

Hier grundlegende Aufgaben zum Einstieg

Vorbemerkung: Die ersten Aufgaben dieser Reihe sind als Einstieg und zur Herleitung von Begriffen gedacht und entsprechen keinesfalls dem Technikerniveau!

- 1.1** Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) können mit einem organischen Reagenz als roter Komplex nachgewiesen werden. Bei $\lambda = 537 \text{ nm}$ hat der Komplex einen Absorptionskoeffizienten von $\epsilon = 2,23 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration an Fe^{2+} , wenn die Absorbanz in einer Küvette (Schichtdicke $d = 2 \text{ cm}$) bei der oben genannten Wellenlänge $A = 0,896$ 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 Absorbanz¹ 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 Probelösungen?
 - 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

- Tragen Sie die Werte graphisch auf und ermitteln Sie ϵ . Stellen Sie auch die Geradengleichung der Eichgeraden auf.
 - 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	Gehaltsangabe
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

1.10 Ein Naturstoff hat in einer Küvette eine Absorbanz von $A = 0,50$. Die Lösung wird auf ein Viertel der ursprünglichen Konzentration verdünnt und in eine andere Küvette mit der dreifachen Schichtdicke gefüllt. Berechnen Sie die Absorbanz.

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

¹ Der häufig benutzte Begriff „Extinktion“ soll nach DIN und IUPAC nicht mehr benutzt werden (Quelle: <http://goldbook.iupac.org/E02293.html>) und ist international wenig gebräuchlich. 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.

c(KMnO₄) [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 aus der Geradengleichung (Tabellenkalkulationsprogramm) den molaren und den spezifischen Absorptionskoeffizienten.

b) Bestimmen Sie die Stoffmengenkonzentration einer Lösung mit der Absorbanz von A = 0,95.

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

β(Zn²⁺) [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 $[L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}]$, wenn die Schichtdicke 5 mm betrug.

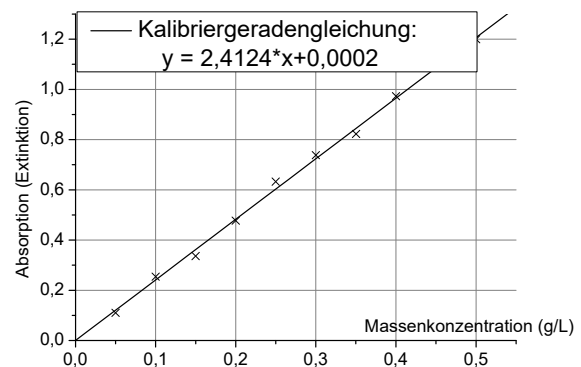
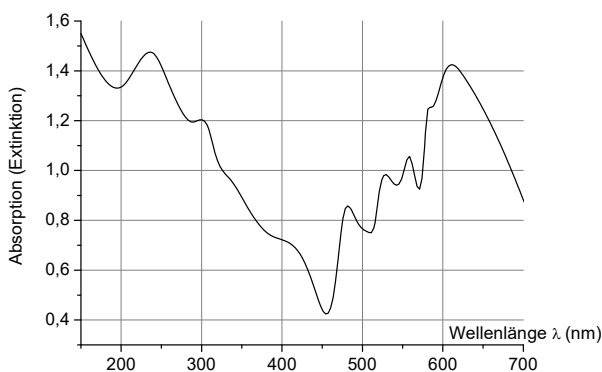
b) Berechnen Sie den Massenkonzentration $\beta(Zn^{2+})$ für eine Lösung mit der Absorbanz A = 1,050.

1.13 Ein Farbstofflösung der Stoffmengenkonzentration 0,6 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 $[L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}]$, wenn d = 1 cm und M(Farbstoff) = 240 g/mol beträgt.

1.14 Eine Lösung des Stoffs C₆H₁₀O₂ (M = 114,1 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 ± 10 nm) bietet sich für die fotometrische Bestimmung an, wenn die Messung in Einmalküvetten der Schichtdicke 0,5 cm aus Plastik erfolgt? Begründen Sie Ihre Wahl.

b) Bestimmen Sie ϵ_{molar} und ϵ_{spez} der Verbindung, wenn die Absorptionen mit 0,5cm-Küvetten gemessen wurden.

c) Welche Stoffmengenkonzentration darf die Lösung nicht übersteigen, wenn die Absorbanz in 0,5 cm-Küvetten unter dem Wert A= 1,0 bleiben soll? Bestimmen Sie den Wert rechnerisch mit Hilfe des LAMBERT-BEERSchen Gesetz.

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:

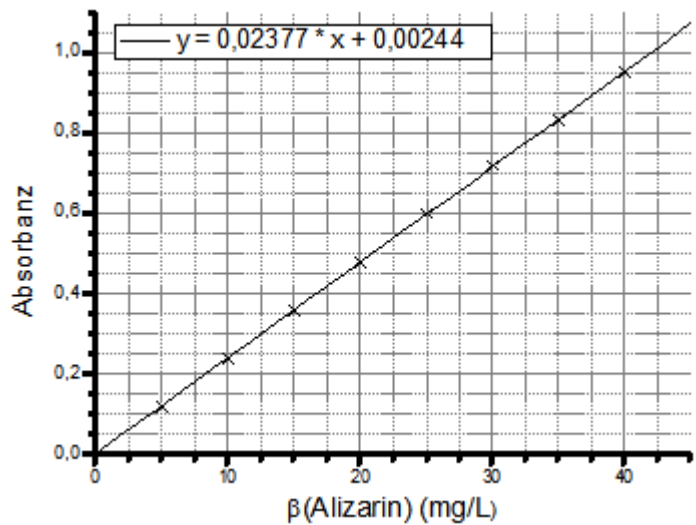
Bezeichnung und Gehalt	V(Stammlsg.) (in µL)	H ₂ O	Gemessene Absorbanz (nach Reagenzienzugabe)
Blindwert (0 g/L)	0	jeweils Auffüllen auf 10 mL-Marke im Messkölbchen	auf 0 eingestellt
Kalibr_I (2,5 g/L)	750		0,222
Kalibr_II (5 g/L)	1500		0,439
Kalibr_III (7,5 g/L)	2250		0,609
verdünnte Probe	-	-	0,385

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 μL entnommen und 2500 μL Biuretreakanz zugegeben. Nach einer Wartezeit wurden die oben angegebenen Absorbanzen bestimmt. Trägt man die 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 $\lambda = 437 \text{ nm}$ gemessen. Die grafische Auftragung mithilfe eines Tabellenkalkulationprogramms ergab folgendes Diagramm:



- a) 15 mL einer Probelösung wurden mit Lösungsmittel auf 100 mL verdünnt. Die anschließend gemessene Absorbanz beträgt $A = 0,52$. Berechnen (keine graphische Bestimmung!) Sie den Gehalt der Probelösung in mg/L.
- b) Geben Sie den molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ) von Alizarin 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 $A = 1,00$ besitzt. Berechnen Sie das hierfür einzusetzende Volumen an Stammlösung.

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

b) Was versteht man unter monochromatischem Licht?

1.19 Die Lichtintensität bei wird beim Durchstrahlen einer 15-millimolaren Lösung in einem Glasgefäß in 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.

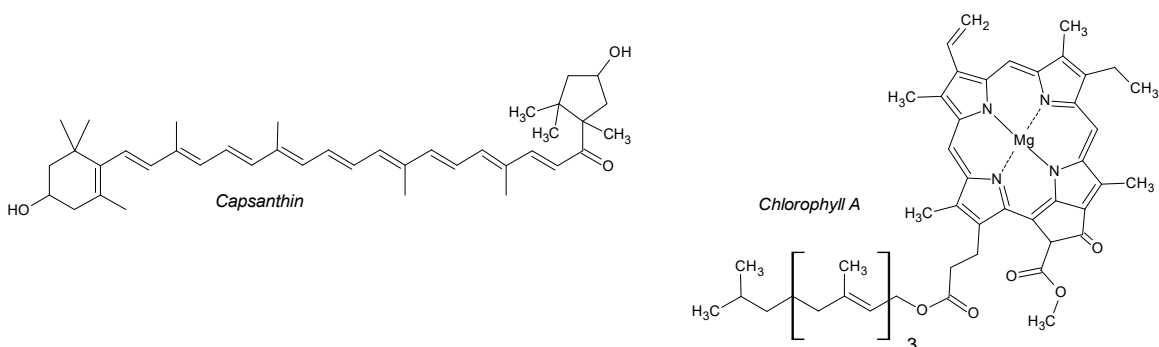
1.20 Der molare Absorptionskoeffizient von Natriumbenzoat beträgt bei einer bestimmten Messwellenlänge ungefähr $\epsilon = 8000 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Sie sollen in einer Verdünnungsreihe 5 Kalibrierlösungen + (1 Stammlösung und 4 daraus hergestellte Verdünnungen) herstellen, deren Absorbanzen den Messbereich zwischen bis $A \approx 1,0$ gleichmäßig abdecken. Von jeder Kalibrierlösung sollen 10 mL hergestellt werden. Schichtdicke: $d = 1 \text{ cm}$. 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 farblos ist. Der spezifische Absorptionskoeffizient beträgt $\epsilon_{\text{spez}} = 65 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

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 ($d = 1 \text{ cm}$).

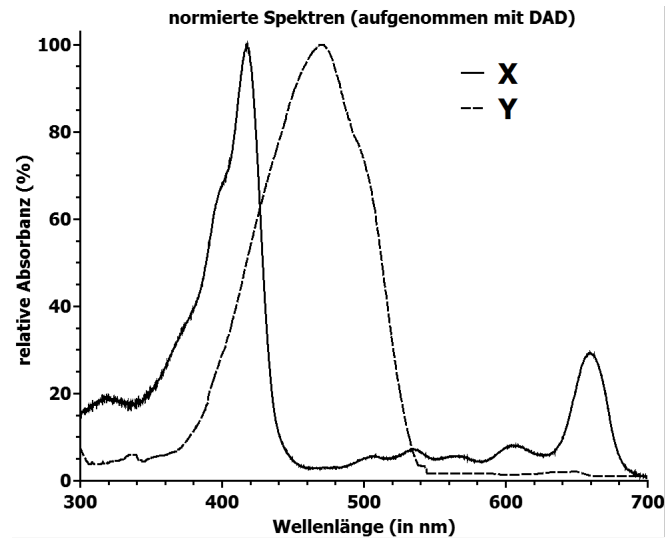
1.22 Die Farbstoffe Chlorophyll A und Capsanthin sind unter anderem für die Farbe von grüner und roter Paprika verantwortlich. Beide Verbindungen sind auch als Lebensmittelfarbstoffe zugelassen.



