



- Lernvideo zu den Inhalten und theoretischen Grundlagen: <https://youtu.be/kBOTLWGhY9s>
- Merkzettel/Zusammenfassung: [www.laborberufe.de/c2bl/Merkzettel Fotometrie C2BL.pdf](http://www.laborberufe.de/c2bl/Merkzettel_Fotometrie_C2BL.pdf)

- 1.1 Fe^{2+} -Ionen können mit einem org. Reagenz als roter Komplex nachgewiesen werden. Der Absorptionskoeffizient beträgt $\epsilon_{537} = 2,23 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Berechnen Sie $c(\text{Fe}^{2+})$, wenn die Absorbanz¹ in einer Küvette (Schichtdicke $d = 2 \text{ cm}$) bei $\lambda = 537 \text{ nm}$ $A = 0,896$ beträgt.
- 1.2 Löst man 150 mg des Proteins BSA auf ein Gesamtvolumen von 250 mL, so ergibt sich bei $\lambda = 280 \text{ nm}$ bei einer Schichtdicke von $d = 1 \text{ cm}$ eine Absorbanz von $A = 0,401$. Berechnen Sie den spezifischen Absorptionskoeffizienten von BSA bei dieser Wellenlänge.
- 1.3 Kupfer(II)-Ionen bilden mit Ammoniak einen blauen Farbkomplex. Bei der fotometrischen Bestimmung von $c(\text{Cu}^{2+})$ wurde bei $\lambda = 580 \text{ nm}$ die Absorbanz einer Probelösung auf $A_1 = 0,020$ bestimmt. Die Absorbanz einer Vergleichslösung mit $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,80 \text{ mmol/L}$ betrug $A = 0,030$.
- Welche Konzentration $c(\text{Cu}^{2+})$ besitzt die Probelösung?
 - Wie wird diese Kalibriermethode genannt? Wie lässt sich die Genauigkeit der Methode deutlich steigern?
 - Beschreiben Sie eine weitere Kalibriermethode und diskutieren Sie ihre Genauigkeit im Vergleich zu der hier verwendeten Methode.
- 1.4 Eine Lösung mit $c = 1,00 \text{ mol/L}$ besitzt in einem Glasgefäß unbekannter Schichtdicke die Absorbanz $A = 0,85$. Bestimmen Sie die Absorbanz einer Lösung mit $c = 0,28 \text{ mol/L}$ unter den gleichen Bedingungen.
- 1.5 Wie hoch ist die Konzentration einer Lösung mit der Absorbanz $A = 0,9$, wenn eine 10^{-3} -molare Vergleichslösung unter denselben Bedingungen eine Absorbanz von $A = 1,2$ zeigt?
- 1.6 Die Konzentration von wässrigen Lösungen eines unbekanntes Stoffes sollen fotometrisch bestimmt werden. Zur Verfügung steht der feste Reinstoff. Wie gehen Sie vor?
- 1.7 Der Farbstoff Lycopin findet sich beispielsweise in hoher Konzentration in Tomaten. Lösungen des Farbstoffs erscheinen beim Durchstrahlen mit weißem Licht intensiv rot.
- Erklären Sie in wenigen Sätzen weshalb viele Verbindungen beim Durchstrahlen mit weißem Licht farbig erscheinen. Erklären Sie dabei auch Wirkung der elektromagnetischen Strahlung auf die Farbstoffe.
 - Berechnen Sie die Absorbanz A (Extinktion) einer Lycopin-Lösung mit $2,0 \mu\text{mol/L}$ bei einer Schichtdicke von $d = 1 \text{ cm}$ ($\lambda = 470 \text{ nm}$; $\epsilon_{470} = 18,72 \cdot 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$)
 - Eine Lycopin-Lösung unbekanntes Gehalts besitzt in einer Küvette von $0,5 \text{ cm}$ Schichtdicke eine Absorbanz von $A = 0,98$. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Lösung.
- 1.8 Zur Ermittlung des Absorptionskoeffizienten¹ von Cobaltnitrat wurde eine Verdünnungsreihe des Stoffes hergestellt und die Absorbanz bestimmt ($d = 1 \text{ cm}$)

Konzentration in mol/L	0,10	0,20	0,30	0,40
Absorbanz A (bei 520 nm)	0,251	0,518	0,770	1,000

- Ermitteln Sie an den Einzelwerten mithilfe des L-B-Gesetz jeweils ϵ . Bilden Sie anschließend den Mittelwert.
 - Tragen Sie die Werte graphisch auf und ermitteln Sie die Steigung der Näherungsgeraden. Kommt Ihnen der Wert bekannt vor?
 - Ermitteln Sie graphisch die Konzentration einer Cobaltnitrat-Lösung, mit der Absorbanz $A = 0,374$.
 - Ermitteln Sie rechnerisch die Konzentration einer Cobaltnitrat-Lösung mit der Absorbanz $A = 0,642$.
- 1.9 Berechnen Sie jeweils den Absorptionskoeffizienten in $[\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ und den spezifischen Absorptionskoeffizienten in $[\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$. Die Schichtdicke beträgt jeweils 1 cm .

Stoff	Absorbanz A	Gehalt
KMnO_4 (Kaliumpermanganat-Lsg.)	0,35	0,199 mmol/L
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (Acetylsalicylsäure-Lsg.)	0,27	36,2 mg/L (<u>ähnl. Prüf.aufg. Abschlussprüf. Teil 1 für BL, 2023</u>)

¹ Der häufig benutzte Begriff *Extinktion* soll nach DIN und IUPAC nicht mehr benutzt werden (Quelle: <http://goldbook.iupac.org/E02293.html>). International gebräuchlich und von der IUPAC empfohlen sind die Begriffe „absorbance“ und „absorption coefficient“ (Quelle: <http://goldbook.iupac.org/A00028.html>). Hier werden die eingedeutschten Begriffe „Absorbanz“ und „Absorptionskoeffizient“ benutzt.

1.10 Ein Lösung hat in einer Küvette die Absorbanz $A = 0,50$. Die Lösung wird mit $F = 0,25$ verdünnt und in eine andere Küvette mit der dreifachen Schichtdicke gefüllt. Berechnen Sie die Absorbanz.

1.11 gestrichen

1.12 Zinkionen können fotometrisch als Komplex mit organischen Reagenzien bestimmt werden. Folgende Werte wurden fotometrisch ermittelt:

$\beta(\text{Zn}^{2+})$ [mg/L]	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
Absorbanz A	0,260	0,515	0,773	1,040	1,285

Die mit Tabellenkalkulationsprogramm ermittelte Ausgleichsgerade beträgt: $y = 0,02575 \cdot x + 0,0021$.

a) Berechnen Sie den Absorptionskoeffizienten in $[\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$, wenn die Schichtdicke 5 mm betrug.

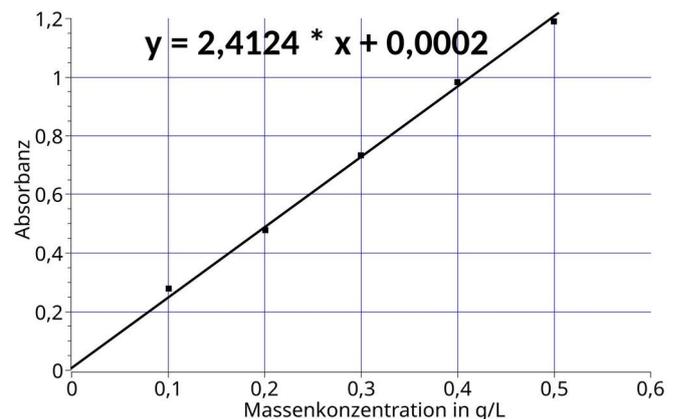
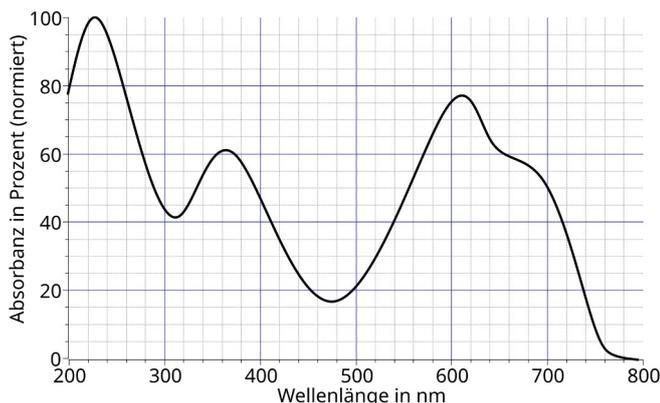
b) Berechnen Sie den Massenkonzentration $\beta(\text{Zn}^{2+})$ für eine Lösung mit der Absorbanz $A = 1,050$.

1.13 Ein Farbstofflösung der Stoffmengenkonzentration $0,6 \text{ mol/L}$ besitzt mit einem Fotometer die Absorbanz $A = 0,85$ (Schichtdicke Küvette: unbekannt)

a) Welche Stoffmengenkonzentration besitzt eine Lösung in der gleichen Küvette, wenn sie $A = 0,52$ besitzt?

b) Berechnen Sie ϵ_{spez} in $[\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$, wenn $d = 1 \text{ cm}$ und $M(\text{Farbstoff}) = 240 \text{ g/mol}$ beträgt.

1.14 Eine Lösung des Stoffs $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ($M = 114,1 \text{ g/mol}$) besitzt unten stehendes Spektrum. Nach Herstellen einer Verdünnungsreihe wurde jeweils die Absorbanz bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen. Die Auftragung ergab folgendes Diagramm:



a) Welche Wellenlänge (Angabe $\pm 10 \text{ nm}$) bietet sich für die fotometrische Bestimmung an, wenn die Messung in gewöhnlichen Einmalküvetten aus Plastik erfolgt? Begründen Sie Ihre Wahl.

b) Bestimmen Sie ϵ_{molar} und ϵ_{spez} der Verbindung, wenn die Absorptionen mit 1cm-Küvetten gemessen wurden.

c) Welche Stoffmengenkonzentration darf die Lösung nicht übersteigen, wenn die Absorbanz in 1cm-Küvetten unter dem Wert $A = 1,0$ bleiben soll?

d) Muss die Lösung eines Stoffs zur fotometrischen Gehaltsbestimmung farbig sein? Begründen Sie!

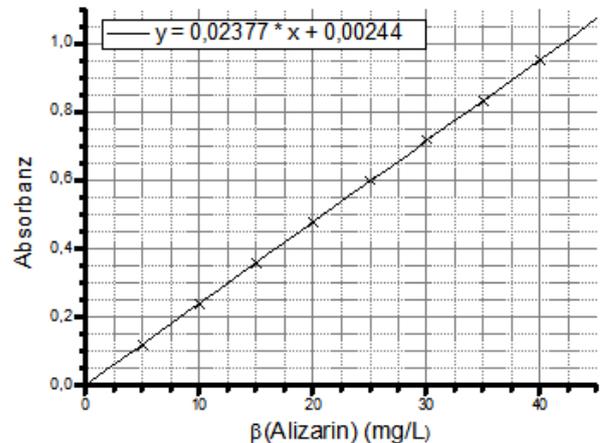
1.15 Der Proteingehalt einer Probelösung wird mit der Biuret-Methode bestimmt. Hierzu soll folgendes Pipettierschema eingehalten werden:

Bezeichnung und Gehalt	V(Stammlsg.) (in μL)	H_2O	Absorbanz (nach Reagenzzugabe)
Blindwert (0 g/L)	0	jeweils Auffüllen auf 10 mL-Marke im Messkölbchen	auf 0 eingestellt (geblankt)
Kalibr_I (2,5 g/L)	750		0,222
Kalibr_II (5 g/L)	1500		0,439
Kalibr_III (7,5 g/L)	2250		0,609
verdünnte Probe	-	-	0,385

a) Welche Massenkonzentration muss die Protein-Stammlösung besitzen, um nach dem obigen Pipettierschema die Kalibrierlösungen herstellen zu können?

- b) Welche Masse Protein muss zur Herstellung von 100 mL der Stammlösung eingewogen werden?
- c) 10 mL der Probe wurden auf 25 mL verdünnt. Von allen 5 Lösungen wurden 500 μ L entnommen und 2500 μ L Biuretreakanz zugegeben. Trägt man die gemessene Absorbanz gegen den ursprünglichen Proteingehalt laut Tabelle oben (in g/L) auf, erhält man folgende Geradengleichung: $y = 0,08176 \cdot x + 0,0109$. Berechnen Sie die Gesamtmasse an Protein in den eingesetzten 10 mL Probe (in Milligramm).

1.16 Von Alizarin (molare Masse: 240,21 g/mol) wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt und die Absorbanz bei $\lambda = 437$ nm gemessen. Die grafische Auftragung ergab das Diagramm rechts.



