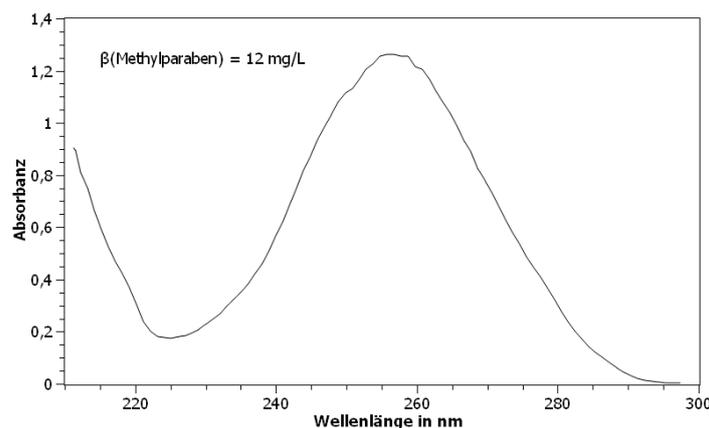


Die folgenden Aufgaben lehnen sich an Prüfungsaufgaben vergangener Abschlussprüfungen für Chemielaboranten (Teil 2) an. Die Zahlenwerte, die Stoffsysteme und die Fragestellung weichen jedoch von den Originalfragen ab. **Die Aufgaben sind umgekehrt chronologisch sortiert!**

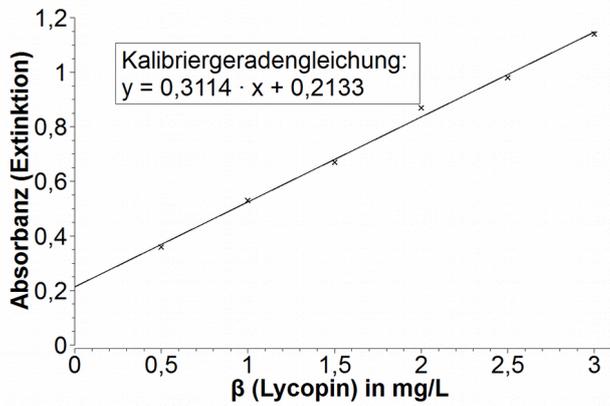
2019_Sommer (über mehrere Aufgaben verteilt): Mangan fotometrisch

- Zur Bestimmung von Mangan in Stahllegierungen, kann die Probe mit Säure aufgeschlossen werden. Das gelöste Mn(II) wird dann durch Ammoniumperoxodisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) zu Mn(VII) oxidiert.
- Formulieren Sie die Redoxreaktion unter Angabe getrennter Teilgleichungen.
- Es wurde eine externe Kalibrierung vorgenommen. Der Kalibrierbereich erstreckt sich zwischen den Absorbanzen 0,3 – 1,5, wobei die Kalibrierfunktion $f(x) = 0,01682 \cdot x - 0,00013$ beträgt wenn man auf der x-Achse $\beta(\text{MnO}_4^-)$ in mg/L aufträgt. Die Probelösung besitzt bei gleicher Aufarbeitung wie die Kalibrierlösung eine Absorbanz von 1,8.
 - Erläutern Sie, welches Problem sich bei der Auswertung mit oben stehenden Daten ergibt und wie man in der Praxis damit umgeht.
 - Berechnen Sie den Mangangehalt $w(\text{Mn})$ in der Einheit ‰ und ppm wenn die Probelösung aus 100,2 mg Stahl hergestellt wurde und das Volumen 200 mL beträgt.
- Andere Legierungsbestandteile, wie z.B. Cr, können zu einem *systematischen Fehler* führen. Erläutern Sie, was mit diesem Begriff gemeint ist.
- Bei der Untersuchung treten auch *zufällige Fehler* auf. Erklären Sie diesen Begriff und nennen Sie zwei (nicht-triviale) Maßnahmen (also nicht „*genauer und sorgfältigeres Arbeiten*“) um diesen Fehler gering zu halten.

2018_Winter: Stellt man eine Lösung mit $\beta(\text{Methylparaben}) = 12,0 \text{ mg/L}$ her, so erhält man mit dem Fotometer bei einer Schichtdicke von $d = 1 \text{ cm}$ folgendes Spektrum. (ähnlich einer Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Winter 2018)



- Welche Informationen können für die fotometrische Bestimmung aus dem Spektrum gewonnen werden?
- Berechnen Sie den spezifischen Absorptionskoeffizient bei der Messwellenlänge in $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- Zeichnen Sie ein Diagramm mit dem mathematischen Zusammenhang zwischen der Absorbanz (y-Achse) und $\beta(\text{Methylparaben})$ in mg/L (x-Achse) zwischen $A = 0$ bis $A = 1,0$. Größe des Diagramms: Ca. 0,5 DIN-A4-Seiten.
- Es wurden 120,3 mg einer Probesubstanz eingewogen und mit einem geeigneten Lösungsmittel das Methylparaben extrahiert. Der Extrakt wurde 1000 mL Lösung aufgefüllt. 100 mL dieser Lösung wurden



f) Berechnen Sie die Massenkonzentration an Lycopin in der Probelösung, wenn 10 mL Probelösung nach Verdünnen auf ein Gesamtvolumen von 25 mL eine Absorbanz bei $A = 0,729$ aufweisen.

g) Welches Lösungsmittelvolumen muss zu 100 mL der unverdünnten Probelösung aus Aufgabe f) gegeben werden, damit sie anschließend eine Absorbanz von $A \approx 1,0$ zeigt?

2011_Winter. Im Labor wurde der Eisengehalt einer Wasserprobe fotometrisch als roter $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Komplex bestimmt. Für die Kalibriergerade wurde eine Fe^{3+} -Stammlösung mit 50 mg/L benutzt. Über die Messwerte und die Herstellung aller Lösungen gibt folgender Tabelle Auskunft: (ähnlich einer Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Winter 2011)

Bezeichnung	Fe^{3+} -Lsg. ($\beta = 50$ mg/L)	SCN^- -Lsg ($w = 30\%$)	H_2O_2 -Lsg ($w = 3\%$)	Salzsäure $c = 1$ mol/L	$\beta(\text{Fe}^{3+})$ in Lösung	Transmission	Absorbanz
Nr. 1	15 mL	15 mL	1 mL	Auffüllen auf 100 mL	7,5 mg/L	0,7413	0,130
Nr. 2	30 mL	15 mL	1 mL		Wert A	0,5445	0,264
Nr. 3	45 mL	15 mL	1 mL		22,5 mg/L	0,3890	Wert B
Nr. 4	60 mL	15 mL	1 mL		30 mg/L	0,3083	0,511
Nr. 5	75 mL	15 mL	1 mL		37,5 mg/L	Wert C	0,652
Probe		15 mL	1 mL		-	0,4253	Wert D

- Die Messwellenlänge beträgt 480 nm. Berechnen Sie die dazugehörige Wellenzahl in cm^{-1} und die Energie eines Lichtquants in J.
- Berechnen Sie Wert A bis Wert D (siehe Tabelle)
- Warum wird bei der Bestimmung H_2O_2 zugesetzt?
- Tragen Sie die Absorbanz (y-Achse) gegen die Massenkonzentration an Fe^{3+} auf Millimeterpapier auf.
- Warum wird für die grafische Auftragung nicht die Transmission benutzt?
- Zur Herstellung der Messlösung wurden 50 mL Wasserprobe benutzt. Berechnen Sie mithilfe der Auftragung der vorangegangenen Teilaufgabe den Gehalt der unverdünnten Wasserprobe. Die Messwerte der gemessenen Lösung können Sie der Tabelle oben entnehmen.