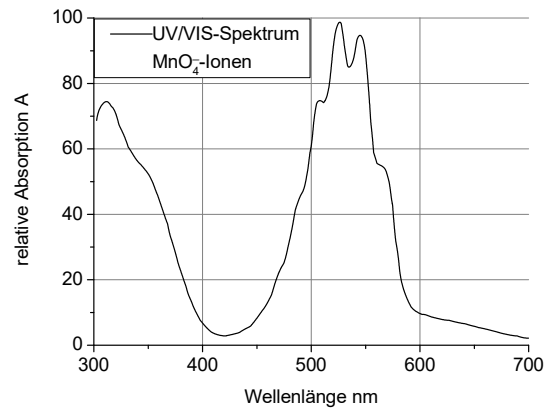
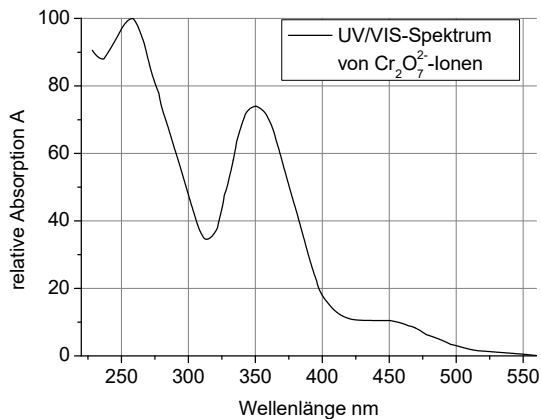
- a) Begründen Sie kurz anhand des molekularen Baus der Verbindungen, welches gemeinsame Strukturmerkmal bei beiden Verbindungen für die Farbigkeit verantwortlich ist.
- b) Die mit einem Diodenarray-Detektor aufgenommenen UV/VIS-Spektren wurden versehentlich nicht beschriftet. Ordnen Sie mithilfe unten 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

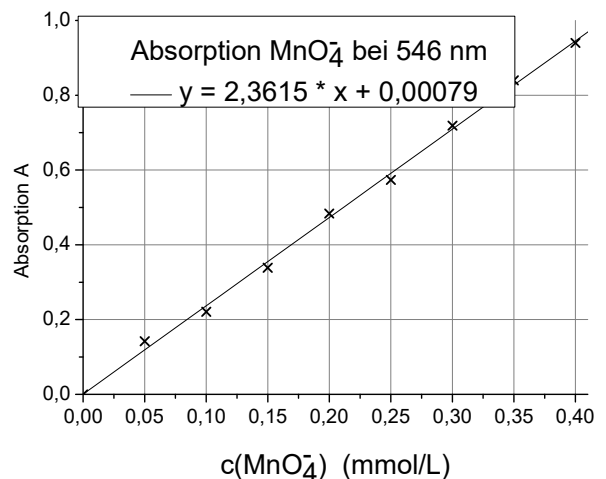
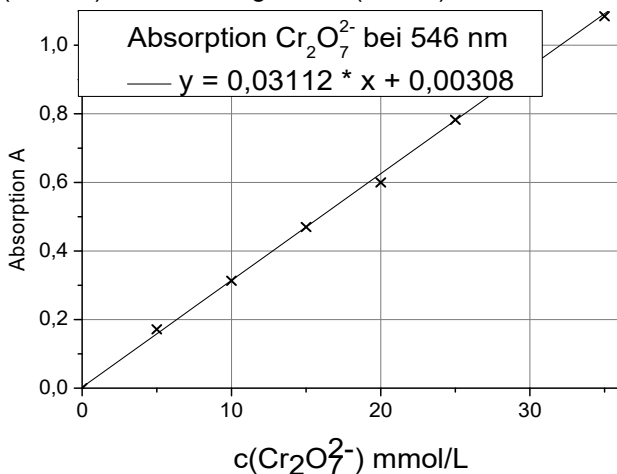
c) Welche großen baulichen Unterschiede besitzt ein Diodenarray-Detektor gegenüber einem herkömmlichen Fotometer (z.B. Einstrahlfotometer). Worin liegen die Hauptvorteile des Typs?

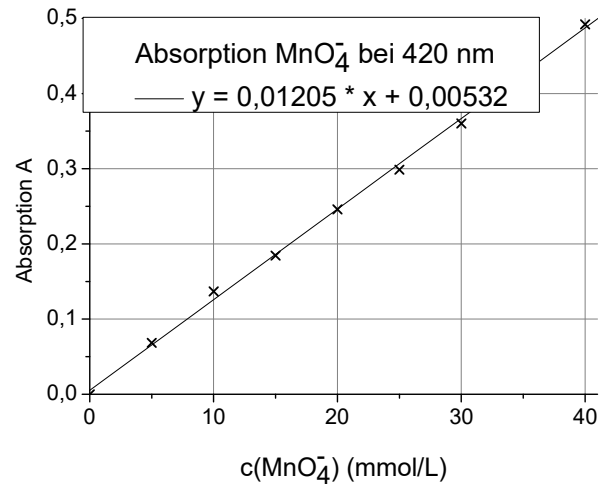
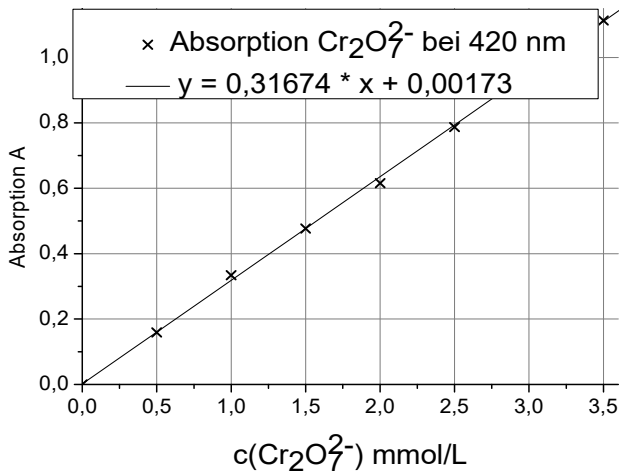