- a) 15 mL einer Probelösung wurden mit Lösungsmittel auf 100 mL verdünnt. Die anschließend gemessene Absorbanz beträgt $A = 0,52$. Berechnen Sie den Gehalt der Probelösung in mg/L.
- b) Geben Sie den molaren Abs.koeffizienten (ϵ) an.

1.17 Eine Stammlösung besitzt unter bestimmten Bedingungen die Absorbanz von $A = 1,13$. Durch Verdünnen sollen 10 mL einer Kalibrierlösung hergestellt werden, die die Absorbanz $A \approx 1,0$ besitzt. Berechnen Sie das hierfür einzusetzende Volumen an Stammlösung.

1.18 a) Welches Strukturmerkmal besitzen die meisten organischen Farbstoffe? Zeichnen Sie die Strukturformel einer solchen Verbindung.

b) Was ist monochromatisches Licht? (ähnlich Prüfungsaufgabe Abschlussprüfung Teil 1 für BL, 2015)

1.19 Die Lichtintensität wird durch einer 15-millimolaren Lösung bei einer Wegstrecke von 30 cm gerade um 50% geschwächt. Berechnen Sie den molaren Absorptionskoeffizienten und anschließend die Wegstrecke, bei der die Lichtintensität um 30% geschwächt wird.

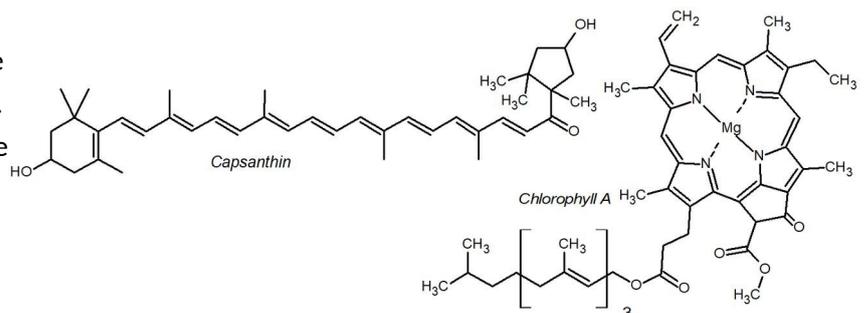
1.20 Der molare Absorptionskoeffizient von Natriumbenzoat beträgt bei einer bestimmten Messwellenlänge ungefähr $\epsilon = 8000$ L/(mol \cdot cm). Sie sollen in einer Verdünnungsreihe 5 Kalibrierlösungen (1 Stammlösung und 4 daraus hergestellte Verdünnungen) herstellen, deren Absorbanzen den Messbereich bis $A \approx 1,0$ gleichmäßig abdecken. Von jeder Kalibrierlösung sollen 10 mL hergestellt werden. Schichtdicke: $d = 1$ cm. Legen Sie die Gehalte der Verdünnungen und der Stammlösung fest und bestimmen Sie die ungefähre Absorbanz. Welche Volumina Stammlösung müssen zur Herstellung der Verdünnungen jeweils pipettiert werden?

1.21 Eine Schmerzmitteltablette enthält ca. 0,4 g Paracetamol. Sie wird in Methanol zu 100,0 mL Stammlösung gelöst. Die Lösung ist farblos. Der spezifische Absorptionskoeffizient beträgt $\epsilon_{\text{spez}} = 65$ L \cdot g $^{-1}$ \cdot cm $^{-1}$.

- a) In welchem Wellenlängenbereich erwarten Sie einen Absorptionspeak? Begründen Sie.
- b) Welches Volumen an Stammlösung ist einzusetzen, um durch Verdünnung insgesamt 50 mL Messlösung mit der Absorbanz $A \approx 0,2$ zu erhalten ($d = 1$ cm)?

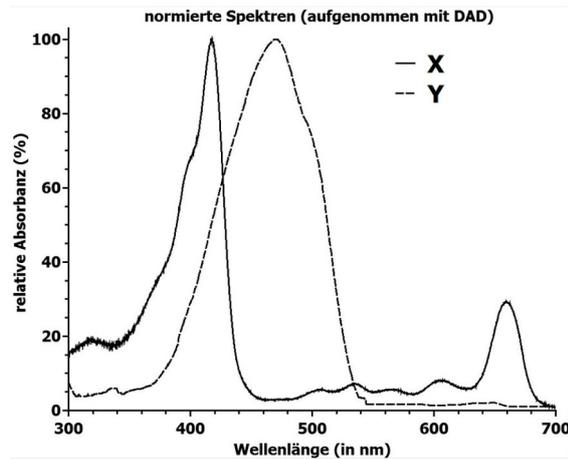
1.22 Die Farbstoffe Chlorophyll A und Capsanthin sind unter anderem für die Farbe von grüner und roter Paprika verantwortlich.

- a) Begründen Sie, welches gemeinsame Strukturmerkmal bei beiden Verbindungen für die Farbigekeit verantwortlich ist.



- b) Die mit einem Diodenarray-Detektor aufgenommenen UV/VIS-Spektren wurden versehentlich nicht beschriftet. Ordnen Sie mithilfe unten stehender Tabelle die beiden UV/VIS-Spektren (X und Y) den beiden Farbstoffen Chlorophyll A (grün), Capsanthin (rötlich-orange) zu und begründen Sie kurz Ihre Zuordnung.

Farbe	Wellenlängenbereich
rot	700 – 630 nm
orange	630 – 590 nm
gelb	590 – 560 nm
grün	560 – 490 nm
blau/indigo	490 – 450 nm
violett	450 – 400 nm



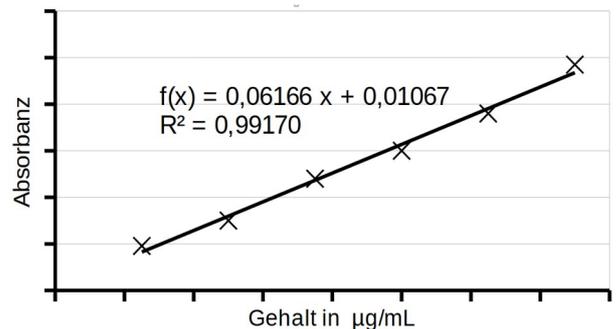
c) Welche großen baulichen Unterschiede besitzt ein Diodenarray-Detektor gegenüber einem herkömmlichen Fotometer (z.B. Einstrahlfotometer). Worin liegen die Hauptvorteile des Typs?

1.23 Harnstoff hat unter bestimmten Bedingungen einen $\epsilon_{\text{spez}}(\text{HS}) \approx 65 \text{ L}/(\text{g}\cdot\text{cm})$.

- a) Berechnen Sie, bis zur welcher Massenkonzentration sich der Kalibrierbereich erstreckt (konservative Grenze wählen). Runden Sie Ihr Ergebnis auf die nächste gut teilbare ganze Zahl. Angabe in $\beta(\text{HS})$ in mg/L.
- b) Es sollen 6 Kalibrierlösungen hergestellt werden, die den gewählten Konzentrationsbereich von a) gleichmäßig abdecken. Die Mindestwaage an Harnstoff für eine Stammlösung ist 200 mg. Volumen aller Kalibrierlösungen: 100 mL. Zur Verfügung stehen alle laborüblichen Messkolben (bis max. 1000 mL) und laborübliche Vollpipetten und zusätzlich frei einstellbare Mikroliterpipetten (20 – 1000 μL). Fassen Sie hier Ihre Kalibrierstrategie ausgehend vom festen Harnstoff übersichtlich, tabellarisch stichwortartig zusammen.

c) Der Harnstoff aus 15,2 Gramm Probe wurde extrahiert und mit H_2O auf 250 mL gebracht. 50 mL dieser Lösung wurden auf 200 mL verdünnt.

Zu 1000 μL der Kalibrierlösungen und des verdünnten Extrakts wurden jeweils 500 μL Nachweisreagenz zugesetzt. Es wurde das rechts angegebene Diagramm erhalten. Die Absorbanz der des verdünnten Extrakts betrug $A = 0,318$. Berechnen Sie mithilfe des Kalibrierdiagramms $w(\text{Harnstoff})$ im Blut in Promille (‰)



1.24 ähnlich Prüfungsaufgabe 2023, 2019 Kreuzen Sie die BEIDEN richtigen Aussagen an.

Das UV-VIS-Spektrum einer Verbindung dient der,

- (A) ... Auswahl der Fehlergrenze
- (B) ... Berechnung der Steigung der Kalibriergeraden.
- (C) ... Identifizierung einer Substanz.
- (D) ... Bestimmung einer geeigneten Messwellenlänge.
- (E) ... Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittels.
- (F) ... Bestimmung des y-Achsenabschnitts der Kalibriergerade.

1.25 Von einer Farbstoffprobe ($M = 355 \text{ g/mol}$) wurde mit einem Fotometer eine Vierfachbestimmung durchgeführt. ähnlich Prüfungsaufgabe 2023

$A_1 = 0,198 \quad A_2 = 0,200 \quad A_3 = 0,198 \quad A_4 = 0,201$

Eine Referenzlösung mit $c = 12,5 \text{ mmol/L}$ besitzt unter den gleichen Bedingungen die Absorbanz $A = 0,217$. Berechnen Sie die Massenkonzentration β .

- (A) 57,603 mg/L
- (B) 407,45 mg/L
- (C) 1147,8 mg/L
- (D) 5760,3 mg/L
- (E) 11,478 mg/L
- (F) 4074,5 mg/L

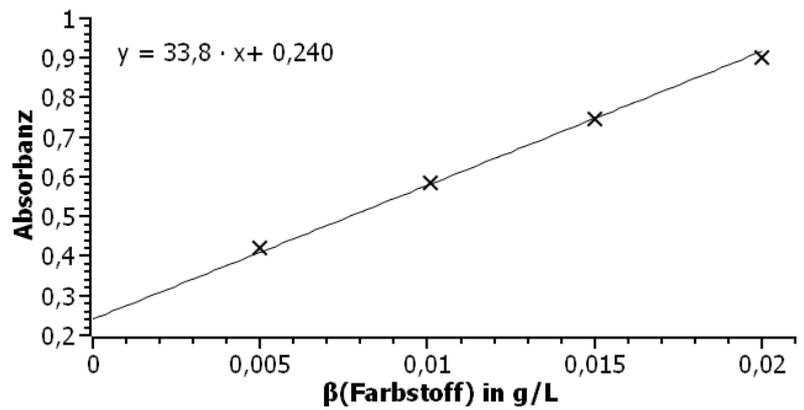
<p>1.26 Wo ist der <i>Blindwert</i> („blank“) bzw. <i>Leerwert</i> richtig definiert? <i>ähnlich Prüfungsaufgabe 2018 + 2024</i></p> <p>(A) Der Messwert, wenn die Flüssigkeit mit Analyten gesättigt ist.</p> <p>(B) Der Messwert für Luft, ohne das Küvettenmaterial.</p> <p>(C) Der Messwert, wenn die Messflüssigkeit nur aus dem Lösungsmittel besteht.</p> <p>(D) Der Messwert, wenn die Messflüssigkeit nur den Analyten enthält, aber keine Reagenzien</p> <p>(E) Der Messwert, wenn die Messflüssigkeit alles enthält, außer den Analyten</p> <p>(F) Der Messwert der leeren Küvette.</p>	<p>1.27 Kreuzen Sie die richtige Antwort an. <i>ähnlich Prüfungsaufgabe 2016</i></p> <p>(A) Die Absorbanz ist der negative Zehnerlogarithmus der Transmission.</p> <p>(B) Die Absorbanz ist der Zehnerlogarithmus der Transmission.</p> <p>(C) Die Transmission ist der Zehnerlogarithmus der Absorbanz.</p> <p>(D) Die Absorbanz ist der Kehrwert der Transmission.</p> <p>(E) Die Transmission ist der Kehrwert der Absorbanz.</p> <p>(F) Die Transmission kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen.</p>
<p>1.28 Berechnen Sie anhand folgender Daten die Stoffmengenkonzentration in $\mu\text{mol/L}$. <i>ähnlich Prüfungsaufgabe 2024</i></p> <p>Hinweis: $A = \epsilon \cdot c \cdot d$ bzw. $E = \epsilon \cdot c \cdot d$</p> <p>$A$ (bzw. E) = 0,987 $\epsilon = 854 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$</p> <p>$d = 20 \text{ mm}$ $\lambda = 545 \text{ nm}$</p> <p>(A) 578 $\mu\text{mol/L}$ (B) 1730 $\mu\text{mol/L}$</p> <p>(C) 58 $\mu\text{mol/L}$ (D) 17305 $\mu\text{mol/L}$</p> <p>(E) 1,7 $\mu\text{mol/L}$ (F) 906 $\mu\text{mol/L}$</p>	<p>1.29 Kreuzen Sie alle falschen Zuordnungen aus der UV/VIS-Spektroskopie und Fotometrie an (<i>ähnlich Winter(!)2024</i>)</p> <p>(A) $A \hat{=}$ Absorbanz (Extinktion)</p> <p>(B) $\lambda \hat{=}$ Frequenz</p> <p>(C) $\lambda_{\text{max}} \hat{=}$ Wellenlänge, bei der A am größten ist.</p> <p>(D) $d \hat{=}$ Dichte</p> <p>(E) $T \hat{=}$ Transmission (Durchlässigkeit)</p> <p>(F) $f \hat{=}$ optische Dichte</p>

Lösungen unter www.laborberufe.de

Die Variationsmöglichkeiten für Aufgaben sind nahezu unerschöpflich. Im Internet finden Sie im „Abschnitt 2: Aufgabenüberschuss“ weitere Klassenarbeits- und Prüfungs-Aufgaben.