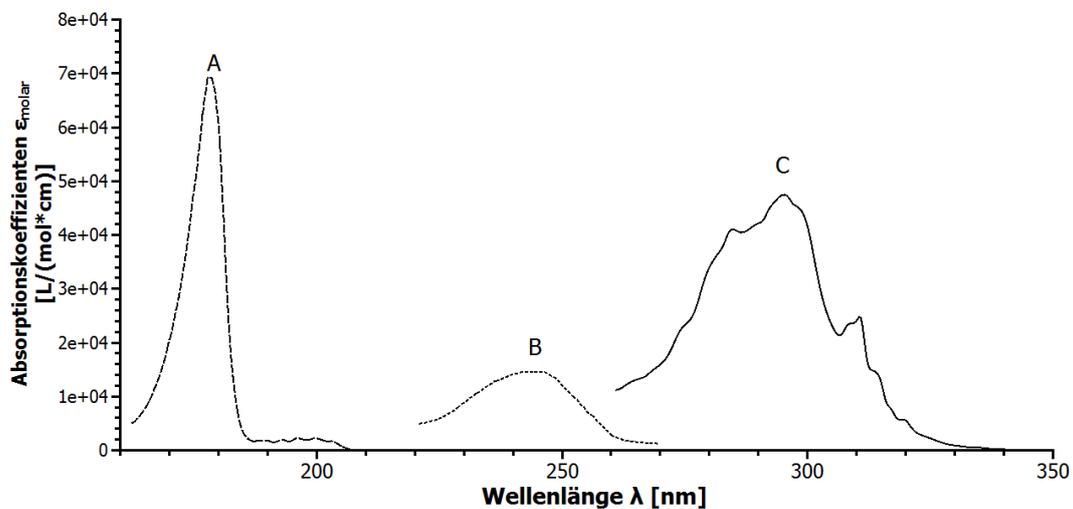
2011_Sommer. Nitrat kann mit dem Reagenz 2,6-Dimethylphenol (DMP) in Form von 4-Nitro-2,6-Dimethylphenol (NDMP) nachgewiesen werden. (ähnlich einer Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Sommer 2011 Wahlquali)

- Wie verändert sich Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei der Reaktion von DMP zu NDMP? Begründen Sie Ihre Aussage und geben Sie die Strukturformeln dieser beiden Stoffe an.
- Aus feuchtem Kaliumnitrat mit einem Wassergehalt von 1,2% sollen 500 mL einer Stammlösung mit $\beta(\text{NO}_3^{2-}) = 1,5$ g/L hergestellt werden. Welche Masse des Ausgangsstoffs muss zur Herstellung eingesetzt werden?

- c) Die Stammlösung mit $\beta(\text{NO}_3^{2-}) = 1,5 \text{ g/L}$ wird zuerst 1:100 verdünnt. Aus dieser Verdünnung soll dann eine Kalibrierlösung mit $\beta(\text{NO}_3^-) = 0,5 \text{ mg/L}$ hergestellt werden. Welches Volumen der Verdünnung muss hierbei eingesetzt werden?
- d) Berechnen Sie den spezifischen Absorptionskoeffizienten von NO_3^- (als NDMP gemessen), wenn die Lösung mit $\beta(\text{NO}_3^-) = 0,5 \text{ mg/L}$ nach Umsetzung zu NDMP bei 1 cm Schichtdicke eine Absorbanz von $E = 0,239$ zeigt.
- e) Warum dürfen die eingesetzten NO_3^- -Konzentrationen bei der Messung nicht zu groß sein?

2010_Winter. Bestimmung von Sonnenschutzmitteln (*ähnlich einer Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Winter 2010/2011 Wahlquali*)

- a) Wie hängt die Energie von EM-Strahlung von der Wellenlänge ab? Geben Sie sowohl einen beschreibenden Satz als auch eine mathematische Formel an, die diesen Zusammenhang beschreibt.
- b) Ordnen Sie den unten die Verbindungen Benzen, Styren (Phenylethen) und 3-Phenyl-prop-2-ensäure-ethylester die Kurven A, B und C zu und begründen Sie Ihre Zuordnung. Geben Sie auch die Strukturformeln der Substanzen an.



2010_Sommer. Mit der Fotometrie kann unter anderem der Metallgehalt von Lösungen bestimmt werden (*ähnlich einer Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Sommer 2010*)

- a) Begründen Sie, wo die ungefähre Ober. bzw. Untergrenze bezüglich der Wellenlänge bei der UV/VIS-Spektroskopie mittels Spektrofotometer liegt.
- b) Nickel kann mithilfe organischer Reagenzien fotometrisch bestimmt werden. Zur Bestimmung des Nickel-Gehalts in einer Probe wurden verschiedene Verdünnungen einer Kalibrierlösung und der Probelösung am Absorptionsmaximum die Absorbanz bestimmt ($d = 1 \text{ cm}$). Die Ergebnisse sind in unten stehender Tabelle zusammengefasst. Berechnen Sie anhand dieser Daten den molaren und spezifischen Absorptionskoeffizienten.

Bezeichnung	$c(\text{Ni}^{2+}) \text{ } [\mu\text{mol/L}]$	Absorbanz
Standard 1	5,0	0,060
Standard 2	10,0	0,140
Standard 3	20,0	0,284
Standard 4	40,0	0,564
Standard 5	80,0	1,102
Standard 6	120,0	1,497
Probe 1 – unverdünnt		2,585
Probe 2 – 1:10 verdünnt		0,287
Probe 3 :50 verdünnt		0,055

a) Bestimmen Sie mithilfe der Daten aus vorangegangener Tabelle $\beta(\text{Ni}^{2+})$ in der Probe.

2009_Winter_1. Es soll ein gelöster, grüner Farbstoff untersucht werden. Grenzen Sie den Wellenlängenbereich ein, der für die Messung in Frage kommt. (Aufgabe in Anlehnung an eine Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2009 Wahlqualifikationen)

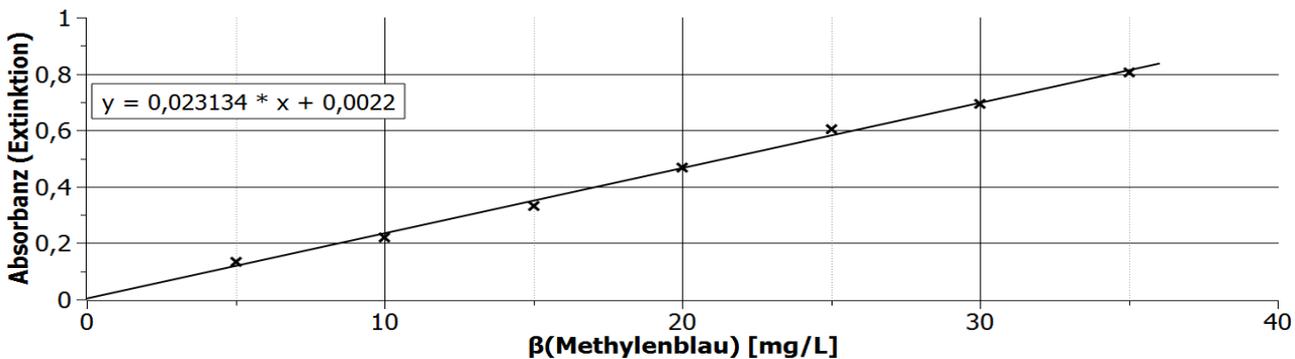
2009_Winter_2. Bei der Kalibrierung zu einer Bestimmung von Kupfer wurden folgende Werte gemessen. (Aufgabe in Anlehnung an eine Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2009 Wahlqualifikationen)