1.23 In einer Probelösung sollen Permanganat-Ionen und Dichromat-Ionen simultan bestimmt werden. Dazu wurden zuerst Spektren der beiden Ionensorten, gelöst in verdünnter H_2SO_4 , aufgenommen:



a) Bestimmen Sie mit den Kalibriergeraden die molaren und spezifischen Absorptionskoeffizienten bei 546 nm und 420 nm für beide Stoffe. (Angabe in $[L/g \cdot cm]$ und $[L/mol \cdot cm]$). Die Schichtdicke beträgt jeweils $d = 1 \text{ cm}$.
 $M(Cr_2O_7^{2-}) = 215,9880 \text{ g/mol}$; $M(MnO_4^-) = 118,9357$

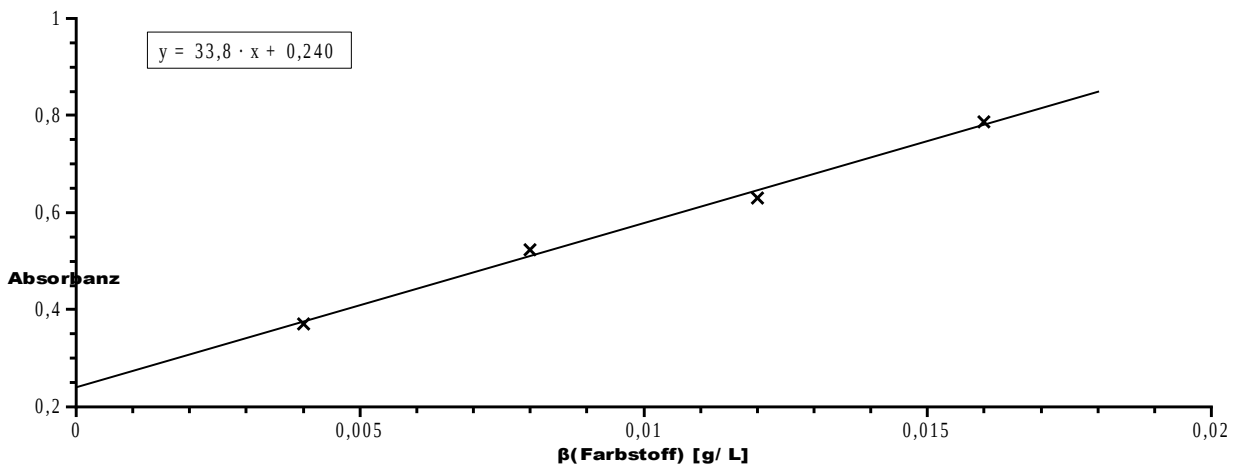




b) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration an Permanganat und Dichromat (in mol/L und in mmol/L), wenn die Absorptionen bei 546 nm $A_{546} = 0,514$ und bei 420 nm $A_{420} = 0,415$ betragen.

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.

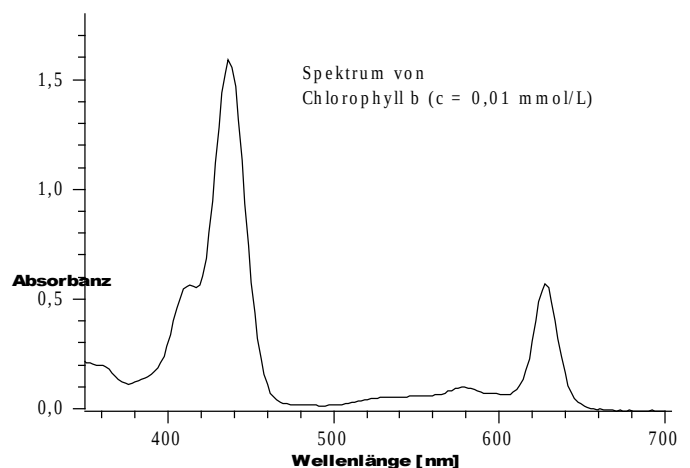


- a) 3 mL einer Probelösung wurden auf 100 mL verdünnt. Die anschließend gemessene Absorbanz beträgt $A = 0,731$. Welche Massenkonzentration besitzt die Probelösung?
- b) Berechnen Sie den spezifischen und den molaren Absorptionskoeffizienten der Verbindung.
- c) Welche Absorbanz hat eine Lösung mit 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 gestrichen

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 der Stoff ergab unten stehendes Spektrum.

- a) Erklären Sie anhand des Spektrums, warum Chlorophyll b für unser Auge grün ist.



