

# 5 Kolorimetrie

Die quantitative Bestimmung der Farbe einer Lösung wird als Kolorimetrie bezeichnet

Als Kolorimetrie wird die quantitative Bestimmung von Substanzen auf Grund ihrer Farbe bezeichnet. Eine chemische Verbindung ist immer dann farbig, wenn sie Strahlung im Spektralbereich des sichtbaren Lichts (400 bis 800 nm) absorbiert. Oftmals genügt der Vergleich der Farbe einer Substanz mit der einer Referenzsubstanz zur Identifizierung. Deshalb ist der instrumentelle Aufwand für kolorimetrische Bestimmungen sehr klein. Natürlich ist dann die Genauigkeit auch nicht besonders groß.

## 5.1 Grundlagen

### 5.1.1 Absorption von sichtbarem Licht

#### Spektrum des sichtbaren Lichts

Das Spektrum des sichtbaren Lichts umfasst die elektromagnetische Strahlung mit den Wellenlängen von 400 bis 800 nm. Die kurzwellige und energiereiche Strahlung mit 400 nm Wellenlänge ist blau-violettes Licht. Mit länger werdender Wellenlänge ändert sich die Farbe des Lichts von violett über blau, grün, gelb, orange bis zum roten Licht, das die größte Wellenlänge (ca. 800 nm) und die kleinste Energie hat.

Auf der energiereichen Seite schließt sich der Bereich des ultravioletten Lichts (UV) an. Das energieärmere, nicht mehr sichtbare Licht heißt Infrarot-Strahlung (◉ Abb. 1.3).

#### Weißes Licht

Das natürliche Licht erscheint dem menschlichen Auge weiß. Das liegt daran, dass dieses Licht alle Wellenlängen des sichtbaren Spektrums enthält. Sobald eine Wellenlänge fehlt, wird das vom Auge registriert, und das Licht erscheint farbig.

#### Komplementärfarben

Die Farbe des Lichts ist aber nicht die Farbe der fehlenden Wellenlänge, sondern die Mischfarbe aller noch vorhandener Wellenlängen. Lässt man z. B. Licht durch eine Substanz fallen, die rotes Licht absorbiert, dann ist das restliche Licht grün.

Deshalb erscheint eine Substanz, die rotes Licht absorbiert dem menschlichen Auge grün. Wenn im weißen Licht dagegen Grün fehlt, dann ist der Rest rot. Grün und Rot sind sog. **Komplementärfarben** (▣ Tab. 5.1).

Eine farbige Substanz absorbiert Licht der Komplementärfarbe

#### Voraussetzung für die Farbigkeit

Durch die elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich können in Molekülen Elektronen angeregt werden. Für die allermeisten dieser möglichen Anregungen genügt aber die Energie des sichtbaren Lichts nicht, sondern es ist das energiereichere ultraviolette Licht nötig (► Kap. 8). Nur wenn ein Molekül sehr

Moleküle mit mehreren konjugierten Doppelbindungen können sichtbares Licht absorbieren

■ **Tab. 5.1** Komplementärfarben: Farbe des Restlichts, wenn eine bestimmte Wellenlänge absorbiert wurde

Fehlende Farbe im Licht	Wellenlänge nm	Farbe des Restlichts (Komplementärfarbe)
Dunkelblau	430	Gelb
Blau	450	Orange
Grün	505	Rot
Gelb	550	Dunkelblau
Orange	590	Blau
Rot	700	Grün

viele konjugierte Doppelbindungen enthält, kann es das relativ energiearme sichtbare Licht absorbieren. Auch viele anorganische Komplexverbindungen sind farbig.

### Merke

Mit der Kolorimetrie werden Gehaltsbestimmungen und Reinheitsprüfungen durch Vergleich der Farbe einer Lösung mit einer Vergleichslösung durchgeführt.

## Durchführung der Messung

5.2

### Farbvergleichslösungen

5.2.1

Je konzentrierter eine Lösung ist, umso intensiver (tiefer) ist die Farbe. Die einfachste Möglichkeit, die Konzentration der Lösung einer farbigen Substanz zu bestimmen, ist der Vergleich mit Referenzlösungen. Dazu wird eine Reihe von Lösungen der Analysesubstanz mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt und die Farbe (bzw. Farbtiefe) mit der Analyse verglichen.