2. Aufgabenüberschuss

2.1 Von einem Farbstoff ($M = 205,9 \text{ g/mol}$) wurden Verdünnungen hergestellt und bei der Messwellenlänge jeweils die Absorbanz gemessen ($d = 1 \text{ cm}$). Es wurde folgendes Diagramm (incl. Kalibriergeradengleichung) erhalten.



- 3 mL einer Probelösung wurden auf 100 mL verdünnt. Die anschließend gemessene Absorbanz beträgt $A = 0,731$. Welche Massenkonzentration besitzt die Probelösung?
- Berechnen Sie den spezifischen und den molaren Absorptionskoeffizienten der Verbindung.
- Welche Absorbanz hat eine Lösung mit 0 g/L laut Diagramm? Wie kann das erklärt werden?

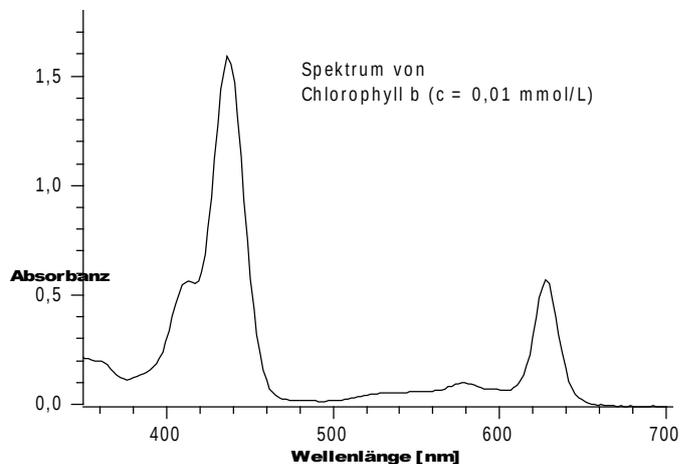
2.2 Der spezifische Absorptionskoeffizient von Acetylsalicylsäure (ASS) liegt bei einer bestimmten Wellenlänge bei $7,45 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Welche Masse ASS müssen zu 100 mL einer Lösung mit $A = 0,74$ gegeben werden, damit die Absorbanz auf ungefähr $A \approx 1,0$ steigt? Volumeneffekte können vernachlässigt werden. Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$.

2.3 Eine Farbstofflösung mit der Konzentration c_1 besitzt die Absorbanz A_1 , eine andere Lösung des gleichen Farbstoffs besitzt bei der Konzentration c_2 bei der gleichen Messwellenlänge und der gleichen Schichtdicke die Absorbanz A_2 . Welche der drei Gleichungen ist richtig? Begründen Sie (ähnlich einer Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung Teil 1 für Biolaboranten).

- $A_1 \cdot A_2 = c_1 \cdot c_2$
- $A_1 \cdot c_1 = A_2 \cdot c_2$
- $A_1/c_1 = A_2/c_2$

2.4 Mit einem Zweistrahlphotometer soll der Gehalt einer Lösung an Chlorophyll b ($M = 907 \text{ g/mol}$) bestimmt werden. Eine 0,01-millimolare Lösung des Stoffs ergab unten stehendes Spektrum.

- Erklären Sie anhand des Spektrums, warum Chlorophyll b für unser Auge grün ist.
- Beschreiben Sie kurz den Vorteil eines Zweistrahlphotometers gegenüber einem Einstrahlphotometer.
- Berechnen Sie mithilfe des Diagramms den ungefähren spezifischen Absorptionskoeffizienten von Chlorophyll b bei λ_{max} in der Einheit $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. $M = 907 \text{ g/mol}$.



- Aus einer Stammlösung sollen 3 Verdünnungen hergestellt werden. Die 4 Lösungen (Stammlösung + 3 Verdünnungen) sollen den Kalibrierbereich bis $A \approx 1$ gleichmäßig abdecken. Die 4 Lösungen, sollen relativ „glatte“ Massenkonzentrationswerte besitzen, d.h. nicht gebrochene Werte mit vielen Nachkommastellen. Von jeder Lösung sollen für die fotometrische Messung 100 mL zur Verfügung stehen. Geben Sie die Massenkonzentrationen der Stammlösung und der Verdünnungen an und beschreiben Sie, wie die einzelnen Verdünnungen aus der Stammlösung hergestellt werden. Geben Sie auch an, welches Gesamtvolumen an Stammlösung insgesamt hergestellt wird. Welche Masse Chlorophyll b ist hierfür einzuwiegen?
- 2.5 Der molare Absorptionskoeffizient von Kaliumdichromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) beträgt $\epsilon = 3200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Wie groß ist die Massenkonzentration $\beta(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ der Lösung, wenn bei 1 cm Schichtdicke die Absorbanz $A = 0,763$ beträgt?
 - Welches Volumen an Wasser muss zu 20 mL der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung aus a) zugegeben werden, damit die Absorbanz auf $A \approx 0,5$ sinkt?

- c) In der pharmazeutischen Chemie (z.B. Europäisches Arzneibuch) wird häufig die *spezifische Absorption* $A_{1cm}^{1\%}$ eines Stoffs als Kennzahl angegeben. Damit ist die Absorbanz einer Lösung gemeint, die in 100 mL genau 1 g des gelösten Stoffs enthält („1%ige Lösung“). Berechnen Sie die *spez. Absorption* $A_{1cm}^{1\%}$ von Kaliumdichromat.

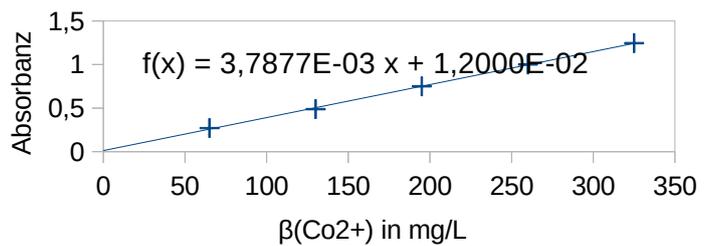
2.6 (Ähnlich einer Abschlussprüfungsaufgabe BL, Teil 1, Sommer 2015). Die Stoffmengenkonzentration einer Proteinlösung wurde im UV-Bereich ($\lambda = 280 \text{ nm}$) gemessen. Bei einer Schichtdicke von $d = 20 \text{ mm}$ ergab sich eine Transmission (Durchlässigkeit, T) von $T = 0,219$. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt $\epsilon = 165 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration in millimol/L. Hinweise: $E = \epsilon \cdot c \cdot d$ und $E = -\lg T = \lg 1/T$

2.7 Cobalt kann fotometrisch mit bestimmten Reagenzien nachgewiesen werden.

- a) Es sollen 5 Kalibrierlösungen hergestellt werden, die den Bereich bis $\beta(\text{Co}^{2+}) = 325 \text{ mg/L}$ gleichmäßig aufspannen. Von jeder Kalibrierlösung werden 50 mL benötigt. Die Herstellung soll ausschließlich mit 5mL-Vollpipetten erfolgen. Als Ausgangsstoff steht Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat ($M = 291,04 \text{ g/mol}$) zur Verfügung. Weiterhin stehen alle gängigen Messkolben zur Verfügung. Hinweis: $M(\text{Co}) = 58,933 \text{ g/mol}$. Wie gehen Sie vor, wenn Sie ein kleines Reservevolumen an Stammlösung einplanen? Übersichtliche Rechnungen und Beschreibung der Herstellung aller Lösungen.
- b) 3,544 Gramm eines cobalthaltigen Feststoffs werden aufgelöst und die Lösung auf 100 mL verdünnt. 20 mL dieser Lösung werden anschließend nochmal auf 100 mL verdünnt.

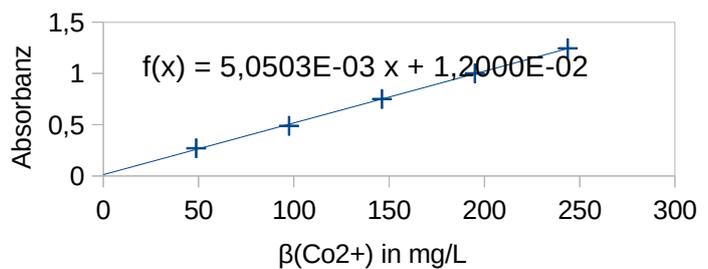
Fotometrische Messung: Zu jeweils 1500 μL der cobalthaltigen Lösung (Kalibrierlösungen, verdünnte Probe) werden in der Küvette 500 μL Reagenzlösung gegeben und nach Mischen die Absorbanz gemessen. Die verdünnte Probe besitzt dabei eine Absorbanz von $A = 1,025$.

I) Trägt man $\beta(\text{Co}^{2+})$ der Kalibrierlösungen gegen A auf, so resultiert der nebenan dargestellte Diagramm (incl. Geradengleichung). Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{Co})$ im Feststoff.

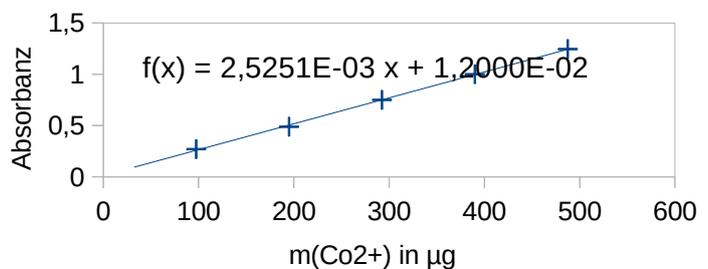


II) Alternativ und genauso richtig, kann man mit denselben Versuchsergebnissen wie bei I) auch zum Diagramm rechts kommen.

Beschreiben Sie, worin der Unterschied in der Auftragungsweise liegt (vgl. genaue Lage der Punkte auf der x-Achse!)? Wie muss diese Person weiter rechnen?



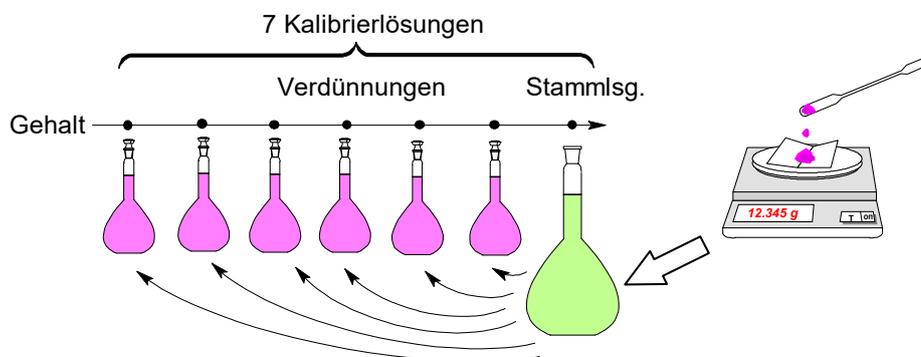
III) Eine dritte Person trägt die Absorbanz gegen die Cobaltmasse in der Küvette (in μg) auf. Sie erhält mit den gleichen Lösungen und Messdaten wie bei I) oder II) das rechts angegebene Diagramm. Wie muss die Person weiter rechnen, um zum richtigen Ergebnis zu kommen?



2.8 Eine Standardlösung mit $c = 150 \text{ mM}$ besitzt bei bestimmten Bedingungen eine Absorbanz von $A \approx 1,048$. Wie groß ist der Gehalt einer Probelösung unter denselben Bedingungen, wenn sie zuerst einmal 1:5 ($F = 0,2$) verdünnt wurde, diese Verdünnung ein zweites mal 1:2 ($F = 0,5$) verdünnt wurde und danach eine Absorbanz von $A \approx 1,170$ besitzt. (ähnlich einer Prüfungsaufgabe CBL Abschlussprüfung Teil 1, Sommer 2017)

2.9 Ein Verbindung ($M = 856 \text{ g/mol}$) besitzt bei der Messwellenlänge laut Literatur den Absorptionskoeffizienten $\epsilon = 14555 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Es sollen jeweils 50 mL von 7 Kalibrierlösungen hergestellt werden, die einen geeigneten Kalibrierbereich gleichmäßig abdecken.