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4	Probelösung
$\beta(\text{Cu}^{2+})$ in mg/L	15	30	45	60	?
Transmission %	63,1	38,9	26,3	15,5	32,5

b) Tragen Sie die Absorbanz (y-Achse) gegen die Konzentration auf, und ermitteln Sie graphisch den Gehalt der Probelösung.

c) Welcher Kurvenverlauf ergibt sich, wenn man deutlich höher konzentrierte Kalibrierlösungen verwenden würde?

2009_Sommer. Die Massenkonzentration einer wässrigen Farbstofflösung wurde fotometrisch bestimmt. Dazu wurden einige Kalibrierlösungen mit definiertem Gehalt hergestellt und die Absorbanzen (Extinktionen) mit einem Zweistrahl-photometer bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen. Nach der graphischen Auftragung ergab sich folgendes Schaubild (incl. Ausgleichsgeradengleichung). (Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Sommer 2009)



a) Berechnen Sie die Massenkonzentration der unbekanntes Lösung, wenn die Absorbanz $A = 0,563$ betrug.

b) Geben Sie den spezifischen und den molaren Absorptionskoeffizienten ϵ_{spez} und ϵ bei der Messwellenlänge an. Schichtdicke $d = 1$ cm, $M(\text{Methylenblau}) = 320$ g/mol

c) Bei einer Messwellenlänge von $\lambda = 585$ nm betrug die Restlichtintensität nach Durchtritt durch die Lösung 80% der Anfangsintensität. Berechnen Sie die Transmission und die Absorbanz (Extinktion) bei dieser Wellenlänge.

d) Welche Wellenlänge wird üblicherweise für fotometrische Bestimmungen einer Substanz ausgewählt? Geben Sie hierfür einen Grund an.

e) Nennen und erklären Sie kurz einen messtechnischen Vorteil des Zweistrahlenspektrometers gegenüber einem Einstrahlenspektrometer.

2007_Winter_1. Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen oder aromatischen Systemen absorbieren im UV/VIS-Bereich. Notieren Sie die Strukturformeln der Stoffe und ordnen Sie den angegebenen Substanzen jeweils das Absorptionsmaximum zu (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2007).

a) Butadien, 1,3,5-Hexatrien: 217nm, 257 nm

b) Phenol, Nitrophenol: 320 nm, 272 nm

2007_Winter_2. Zur Bestimmung des Calciumgehaltes eines Mineralwassers wurden folgende Verdünnungsreihe hergestellt:

V (Probelösung) [ml]	V(Ca ²⁺ -Standard) [mL]	V(H ₂ O) [mL]	resultierendes Gesamtvolumen [mL]	gemessene Absorbanz

	$c(\text{Ca}^{2+}) = 1,00$ g/L			
50,0	0,0	0,5	50,5	0,44
50,0	0,1	0,4	50,5	0,52
50,0	0,2	0,3	50,5	0,60
50,0	0,3	0,2	50,5	0,66
50,0	0,4	0,1	50,5	0,72
50,0	0,5	0,0	50,5	0,79

Tragen Sie die Absorbanz gegen die Konzentration des addierten Standards auf und ermitteln Sie die Konzentration der Probelösung grafisch. ALTERNATIV: Durch ein Tabellenkalkulationsprogramm wurde als Ausgleichsgerade ermittelt: $y = 0,03477 \cdot x + 0,44953$. Ermitteln Sie die Konzentration der Probelösung rechnerisch. (Aufgabe in Anlehnung an eine Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, Winter 2007)

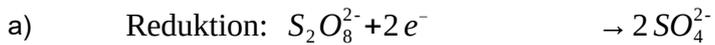
2006_Winter. Eine Schmerzmitteltablette enthält ca. 0,4 g Paracetamol ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C(O)-CH}_3$, N-(4-Aminophenyl)acetamid.). Sie wird in Methanol zu 100,0 mL Stammlösung gelöst. Der spezifische Absorptionskoeffizient beträgt $\epsilon_{\text{spez}} = 0,065 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. (ähnlich einer Prüfungsaufgabe CL Abschlussprüfung Teil II, Winter 2006)

- In welchem Wellenlängenbereich erwarten Sie einen Absorptionspeak? Begründen Sie.
- Mit welchem Verdünnungsfaktor F muss diese Stammlösung mit Methanol verdünnt werden um eine Absorbanz von $A \approx 0,2$ bei Verwendung einer Küvette der Schichtdicke von 1 cm zu erhalten?
- Welches Volumen an Stammlösung ist einzusetzen, um 50 mL Messlösung mit $A \approx 0,2$ zu erhalten?
- Eine Paracetamol-Tablette mit ungekanntem Paracetamol-Gehalt wurde zu 100 mL gelöst und 1:500 verdünnt. Die verdünnte Lösung hat eine Absorbanz von $A = 0,150$. Die Schichtdicke der Küvette betrug 1 cm. Berechnen Sie die Masse an Wirkstoff in der Tablette.

Lösungen - wie immer ohne Gewähr!

- Viele Antworten sind ausführlicher als bei einer Prüfung erwartet, um den Lerneffekt zu maximieren.
- Wenn Sie von diesen Musterlösungen profitieren, dann geben Sie etwas zurück, indem Sie mich auf Rechenfehler, Verständnisschwierigkeiten o.ä. aufmerksam machen. Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon, wenn die Musterlösungen weitgehend fehlerfrei und verständlich sind.

2019_Sommer Mangan fotometrisch



I) Die Probe liegt außerhalb des Kalibrierbereichs. Es ist nicht gewährleistet, dass überhalb der Obergrenze der lineare Zusammenhang zwischen Absorbanz und Gehalt (also das Lambert-Beersche Gesetz) erfüllt ist.

$$\text{II) } 1,8 = 0,01682 \cdot x - 0,00013 \Rightarrow x = 107,02 \text{ mg/L} = \beta(\text{MnO}_4^-)$$

In 200 mL Lösung also: $m(\text{MnO}_4^-) = 21,404 \text{ mg MnO}_4^-$.