### Merke

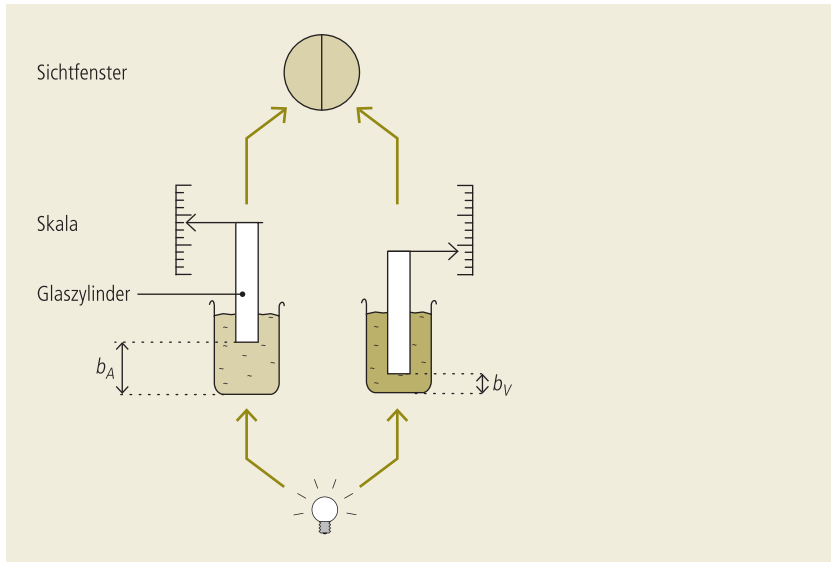
Beim Vergleich der Farben muss beachtet werden:

- Das verwendete Licht sollte weiß sein.
- Der Hintergrund muss ebenfalls weiß sein, sonst mischt sich die Farbe der Lösung mit der des Hintergrundes.
- Die Schichtdicke, durch die die Lösungen betrachtet werden, muss bei allen Lösungen gleich groß sein.

## Kolorimeter

5.2.2

Eine etwas aufwendigere, aber auch exaktere Analyse ist mit einem Kolorimeter möglich. Auch bei diesem Gerät wird die Farbintensität mit der einer Vergleichslösung „frei Auge“ verglichen. Allerdings lässt sich hier die Schichtdicke verändern, sodass nur eine einzige Vergleichslösung hergestellt werden muss.



● **Abb. 5.1** Schematischer Aufbau eines Eintauchkolorimeters

### Geräteaufbau

Am weitesten verbreitet sind die sog. Eintauchkolorimeter (● Abb. 5.1). Analysenlösung und Vergleichslösung werden in je eine Küvette gefüllt. In jede Küvette wird ein Glaszylinder eingetaucht. Die Schichtdicke ist der Abstand zwischen Küvettenboden und Glaszylinder und kann als  $b_A$  und  $b_V$  am Gerät abgelesen werden.

Zur Messung müssen beide Glaszylinder so eingestellt werden, dass die Helligkeit (bzw. Farbtiefe) bei Analyse und Vergleich gerade gleich ist. Die Konzentration der Analyse lässt sich aus den Schichtdicken und der Konzentration der Vergleichslösung berechnen:

$$c_A = c_V \cdot \frac{b_V}{b_A}$$

Beim Eintauchkolorimeter wird die Farbtiefe einer Lösung mit der einer Vergleichslösung verglichen

### Hinweis

Diese Formel scheint dem Lambert-Beer'schen Gesetz zu widersprechen, da nur die Intensität und nicht die Absorption (der Logarithmus) ausgewertet wird. Tatsächlich ist diese Vereinfachung möglich, weil im Kolorimeter immer auf gleiche Intensität abgeglichen wird. Wenn die Intensitäten  $I_V$  und  $I_A$  gleich sind, dann sind auch die Absorptionen gleich! Selbstverständlich gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz auch bei der Kolorimetrie und deshalb besteht **kein** linearer Zusammenhang zwischen der Intensität und der Konzentration.