- a) Geben Sie geeignete Massenkonzentrationen für die Kalibrierlösungen an.
- b) Ein(e) Auszubildende(r) hat die höchstkonzentrierteste Kalibrierlösung als Stammlösung für die Herstellung der restlichen Kalibrierlösungen (Verdünnungen) genutzt (vgl. unten stehende Abb.). Berechnen Sie, welche Volumen hierfür pipettiert werden mussten und beschreiben Sie das auftretende Problem.



Kalibrierstrategie: Der Flügel

- c) Geben Sie zwei besser geeignete Kalibrierstrategien mit gut pipettierbaren Volumina (Mikropipetten: 100 - 1000 μL oder Vollpipetten) an.
- d) Geben Sie an, wie die beiden Stammlösungen für die beiden geeigneten Kalibrierstrategien jeweils hergestellt werden. Mindesteinwaage: 200 mg.

2.10 Aus einer 500mM-Stammlösung sollen 5 Kalibrierlösungen hergestellt werden, die den geeigneten fotometrischen Kalibrierbereich aufspannen.

- a) Wie gehen Sie vor, wenn von jeder Lösung mindestens 5 mL für die Fotometrie vorliegen sollen? Literaturwert: ϵ ca. $8,450 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Geben Sie **mehrere** geeignete Möglichkeiten an, darunter welche, darunter auch solche die „den Flügel“ (siehe Abb. oben) nutzen! Nur praktikable Möglichkeiten mit gut pipettierbaren Volumina nutzen. Eine Zwischenverdünnung ist bei Bedarf erlaubt.
- b) Wie wird die erforderliche Stammlösung hergestellt? Mindesteinwaage: 300 mg. $M = 615 \text{ g/mol}$.

2.11 Kaliumpermanganat kann wegen der hohen Absorbanz bei $\lambda = 539 \text{ nm}$ in wässriger Lösung fotometrisch gut bestimmt werden. Folgende Werte wurden fotometrisch bestimmt (Schichtdicke: 1cm).

$c(\text{KMnO}_4)$ [mmol/L]	0,05	0,1	0,20	0,30	0,40
Absorbanz A	0,1	0,203	0,404	0,607	0,808

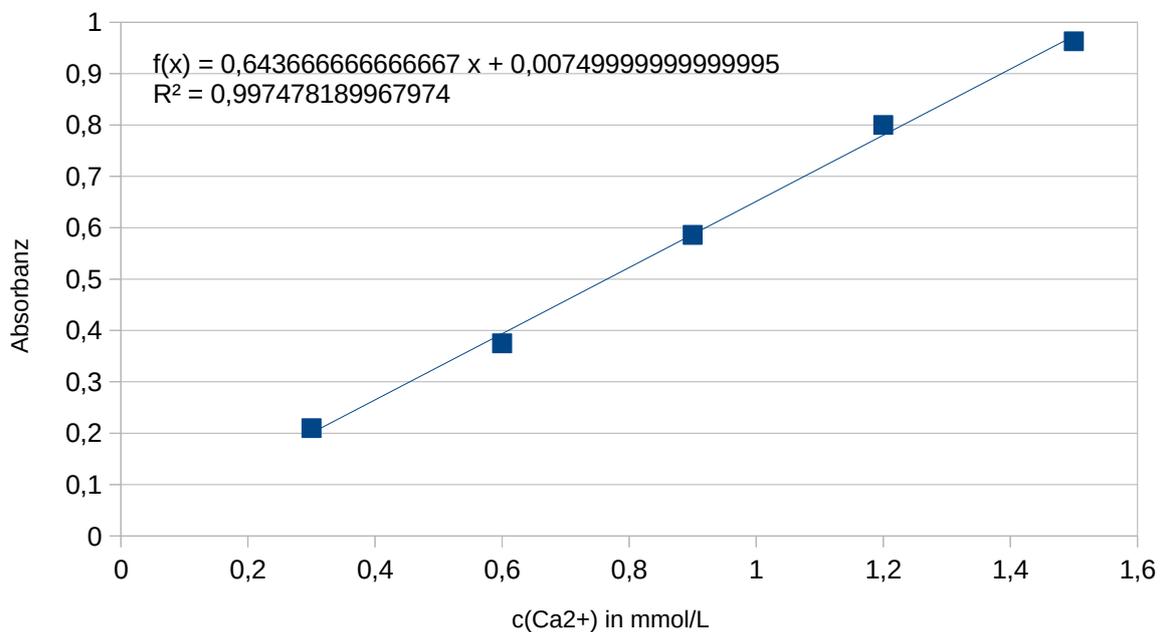
- a) Ermitteln Sie mit einem Tabellenkalkulationsprogramm die Geradengleichung und geben Sie den molaren und den spezifischen Absorptionskoeffizienten an. [Hinweis zum Abkürzen: $y = 2,02171 \cdot x - 1,5853 \cdot 10^{-4}$]
- b) Bestimmen Sie die Stoffmengenkonzentration einer Lösung, mit der Absorbanz von $A = 0,95$.

2.12 Fotometrische Bestimmung von Calcium

Die Bestimmung von Calcium kann fotometrisch mit Calconcarbonsäure als Farbreagenz erfolgen. Der Absorptionskoeffizient bei dieser Methode beträgt laut Literatur $\epsilon(\text{Ca}^{2+}) \approx 650 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- a) Legen Sie die Gehalte, $c(\text{Ca}^{2+})$ in mmol/L, von 5 Kalibrierpunkten fest, die einen günstigen Kalibrierbereich gleichmäßig aufspannen.
- b) Von jeder der fünf Kalibrierlösungen werden 100 mL benötigt. Wie muss eine Calcium-Stammlösung konzentriert sein, um all diese Lösungen durch Verdünnen mit einer 5mL-Vollpipette (also in 5mL-Pipettierschritten) herstellen zu können? Beschreiben Sie die Herstellung aller fünf Kalibrierlösungen ausgehend von der Stammlösung.
- c) Welche Masse Calciumnitrat-Tetrahydrat muss eingewogen werden, um 500 mL der Stammlösung herzustellen? Geben Sie auch die Konzentrationen $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{aq})$ und $c(\text{NO}_3^-)$ in der Stammlösung an.

- d) Zur fotometrischen Messung werden zu 500 μL der Ca-Kalibrierlösungen noch 500 μL Farbreagenz zugesetzt. Bei der Probelösung wurde ebenso verfahren. Die Absorbanz liegt mit $A = 1,220$ etwas außerhalb des Kalibrierbereichs.
- Um die Probeabsorbanz in den Kalibrierbereich zu befördern, wurde deshalb die Messflüssigkeit mit $F = 1:2$ verdünnt und erneut gemessen. Anschließend wurde der Verdünnungsfaktor rechnerisch berücksichtigt. Diese Vorgehensweise ist mit starken und vermeidbaren Fehlern behaftet. Stellen Sie eine Vermutung hierzu auf, worauf die Fehler zurückzuführen sind.
 - Wie kann man stattdessen vorgehen, um die Probe in den Kalibrierbereich zu befördern und dabei ein fehlerfreieres Ergebnis zu erhalten?
- e) Es lagen ursprünglich 200 mL Probe vor. Zur Messung wurden 5 mL daraus entnommen und auf 25 mL verdünnt. Aus der Verdünnung wurden 500 μL entnommen und 500 μL Farbreagenz zugesetzt. Die Absorbanz beträgt nun $A = 0,872$. Berechnen Sie die Masse $m(\text{Ca}^{2+})$ in der ursprünglichen Probe.



- f) Wie groß ist der tatsächliche molare Absorptionskoeffizient bei diesem Versuch? Vergleichen Sie mit dem Literaturwert.

Aufgaben zur Fotometrie - Lösungen (ohne Gewähr)

Wenn Sie von diesen Musterlösungen profitieren, dann geben Sie etwas zurück, indem Sie mich auf Rechenfehler, Verständnisschwierigkeiten o.ä. aufmerksam machen.

Manchmal wird für die Absorbanz (A) auch noch der Buchstabe E als Symbol benutzt (veraltet von Extinktion). Dies ist auch bei einigen Aufgaben und Lösungswegen hier der Fall, weil dieses Symbol auch bei diversen Prüfungsaufgaben (z.B. für Abschlussprüfung Teil 1) genutzt wird.

Nr. 1.1

$$A = c \cdot d \cdot \varepsilon \Rightarrow c = \frac{A}{d \cdot \varepsilon} = \frac{0,896}{2 \text{ cm} \cdot 2,23 \cdot 10^4 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot \text{mol}}} \approx 0,00002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Nr. 1.2

$$\beta(\text{BSA}) = \frac{0,15 \text{ g}}{0,25 \text{ L}} = 0,6 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\varepsilon_{\text{spez}} = \frac{A}{d \cdot \beta(\text{BSA})} = \frac{0,401}{1 \text{ cm} \cdot 0,6 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \approx 0,668 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

Nr. 1.3

Dreisatz für erste Probelösung:

$$0,03 \quad \hat{=} \quad 0,08 \text{ mmol/L}$$

$$0,02 \quad \hat{=} \quad x \quad \Rightarrow x = 0,533 \text{ mmol/L}$$

Nr. 1.4

Dreisatz:

$$1 \text{ M} \quad \hat{=} \quad 0,85$$

$$x \text{ M} \quad \hat{=} \quad 0,238 \quad \Rightarrow x = 0,28 \text{ M}$$

Nr. 1.5

Dreisatz:

$$1 \text{ mM} \quad \hat{=} \quad 1,2$$

$$x \text{ M} \quad \hat{=} \quad 0,9 \quad \Rightarrow x = 0,75 \text{ mM}$$

Nr. 1.6

Da die Molare Masse unbekannt ist, kann nur mit Massenkonzentrationen (Einheit: g/L) gerechnet werden.

- Herstellen einer Lösung zum Vorsondieren mit ungefähr bekanntem Gehalt. Vorsicht: Farbstoffe färben extrem! z.B. ca. 109 mg/L oder ca. 57 mg/L oder ca. 445 mg/L
- Aufnahme des Spektrums und Ermittlung von λ_{max} . Abschätzen welchen Gehalt eine Lösung haben muss, damit sie ca. $A \approx 1$ (oder leicht darunter besitzt).
- Herstellung der geforderten Kalibrierlösungen, die gleichmäßig den Kalibrierbereich aufspannen. Hierfür gibt es zwei Verfahren, die wir im ersten Jahr kennen gelernt haben.

- d) Bestimmung der Absorptionen der Kalibrierlösungen.
- e) Messung der Probelösung, ggf. nach gezieltem Verdünnen, damit sie im Kalibrierbereich liegt.
- f) Auswertung mithilfe einer Kalibriergerade. Verdünnungsfaktor der Probe beachten.

Nr. 1.7

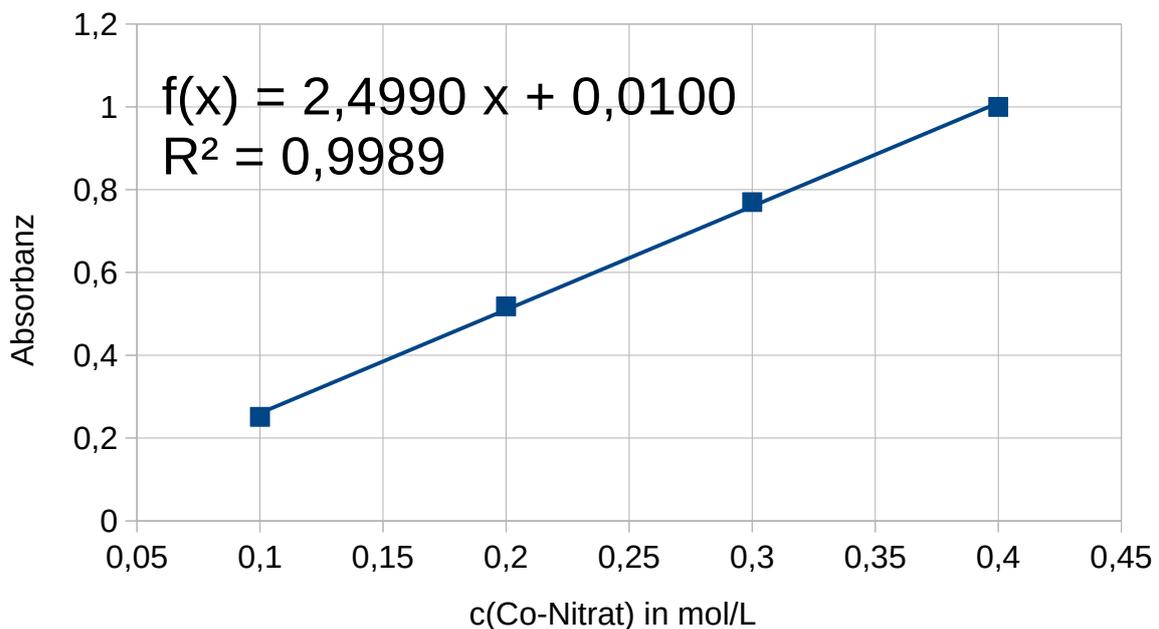
a) „Weißes Licht“ besteht aus elektromagnetischen Wellen verschiedener Wellenlängen bzw. besitzt verschiedene Farbanteile. Beim Durchstrahlen werden einige Farbanteile absorbiert, ein Teil passiert die Lösung ohne absorbiert zu werden. Dem austretendem Licht fehlen entsprechend die absorbierten Farbanteile, so dass der Stoff hier rot erscheint. Bei der Absorption von elektromagnetischen Wellen, werden die Farbstoffmoleküle energetisch angeregt. Sie geben ihre Anregungsenergie in Form von Wärme wieder ab.