Umrechnung in $m(\text{Mn}^{2+})$: $n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{Mn}^{2+}) = 0,0001800 \text{ mol.} \Rightarrow m(\text{Mn}^{2+}) = 9,89 \text{ mg}$

$$w(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn})}{m(\text{Legierung})} \approx \frac{9,89 \text{ mg}}{1000,2 \text{ mg}} \approx 0,00987 \approx 0,987 \% \approx 9,87 \text{ ‰} \approx 9870 \text{ ppm}$$

c) + d) **Systematische Fehler** bezeichnet Abweichungen vom wahren Messwert, der alle Proben/Messlösungen in gleicher Weise betrifft und so einseitig gerichtet ist. z.B. Aufgrund von Nebenbestandteilen ist gemessene Absorbanz ständig um einen bestimmten Wert (z.B. um 2% oder um $A = 0,003$) zu hoch. **Zufällige Fehler** kommen aufgrund von Streuung der Messwerte rund um den Mittelwert zustande und bezeichnen die Abweichung des Messwerts von diesem wahren Messwert. Diese Fehler treten nicht gerichtet auf, sondern unterscheiden sich im Vorzeichen und Größe. **Gesetz der großen Zahlen**: Je höher die Stichprobenzahl, desto eher entspricht der resultierende Mittelwert dem wahren Wert. D.h. man kann zufällige Fehler eliminieren, indem man hohe Stichprobenzahlen wählt und daraus den Mittelwert bildet bzw. den Versuch häufig wiederholt.



2018_Winter_Methylparaben

a)

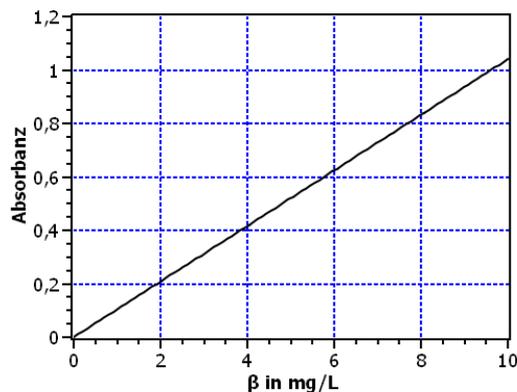
Messwellenlänge: Wenn nicht anderweitige Gründe dagegen sprechen (z.B. Begleitsubstanzen die dort absorbieren o.ä.), wählt man nach Möglichkeit das Absorptionsmaximum (λ_{max}) als Messwellenlänge (**hier: ca. 257 nm**). Grund: Dort ist die Empfindlichkeit der Bestimmung aufgrund des hohen ϵ am größten. Schon kleine Gehalte ergeben

hohe, gut bestimmbare Absorbanzen. Messungen am Maximum sind auch genauer als Flankenmessungen, weil die Absorption aufgrund des flachen Verlaufs in der Gipfelregion relativ wenig von der exakten Einstellung der Wellenlänge (257,0 nm; 257,1 nm; 257,2 nm ...) durch den des Monochromators abhängt. An den Flanken ändert sich aufgrund des steilen Verlaufs des Spektrums die Absorbanz bei kleinen Fehleinstellungen/Ungenauigkeiten der Wellenlänge die Absorbanz viel stärker.

Absorptionskoeffizient bei λ_{\max} : Da der Gehalt der Lösung bekannt ist (12 mg/L), kann mit der Absorbanz bei λ_{\max} der Absorptionskoeffizient (ϵ) ermittelt werden (siehe Teilaufgabe b)

$$b) \quad \epsilon = \frac{A}{\beta \cdot d} \approx \frac{1,25}{0,012 \frac{g}{L} \cdot 1 \text{ cm}} \approx 104 \frac{L}{g \cdot \text{cm}}$$

c)



d)

z.B. Dreisatz: Wenn 12 mg/L einer Absorbanz von ca. 1,25 entsprechen, dann entsprechen $A = 0,855$ einem Gehalt von ca. 8,208 mg/L. In den 0,25 L Verdünnung sind also ca. 2,05 mg extrakt enthalten. Diese Masse ist auch in 100 mL des Ausgangsextrakt enthalten. Berücksichtigt man, dass 10 mal mehr Extrakt vorliegt (1000 mL), beträgt die insgesamt enthaltene Methylparabenmasse ca. 20,5 mg.

$$w(\text{Methylparaben}) = \frac{m(\text{Methylparaben})}{m(\text{Probe})} = \frac{20,5 \text{ mg}}{120,3 \text{ mg}} \approx 0,17 \quad (17\%)$$

2012_Sommer: Tomatensaft_Lycopin

a) Niacin: z.B. aromatische Carbonsäure, Lycopin: mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoff bzw. Polyen

b) z.B. n-Hexan. Gründe: In einem unpolaren Extraktionsmittel löst sich Lycopin gut. Mit der wässrigen Phase bildet sich eine Grenzfläche aus, so dass Lycopin das Lösungsmittel wechseln kann.

c) Spektrum 1: Lycopin. Durch das ausgedehnte konjugierte System absorbiert Lycopin im sichtbaren Bereich.

Spektrum 2: Niacin: Einkernige Aromaten absorbieren wegen des kürzeren π -Elektronensystems im UV-Bereich.

d) Herkömmliche Einmalküvetten aus Kunststoff absorbieren stark im UV-Bereich, und sind für eine Messung in diesem Wellenlängenbereich damit ungeeignet.

e) Auch die Küvette und/oder das Lösungsmittel absorbieren bei der Messwellenlänge einen bestimmten Anteil. Es wurde hierbei jedoch kein Blindwert („Blank“) aufgenommen.

$$f) \quad 0,729 = 0,3144 \cdot x + 0,2133 \Rightarrow x \approx 1,640 \text{ mg/L}$$

Berücksichtigung der Verdünnung: $\beta(\text{Lycopin}) = 2,5 \cdot 1,640 \approx 4,1 \text{ mg/L}$

$$g) \quad 1,0 = 0,3144 \cdot x + 0,2133 \Rightarrow x \approx 2,5 \text{ mg/L (Sollkonzentration der Probe)}$$

$$V_{\text{soll}} = \frac{\beta_{\text{ist}} \cdot V_{\text{ist}}}{\beta_{\text{soll}}} = \frac{4,1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 100 \text{mL}}{2,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \approx 164 \text{mL} . \text{ Es müssen ca. 64 mL Lösungsmittel dazugegeben werden.}$$

2011_Winter: Eisen

$$\text{a) } c = \lambda \cdot f \Rightarrow f = \frac{c}{\lambda} \approx \frac{3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{480 \cdot 10^{-9} \text{m}} \approx 6,25 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} \approx 6,25 \cdot 10^{14} \text{ Hz} ; \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{480 \cdot 10^{-9} \text{m}} = \frac{1}{480 \cdot 10^{-9} \cdot 100 \text{cm}} \approx 20833 \frac{1}{\text{cm}}$$

$$E = h \cdot f = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 6,25 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} \approx 4,141 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{b) Wert A: Verdünnungsformel } \beta_1 V_1 = \beta_2 V_2 \Rightarrow \beta_2 = \frac{\beta_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 30 \text{mL}}{100 \text{mL}} = 15 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