- b) Beschreiben Sie kurz den Vorteil eines Zweistrahlphotometers gegenüber einem Einstrahlphotometer.
- c) Berechnen Sie mithilfe des Diagramms den ungefähren spezifischen Absorptionskoeffizienten von Chlorophyll b bei λ_{\max} in der Einheit $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. $M = 907 \text{ g/mol}$.
- d) 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 $\epsilon = 3200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- a) 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?
- b) 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* $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ eines Stoffs als Kennzahl angegeben. Damit die Absorbanz einer Lösung gemeint, die in 100 mL genau 1 g des gelösten Stoffs enthält („1%ige Lösung“). Berechnen Sie die *spezifische Absorption* $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ von Kaliumdichromat.

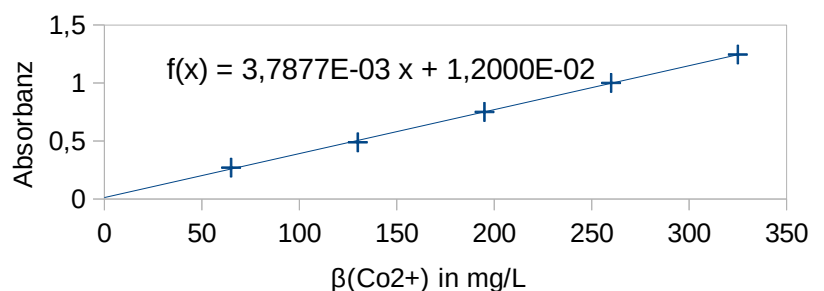
2.6 Die Stoffmengenkonzentration einer Proteinlösung wurde im UV-Bereich ($\lambda = 280 \text{ nm}$) gemessen. Bei einer Schichtdicke von $d = 20 \text{ mm}$ ergab sich eine Transmission (Durchlässigkeit, T) von $T = 0,219$. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt $\epsilon = 165 \text{ L/mol} \cdot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

2.7 Cobalt kann fotometrisch mit bestimmten Reagenzien nachgewiesen werden.

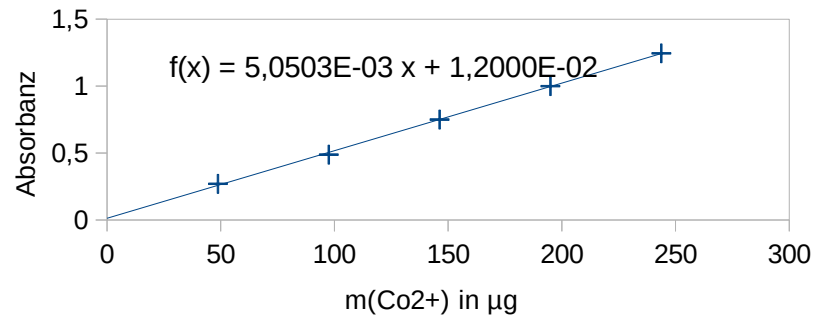
- a) Es sollen 5 Kalibrierlösungen hergestellt werden, die den Bereich bis $\beta(\text{Co}^{2+}) = 325 \text{ mg/L}$ gleichmäßig aufspannen. Von jeder Kalibrierlösung werden 50 mL benötigt. Die Herstellung soll ausschließlich mit 5mL-Vollpipetten erfolgen. Als Ausgangsstoff steht Cobalt(II)-nitrat-Hexahydrat ($M = 291,04 \text{ g/mol}$) 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 $A = 1,025$.

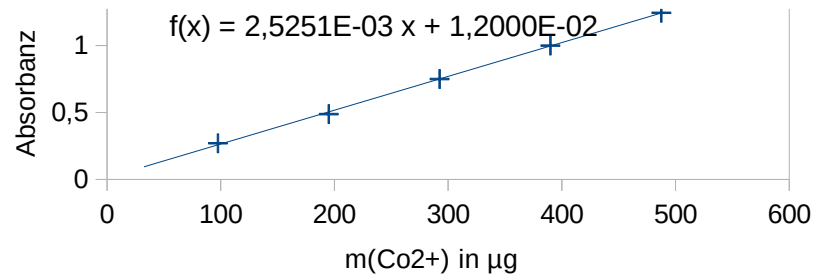
I) Trägt man $\beta(\text{Co}^{2+})$ der Kalibrierlösungen gegen A auf, so resultiert der nebenan dargestellte Diagramm (incl. Geradengleichung). Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{Co})$ im Feststoff.



II) Eine andere Person bekommt mit den gleichen Lösungen und Messdaten wie bei I) eine völlig andere Kalibriergerade, obwohl sie auch $\beta(\text{Co}^{2+})$ auf der x-Achse aufgetragen hat. Wie lassen sich diese Unterschiede in der Kalibriergeraden erklären. Wie muss die Person weiter rechnen um zum richtigen Ergebnis zu kommen?



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) 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.

2.9 In einer Multikomponentenanalyse in einer Probelösung wurde Paracetamol neben Coffein bestimmt. Es wurden in 1-cm-Küvetten folgende Werte ermittelt: Bei 274 nm: $A_{274}(\text{Probe}) = 0,862$ und bei 243 nm: $A_{243}(\text{Probe}) = 0,657$.

