieren. Deshalb ist es außerordentlich wichtig, alle zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zu nutzen, um den Eintrag von Feuchtigkeit oder Sauerstoff in die zu untersuchende Messanordnung zu vermeiden.

4. Aufbau des Versuchs

4.1. Stückliste

1 Potentiostat EG&G 273 Princeton Applied Research

1 Multimeter

1 Rechner mit Mess – und Auswertungssoftware (Corrware 2.2 und Corrview 2)

1 Messzelle mit PVC – Deckel

1 Platinmeselektrode ($A = 0,07 \text{ cm}^2$)

1 „Glassy –Carbon“ – Gegenelektrode

1 Referenzelektrode (Ag/Ag^+ , solid)

diverse Kabel

TAD (488 g/mol) ; Spiro-TAD (984 g/mol)

CH_2Cl_2 , wasserfrei

TBAHFP als Leitsalz

1 Teflonrührfloh

2 Wägeschiffchen

1 10 ml- Spritze mit Kanüle

1 Gaseinleitungsrohr

1 Gasauslassrohr

diverse Spatel

1 Magnetrührer

Gasanschluss, Stickstoff 5.0

5. Durchführung des Versuchs

Vorbereitungen

Bei diesem Versuch ist auf den Ausschluss von Luftfeuchtigkeit zu achten, da die Oxidationsprodukte der Substanzen mit Wasser reagieren können. Aus diesem Grund werden alle Teile, die direkt mit der zu vermessenen Lösung in Kontakt kommen bei 130 °C im Trockenschrank aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem Zusammenbau der Messzelle diesem entnommen. Der Aufbau der Messzelle hat, wie der Schaltungsaufbau, unter Anleitung des Assistenten zu erfolgen.

Wichtig ist, dass während des Aufbaus und den Messungen kontinuierlich mit Schutzgas gespült wird, um den Niederschlag von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Zusätzlich ist zu beachten, dass beide Verbindungen Forschungspräparate sind, die noch keinerlei toxikologischen Testreihen unterzogen wurden. Deshalb müssen sie mit entsprechender Vorsicht gehandhabt werden.

Messungen

- 1) Grundkurve des Leitsalzes im Lösungsmittel.
- 2) Vermessen Sie die anodische Oxidation von TAD und Spiro-TAD. Die Durchführung geschieht in Dichlormethan (CH_2Cl_2) in einem Potentialbereich von 0 bis + 1,8 Volt. Es werden jeweils Doppelbestimmungen bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten von 20, 50, 100 und 250 mV/s durchgeführt.
- 3) Zusatz von H_2O (1 Tropfen) zu den Lösungen.
(Lösungsmittel und Spannungsbereiche wie unter 1) & 2) angegeben).

Alle cyclovoltammetrischen Messungen werden in der Regel gegen das System Fc/Fc^+ als internem Standard referenziert. Dazu muß im Anschluß an jede Meßreihe eine kleine Menge Ferrocen zur Lösung hinzugegeben werden. Daraufhin werden die Messungen für alle Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wiederholt. Man erhält im CV eine zusätzliche, reversible Welle des Fc/Fc^+ -Systems, dessen Halbstufenpotential $E_{1/2}$ zwischen 0,35 und 0,45 Volt liegt. Dieses wird gleich 0 Volt gesetzt und alle Substanzsignale darauf normiert, um eine vergleichende Interpretation der einzelnen Messungen untereinander zu ermöglichen.

Auswertung

- a) Die Peaks in den verschiedenen Potentialbereichen sind qualitativ zu interpretieren. Ordnen Sie die einzelnen Peaks den entsprechenden Elektrodenreaktionen zu.
- b) Charakterisieren Sie die den Peaks zuzuordnenden Elektrodenreaktionen als „reversibel“ bzw. „irreversibel“ für gelöste Reaktionspartner, indem Sie folgende Kriterien anwenden:

$$j_{pA} / j_{pK}$$

$$U_p(\text{Hin}) - U_p(\text{Rück})$$

$$j_p / v_s = \text{const.}$$

Prüfen Sie, ob Reaktionen aus der Deckschicht auftreten. Hierfür gilt:

$$j_p / v_s = \text{const.}$$

Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammenzufassen und wenn sinnvoll graphisch darzustellen. Beachten Sie, dass bei der Ermittlung der Peakstromdichte jeweils der Grundstrom bei identischem Potential subtrahiert werden muss.

- c) Wie würde sich das Cyclovoltammogramm verändern, wenn man anstelle der Methylgruppen Reste mit stärker ausgeprägtem + I- Effekt, z.B. Methoxy- Gruppen, als Substituenten in das Molekül einführt?
- d) Diskutieren Sie qualitativ den Einfluss der Wasserzugabe zu den Lösungen.