b) LAMBERT-BEERSches Gesetz; $A = \epsilon \cdot d \cdot c$

$$A = 18,72 \cdot 10^4 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{cm} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{L} \quad A = 0,3744$$

$$c) \quad c = \frac{A}{\epsilon \cdot d} \quad c = \frac{0,98}{18,72 \cdot 10^4 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 0,5 \text{cm}} \quad c \approx 1,047 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Nr. 1.8



8b) grafisch ermittelt: $c = 0,15 \text{ mol/L}$

8c) $0,642 = 2,499 \cdot x + 0,01 \Rightarrow x \approx 0,253 \Rightarrow c = 0,253 \text{ mol/L}$

Nr. 1.9

KMnO₄

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{0,35}{0,199 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L} \cdot 1 \text{cm}} \approx 1759 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} ; \quad \epsilon_{\text{spez}} = \frac{\epsilon}{M} = \frac{1758,79 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{158,03 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 11,13 \frac{L}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$



$$\varepsilon_{\text{spez}} = \frac{A}{\beta \cdot d} = \frac{0,27}{36,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 1\text{cm}} \approx 7,4586 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot M = 7,4586 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 180,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 1344 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Nr. 1.10

Die Absorbanz ist proportional zur Konzentration und zur Schichtdicke. Viertelung der Konzentration bedeutet, dass sich auch die Absorbanz viertelt. Verdreifachung der Schichtdicke bedeutet, dass sich auch die Absorbanz verdreifacht.

$$\Rightarrow A_{\text{nachher}} = A_{\text{vorher}} \cdot \frac{1}{4} \cdot 3 \Rightarrow A_{\text{nachher}} = 0,5 \cdot \frac{1}{4} \cdot 3 = 0,375$$

Nr. 1.11

gestrichen

Nr. 1.12

a) Die Steigung der Näherungsgeraden (m) entspricht $\varepsilon_{\text{spez}} \cdot d$

$$m = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot d \Rightarrow \varepsilon_{\text{spez}} = \frac{m}{d} \Rightarrow \varepsilon_{\text{spez}} = \frac{0,02575}{0,5\text{cm}} = 0,0515 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot \text{mg}}; \text{ man beachte die Einheit mg (da } \beta[\text{Zn}] \text{ auch in mg/L}$$

angegeben wurde).

Äquivalenzumformung um $\varepsilon_{\text{spez}}$ in der Einheit $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ anzugeben : Es gilt $1 \text{ mg} = 0,001 \text{ g}$! Also folgt

$$\varepsilon_{\text{spez}} = 0,0515 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot 1\text{mg}} = 0,0515 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot 0,001\text{g}} = 51,5 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot \text{g}}$$

b)

Es gibt mehrere Möglichkeiten dieses Ergebnis zu berechnen. Die genaueste ist, die Geradengleichung selbst zu benutzen. In $y = 0,02575 \cdot x + 0,0021$ wird für y also der Wert 1,05 eingesetzt und x berechnet.

$$1,050 = 0,02575 \cdot x + 0,0021 \Rightarrow x \approx 40,7 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Nr. 1.13

Die Absorbanz einer Lösung bei einer bestimmten Wellenlänge ist nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz proportional zum Gehalt der Lösung. Dieses lautet nämlich: $A = \dots \cdot c$ bzw. $A = \dots \cdot \beta$.

Nimmt der Gehalt einer Lösung z.B. um den Faktor 2 zu, so nimmt auch die Absorbanz um den Faktor 2 zu. Weiteres Beispiel: Nimmt z.B. die Absorbanz um 43 % ab, so muss auch der Gehalt der Lösung um 43% kleiner geworden sein.

Wenn eine 0,6-molare Lösung eine Absorbanz von 0,85 zeigt, so muss eine Lösung mit der Absorbanz von 0,52 einen entsprechend niedrigeren Gehalt besitzen. Wie hoch der ist, lässt sich z.B. mit dem Dreisatz ermitteln:

$$0,85 \hat{=} 0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$0,52 \hat{=} x \quad \Rightarrow \quad x = 0,367 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

$$b) \quad \varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} \Rightarrow \varepsilon = \frac{0,85}{0,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{cm}} = 1,41667 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Äquivalenzumformung: 1 mol $\hat{=}$ 240 g (aus molarer Masse bekannt).

$$\varepsilon = 1,41667 \frac{\text{L}}{240 \text{g} \cdot \text{cm}} \approx 0,0059 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot \text{g}}$$

Nr. 1.14

Die Absorbanz wird üblicherweise an einem Absorptionsmaximum gemessen. Dort ist die Empfindlichkeit am höchsten, da der Absorptionskoeffizient hoch ist. Außerdem verläuft unmittelbar am Gipfel die Kurve über einen Wellenlängenbereich relativ flach (Plateau des Gipfels), so dass kleinere Abweichungen der Wellenlänge, nur zu einem geringen Fehler führen. Solche kleinen Fehler bei der Einstellung der Wellenlänge können gerätebedingt sein. Herkömmliche Plastikküvetten absorbieren im UV-Bereich, so dass am großen Peak bei 230 nm nicht gemessen werden kann. Es bietet sich also der Peak bei 610 nm an.

b) Die Geradensteigung (m) entspricht $d \cdot \varepsilon$. Dies zeigt der Vergleich der allgemeinen Form einer Geradengleichung mit dem L-B-Gesetz:

$$y = m \cdot x + c \quad [\text{allgemeine Form einer Geradengleichung mit der Steigung } m \text{ und dem } y\text{-Achsenabschnitt } c]$$

$$A = d \cdot \varepsilon_{\text{spez}} \cdot \beta + 0 \quad [\text{L-B-Gesetz: } y\text{-Achsenabschnitt} = 0. \quad x \hat{=} \beta \text{ (auf „x-Achse“ ist } \beta \text{ aufgetragen. vgl. Diagramm)}]$$

Bei $d = 1 \text{ cm}$, kann man vereinfachen: $m = \varepsilon$. Die Steigung ist der Absorptionskoeffizient ε .

$$\Rightarrow \varepsilon_{\text{spez}} = 2,4124 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad \text{Beachte: Dass hier die Einheit } \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ ist, liegt an der Auftragung auf der x-Achse (g/L)!}$$

Umrechnung des spezifischen in den molaren Absorptionskoeffizienten:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot M = 2,4124 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 114,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 275,35 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

c) **z.B. mit Kalibriergeradengleichung:**

$$y = 2,4124 \cdot x + 0,0002 \Rightarrow y = 1,0 \text{ setzen und nach } x \text{ auflösen} \Rightarrow x = 0,41444 \text{ g/L (= } \beta)$$

$$\text{Umrechnung in Stoffmengenkonzentration: } c = \beta : M = 0,41444 \text{ g/L} : 114,1 \text{ g/mol} \approx 0,00363 \text{ mol/L}$$

d) Nein, denn eine Verbindung kann auch im unsichtbaren UV-Bereich oder Infrarot-Bereich ein Absorptionsmaximum besitzen und gleichzeitig im sichtbaren Bereich kaum bzw. nicht absorbieren. Eine solche Verbindung erscheint also farblos. Die fotometrische Bestimmung erfolgt mithilfe der Peaks im UV-Bereich oder nahen Infrarot-Bereich.

Nr. 1.15

Verdünnt man 0,75 mL der Stammlsg. auf 10 mL mit Wasser, so beträgt die Massenkonzentration 2,5 g/L. \Rightarrow

Verdünnungsformel \Rightarrow

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow c_1 \cdot 0,75 \text{ mL} = 2,5 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ mL} \Rightarrow c_1 = 33,33 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$b) \quad m(\text{Prot}) = \beta(\text{Prot}) \cdot V(\text{Lsg}) = 33,33 \text{ g/L} \cdot 0,1 \text{ L} = 3,333 \text{ g}$$

c) Hier ist es wichtig zu behalten, dass Reagenzienzugabe rechenstechnisch nicht beachtet werden muss, WENN sichergestellt ist (!!!!), dass dieselben Portionen davon sowohl in den Kalibrierlösungen als auch in den Probelösungen enthalten sind. Die Kalibrierlösungen kürzen sich weg.

Hinweis: Man kann natürlich auch den Verdünnungseffekt durch Reagenzienzugabe berücksichtigen. Nachher muss man ihn aber wieder raus rechnen. Es macht also nicht wirklich Sinn.

$$0,385 = 0,08176 \cdot x + 0,0109 \Rightarrow x \approx 4,576 \frac{g}{L} \quad (\text{Gehalt der verdünnten Probelsg.})$$

Gehalt in der konzentrierten Probe:

$$F = \frac{V_{\text{vor}}}{V_{\text{nach}}} = \frac{10 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,4$$

$$\beta_{\text{verdünnt}}(\text{Prot}) = \beta_{\text{konz}}(\text{Prot}) \cdot F \Rightarrow \beta_{\text{konz}}(\text{Prot}) = \frac{\beta_{\text{verdünnt}}(\text{Prot})}{F} \approx \frac{4,576 \frac{g}{L}}{0,4} \approx 11,44 \frac{g}{L}$$

In 10 mL Probe: $m(\text{Prot}) = \beta(\text{Prot}) \cdot V(\text{Lsg}) = 11,44 \text{ g/L} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,1144 \text{ g} \approx 114 \text{ mg}$

Nr. 1.16

$$0,52 = 0,02377 \cdot x + 0,00244$$

a) $\Rightarrow x = 21,7737 \frac{mg}{L}$

Berücksichtigung der Verdünnung:

$$F = \frac{V_{\text{konzentrat}}}{V_{\text{verdünnt}}} = \frac{V_{\text{vor}}}{V_{\text{nach}}} = \frac{15 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 0,15 = \frac{1,5}{10}$$

$$\beta_{\text{verdünnt}} = F \cdot \beta_{\text{konzentrat}} \Rightarrow \beta_{\text{konzentrat}} = \frac{21,7737 \frac{mg}{L}}{0,15} \approx 145 \frac{mg}{L}$$

b) $\varepsilon_{\text{spez}} = 0,02377 \frac{L}{mg \cdot cm} = 23,77 \frac{L}{g \cdot cm}$, $\varepsilon = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot M \approx 5710 \frac{L}{mol \cdot cm}$

Nr. 1.17

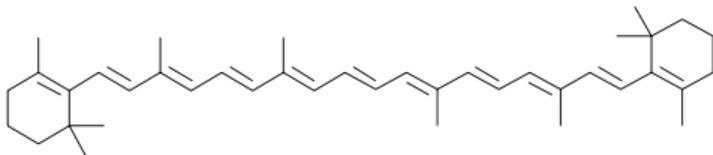
Die Absorbanzen sind proportional zu den Konzentrationen, d.h. die zugrunde liegenden Konzentrationen verhalten sich wie 1: 1,13. Die Berechnung ist mit der Mischungsgleichung möglich.

$$c_{\text{verdünnt}} \cdot V_{\text{verdünnt}} = c_{\text{konz}} \cdot V_{\text{konz}} \Rightarrow$$

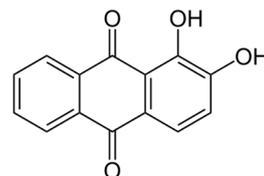
$$V_{\text{konz}} = \frac{c_{\text{verdünnt}} \cdot V_{\text{verdünnt}}}{c_{\text{konz}}} = \frac{1,00 \frac{mol}{L} \cdot 10 \text{ mL}}{1,13 \frac{mol}{L}} = 8,85 \text{ mL}$$

Nr. 1.18

a) Typische organische farbige Stoffe besitzen ausgedehnte π -Elektronensysteme in Form von konjugierten Doppelbindungen. Faustregel: Je länger das konjugierte System ist, desto langwelliger das Absorptionsmaximum. So absorbiert z.B. Ethen, Butadien oder Benzen noch im UV-Bereich. Ab einer Länge von ungefähr 8 Doppelbindungen erscheint das konjugierte System für das Auge farbig. Typische organische Farbstoffe:

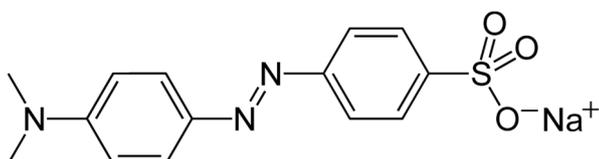


Strukturformel von β -Carotin



Strukturformel von Alizarin

Bei Azofarbstoffen sind bei dem konjugierten System (π -Elektronensystem) auch die Gruppierung $-N=N-$ beteiligt. Auch $X=O$ -Doppelbindung (X steht z.B. für C, S oder N) steht in vielen Fällen in konjugierter



Strukturformel von Methylorange

Stellung zu C=C-Doppelbindungen in liefert damit auch einen Anteil am konjugierten Gesamtsystem.