Für die Absorptionkoeffizienten ϵ_{spez} der Reinstoffe und die Absorptionen der Probe wurden folgende Werte gemessen:

	243 nm	274 nm
	$\epsilon_{\text{spez}} [\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$\epsilon_{\text{spez}} [\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$
Coffein	$\epsilon_1 = 14,9$	$\epsilon_2 = 50,3$
Paracetamol	$\epsilon_3 = 65,7$	$\epsilon_4 = 16,0$
Probe	$A_{243} = 0,657$	$A_{274} = 0,862$

Berechnen Sie die Massenkonzentrationen $\beta(\text{Para})$ und $\beta(\text{Cof})$ der beiden Stoffe in der Lösung mit ausführlichen Rechenweg (incl. Umformungsschritten).

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. Letztendlich profitieren auch andere Schüler davon, wenn die Musterlösungen weitgehend fehlerfrei und verständlich sind.

Vorbemerkung: Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nicht nur für Stoffmengenkonzentrationen, sondern auch für Massenkonzentrationen. Der Absorptionskoeffizient unterscheidet sich in diesen Fällen numerisch und in seiner Einheit von dem molaren Absorptionskoeffizient.

Stoffmengenkonzentration: $A = c \cdot d \cdot \varepsilon$; ε : molarer Absorptionskoeffizient

Massenkonzentration: $A = \beta \cdot d \cdot \varepsilon_{\text{spez}}$; $\varepsilon_{\text{spez}}$: spezifischer Absorptionskoeffizient

Manchmal wird für die Absorbanz (A) auch noch der Buchstabe E als Symbol benutzt (veraltet von Extinktion). Dies ist auch bei einigen Lösungswegen hier noch der Fall.

Nr. 1.1

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

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

Schlussrechnung für erste Probelösung:

0,03 entspricht 0,08 mmol/L

0,02 entspricht x $\Rightarrow x = 0,533$ mmol/L

Nr. 1.4

Schlussrechnung:

1 M entspricht 0,85

x M entspricht 0,238 $\Rightarrow x = 0,28$ M

Nr. 1.5

Schlussrechnung:

1 mM entspricht 1,2

x M entspricht 0,9 $\Rightarrow x = 0,75$ mM

Nr. 1.6

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

- Herstellen von Lösungen verschiedener Massenkonzentrationen (Verdünnungsreihe)
- Bestimmung eines Spektrums und Ermittlung von λ_{max}
- Bestimmung der Absorptionen mit dem Fotometer und Aufstellen einer Kalibriergeraden

d) Berechnung des spezifischen Absorptionskoeffizienten (ϵ_{spez} ; Absorptionskoeffizient, der sich nicht auf mol,

sondern auf g bezieht. Einheit: $\frac{L}{g \cdot cm}$). Entspricht der Steigung der Kalibriergeraden.

e) Berechnung der unbekannt Massenkonzentrationen mithilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes und dem spezifischen Absorptionskoeffizient.

Nr. 1.7

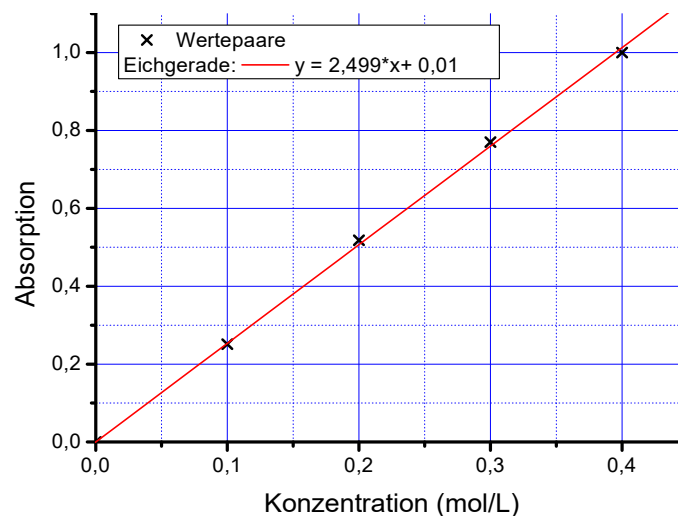
a) „Weißes Licht“ besteht aus elektromagnetischen Wellen verschiedener Wellenlängen bzw. besitzt verschiedene Farbanteile. Beim Durchstrahlen werden einige Farbqualitäten absorbiert, ein Teil passiert die Lösung ohne absorbiert zu werden. Dem austretendem Licht fehlen entsprechend die absorbierten Farbanteile, 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) graphisch ermittelt: $c = 0,15 \text{ mol/L}$

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

Nr. 1.9

► **KMnO₄**

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

► **C₉H₈O₄**

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

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot M = 7,45856 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 180,16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 1344 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

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

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 $\varepsilon \cdot d$ entspricht:

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

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

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.