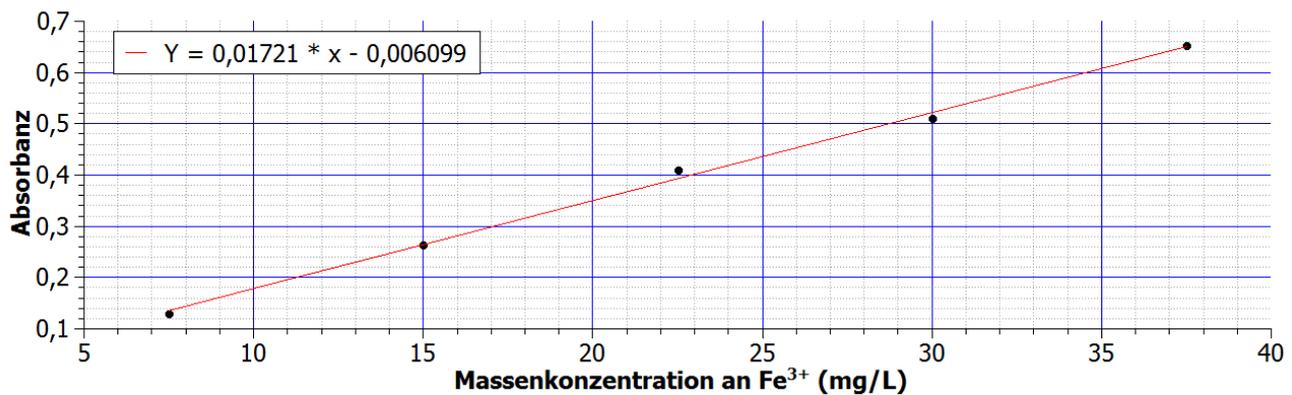
$$\text{Wert B: } A = -\lg T = -\lg 0,3890 \approx 0,410$$

$$\text{Wert D: } A = -\lg T = -\lg 0,4253 \approx 0,371$$

$$\text{Wert C: } T = 10^{-A} = 10^{-0,652} \approx 0,223$$

c) Fe^{3+} kann durch anwesende Reduktionsmittel z.T. zu Fe^{2+} reduziert werden. Diese Anteile können durch H_2O_2 wieder oxidiert werden. H_2O_2 dient also zur Sicherstellung, dass die Eisenionen ausschließlich als Fe^{3+} vorliegen.

d) Auftragung auf Millimeterpapier.



e) Zwischen der Transmission und die Massenkonzentration gibt es keine lineare Beziehung. So lassen sich Werte nicht so einfach interpolieren. Es gibt keine Näherungsgerade.

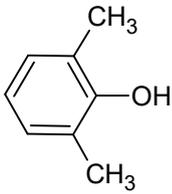
f) Absorbanz der Messlösung: $A \approx 0,371$ (siehe auch Teilaufgabe b)

graphisch abgelesen: $\beta(\text{Fe}^{3+}) \approx 22 \text{ mg/L}$ (rechnerisch: 21,91 mg/L)

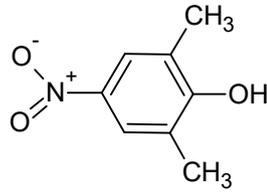
Durch die Reagenzienzugabe wurden vor der Messung das Volumen der Wasserprobe verdoppelt (aus 50 mL Wasserprobe wurden 100 mL Messlösung). Die Fe^{3+} -Konzentration in der konzentrierten Wasserprobe ist also doppelt so hoch: $\beta(\text{Fe}^{3+}) \approx 44 \text{ mg/L}$.

2011_Sommer: Nitrat-Bestimmung

a) Beim NDMP ist das konjugierte System (π -Elektronensystem) insgesamt größer, d.h. die Wellenlänge des Absorptionsmaximums wird größer.



DMP



NDMP

b) Berechnung der Stoffmenge $n(\text{NO}_3^-)$ die enthalten sein soll, bzw. der Stoffmenge KNO_3 die benötigt wird:

$$c(\text{NO}_3^-) = \frac{\beta(\text{NO}_3^-)}{M(\text{NO}_3^-)} = \frac{1,5 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{62,0049 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 0,024192 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_3^-) \cdot V(\text{NO}_3^-) = 0,024192 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{L} \approx 0,012096 \text{mol}$$

0,012096 mol NO_3^- sind in 0,012096 mol KNO_3 enthalten.

Umrechnung in die Masse $m(\text{KNO}_3)$:

$$m(\text{KNO}_3) = n(\text{KNO}_3) \cdot M(\text{KNO}_3) \approx 0,012096 \text{mol} \cdot 101,1032 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 1,2229 \text{g}$$

Zum Schluss muss noch berücksichtigt werden, dass die Reinheit des Ausgangsstoffs wegen des Wassergehalts nur $w(\text{KNO}_3) = 98,2\%$ beträgt:

$$m(\text{Ausgangsstoff}) = \frac{m(\text{KNO}_3)}{w(\text{KNO}_3)} \approx \frac{1,2229 \text{g}}{0,988} \approx 1,2378 \text{g}$$

c) Die Verdünnung besitzt den Gehalt von $\beta(\text{NO}_3^-) = 0,015 \text{g/L}$. Nun wir die Mischungsgleichung angewendet:

$$\beta_1(\text{NO}_3^-) \cdot V_1 = \beta_2(\text{NO}_3^-) \cdot V_2 \Rightarrow$$

$$V_1 = \frac{\beta_2(\text{NO}_3^-) \cdot V_2}{\beta_1(\text{NO}_3^-)} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 50 \text{mL}}{0,015 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \approx 1,67 \text{mL}$$

d)

$$A = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot \beta \cdot d \Rightarrow \varepsilon_{\text{spez}} = \frac{A}{\beta \cdot d} = \frac{0,239}{0,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 1 \text{cm}} = 0,478 \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{cm}}$$

e)

Bei zu hohen Nitratkonzentrationen wären die gemessenen Absorbanzen zu groß, d.h. größer als z.B. $A = 1,1$. In diesem Bereich kann es Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen-Gesetz geben, d.h. die Absorbanz ist nicht mehr proportional zur Nitratkonzentration. Ab welcher Konzentration diese Abweichungen bei der Fotometrie auftreten, kann nicht allgemein angegeben werden, weil dies vom untersuchten Stoff abhängt. Während es bei einigen Stoffe schon bei $A > 1$ schon zu kleineren Abweichungen kommt, tritt bei anderen Stoffen die Abweichung z.B. erst bei $A > 2$ auf. Bei sehr hohen Absorbanzen ($A > 2,5$) kann das Fotometer außerdem wegen der geringen Restlichtintensität diese nicht mehr genau bestimmen. Deswegen zeigen Fotometer Absorbanzen meist nur bis $A = 3$ an. Als Faustregel gibt man zusammenfassend an: „Die Absorbanzen sollten bei der Fotometrie möglichst nicht über 1 liegen.“

a) Je kürzer die Wellenlänge λ , desto energiereicher die Strahlung. Beide Größen sind zueinander umgekehrt proportional.

Es gelten die Formeln $c = \lambda \cdot f$ und $E = h \cdot f$. Daraus folgt

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

h : PLANCKSche's Wirkungsquantum. $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

λ : Wellenlänge (in m)

f : Frequenz (in Hz oder s^{-1})

c : Lichtgeschwindigkeit (in m/s).

b) **MERKE: Je länger das konjugierte Doppelbindungssystem, desto langwelliger das Absorptionsmaximum.**

1 Doppelbindung: sehr kurzwelliges UV oder Vakuum-UV

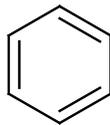
2-4 konjugierte Doppelbindungen (z.B. einfache Aromaten): kurzwelliger UV-Bereich

5-7: langwelliger UV-Bereich

ab ca. 8 Doppelbindungen erscheint das konjugierte Polyen farbig, d.h. es absorbiert im sichtbaren Bereich.