Nr. 1.18 b) monochromatisches Licht: Licht, dessen Strahlung nur eine Wellenlänge besitzt.

Nr. 1.19

$T = 0,5$.

$A = -\lg T = 0,302$

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} \Rightarrow \varepsilon = \frac{0,302}{0,015 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 30\text{cm}} \approx 0,671 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Nr. 1.20

Berechnung der benötigten Na-Benzoesäure-Konzentration an der Obergrenze:

$$A \approx 1,0. \quad c = \frac{A}{\varepsilon \cdot d} = \frac{1,0}{8000 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 1\text{cm}} \approx 0,000125 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \approx 0,125 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

Die 4 Verdünnungen müssen gleichmäßig in den Bereich zwischen 0,0 mmol/L und 0,125 mmol/L platziert werden, dann sind auch die Absorbanzen gleichmäßig im Messbereich platziert. Die gewählten Konzentrationen sollten dabei nicht „krumm“ sein (z.B. 0,13419798 mmol/L), sondern relativ „glatte Werte“ besitzen (z.B. 0,075 mmol/L).

Bezeichnung	Stoffmengenkonzentration
Stammlösung	0,125 mmol/L
Verdünnung I	0,100 mmol/L
Verdünnung II	0,075 mmol/L
Verdünnung III	0,050 mmol/L
Verdünnung IV	0,025 mmol/L

Pipettierschema:

Das einzusetzende Volumen an Konzentrat: z.B. über Mischungsgleichung =>

$$c_{\text{Stamm}} \cdot V_{\text{Stamm}} = c_{\text{Verdünnung}} \cdot V_{\text{Verdünnung}} \Rightarrow V_{\text{Stamm}} = \frac{c_{\text{Verdünnung}} \cdot V_{\text{Verdünnung}}}{c_{\text{Stamm}}}$$

z.B. für die Verdünnung I:

$$V_{\text{Stamm}} = \frac{0,100 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \cdot 10\text{mL}}{0,125 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}} = 8\text{mL}$$

Bezeichnung	Stoffmengenkonzentration	einzusetzendes Volumen Stammlösung
Stammlösung	0,125 mmol/L	-
Verdünnung I	0,100 mmol/L	8 mL
Verdünnung II	0,075 mmol/L	6 mL
Verdünnung III	0,050 mmol/L	4 mL
Verdünnung IV	0,025 mmol/L	2 mL

Nr. 1.21

a) Die Wellenlängen der Absorptionsbanden müssen im UV-Bereich liegen, da die Lösung farblos ist.

1. Berechnung der Konzentration der Stammlösung:

$$\beta(Para) = \frac{m(Para)}{V(Lsg)} = \frac{0,4g}{0,1L} = 4 \frac{g}{L}$$

2. Berechnung der Konzentration der Ziellösung

$$L - B - \text{Gesetz} : 0,2 = 65 \frac{L}{g \cdot cm} \cdot \beta(Para) \cdot 1cm \Rightarrow \beta(Para) = 0,0030769 \frac{g}{L}$$

3. Berechnung der Verdünnung $\beta_1 \cdot V_1 = \beta_2 \cdot V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{\beta_2 \cdot V_2}{\beta_1} = \frac{0,0030769 \frac{g}{L} \cdot 50mL}{4 \frac{g}{L}} \approx 0,038mL \approx 38 \mu L$

Nr. 1.22

a) Die Farbigkeit beruht in beiden Fällen auf die ausgedehnten **konjugierten Doppelbindungssysteme** (alternierende Abfolge von C=C-Doppelbindungen und C-C-Einfachbindungen). Ab einer bestimmten Länge sind solche Verbindungen farbig.

.b) **Verbindung X** lässt hauptsächlich EM-Strahlung von ca. 450 nm - 600 nm durch, also *blau-indigo + grün + gelb* + kleinere *orange*-Anteile. Wenn man bedenkt das die Addition von *blau-indigo* und *gelb* einen *grünen* Farbeindruck ergibt, lässt sich schlussfolgern, dass die Verbindung einen grün erscheint. => Chlorophyll

Verbindung Y lässt hauptsächlich EM-Strahlung von 550 -700 nm durch, also Gelb-, Orange- und Rottöne. Insgesamt ergibt sich eine *orange-rötliche* Farbe => Capsanthin

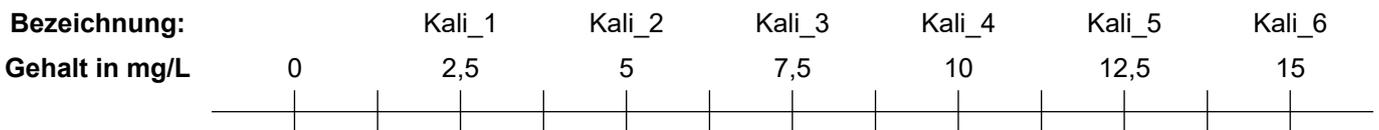
c) Beim Diodenarray-Detektor wird die Probe mit dem gesamten, polychromatischen Licht durchstrahlt. Erst anschließend findet die Aufspaltung in die spektralen Bestandteile statt, die dann auf den Diodenarray gebrochen werden. VORTEIL: Das gesamte Spektrum wird gleichzeitig, d.h. in Sekundenbruchteilen erfasst. Es ist kein Durchlaufen der einzelnen Wellenlängen nötig.

Nr. 1.23 Harnstoff

a) $\epsilon_{spez}(HS) \approx 65 L/(g \cdot cm) \Rightarrow$ Eine Lösung mit 1 g/L würde rechnerisch eine Absorbanz von $A \approx 65$ ergeben, wäre also viel zu konzentriert. Eine Lösung mit einem fünfundsechzigstel Gramm pro Liter (1/65 g/L) hätte rechnerisch gerade eine Absorbanz von 1, wäre also als Obergrenze einer Kalibrierung gut geeignet.

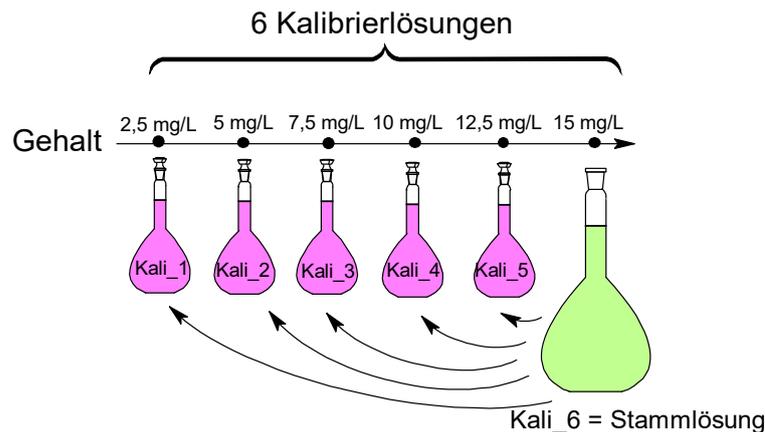
$$\frac{1}{65} \frac{g}{L} \approx 0,01538 \frac{g}{L} \approx 15 \frac{mg}{L}$$

Wir verteilen also die weiteren verbleibenden 5 Kalibrierpunkte so, dass der Zahlenstrahl bis 5 gleichmäßig abgedeckt ist:



Es gibt prinzipiell zwei Strategie solche Kalibrierlösungen herzustellen.

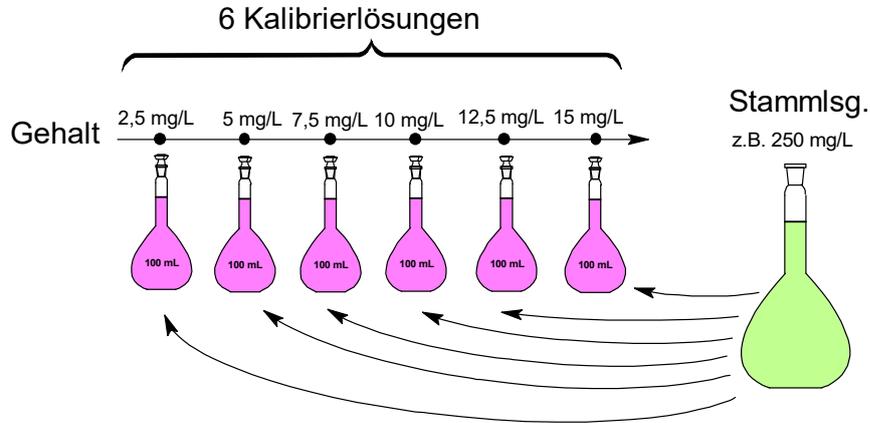
- **Möglichkeit 1:** Herstellen der verdünnten Kalibrierungen (Kali_1 bis Kali_6) auf der höchstkonzentrierten Kalibrierlösung (Kali_6).



Beispiel: Um aus Kali_6 durch Verdünnen 100 mL Kali_1 herzustellen würde man benötigen: $\beta_{\text{Kali}_1} \cdot V_{\text{Kali}_1} = \beta_{\text{Kali}_6} \cdot V_{\text{Kali}_6} \Rightarrow 2,5 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL} = 15 \text{ mg/L} \cdot V_{\text{Kali}_6} \Rightarrow 16,667 \text{ mL}$

Man erkennt: Das resultierende Volumen ist leider nicht gut pipettierbar! Auch bei den meisten anderen Lösungen (Kali_1 bis Kali 5) resultieren solche krummen Volumina. Eine solche Herstellung ist also nicht geeignet. Mit den zur Verfügung stehenden Gerätschaften ist das nur schwierig umzusetzen!

- **Möglichkeit 2: Herstellen aller Kalibrierlösungen aus einer anderweitigen Stammlösung:**



Um die dünnste der Kalibrierlösungen (Kali_1: 2,5mg/L) herzustellen, wäre eine 250 mg/L-Stammlösung gut geeignet, weil ein glatter Verdünnungsfaktor (1: 100) resultiert. Um 100 mL einer Lösung mit 2,5 mg/L herzustellen, müsste man 1 mL des Konzentrats auf 100 mL verdünnen. Für Kali_2, würden entsprechend benötigt werden: 2 mL etc: **TIPP: Lassen sich von den Ziffernfolgen inspirieren. Wenn in 2,5 mg/L-Schritten Verdünnungen hergestellt werden sollen, ist es geschickt eine 250 mg/L-Lösung als Stammlösung zu nutzen oder eine 500 mg/L-Stammlösung**

Bezeichnung	benötigtes Volumen an Stammlösung (250 mg/L)	
Kali_1 (2,5 mg/L)	1 mL	Auffüllen auf
Kali_2 (5 mg/L)	2 mL	jeweils
Kali_3 (7,5 mg/L)	3 mL	100 mL
Kali_4 (10 mg/L)	4 mL	
Kali_5 (12,5 mg/L)	5 mL	
Kali_6 (15 mg/L)	6 mL	mit H ₂ O

Diese Möglichkeit 2 hat auch den Vorteil, dass die erforderliche Stammlösung mit 250 mg/L leicht hergestellt werden kann und die Mindestwaage (siehe Aufgabenstellung) eingehalten wird: 250 mg Harnstoff auf 1 Liter lösen.

- **weitere Möglichkeiten:** Analog zu Möglichkeit 2, nur anderer Gehalt der Stammlösung. Beispiel: Stammlösung mit 500 mg/L (z.B. 250 mg ad 500 mL). Dann in 0,5mL-Schritten mit der Mikroliterpipette.

c) $0,318 = 0,06166 \cdot x + 0,01067 \Rightarrow x = 4,984269 \text{ } \mu\text{g/mL}$. Dies ist der Gehalt der verdünnten Probelösung. Die Zugabe von Nachweisreagenz muss nicht berücksichtigt werden, weil sie sowohl Kalibrierlösungen als auch Probelösung betrifft und sich der Verdünnungseffekt gegenseitig aufhebt.

Weiterrechnen mit Denkweise 1: Auf Massenebene

- Da der Gehalt 4,984269 $\mu\text{g/mL}$ beträgt, sind in den 200 mL Verdünnung 996,8537 μg Harnstoff enthalten. Es ist auch die Masse die in 50 mL des Extrakts enthalten ist.
- In den gesamten 250 mL Extrakt, die hergestellt wurden, liegen also 4984,27 μg vor.