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

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

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

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

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

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) Der Absorptionskoeffizient lässt sich aus der Geradensteigung berechnen.

$$\left. \begin{array}{l} y = m \cdot x + c \\ E = d \cdot \varepsilon_{\text{spez}} \cdot \beta \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Vergleich des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes und der allgemeinen Form der} \\ \text{Geradengleichung.} \end{array}$$

$$m = d \cdot \varepsilon_{\text{spez}} \Rightarrow \varepsilon_{\text{spez}} = \frac{m}{d} \Rightarrow \varepsilon_{\text{spez}} = 2,4124 / 0,5 = 4,8248 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Umrechnung des spezifischen in den molaren Absorptionskoeffizienten

Alternative 1: Formel

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{spez}} \cdot M = 4,8248 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \cdot 114,14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 550,70 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

Alternative 2: Äquivalenzumformung

$$1 \text{ mol} \hat{=} 114,14 \text{ g} \Rightarrow 1 \text{ g} \hat{=} 0,0087612 \text{ mol}$$

Die Einheit Gramm (g) ist äquivalent zu 0,0087612 mol.

$$\varepsilon_{\text{spez}} = 4,8248 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

$$\varepsilon = 4,8248 \frac{\text{L}}{0,0087612 \text{mol} \cdot \text{cm}} \approx 550,70 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

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

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

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

z.B. mit L-B-Gesetz:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \Rightarrow c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d} \Rightarrow c = \frac{1}{550,70 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \cdot 0,5 \text{cm}} = 0,00363 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

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

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

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

Gehalt in der konzentrierten Probe:

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

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

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

Berücksichtigung der Verdünnung: $F = \frac{V_{\text{verdünnt}}}{V_{\text{konzentrat}}} = \frac{100 \text{ mL}}{15 \text{ mL}} \approx 6,6667 \Rightarrow \beta = x \cdot F \approx 21,3373 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 6,6667 \approx 145 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

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

Nr. 1.17

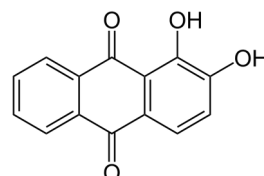
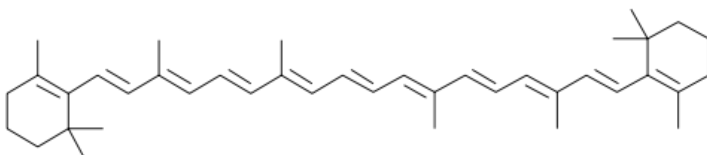
Die Absorbanzen sind proportional zu den Konzentrationen, d.h. die zugrunde liegenden Konzentrationen verhalten sich wie 1: 1,13. Die Berechnung ist mit der Mischungsgleichung möglich.

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

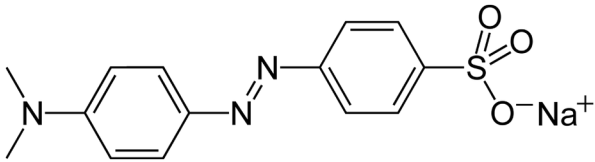
$$V_{\text{konz}} = \frac{c_{\text{verdünnt}} \cdot V_{\text{verdünnt}}}{c_{\text{konz}}} = \frac{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ mL}}{1,13 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 8,85 \text{ mL}$$

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 farblich. Typische organische Farbstoffe:



Strukturformel von β -Carotin



Strukturformel von Methylorange

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 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 Stammlösung	Volumen
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: 2. Berechnung der Konzentration der Ziellösung

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

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

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

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 Additon 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.

1.23

Die Steigung entspricht $\epsilon \cdot d$: $m = \epsilon \cdot d$

546 nm

$$\epsilon = \frac{m}{d} = \frac{0,03112}{1} = 0,03112 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$$

$$\epsilon = 0,03112 \frac{\text{L}}{0,001\text{mol} \cdot \text{cm}} = 31,12 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$1 \text{ mol} \hat{=} 215,9880 \text{ g}$$

$$\epsilon_{\text{spez}} = 31,12 \frac{\text{L}}{215,9880\text{g} \cdot \text{cm}} = 0,144 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

546 nm

$$\epsilon = \frac{m}{d} = \frac{2,3615}{1} = 2,3615 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$$

$$\epsilon = 2,3615 \frac{\text{L}}{0,001\text{mol} \cdot \text{cm}} = 2361,5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$1 \text{ mol} \hat{=} 118,9357 \text{ g}$$

$$\epsilon_{\text{spez}} = 2,3615 \frac{\text{L}}{118,9357\text{g} \cdot \text{cm}} = 19,86 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

420 nm

$$\epsilon = \frac{m}{d} = \frac{0,31674}{1} = 0,31674 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$$

$$\epsilon = 0,31674 \frac{\text{L}}{0,001\text{mol} \cdot \text{cm}} = 316,74 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$1 \text{ mol} \hat{=} 215,9880 \text{ g}$$

$$\epsilon_{\text{spez}} = 316,74 \frac{\text{L}}{215,9880\text{g} \cdot \text{cm}} = 1,466 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

420 nm

$$\epsilon = \frac{m}{d} = \frac{0,01205}{1} = 0,01205 \frac{\text{L}}{\text{mmol} \cdot \text{cm}}$$

$$\epsilon = 0,01205 \frac{\text{L}}{0,001\text{mol} \cdot \text{cm}} = 12,05 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$$

$$1 \text{ mol} \hat{=} 118,9357 \text{ g}$$

$$\epsilon_{\text{spez}} = 12,05 \frac{\text{L}}{118,9357\text{g} \cdot \text{cm}} = 0,101 \frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}}$$

b) Die Absorptionen addieren sich zur Gesamtabsorption. Die Spektren überlagern sich.