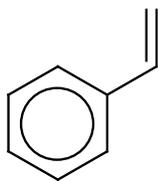
So kommt man zu folgender Zuordnung,:

Benzen: 3 konjugierte Doppelbindungen: λ_{\max} am kleinstem => Spektrum A



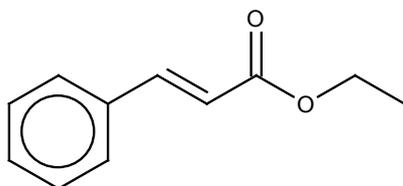
benzene

Styren: 4 konjugierte Doppelbindungen: λ_{\max} mittelgroß => Spektrum B



ethenylbenzene

3-Phenyl-prop-2-ensäure-ethylester: 5 konjugierte Doppelbindungen: λ_{\max} am größten => Spektrum C



a) Herkömmliche UV/VIS-Spektrofotometer können zwischen $\lambda =$ ca. 190 - 1000 nm messen. Unterhalb von 190 nm beginnt der so genannte **Vakuum-UV-Bereich**. Diese sehr kurzwellige UV-Strahlung wird schon durch Luft absorbiert, so dass eine Messung mit diesen Wellenlängen nur unter Vakuum möglich wäre. Als Obergrenze dienen häufig 1000 nm. Bei noch höheren Wellenlängen werden Molekülschwingungen angeregt (\rightarrow IR-Spektroskopie)

b) Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz ($\epsilon = A \cdot c^{-1} \cdot d^{-1}$) lässt sich für jede Standard-Lösung jeweils ein molarer Absorptionskoeffizient ermitteln. Aus den so erhaltenen Absorptionskoeffizienten wird der Mittelwert gebildet. Da es bei sehr kleinen Absorbanzen messtechnische Unsicherheiten gibt und bei hohen Absorbanzen bei $A > 1,1$ mehr oder weniger große Abweichungen vom L-B-Gesetz geben kann, werden „Standard 6“ und „Standard 1“ bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Bei diesen beiden Standardlösungen ergeben sich auch größere Abweichungen bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten. Es handelt sich also um „Ausreißer“. Auch bei „Standard 5“ liegt die Absorbanz über 1, aber der dazugehörige Absorptionskoeffizient stellt keinen Ausreißer dar, sodass er hier in die Mittelwertberechnung mit eingeflossen ist. Das ist allerdings Geschmackssache.

	c(Ni ²⁺) μmol/L	Absorbanz	molarer Abs.koeffizient L/μmol*cm	
Standard 1	5	0,06	(0,012)	Wert nicht berücksichtigt, da Absorbanz zu tief
Standard 2	10	0,14	0,014	
Standard 3	20	0,284	0,0142	
Standard 4	40	0,564	0,0141	
Standard 5	80	1,102	0,013775	
Standard 6	120	1,497	(0,012475)	Wert nicht berücksichtigt, da Absorbanz zu hoch
		Mittelwert:	0,01401875	

$$\text{molarer Absorptionskoeffizient: } \epsilon \approx 0,014019 \frac{\text{L}}{\mu\text{mol} \cdot \text{cm}} \approx 0,014019 \frac{\text{L}}{10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}} \approx 14019 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Aus der molaren Masse von Ni²⁺ ist bekannt, dass 1 mol Ni²⁺ 58,693 g entspricht. Die Einheit „mol“ kann hier also durch „58,693 g“ ersetzt werden:

$$\epsilon_{\text{spez}} \approx 14019 \frac{\text{L}}{58,693 \text{ g} \cdot \text{cm}} \approx 238,9 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

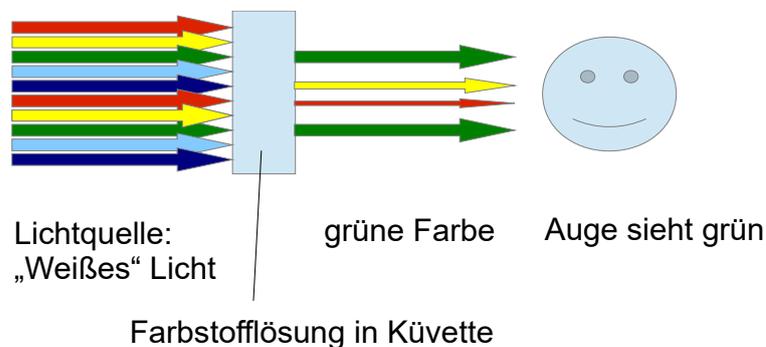
c) Es wird nur das Messergebnis aus der Probe 1:10 benutzt, da nur hier die Absorbanz im Kalibrierbereich liegt.

$$\beta = \frac{A}{\epsilon_{\text{spez}} \cdot d} = \frac{0,287}{238,9 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}} \approx 0,0012 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors F = 10: $\beta(\text{Ni}^{2+}) \approx 0,012 \text{ g/L} \approx 12 \text{ mg/L}$

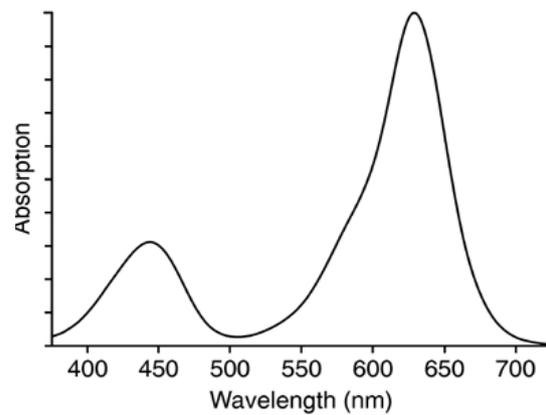
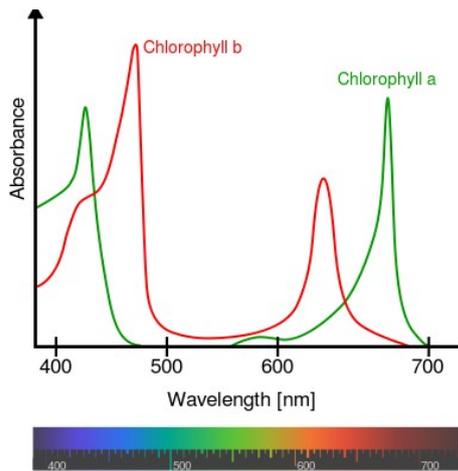
2009_Winter_1

Der Farbstoff ist grün, weil die grünen Farbanteile tendenziell nicht oder nur zu einem geringen Anteil vom Farbstoff absorbiert werden. So können diese Farbanteile den Farbstoff passieren und zu unserem Auge gelangen:



Das absorbierten Farbanteile würden – wenn man sie sehen könnte- einen **komplementären** Farbeindruck zur durchscheinenden Farbe ergeben. Da hier die durchscheinende Farbe grün ist, würden die absorbierten Farbanteile die **Komplementärfarbe** von grün ergeben, das ist magenta/pink.