6. Literatur

- [1] A. Sevcik, Coll. Czech. Chem. Comm. 13, 349 (1948)
- [2] J. Randles, Trans. Faraday. Soc. 44, 327 (1948)
- [3] L. Matheson, N. Nichols, Trans. Electrochem. Soc. 73, 193 (1938)
- [4] F. Will, C. Knorr, Z. Elektrochem. 64, 258 (1960)
- [5] R. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964)
- [6] R. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 37, 178 (1965)
- [7] M. Mastragostino, L. Nadjo, J. Saveant, Electrochimica Acta 13, 721 (1968)
- [8] C. Andrieus, L. Nadjo, J. Saveant, Electroanal. Chem. 26, 147 (1970)
- [9] J. Heitbaum, W. Vielstich, Angew. Chem. internat. Ed. 13, 683 (1974)
- [10] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical methods – Fundamentals and applications, J. Wiley & Sons
New York 1980

Spektroelektrochemie

1 Einleitung

Die Spektroelektrochemie ist, wie der Name schon sagt, eine Kombinationsmethode aus Elektrochemie und Spektroskopie. In den letzten Jahren haben sich in diversen Arbeitsgruppen unterschiedliche Verfahren etabliert, um den Zusammenhang zwischen den Redoxzuständen elektrochemisch aktiver Spezies und den daraus resultierenden Änderungen in deren spektralem Verhalten zu untersuchen.

Wie im ersten Teil schon erwähnt, ist als elektrochemische Standardmethode die Cyclovoltammetrie anzusehen, es finden aber auch „Potential- stair- Step“, Chronoamperometrie und andere Verfahren Anwendung.

Kombiniert werden diese mit spektroskopischen Messmethoden, wie z.B. der FT – IR- Spektroskopie, der ESR- Spektroskopie, der Raman- Spektroskopie und der UV – VIS- Spektroskopie, die dann den Einfluß der elektronischen Anregung auf Molekülstruktur, Position ungepaarter Elektronen und optischem Verhalten aufzeigen.

2 Beschreibung der Messmethode

Das hier eingesetzte Verfahren basiert auf einer Kombination aus UV – VIS – NIR- Spektroskopie und einer „Potential- stair- step“- Methode. Die Cyclovoltammetrie als solche kann hier nicht zur Anwendung kommen, da uns kein Diodenarray- Spektrometer zur Verfügung steht.

In einer sogenannten Dünnschichtzelle, die wie die CV- Zelle eine typische Dreielektrodenanordnung enthält, wird die Substanz in Lösung durch Kapillarkräfte zwischen zwei Quarzfenster (Abstand ca. 150 µm) gebracht, die eine optisch durchlässige Minigridd-Elektrode aus Gold einschließen. Diese stellt die Arbeitselektrode dar, an welcher die elektrochemische Reaktion stattfindet. Die Messzelle ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