Weiterrechnen mit Denkweise 2: Konzentrationsebene

- Da der Gehalt der Verdünnung 4,984269 $\mu\text{g/mL}$ beträgt und der Verdünnungsfaktor $F = 50 \text{ mL} : 200 \text{ mL} = 1 : 4$ beträgt, ist der Gehalt des Extrakts $4 \cdot 4,984269 \text{ } \mu\text{g/mL} \approx 19,937076 \text{ } \mu\text{g/mL}$.
- In den gesamten 250 mL Extrakt liegen also 4984,27 μg vor.

$$\bullet \quad w \approx \frac{4984,27 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{15,2 \text{ g}} \approx 0,000328 \approx 0,0328\% \approx 0,328\text{‰}$$

$$\bullet \quad w \approx \frac{4984,27 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{15,2 \text{ g}} \approx 0,000328 \approx 0,0328\% \approx 0,328\text{‰}$$

1.24

Das UV-/VIS-Spektrum einer Verbindung dient der,

© ... Identifizierung einer Substanz.

Anmerkung: Das Spektrum ist wie ein Fingerabdruck für den Stoff. Das erlaubt eine Identifizierung.

Ⓓ ... Bestimmung einer geeigneten Messwellenlänge.

Anmerkung: Gemessen wird beim Absorptionsmaximum (λ_{max}), weil dort ϵ bzw. ϵ_{spez} am größten ist. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorbanz am größten, wegen des L-B-Gesetzes: $A = \epsilon \cdot c \cdot d$.

1.26

Ⓔ Der Messwert, wenn die Messflüssigkeit ALLES enthält, außer den Analyten

1.25

Mittelwert: $A_0 = 0,19925$

Dreisatz: $\Rightarrow c = 11,47753456 \text{ mmol/L}$

Umrechnung in β : $\Rightarrow 4074,5 \text{ mg/L}$

Es ist also Ⓕ anzukreuzen

1.27

Merke: Genau wie der pH-Wert ist die Absorbanz logarithmisch definiert. Warum definiert man diese Größe logarithmisch? Antwort: Damit man eine Größe erhält, die linear vom Gehalt abhängt! *siehe L-B-Gesetz: A ist proportional zur Konzentration.*

Da die Transmission (Durchlässigkeit) Werte zwischen 0 und 1 annimmt (0% - 100%), muss die Absorbanz als negativer Logarithmus definiert sein, sonst würden negative Zahlen resultieren, denn für eine Zahl zwischen 0 -1 ist der Logarithmus negativ. Es muss also Ⓐ angekreuzt werden:

Ⓐ Die Absorbanz ist der negative Zehnerlogarithmus der Transmission.

Nr. 2.1

a) Einsetzen der Absorbanz in die Geradengleichung (als y-Wert) und Auflösen nach x. Multiplikation des Ergebnisses mit 33,3333. (da Verdünnungsfaktor $3/100 = 1 : 33,333333$). Endergebnis: $\beta = 0,484 \text{ g/L}$.

Nr. 2.2

a) $0,731 = 33,8 \cdot x + 0,240 \Rightarrow x \approx 0,014527 \text{ (g/L, Konzentration der verdünnten Lösung)}$

Berücksichtigung der Verdünnung:

$$\beta_1 \cdot V_1 = \beta_2 \cdot V_2 \Rightarrow \beta_2 \approx \frac{0,014527 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 100 \text{ mL}}{3 \text{ mL}} \approx 0,484 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

b) $\epsilon_{\text{spez}} = 33,8 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (aus der Steigung)

$$\epsilon = \epsilon_{\text{spez}} \cdot M = 33,8 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 205,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6959,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

c) Ablesen oder durch Rechnung: $A = 0,240$. Das reine Lösungsmittel und/oder die Küvetten absorbieren auch etwas bei der Messwellenlänge, oder es ist eine weitere Substanz vorhanden die dort absorbiert. Häufig wird die

Absorbanz dieser Blindprobe auf Null gesetzt, dann resultiert eine Ursprungsgerade als Kalibriergerade. Hier wurde der Blindwert nicht auf Null gesetzt, was auch nicht unbedingt erforderlich ist.

Nr. 2.2

(1) Zuerst wird die Massenkonzentration der vorhandenen Lösung und der benötigten Lösung berechnet (jeweils mit L-B-Gesetz). (2) Anschließend wird mit der Beziehung $m = \beta \cdot V$ die jeweils enthaltene Masse an ASS berechnet. (3) Die Differenz der beiden Massen muss an ASS zugegeben werden.

Zu (1):

$$\beta_{\text{vorhanden}} = \frac{A}{\epsilon_{\text{spez}} \cdot d} = \frac{0,74}{7,45 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}} \approx 0,099329 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad \beta_{\text{benötigt}} = \frac{A}{\epsilon_{\text{spez}} \cdot d} = \frac{1,0}{7,45 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}} \approx 0,134228 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Zu (2)

$$m_{\text{vorhanden}} \approx \beta_{\text{vorhanden}} \cdot V(\text{Lsg}) \approx 0,099329 \text{ g/L} \cdot 0,1 \text{ L} \approx 0,0099329 \text{ g}$$

$$m_{\text{benötigt}} \approx \beta_{\text{benötigt}} \cdot V(\text{Lsg}) \approx 0,134228 \text{ g/L} \cdot 0,1 \text{ L} \approx 0,0134228 \text{ g}$$

Zu (3)

$$\Delta m \approx 0,0134228 \text{ g} - 0,0099329 \text{ g} \approx \underline{0,0035 \text{ g ASS} \approx 3,5 \text{ mg}}$$

Nr. 2.3

Die Absorbanzen verhalten sich zueinander wie sich die Konzentrationen zueinander verhalten. Ist z.B. A_2 doppelt so groß wie A_1 , so ist c_2 auch doppelt so groß wie c_1 . Es gilt also:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{c_2}{c_1} \Rightarrow \text{umstellen} \Rightarrow \frac{A_2}{c_2} = \frac{A_1}{c_1} \quad \text{Damit ist c) richtig.}$$

Zum gleichen Ergebnis kommt man auch mit dem Lambert-Beerschen Gesetz: $A_1 = c_1 \cdot d \cdot \epsilon$ und $A_2 = c_2 \cdot d \cdot \epsilon$. => UMFORMEN => $A_1/c_1 = d \cdot \epsilon$ und $A_2/c_2 = d \cdot \epsilon$. Da d (Schichtdicke) und der Absorptionskoeffizient ϵ (da gleiche Messwellenlänge!) identisch sind, ist auch das Produkt $d \cdot \epsilon$ identisch. Man kann also schreiben: $A_1/c_1 = A_2/c_2$. Damit ist c) richtig.

Nr. 2.4

a) Das Chlorophyll-b-Spektrum zeigt Absorptionsmaxima bei ca. 440 nm (wäre als Strahlung die unser Auge trifft blau) und bei ca. 630 nm (wäre als Strahlung die unser Auge trifft orange-rot). Die blauen und roten Farbanteile werden also überwiegend absorbiert, die nicht-absorbierte, durchgehende EM-Strahlung erzeugt in ihrer Gesamtheit bei uns einen grünen Gesamteindruck, d.h. die Lösung ist für uns grün. Sie besteht zu großen Anteilen aus EM-Strahlung der Wellenlängen 480 - 600 nm. Die absorbierte Strahlung würde, wenn man ein Auge damit bestrahlen könnte, die Komplementärfarbe zu grün erzeugen.

b) Ein Zweistrahlphotometer arbeitet etwas genauer, weil die Referenzlösung und die Probelösung praktisch zeitgleich gemessen werden. So kommen zeitlich auftretende Schwankungen der Beleuchtungsstärke der Lichtquelle nicht zum tragen. Bei einem Einstrahlphotometer kann es zu (kleinen) Fehlern kommen, da das Gerät Referenz und Probelösung nacheinander misst und erst die richtige Küvette in die Messposition bringen muss.

$$\text{c) } \epsilon_{\text{molar}} = \frac{A}{c(\text{Chlb}) \cdot d} = \frac{1,6}{0,01 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ cm}} = 160000 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}; \quad \epsilon_{\text{spez}} = \frac{\epsilon_{\text{molar}}}{M} = \frac{160000 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}}{907 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 176 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

d)

$$\text{Konzentration der Stammlösung: } \beta = \frac{A}{\epsilon_{\text{spez}} \cdot d} \approx \frac{1,0}{176 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \approx 0,0056 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 5,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Wir planen so, dass wir A=1 nicht übersteigen. Deshalb runden wir lieber **ab**. \Rightarrow Kalibrierobergrenze: A = 5 mg/L

gleichmäßige Festlegung der anderen Konzentrationen: 1,25 mg/L, 2,5 mg/L und 3,75 mg/L.

ALTERNATIVE: Es kann auch auf 5 mg/L als Konzentration der Stammlösung gerundet werden. Die Verdünnungen hätten dann die Konzentrationen: 1,25 mg/L, 2,5 mg/L und 3,75 mg/L

Zielkonzentration β_{Ziel} :	5 mg/L	3,75 mg/L	2,5 mg/L	1,25 mg/L
Verdünnungsfaktor $F = 5 \text{ mg/L} : \beta_{\text{Ziel}}$	1	1,33333	2	4
benötigtes Volumen Stammlsg.: $V_{\text{Stamm}} = 100\text{mL} : F$	100 mL	75 mL	50 mL	25 mL

Es müssen also insgesamt 100 mL + 75 mL + 50 mL + 25 mL = 250 mL hergestellt werden. Sinnvollerweise stellt man wegen Flüssigkeitsverlust etwas mehr her, rundet also auf das nächst höhere Volumen auf, zu dem es einen Messkolben gibt: z.B. 500 mL

$$m(\text{Chl } b) = \beta \cdot V_{\text{Stamm}} = 5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} = 2,5 \text{ mg}$$

3. a)

$$\varepsilon_{\text{spez}} = \frac{\varepsilon}{M} = \frac{3200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{294,1846 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 10,878 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}; \quad \beta = \frac{A}{\varepsilon_{\text{spez}} \cdot d} = \frac{0,763}{10,878 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 0,070 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$3\text{b)} F = \frac{A_{\text{konz}}}{A_{\text{verd}}} = \frac{0,763}{0,5} = 1,526; \quad F = \frac{V_{\text{verd}}}{V_{\text{konz}}} \Rightarrow V_{\text{verd}} = F \cdot V_{\text{konz}} = 1,526 \cdot 20 \text{ mL} = 30,52 \text{ mL}$$

Es müssen also noch 30,52 mL - 20 mL \approx 10,5 mL hinzu gegeben werden.

3c)

$$A_{\text{cm}}^{\%} = 10,878 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 10 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 108,78$$

Nr. 2.5.

a)

$$\varepsilon_{\text{spez}} = \frac{\varepsilon}{M} = \frac{3200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{294,1846 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 10,878 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}; \quad \beta = \frac{A}{\varepsilon_{\text{spez}} \cdot d} = \frac{0,763}{10,878 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 0,070 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$\text{b)} F = \frac{A_{\text{konz}}}{A_{\text{verd}}} = \frac{0,763}{0,5} = 1,526; \quad F = \frac{V_{\text{verd}}}{V_{\text{konz}}} \Rightarrow V_{\text{verd}} = F \cdot V_{\text{konz}} = 1,526 \cdot 20 \text{ mL} = 30,52 \text{ mL}$$

Es müssen also noch 30,52 mL - 20 mL \approx 10,5 mL hinzu gegeben werden.

$$\text{c)} A_{\text{cm}}^{\%} = 10,878 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm} \cdot 10 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 108,78$$

Nr. 2.6

fehlt noch

Nr. 2.7a)

Kalibr_1: 65 mg/L Kalibr_2: 130 mg/L Kalibr_3: 195 mg/L Kalibr_4: 260 mg/L Kalibr_5: 325 mg/L

Zur Herstellung der dünnsten Kalibrierlösung (Kalibr_1) soll mit der Vollpipette 1 mal benutzt werden, d.h. 5 mL Stammlösung werden in einen 50mL-Messkolben transferiert und bis zur Marke aufgefüllt. Daraus kann man die erforderliche Konzentration der Stammlösung berechnen:

$\beta_1 \cdot V_1 = \beta_2 \cdot V_2 \Rightarrow \beta_1 \cdot 5 \text{ mL} = 65 \text{ mg/L} \cdot 50 \text{ mL} \Rightarrow \beta_1 = 650 \text{ mg/L}$. Stammlsg. muss einen Gehalt von $\beta(\text{Co}^{2+}) = 650 \text{ mg/L}$ besitzen.