$$E_{546} = \varepsilon_{546}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot d + \varepsilon_{546}(\text{MnO}_4^-) \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot d \cong E_{546} = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot d + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot d$$

$$E_{420} = \varepsilon_{420}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot d + \varepsilon_{420}(\text{MnO}_4^-) \cdot c(\text{MnO}_4^-) \cdot d \cong E_{420} = \varepsilon_3 \cdot c_1 \cdot d + \varepsilon_4 \cdot c_2 \cdot d$$

$$0,514 = 31,12 \cdot c_1 + 2361,5 \cdot c_2 \Rightarrow c_1 = \frac{0,514 - 2361,5 \cdot c_2}{31,12}$$

$$0,415 = 316,74 \cdot c_1 + 12,05 \cdot c_2 \Rightarrow 0,415 = 316,74 \cdot \frac{0,514 - 2361,5 \cdot c_2}{31,12} + 12,05 \cdot c_2 \Rightarrow$$

$$0,415 = 10,178 \cdot (0,514 - 2361,5 \cdot c_2) + 12,05 \cdot c_2 \Rightarrow$$

$$0,415 = 5,2315 - 24035,4 \cdot c_2 + 12,05 \cdot c_2 \Rightarrow -4,8165 = -24047,45 \cdot c_2 \Rightarrow c_2 \approx -0,0002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cong 0,2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

$$0,415 = 316,74 \cdot c_1 + 12,05 \cdot 0,0002 \Rightarrow 0,415 = 316,74 \cdot c_1 + 0,0024135 \Rightarrow 0,41259 = 316,74 \cdot c_1 \Rightarrow$$

$$c_1 \approx 0,0013 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cong 1,3 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

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

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

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):

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

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 $A_2 = c_2 \cdot d \cdot \epsilon$. \Rightarrow UMFORMEN $\Rightarrow A_1/c_1 = d \cdot \epsilon$ 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.

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

d)

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

gleichmäßige Festlegung der anderen Konzentrationen: 1,5 mg/L, 3 mg/L und 4,5 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} :	6 mg/L	4,5 mg/L	3 mg/L	1,5 mg/L
Verdünnungsfaktor $F = 6 \text{ mg/L} : \beta_{\text{Ziel}}$	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

$$m(\text{Chlb}) = \beta \cdot V_{\text{Stamm}} = 6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{L} \approx 3,0 \text{mg};$$

3. a)

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

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

Es müssen also noch 30,52 mL – 20 mL ≈ 10,5 mL hinzu gegeben werden.

3c)

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

Nr. 2.5.

a)

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

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

Es müssen also noch 30,52 mL – 20 mL ≈ 10,5 mL hinzu gegeben werden.

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

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)

I) einsetzen in die Geradengleichung:

$$1,025 = 0,0037877 \cdot x + 0,012 \Rightarrow x \approx 267,4 \text{ mg/L } (\beta(\text{Co}^{2+}) \text{ der verdünnten Probelösung})$$

$$\text{Gehalt der unverdünnten Probelösung: } \beta(\text{Co}^{2+}) = \frac{100 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \cdot 267,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \approx 1337,12 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Im gesamten Probevolumen (0,1 L) lagen also vor: 133,712 mg Co^{2+} .

$$\text{Massenanteil: } w(\text{Co}^{2+}) = \frac{m(\text{Co}^{2+})}{m(\text{Feststoff})} = 0,038 \quad (3,8\%)$$

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:

$$1,025 = 0,0050503 \cdot x + 0,012 \Rightarrow x \approx 200,58 \text{ mg/L } (\beta(\text{Co}^{2+}) \text{ der verdünnten Probelösung wenn zusätzlich die Verdünnung durch Reagenzienzugabe mitberücksichtigt wird.})$$

Herausrechnung der Verdünnung, die durch Reagenzienzugabe resultiert:

$$\beta_1 V_1 = \beta_2 V_2 \Rightarrow 200,58 \text{ mg/L} \cdot 2000 \mu\text{L} = \beta_2 \cdot 1500 \mu\text{L} \Rightarrow \beta_2 = 267,4 \text{ } (\beta(\text{Co}^{2+}) \text{ der verdünnten Probelösung})$$

danach Weiterrechnen wie bei I)!

2.7 b III)

Einsetzen in die Geradengleichung:

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

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

fehlt noch

2.9

Die Absorbanzen der Probe setzen sich additiv aus den Einzelabsorbanzen zusammen.

$$\text{Bei } 243 \text{ nm: } 0,657 = 14,9 \text{ L} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \beta(\text{Cof}) + 65,7 \text{ L} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \beta(\text{Para})$$

$$\text{Bei } 274 \text{ nm: } 0,862 = 50,3 \text{ L} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \beta(\text{Cof}) + 16,0 \text{ L} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \beta(\text{Para})$$

Zum übersichtlicheren Rechnen: Weglassen der Einheiten und Umbenennung $\beta(\text{Cof}) = x$ und $\beta(\text{Para}) = y$

$$0,657 = 14,9x + 65,7y$$

$$0,862 = 50,3x + 16,0y \Rightarrow y = 0,053875 - 3,14375x. \text{ Einsetzen in obere Gleichung:}$$

$$0,657 = 14,9x + 65,7 \cdot (0,053875 - 3,14375x) \Rightarrow 0,657 = 14,9x + 3,5395875 - 206,544375x \Rightarrow x = \beta(\text{Cof}) \approx 0,015041 \text{ g/L (ca. 15,04 mg/L)}$$

Einsetzen in eine andere Gleichung: $y = 0,053875 - 3,14375 \cdot 0,015041 \text{ g/L} \Rightarrow y = \beta(\text{Para}) \approx 0,006589 \text{ g/L (ca. 6,59 mg/L)}$