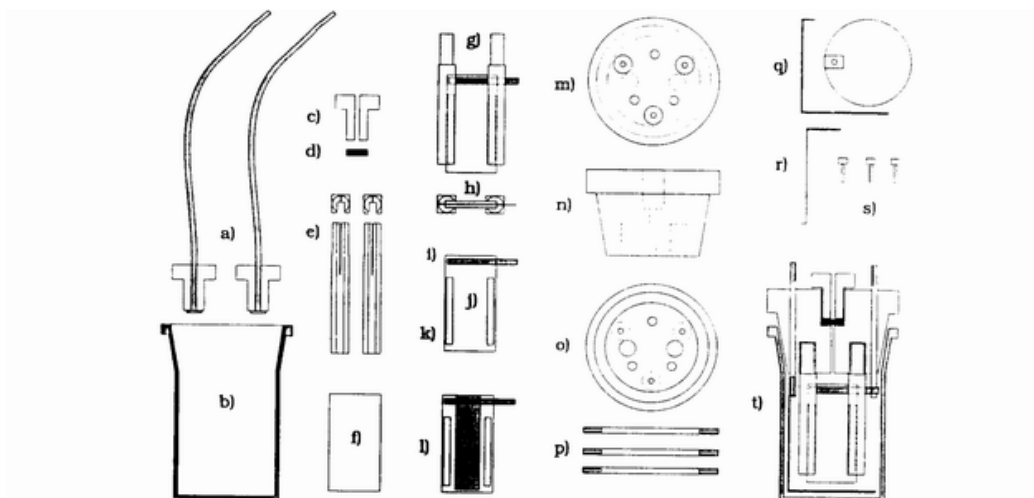


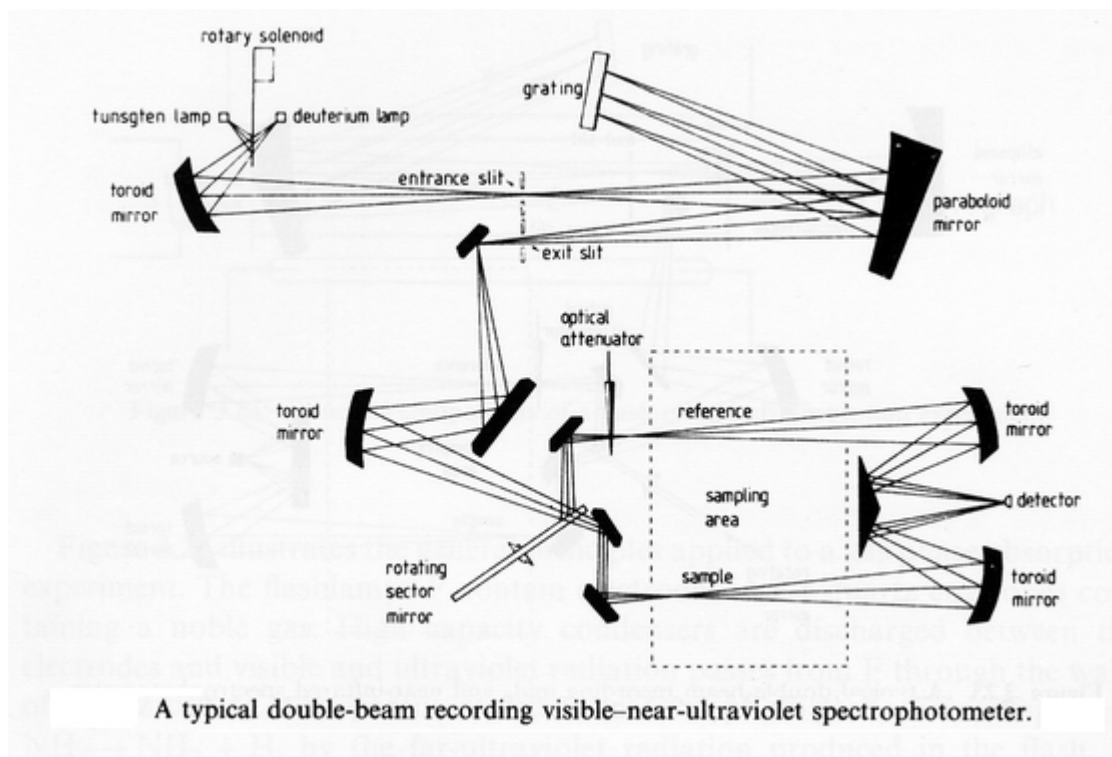
Figure 1. Schematic illustration of the spectroelectrochemical cell: (a) fittings and HPLC Teflon tubes for nitrogen flushing; (b) glass or quartz protecting vessel; (c) third fitting; (d) septum; (e) Teflon U-profiles in front view and top view; (f) ITO electrode or quartz slide; (g) assembled thin-layer part, front view; (h) thin-layer part, top view; (i) platinum strip for electrical connect to the OTE; (j) ITO electrode; (k) glass strips; (l) thin-layer part with minigridd electrode; (m) Teflon head, top view; (n) Teflon head, side view (not all holes were drawn); (o) Teflon head, bottom view; (p) brass contacts; (q) counter electrode, side view and top view; (r) reference electrode; (s) screws; (t) assembled cell (not all parts were drawn).

Die Potentialbereiche der aus der Cyclovoltammetrie erhaltenen Redox- Signale werden im Experiment in Potentialschritten von 20 mV durchfahren und bei jedem Einzelpotential mit Hilfe eines schnellscannenden Spektrophotometers im Wellenlängenbereich zwischen 2000 nm und 220 nm ein Spektrum aufgenommen.

Man erhält dadurch für jedes Redoxpotential der elektrochemisch aktiven Spezies eine Spektrenschar, die die jeweils charakteristischen spektralen Veränderungen zeigt. Dadurch lassen sich Aussagen über die Konzentrationsänderungen der Reaktionsedukte und – produkte treffen, die Reversibilität und Einheitlichkeit des Ladungstrfers und über die HOMO- und LUMO- Energien der Molekülorbitale, d.h. deren Ionisierungsenergien.

3 Spektrometeraufbau & Theorie

Die nachfolgende Abbildung zeigt den prinzipiellen inneren Aufbau des Spektrophotometers.