Beispiele von Spektren grüner Farbstoffe. Man beachte, dass im grünen Wellenlängenbereich die Absorbanz gering ist:



Farbstoff: Chlorophyll, Quelle: wikipedia.org

Farbstoff: Malachitgrün

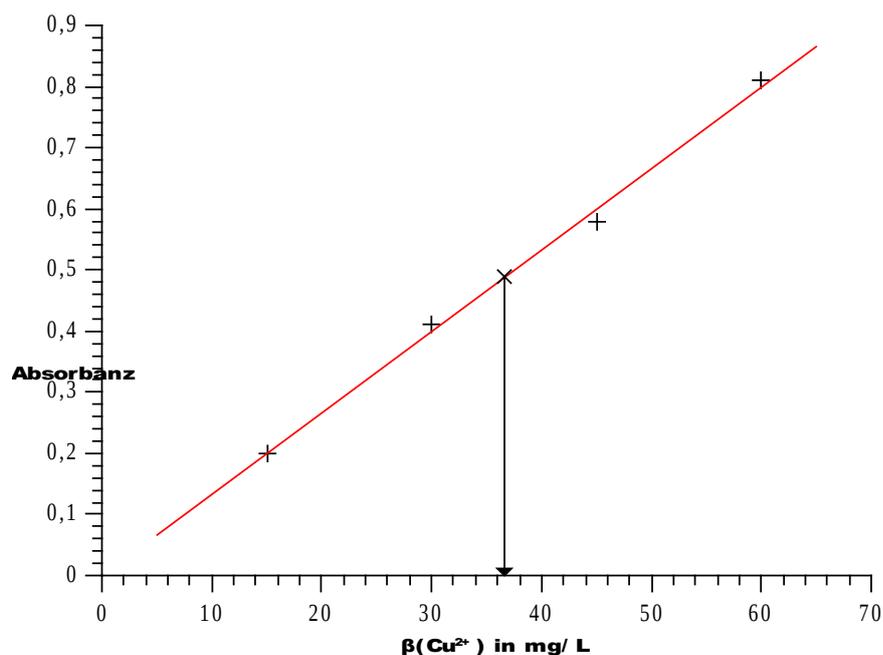
Die Messwellenlänge muss also im sichtbaren, nicht-grünen Bereich liegen. Das sind z.B. $\lambda = 400 - 500 \text{ nm}$ und $\lambda = 600 - 800 \text{ nm}$.

2009_Winter_2: Cu^{2+}

a) Zuerst muss aus dem Transmissionswerten die Absorbanzen berechnet werden:

$$A = -\lg T$$

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4	Probelösung
β (mg/L)	15	30	45	60	?
Transmission %	63,1	38,9	26,3	15,5	32,5
Transmission	0,631	0,389	0,263	0,155	0,325
Absorbanz	0,200	0,410	0,580	0,810	0,488



Der Kupfergehalt wurde graphisch auf ca. $\beta(\text{Cu}^{2+}) \approx 37 \text{ mg/L}$ ermittelt.

b) Das Lambert-Beersche Gesetz (also der lineare Zusammenhang zwischen β und A) ist nicht mehr erfüllt. Meist flachen bei höheren Konzentrationen die gemessenen Absorbanzen etwas ab. Die tatsächlich gemessenen Absorbanzen liegen tiefer als die mit dem L-B-Gesetz berechneten Absorbanzen.

2009_Sommer Methylenblau

$$y = 0,023134 \cdot x + 0,0022 \Rightarrow$$

$$a) \quad 0,563 = 0,023134 \cdot x + 0,0022 \Rightarrow x \approx 24,2 \frac{mg}{L} \text{ bzw. } \beta \approx 24,2 \frac{mg}{L}$$

$$b) \text{ aus Steigung folgt: } \varepsilon_{spez} = 0,023134 \frac{L}{mg \cdot cm} \Rightarrow \varepsilon_{spez} \approx 23,134 \frac{L}{g \cdot cm}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{spez} \cdot M(\text{Methylenblau}) = 23,134 \frac{L}{g \cdot cm} \cdot 320,0 \frac{g}{mol} \Rightarrow \varepsilon \approx 7403 \frac{L}{mol \cdot cm}$$

$$c) T = 0,8.$$

$$A = -\lg T \approx 0,097$$

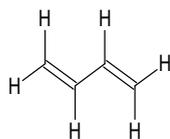
d) Es wird das Maximum (Peakgipfel) des Absorptionsspektrums gewählt. Dort ist wegen der hohen Absorption die Sensitivität der Bestimmung am höchsten. Außerdem ändert sich bei kleinen Abweichungen der Wellenlänge wegen dem flachen Spektren-Verlauf entlang des Gipfels („Plateau der Gipfelregion“) der Absorptionskoeffizient nur wenig. Auch bei kleineren Ungenauigkeiten bei der technischen Einstellung der Wellenlänge ist die Messung damit noch relativ genau.

e) Es wird zeitgleich die Absorbanz der Probe und die Absorbanz der dazugehörigen Referenzlösung gemessen. Die Messung wird dadurch genauer, da kleinere zeitliche Schwankungen in der Strahlungsintensität der Lichtquelle kompensiert werden.

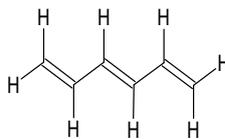
Nr. 2007_Winter_1

Je ausgedehnter das π -Elektronensystem einer Verbindung ist, desto langwelliger liegt das Absorptionsmaximum.

a)



1,3-Butadien

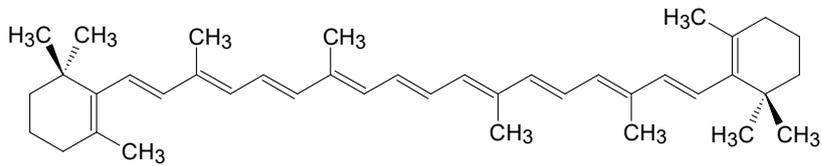


1,3,5-Hexatrien

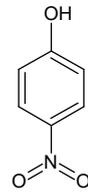
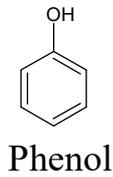
1,3,5-Hexatrien hat ein weiter ausgedehntes π -Elektronensystem dass sich über insgesamt 6 C-Atome erstreckt. Damit besitzt es ein energieärmeres, also langwelligeres, Absorptionsmaximum. ☺

Butadien: 217 nm; Hexatrien: 257 nm

Erweitert man das π -Elektronensystem weiter, indem man weitere C-Atome mit konjugierten Doppelbindungen ergänzt, verschiebt sich das Absorptionsmaximum in noch langwelligere Bereiche. Beide Substanzen oben absorbieren noch im unsichtbaren UV-Bereich, ab konjugierten Systemen mit 5-6 Doppelbindungen liegen die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich, so dass die Verbindungen für das menschliche Auge farbig erscheinen. So besitzt der orange Farbstoff β -Carotin ein ausgedehntes π -Elektronensystem:

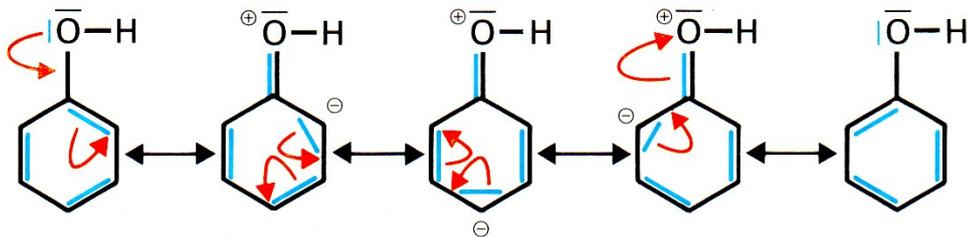


b)