Bezeichnung: benötigtes Volumen Stammlösung:

Kalibr_1	5 mL
Kalibr_2:	10 mL
Kalibr_3:	15 mL
Kalibr_4:	20 mL
Kalibr_5:	25 mL

Summe: 75 mL Stammlösung.

Mit Sicherheitsreserve: Es werden 100 mL Stammlösung hergestellt mit $\beta(\text{Co}^{2+}) = 650 \text{ mg/L}$

In 100 mL der Stammlsg. enthalten: $m(\text{Co}^{2+}) = 65 \text{ mg}$ (0,065 g)

Das sind 0,001103 mol Co^{2+} .

Das ist enthalten in 0,001103 mol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (da pro Teilchen 1 Co^{2+} enthalten ist).

Das sind 0,321 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

2.7 b I)

- Einsetzen in die Geradengleichung: $1,025 = 0,0037877 \cdot x + 0,012 \Rightarrow \Rightarrow x \approx 267,4 \text{ mg/L}$ ($\beta(\text{Co}^{2+})$ der verdünnten Probelösung)
- Gehalt der unverdünnten Probelösung: $\beta(\text{Co}^{2+}) = \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \cdot 267,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \approx 1337,12 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$
- Im gesamten Probevolumen (0,1 L) lagen also vor: 133,712 mg Co^{2+} .
- Massenanteil: $w(\text{Co}^{2+}) = \frac{m(\text{Co}^{2+})}{m(\text{Feststoff})} = 0,038$ (3,8%)

2.7 b II)

- Die Person hat die Verdünnung durch Reagenzienzugabe mit berücksichtigt. Deshalb haben sich z.B. auch die Lage der Kalibrierpunkte auf der x-Achse verändert
- Einsetzen in die Geradengleichung: $1,025 = 0,0050503 \cdot x + 0,012 \Rightarrow \Rightarrow x \approx 200,58 \text{ mg/L}$ ($\beta(\text{Co}^{2+})$ der verdünnten Probelösung wenn zusätzlich die Verdünnung durch Reagenzienzugabe mitberücksichtigt wird.)
- Herausrechnung der Verdünnung, die durch Reagenzienzugabe resultiert:
 $\beta_1 V_1 = \beta_2 V_2 \Rightarrow 200,58 \text{ mg/L} \cdot 2000 \mu\text{L} = \beta_2 \cdot 1500 \mu\text{L} \Rightarrow \beta_2 = 267,4$ ($\beta(\text{Co}^{2+})$ der verdünnten Probelösung)
- danach Weiterrechnen wie bei I)!

2.7 b III)

- Einsetzen in die Geradengleichung: $1,025 = 0,0025251 \cdot x + 0,012 \Rightarrow \Rightarrow x \approx 401,17 \mu\text{g}$ ($\beta(\text{Co}^{2+})$ in der Küvette)

- Diese Masse befindet sich in 1500 μL verdünnter Probelösung, die in die Küvette gefüllt wurde. Man kann deshalb $\beta(\text{Co}^{2+})$ in der verdünnten Probelösung berechnen:

$$\beta(\text{Co}^{2+}) = \frac{m(\text{Co}^{2+})}{V(\text{Lsg})} = \frac{401,17 \mu\text{g}}{1500 \mu\text{L}} \approx 0,2674 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 267,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- danach Weiterrechnen wie bei I)!

2.8

Dreisatz:

$$150 \text{ mM} \quad \hat{=} \quad 1,048$$

$$x \quad \hat{=} \quad 1,170 \quad \Rightarrow x = 167,46 \text{ mM}$$

Gesamtverdünnungsfaktor: $F = 0,2 * 0,5 = 0,1 = 1 : 10$

Der Gehalt der Probelösung ist also 1674,6 mmol/L

2.9

a) L-B-Gesetz $\Rightarrow c = 68,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \Rightarrow \beta = c \cdot M \approx 0,0588 \text{ g/L} \approx 58,8 \text{ mg/L}$ (hätte rechnerisch ungefähr $A \approx 1$)

Da die Kalibrierlösungen für $A = \text{ca. } 1$ bis zu $\text{ca. } 58,8 \text{ mg/L}$ gehen, und 7 Kalibrierlösungen angesetzt werden sollen, wählen wir als Obergrenze eine durch 7 teilbare mg/L-Zahl in diesem Bereich. \Rightarrow geeignete Obergrenze: 56 mg/L. Damit lauten dann die Gehalte der sieben Kalibrierlösungen: 8, 16, 24, 32, 40, 48 und 56 mg/L

b) Für 50 mL der dünnsten Kalibrierlösung (8 mg/L) muss man folgendes Volumen der 56 mg/L-Lösung pipettieren

$$\beta_1 \cdot V_1 = \beta_2 \cdot V_2 \Rightarrow 8 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 50 \text{ mL} = 56 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 7,1423857 \dots \text{ mL} \text{ auf } 50 \text{ mL mit } \text{H}_2\text{O} \text{ verdünnen.}$$

Für die zweite Kalibrierlösung (16 mg/L) würde man das doppelte Volumen benötigen, also 14,2857... mL etc!

Problem: Man erkennt, dass ungeeignete Pipettiervolumina resultieren. Für solche Volumina gibt es keine geeigneten Pipetten.c) Besser ist also, man stellt alle sieben Kalibrierlösungen aus einer anderweitigen Stammlösung. Deren Gehalt ist frei wählbar.**TIPP:** Man wählt eine Konzentration, die in Zusammenhang steht, zur Schrittweite der Kalibriergehalte (8 mg/L). Es resultieren glatte ganzzahlige Verdünnungsfaktoren.

- Möglichkeit 1: Da die dünnste Lösung 8 mg/L hat, wählen wir eine Stammlösung mit 800 mg/L ($F = 1 : 100$)
 - 8 mg/L: 0,5 mL der Stammlösung auf 50 mL verdünnen (d.h. $F = 1 : 100$)
 - 16 mg/L: 1,0 mL der Stammlösung auf 50 mL verdünnen
 - 24 mg/L: 1,5 mL der Stammlösung auf 50 mL verdünnen.
 - etc.
- Möglichkeit 2: Stammlösung mit 400 mg/L.
 - 8 mg/L: 1,0 mL der Stammlösung auf 50 mL verdünnen (d.h. $F = 1 : 50$)
 - 16 mg/L: 2,0 mL der Stammlösung auf 50 mL verdünnen
 - 24 mg/L: 3,0 mL der Stammlösung auf 50 mL verdünnen.
 - etc.

d)

Für die Möglichkeit 1: 800 mg/L: 400 mg ad 500 mL einwiegen, oder 800 mg ad 1000 mL oder 200 mg ad 250 mL

Für die Möglichkeit 2: 400 mg/L: 200 mg ad 500 mL einwiegen, oder 400 mg ad 1000 mL

2.11

a) Geradengleichung (mit Tabellenkalkulationsprogramm o.ä. bestimmt): $y = 2,02171 \cdot x - 1,5853 \cdot 10^{-4}$

Der Vergleich der Geradengleichung und des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetzes zeigt, dass die Steigung dem Wert $\epsilon \cdot d$ entspricht:

$$y = 2,02171 \cdot x - 1,5853 \cdot 10^{-4}$$

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c + 0$$

Der Y-Achsenabschnitt sollte theoretisch 0 betragen, d.h. eine Lösung eines Stoffs mit der Konzentration $c = 0,0$ mol/L besitzt keine Absorbanz die auf diesen Stoff zurückzuführen wäre. Unter realen Bedingungen kann der Wert leicht (!) von Null abweichen.

$$\Rightarrow \epsilon = 2,02171 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \Rightarrow \epsilon \approx 2021,71 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \Rightarrow$$

$$\epsilon_{\text{spez}} = \epsilon / M(\text{KMnO}_4) \Rightarrow \epsilon_{\text{spez}} \approx 2021,71 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / 158,034 \text{ g/mol} \approx 12,8 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

b) Einsetzen in die Geradengleichung und Auflösen nach x: $0,95 = 2,02171 \cdot x - 1,5853 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x = 0,470 \text{ mmol/L}$

2.12 Lösungshinweise

a) Als Obergrenze wählt man eine Absorbanz von $A = 1$ liegen. Damit ist weitgehend gewährleistet, dass das LAMBERT-BEERSCHE Gesetz erfüllt ist. Da der molare Absorptionskoeffizient gegeben ist, kann man mit dem LAMBERT-BEERSCHEN Gesetz eine sinnvolle Stoffmengenkonzentrations-Obergrenze berechnen.

b) Jetzt legt man die restlichen Kalibrierkonzentrationen fest, damit sie zwischen 0 und der Obergrenze schön gleichmäßig verteilt sind:

0 Kalibr_1 Kalibr_2 Kalibr_3 Kalibr_4 Kalibr_5 (Obergrenze)

Kalibr_1 wird hergestellt, indem man das kleinste pipettierbare Volumen (hier: 5 mL) in einen 100 mL-Messkolben pipettiert und mit H_2O bis zur Marke auffüllt. Mit der Verdünnungsformel kann man anhand der Angaben auf die Konzentration der Stammlösung schließen. Mit der gleichen Stammlösung kann man auch die anderen Kalibrierlösungen herstellen.

c) Sie können berechnen, welche Stoffmenge Calciumnitrat in der gesamten Stammlösung enthalten ist. Dieselbe Stoffmenge muss auch an Ca-Nitrat-Tetrahydrat eingewogen werden, denn jedes Calciumnitrat-Tetrahydrat-Teilchen enthält 1 Calciumnitrat-Teilchen.

d)

- *Entdecke die Analogie!:* Das ist wie das Kochen von Nudeln in Salzwasser für eine große Gruppe. Während des Kochens stellt man fest, dass die Wassermenge zu klein ist. Zu viele Nudeln für so wenig Wasser. Was macht man? Man füllt die Nudeln in einen größeren Topf und gibt weiteres Wasser dazu. Beim Essen stellt man dann erschrocken fest, dass die Nudeln fad schmecken. Was hat man vergessen?
- Wie hätte man es besser machen können? Man darf nicht die Konzentration der Reagenzien verändern, sondern nur die Konzentration des Analyten!. Das heißt man muss die Probelösung verdünnen, vor der Reagenzienzugabe. Die zugegebene Reagenzienmenge muss gleich bleiben.

e)

Möglichkeit 1

- Zuerst rechnet man mit der Geradengleichung aus, wie viel mmol/L in der verdünnten Probe enthalten ist.
- Mit dem Volumen der Verdünnung (25 mL),

Möglichkeit 2

- Zuerst rechnet man mit der Geradengleichung aus, wie viel mmol/L in der verdünnten Probe enthalten ist.
- Die ursprüngliche Probe ist *fünf* mal konzentrierter.

rechnet man aus, welche Stoffmenge (in mmol) darin enthalten sind.

- Dieselbe Stoffmenge (in mmol) waren ja ursprünglich in 5 mL Probe enthalten. Insgesamt gab es aber 200 mL Probe. Also kann man hochrechnen, welche Stoffmenge in mmol in der gesamten Probe (200 mL) enthalten sind.
- Das muss man zum Schluss lediglich in Gramm umrechnen.

Also kann man ausrechnen, wie hoch die Konzentration (in mmol/L) der ursprünglichen Probe ist.

- Da man das Volumen der Probe kennt (200 mL), kann man berechnen, welche Stoffmenge (in mmol) darin enthalten ist.
- Das muss man zum Schluss lediglich in Gramm umrechnen.

f) **MERKE:** Die Steigung der Kalibriergeraden entspricht $\epsilon \cdot d$. Im weitaus häufigsten Fall ist $d = 1$ cm. Dann gilt:

Die Steigung entspricht dem Absorptionskoeffizienten (**Steigung = ϵ**) Jetzt muss man nur noch die Einheit der x-Achse beachten! Da hier mmol/L aufgetragen sind, ist hier $\epsilon = 0,643666 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Anschauliche Interpretation: Mit anderen Worten: Die Absorbanz einer Lösung mit $c = 1 \text{ mmol/L}$, beträgt bei einer Schichtdicke von 1 cm rechnerisch $A = 0,643666$. Also wird eine Lösung, die 1000 mal konzentrierter ist, also 1 mol/L, besitzt, auch eine tausend mal höhere Absorbanz besitzen. Rechnerisch beträgt sie damit $A \approx 643,666$. Das kann man natürlich nicht wirklich messen, da das LAMBERT-BEERSche Gesetz nur für dünne Lösungen gilt. Aber man erkennt: $\epsilon \approx 643,7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Mathematische Umformung: Man kommt zum selben Ergebnis natürlich auch durch mathematische Umformung:

$$\epsilon = 0,643666 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}} = 0,643666 \frac{\text{L}}{0,001 \text{ mol} \cdot \text{cm}} \approx 643,7 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Das entspricht auch ungefähr dem Wert aus der Literatur (vgl. Einleitung zu der Aufgabe) von $\epsilon(\text{Ca}^{2+}) \approx 650 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.