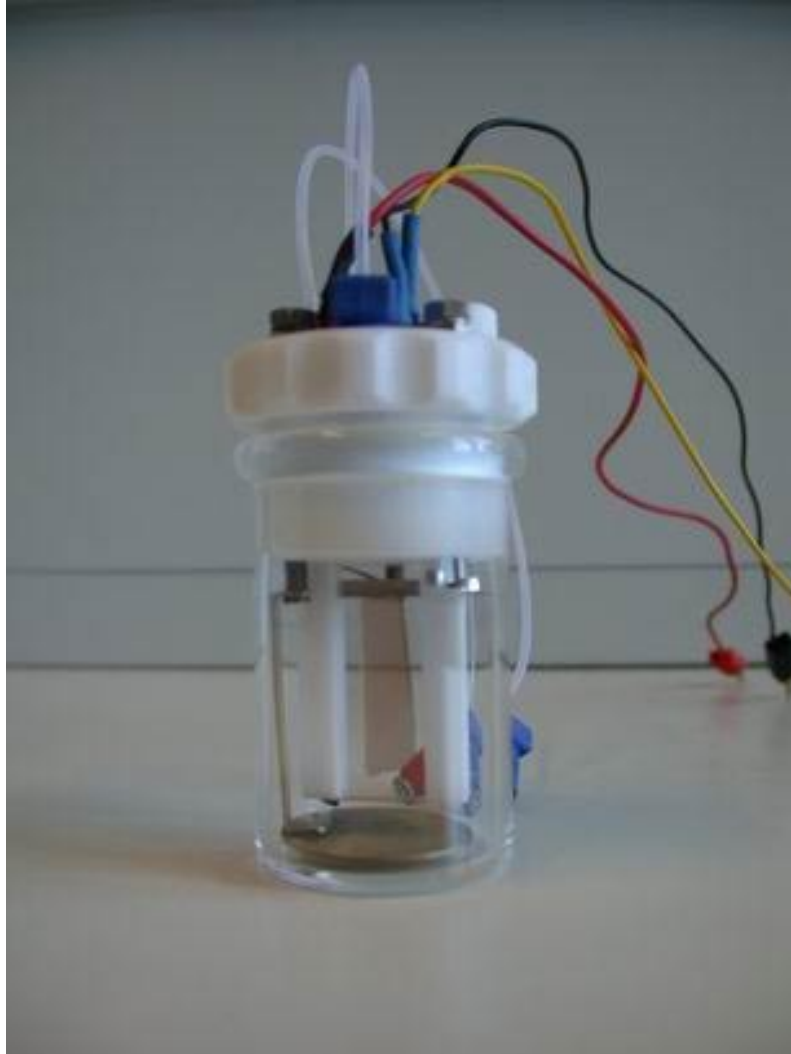


Es wird ein Zweistrahl- Spektrometer „Lambda 9“ der Firma Perkin Elmer eingesetzt, welches als Lichtquellen eine Deuteriumlampe für den UV- Bereich und eine Xenon- Halogenlampe für den VIS- und NIR- Bereich verwendet. Als Monochromator dient ein optisches Gitter in Czerny- Turner- Anordnung mit einer Auflösung von 1 nm und als Detektoren sind ein Photomultiplier für den UV – VIS- Bereich und ein Bleisulfid (PbS)- Detektor für den NIR- Bereich implementiert.

In unserem Fall wird das Gerät allerdings nur mit dem Probenstrahl betrieben, der durch die Dünnschichtzelle hindurchstrahlt und die mit Hilfe des Potentiostaten an der Arbeitselektrode erzeugten ionischen Spezies detektiert.

Dazu ist das Spektrometer mit den erforderlichen elektrischen Anschlüssen versehen und zusätzlich mit Schutzgaszu- und -ableitung ausgerüstet.

In der folgenden Abbildung ist die Messzelle in zusammengesetztem Zustand gezeigt, der genaue Auf- und Einbau wird während des Versuchs vom Betreuer erklärt.



3.1 Grundlagen

Spektroskopische Methoden beruhen auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Bei der UV – VIS- Spektroskopie handelt es sich dabei konkret um die Absorption von Licht durch gelöste Stoffe, wodurch Elektronen (im allgemeinen Valenzelektronen) in angeregte Zustände übergehen. Die dabei absorbierte Energie ist proportional der Frequenz des eingestrahnten Lichtes nach der Beziehung:

$$E = h \cdot \nu$$

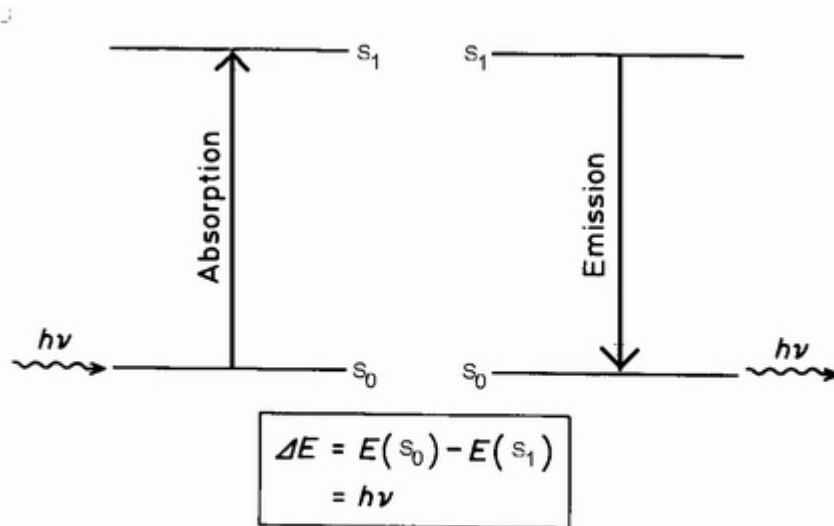
Die Frequenz ν ist dabei mit der Wellenlänge über die Beziehung

$$\nu * \lambda = c$$

verknüpft.

Die Energie E wird entweder in Elektronenvolt (eV) bei Absorption eines Lichtquants pro Atom bzw. Molekül oder in Joule pro Mol ($J * mol^{-1}$) bei Absorption eines Mols von Lichtquanten angegeben.

Findet eine Absorption eines Lichtquants mit der Energie E statt, geht das Molekül bzw. Atom vom Grundzustand S_0 in den elektronisch angeregten Zustand S_1 über. Aus diesem kann es entweder durch spontane Emission, stimulierte Emission oder strahlungslose Desaktivierung wieder in seinen Grundzustand zurückkehren, was vereinfacht in der folgenden Abbildung dargestellt ist:



Elektronenübergänge und Strahlungsprozesse

Ob ein solcher Übergang stattfindet, hängt neben der Erfüllung der Resonanzbedingung $\Delta E = h * \nu$ von der Übergangswahrscheinlichkeit ab.

Diese wird klassisch von der Oszillatorstärke $f_{1,2}$, d.h. vom Bruchteil an Elektronen, die den Übergang vollziehen, bzw. vom quantenmechanischen Pendant $M_{1,2}$ repräsentiert. Dies ist der Vektor des Übergangsmoments, ein Maß für die Änderung des Dipolmoments beim Übergang. Daraus ergibt sich die Dipolstärke zu $D_{1,2} = |M_{1,2}|^2$, welche direkt proportional zu $f_{1,2}$ ist.

Damit ist bei $D_{1,2} = M_{1,2} = f_{1,2} = 0$ auch bei erfüllter Resonanzbedingung ein elektronischer Übergang nicht möglich, d.h. bei sehr kleinen Werten für $f_{1,2}$ spricht man von einem verbotenen, bei $f_{1,2}$ - Werten nahe 1 von einem erlaubten Übergang.

Bezieht man den Satz von der Erhaltung des Drehimpulses in die Überlegungen mit ein, so erhält man für kleine Moleküle und Atome diverse Auswahlregeln für erlaubte Übergänge, die für alle übrigen Moleküle in Übergangsverbote münden.

So besagt das Spin- Verbot, dass der Gesamtspin S , oder besser die Multiplizität $M = 2S+1$, während des Übergangs unverändert bleiben muß. D.h. dass bei Absorption oder Emission Singulett- Zustände nur in Singulett- Zustände und Triplett- Zustände nur in Triplett- Zustände übergehen können.

Das Symmetrie- Verbot sagt aus, dass bei nicht passender Orbitalsymmetrie das Übergangsmoment $M_{1,2}$ verschwindet und der Übergang nicht stattfindet. Ein Spezialfall dessen, der zur Veranschaulichung ideal ist, ist die Regel von Laporte. Diese besagt, dass in zentrosymmetrischen Molekülen, deren Wellenfunktionen bezüglich des Inversionszentrums symmetrisch (gerade) bzw. unsymmetrisch (ungerade) sind, Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität verboten sind:

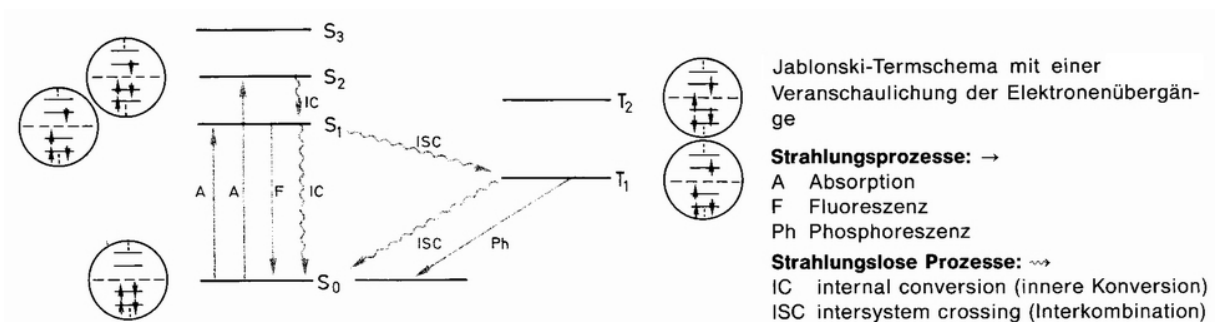
| | | | |
|----------|-------------------|-----------|-------------------|
| erlaubt: | $g \rightarrow u$ | verboten: | $g \rightarrow g$ |
| | $u \rightarrow g$ | | $u \rightarrow u$ |

Ein weiteres Übergangsverbot ist durch das Überlappungsverbot gegeben. Dieses kommt dann zum Tragen, wenn die grundsätzlich zum Elektronenübergang befähigten Orbitale nicht bzw. nur wenig räumlich überlappen.

Zusätzlich zu den drei eben genannten Übergangsverboten, die für Eielektronenübergänge gelten, sind auch alle Mehrelektronenübergänge verboten.

Allgemein gelten die Übergangverbote nicht strikt, d.h. auch verbotene Übergänge können im Spektrum auftreten, allerdings mit sehr geringer Intensität auf Grund der kleinen Übergangswahrscheinlichkeit. Am striktesten gilt das Spin- Verbot, welches nur durch Anwesenheit von Schweratomen und/oder paramagnetischer Spezies abgeschwächt werden kann.

In der folgenden Abbildung sind die photophysikalischen Prozesse bei elektronischer Anregung durch Licht in einem vereinfachten Jablonski- Termschema zusammengefasst:



Die elektronisch angeregten Molekülzustände weisen in ihrem Spektrum im Gegensatz zu den Atomen eine Überlagerung durch Schwingungs- und Rotationsniveaus auf, weshalb die UV – VIS- Spektren Bandenspektren mit relativ breiten Energiebereichen sind.

In erster Näherung kann man diese drei Energieanteile trennen zu:

$$E_{\text{ges.}} = E_{\text{elektr.}} + E_{\text{vibr.}} + E_{\text{rot.}}$$

Für den Elektronenübergang gilt dann:

$$\Delta E_{\text{ges.}} = \Delta E_{\text{elektr.}} + \Delta E_{\text{vibr.}} + \Delta E_{\text{rot.}}$$

Dabei ist $\Delta E_{\text{elektr.}} \gg \Delta E_{\text{vibr.}} > \Delta E_{\text{rot.}}$. Durch die beiden letzten Terme der Gleichung und durch Stoßprozesse mit der Gefäßwand und/oder untereinander kommt noch die strahlungslose Desaktivierung, Relaxation genannt, hinzu. Diese bedingt, dass die Wellenlänge des emittierten Lichtes stets länger, d.h. energieärmer ist als die Wellenlänge des absorbierten Lichtes.

3.2 Lichtabsorption und Spektrum

Fällt ein Lichtstrahl der Intensität I_0 auf ein homogenes, isotropes Medium mit der Schichtdicke d , dann kann er, abgesehen von minimalen Reflexions- und Streuverlusten, durch Absorption geschwächt werden. Dann gilt für die transmittierte Strahlung:

$$I = I_0 - I_{\text{abs.}}$$

Für die differenzielle Abnahme der Intensität dI mit dem Schichtdickeninkrement dx gilt dann:

$$dI = -\alpha * I dx$$

und durch Auswertung des Integrals

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^d \alpha dx$$

erhält man die Funktion

$$I = I_0 * e^{-\alpha d}$$

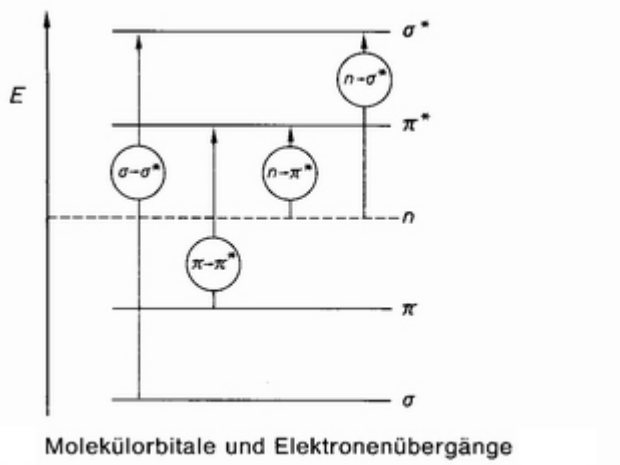
α ist dabei ein für das Medium charakteristischer Absorptionskoeffizient. In verdünnten Lösungen absorbiert ausschließlich der gelöste Stoff der Konzentration c , wodurch man α durch $2,303 * \epsilon * c$ ersetzen kann. Durch diese Variablensubstitution kommt man zum Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$\ln \frac{I_0}{I} = 2,303 * \epsilon * c * d \quad \text{oder} \quad E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon * c * d$$

Dieses gilt für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen.

Bestimmt man nach diesem Gesetz für alle λ die Extinktion und daraus die substanzspezifische Größe ϵ , erhält man so die Absorptionskurve $\epsilon(\lambda)$, d.h. das resultierende UV – VIS- Spektrum.

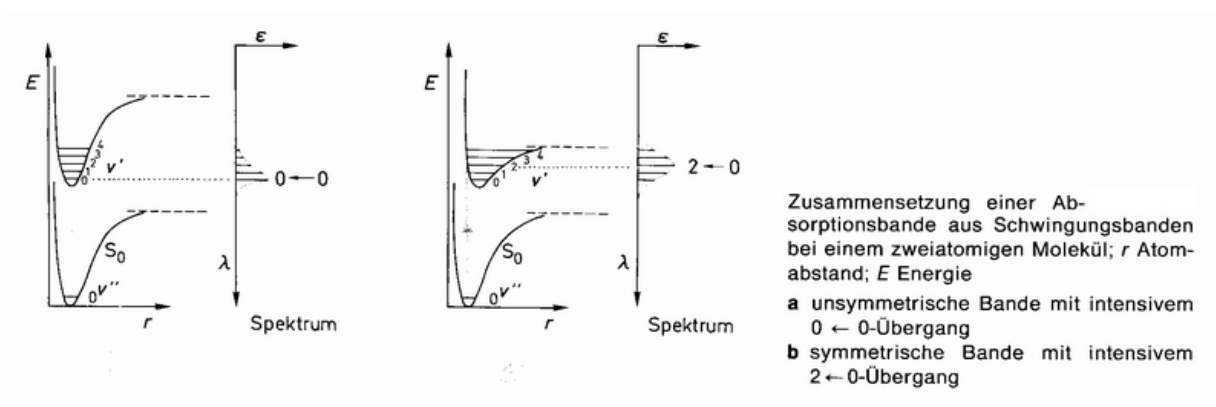
Eine Zuordnung der detektierten Elektronenübergänge lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale (MO's) treffen.



Der Abbildung zufolge finden die Anregungen aus besetzten, bindenden σ - oder π - Orbitalen oder aus nichtbindenden n - Orbitalen (freie Elektronenpaare) in die leeren, antibindenden π^* - oder σ^* - Orbitale statt, weshalb diese Übergänge kurz mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \sigma^*$ bezeichnet werden.

Die Lage der Absorptionsbanden hängt dabei von der Natur, d.h. der Energiedifferenz der beteiligten elektronischen Zustände ab.

Ein sehr wichtiger und anschaulicher Zusammenhang, der das visuelle Erscheinungsbild der Absorptionsspektren stark beeinflusst, ist das Franck- Condon- Prinzip. Dieses basiert auf der Tatsache, das elektronische Übergänge in Atomen und Molekülen sehr schnell ablaufen. Die Zeitskala liegt dabei im Bereich von 10^{-15} s. In dieser Zeitspanne können sich die Molekülsymmetrie und die Kernabstände untereinander nicht verändern. Da der Elektronenübergang ein vertikaler Übergang zwischen den Energiezuständen ist, bleiben somit alle Molekülparameter während des Übergangs erhalten.



Im oberen Bild sieht man deutlich, dass die Übergänge vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes $v''=0$ vertikal zu verschiedenen Schwingungsniveaus des angeregten Zustands $v'=0$, $v'=1$, $v'=2$ usw. verläuft und diese nicht gleich wahrscheinlich sind. Die beiden Morse-Kurven $E_{\text{pot.}} = f(r)$ gelten streng genommen nur für zweiatomige Moleküle, man zieht sie aber auch zur vereinfachten allgemeinen Betrachtung von Elektronenübergängen heran. Hier wird deutlich, dass das Erscheinungsbild eines Spektrums nicht nur von der vertikalen Aufspaltung des Grundzustands und des angeregten Zustands abhängig ist, welche die Lage der Bande, d.h. die detektierte Wellenlänge definiert, sondern auch von der Verschiebung entlang von r (Kernabstand), welcher die Bandenform entscheidend beeinflusst.