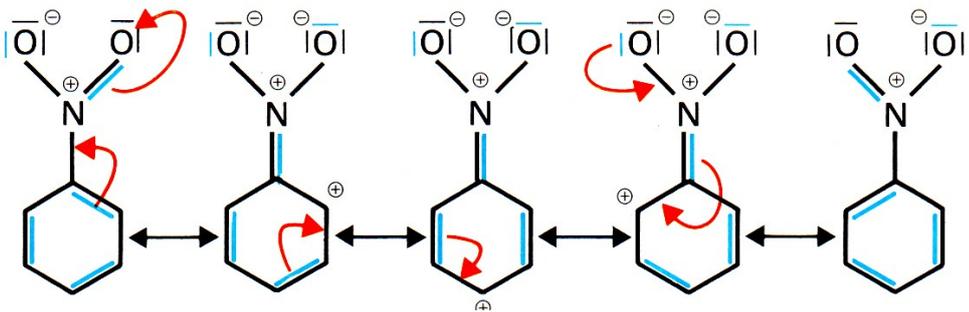


p-Nitrophenol

Bei beiden Verbindungen ist die Hydroxylgruppe am π -Elektronensystem enthalten:



Beim Nitrophenol ist zusätzlich noch die Nitrogruppe am π -System beteiligt:



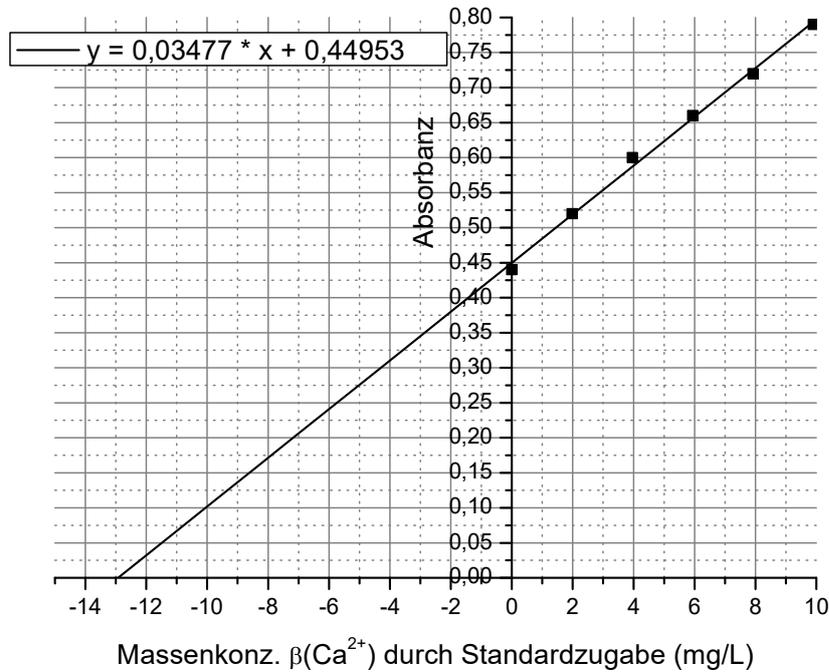
Insgesamt ist also das π -Elektronensystem bei Nitrophenol größer (unabhängig davon ob Nitrophenol einen (-) oder einen (+)-M-Effekt besitzt). Somit hat Nitrophenol ein langwelligeres Absorptionsmaximum:

Phenol: 272 nm; Nitrophenol: 320 nm

2007_Winter_2

V(Ca ²⁺ -Standard)	β (Ca ²⁺) aufgrund von Standardzugabe mg/L	Absorbanz
0	0	0,44
0,1	1,980	0,52
0,2	3,960	0,60
0,3	5,941	0,66
0,4	7,921	0,72
0,5	9,901	0,79

graphische Auftragung:



rechnerische Lösung des Problems

Aus dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz folgt: Die Absorbanz ist proportional zur Massenkonzentration des Analyten:

$$A = m \cdot \beta \quad \text{Hinweis: Es wurde zusammengefasst: } m = \epsilon \cdot d \quad (1)$$

Vergleich mit der Geradengleichung: $y = m \cdot x + c$ (2)

Durch Vergleich des LAMBERT-BEERSchen Gesetz (1) mit der Geradengleichung (2) kann man erkennen: Die Steigung der Ausgleichsgeraden (m) entspricht dem Proportionalitätskonstanten. Im Schaubild kann man aus der Geradengleichung den Wert entnehmen: $m = 0,03477$. Die Absorbanz der Probelösung (ohne Zusatz von Standard, $\beta_{\text{Zusatz}}(\text{Ca}^{2+}) = 0 \text{ mg/L}$) entspricht dem y-Achsenabschnitt. Der Wert kann wiederum aus der Geradengleichung abgelesen werden kann: $A = 0,44953$.

Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz (1) folgt durch umformen:

. Da auf der in der Einheit mg/L aufgetragen wurde: $\beta = 12,92 \text{ mg/L}$.

graphische Lösung des Problems:

Durch Extrapolation der Näherungsgeraden, kann man am Schnittpunkt mit der x-Achse die Konzentration ablesen:

$$\beta = \frac{A}{m} \Rightarrow \beta = \frac{0,44953}{0,03477} = 12,92$$

$\beta \approx 12,9 \text{ mg/L}$.

2006_Winter Paracetamol

a) Paracetamol ist eine aromatische Verbindung, was man aus dem „...phenyl...“ im Namen schließen kann. Alle Aromaten absorbieren im UV-Bereich, so dass dort mit einem Absorptionsmaximum zu rechnen ist. Ist ein noch längeres konjugiertes System vorhanden (z.B. 12 Doppelbindungen lang), so würde die Substanz im sichtbaren Bereich absorbieren. Dies ist bei Paracetamol aber nicht der Fall (vgl. Name). Man erwartet also ein Maximum bei ca. $\lambda = 200 - 350 \text{ nm}$.

b) Zuerst berechnen wir die rechnerische Absorbanz der Stammlösung:

$$A = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot \beta \cdot d = 0,065 \frac{L}{\text{mg} \cdot \text{cm}} \cdot 400 \frac{\text{mg}}{L} \cdot 1 \text{ cm} \approx 26$$

Die Absorbanz ist also viel zu hoch, um gemessen zu werden.

$F = 26 : 0,2 = 130$. Die Lösung muss ca. 130 mal dünner sein, d.h. der Verdünnungsfaktor beträgt $F \approx 130$.

c) Es müssen $\frac{50 \text{ mL}}{130} \approx 0,38 \text{ mL}$ der Stammlösung auf 50 mL Gesamtvolumen verdünnt werden.

d) Gehalt in der verdünnten Lösung:

$$\beta = \frac{A}{\varepsilon_{\text{spez}} \cdot d} = \frac{0,150}{0,065 \frac{L}{\text{mg} \cdot \text{cm}} \cdot 1 \text{ cm}} \approx 2,30769 \frac{\text{mg}}{L}$$

Gehalt in der unverdünnten Lösung

$$\beta = 2,30769 \frac{\text{mg}}{L} \cdot 500 \approx 1154 \frac{\text{mg}}{L}$$

Da 100 mL dieser Lösung vorhanden waren: $m(\text{Paracetamol}) = 115,4 \text{ mg}$.