3.3 Probenvorbereitung und Spektrenaufnahme

Da die zu vermessende Probe vorher cyclovoltammetrisch untersucht wurde, entfällt eine weitere Probenvorbereitung. Aus der CV-Zelle werden für die Messung lediglich mit Hilfe einer 10 ml-Spritze eine Flüssigkeitsmenge von ca. 5,5 – 6 ml entnommen, die anschließend in die Dünnschichtzelle injiziert wird.

Zuvor muß aber die Dünnschichtzelle in einer „background correction“ ohne Probe vermessen werden, um die Grundabsorption der Messzelle auf Null zu setzen.

Dazu setzt man die Dünnschichtzelle in den Zellenhalter des Spektrometers ein und verbindet die Schläuche für den Gasein- und -auslaß mit den entsprechenden Anschlüssen am Spektrometer. Bei der „background correction“ wird auf die elektrischen Anschlüsse zunächst verzichtet. Wichtig ist dabei, dass die Arbeitselektrode genau orthogonal zum Stahlgang ausgerichtet wird. Nun führt man die Korrekturmessung in dem gewünschten Spektralbereich durch, um anschließend die zu vermessende Probe in die Zelle einzufüllen.

Nach einer Wartezeit von ca. 30 Sekunden, die die Arbeitselektrode braucht um sich mit Lösung zu füllen, verbindet man die elektrischen Anschlüsse der Messzelle mit denen am Spektrometer und schließt den Deckel des Probenraums.

Darauf folgend werden zunächst zwei „Nullspektren“ aufgenommen, eines mit am Potentiostaten geöffnetem Zellschalter und eines mit geschlossenem bei 0 Volt.

Danach wird die Messreihe wie schon unter **2 Beschreibung der Messmethode** im gewünschten Wellenlängenbereich und mit entsprechendem Potentialvorschub durchgeführt. Dabei kann man die Messzeit verkürzen, indem man in Bereichen wo keine signifikanten spektralen Veränderungen beobachtbar sind als Potentialvorschub 50 mV/ Potentialschritt und Spektrum wählt, während bei deutlichen Änderungen im Spektrum 20 mV/ Potentialschritt als Potentialinkrement gewählt werden sollte.

Alle durchzuführenden Arbeiten zum Aufbau des Versuchs erfolgen unter Anleitung des Betreuers.

4 Aufgabenstellung

- 1) Vermessen Sie mit Hilfe des Perkin Elmer Lambda 9 UV – VIS – NIR- Spektrometers die beiden Substanzen TAD und Spiro-TAD spektroelektrochemisch im der Cyclovoltammetrie entsprechenden Potentialbereich. Die Spektren werden im Wellenlängenbereich 220 – 2200 nm detektiert. Die Spektren werden sowohl für den aufsteigenden als auch den absteigenden Potentialverlauf aufgezeichnet.
- 2) In Bereichen mit signifikanten spektralen Änderungen werden die Spektren in 20 mV- Schritten, in Bereichen ohne deutliche Änderungen in 50 mV- Schritten gemessen. Während des Potentialrücklaufs genügen 50 mV- Schritte.
- 3) Bereiten Sie die Spektren graphisch auf, indem Sie diese entsprechend den zugehörigen Potentialwellen aus der Cyclovoltammetrie zu sogenannten Spektrenscharen zusammenfassen. Wählen Sie eine sinnvolle Beschriftung der Spektren und fassen Sie die Messwerte tabellarisch zusammen.
- 4) Interpretieren Sie die erhaltenen Ergebnisse qualitativ, indem Sie die detektierten Absorptionsbanden den ihnen entsprechenden cyclovoltammetrischen Potentialwellen zuordnen. Welche Veränderungen treten auf und wie sind diese anhand der Theorie zu erklären?
- 5) Bestimmen Sie wenn möglich den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} bei c_{\max} für die jeweiligen Spezies nach dem Lambert- Beer´schen Gesetz und schätzen Sie nach

$$\tau_0 \sim \frac{1}{10^4 * \epsilon_{\max}}$$

die ungefähre Lebensdauer der angeregten Zustände ab. ϵ hat die Dimension $1000 \text{ cm}^2 * \text{mol}^{-1}$.

- 6) Wie sind mit Hilfe der gewonnenen Daten mögliche Differenzen der Absorptionswellenlängen der beiden Substanzen untereinander qualitativ zu erklären?