## Kolorimetrie in der pharmazeutischen Analytik

5.3

In der pharmazeutischen Analytik wird die relativ ungenaue Kolorimetrie heute kaum noch eingesetzt. Die Fehler sind meist größer als 5 %, weil ein genauere Helligkeitsvergleich mit dem Auge nicht möglich ist. Diese einfache Methode kann deshalb nicht mit den sehr viel genaueren photometrischen Methoden konkurrieren (► Kap. 8).

### Kolorimetrie in der Ph. Eur.

5.3.1

In der Ph. Eur. wird die Kolorimetrie unter dem Stichwort *Färbung von Flüssigkeiten* abgehandelt. Farbvergleiche werden oft benutzt, um die Reinheit von Arzneistoffen zu überprüfen.

So können gefärbte Verunreinigungen in farblosen Arzneistoffen erkannt werden. In vielen Fällen müssen die Verunreinigungen erst mit einem Farbreagenz sichtbar gemacht werden. So können z. B. Metall-Kationen in gefärbte Komplexe überführt werden.

Zum Vergleich der Farbe muss nicht unbedingt eine Lösung derselben Substanz verwendet werden. Es können auch standardisierte Farblösungen eingesetzt werden. Die Farbe der Probe darf dann nicht dunkler sein als die der Vergleichslösung. Der Vergleich kann nach zwei Methoden durchgeführt werden.

#### Methode I

Nach der einfacheren Methode werden je 2 ml Probe und Vergleich in gleiche farblose Reagenzgläser mit 12 mm Durchmesser gefüllt. Die Interpretation der Farben wird bei Tageslicht gegen einen weißen Hintergrund durchgeführt, wobei **horizontal** durch die Reagenzgläser geschaut wird.

#### Methode II

Bei dieser genaueren Methode werden Probe und Vergleich jeweils 40 mm hoch in Glaszylinder mit ebenem Boden gefüllt (sog. Neßler-Zylinder). Die Gefäße werden auf einen weißen Untergrund gestellt und die Farbe wird von oben auf die Lösungen blickend beurteilt. Auch diese Bestimmung kann bei Tageslicht durchgeführt werden.

#### Standard-Farbvergleichslösungen

Die Ph. Eur. schreibt fünf Farbreferenzlösungen vor, deren Farbe zum Vergleich verwendet wird. Diese Lösungen werden nach ihren Farben als **B** (Braun), **BG** (Bräunlich-Gelb), **G** (Gelb), **GG** (Grünlich-Gelb) und **R** (Rot) bezeichnet. Die Lösungen werden durch Mischen aus drei Stammlösungen für Gelb, Rot und Blau hergestellt:

- Gelbe Lösung: Eisen(III)-chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ),
- rote Lösung: Cobalt(II)-chlorid ( $\text{CoCl}_2$ ),
- blaue Lösung: Kupfer(II)-sulfat ( $\text{CuSO}_4$ ).

Das Arzneibuch gibt Vorschriften zur Herstellung der Lösungen und der Mischungen an. Außerdem werden für jede Farblösung eine Reihe genau definierter Verdünnungen festgelegt.

## 5.4 Übungen

---

1.  $\beta$ -Carotin hat eine orangerote Farbe, Kupfersulfat eine blaue. Bei welcher der beiden Verbindungen ist energiereicheres Licht zur Anregung der Elektronen nötig?
2. Warum können beim Eintauchkolorimeter die Intensitäten direkt verglichen werden (ohne zuerst die Absorption zu berechnen)? Wie lässt sich die kolorimetrische Auswerteformel aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz ableiten?

## Konduktometrie

# 22

Bei den konduktometrischen Analysenmethoden wird die elektrische Leitfähigkeit eines Elektrolyten gemessen. Da diese von der Konzentration sowie der Art der gelösten Ionen abhängt, können konduktometrische Gehaltsbestimmungen durchgeführt werden. Analog zur Potentiometrie können auch bei der Konduktometrie Titrationskurven registriert werden. Die Anwendbarkeit der konduktometrischen Indikation ist noch allgemeiner als die der potentiometrischen. Die Messgenauigkeit ist aber etwas geringer. Die Theorie der Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist in ► Kap. 20.4 detailliert beschrieben.

Messgröße: Leitfähigkeit

### Durchführung der Messung

#### 22.1

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgt in einer sog. Leitfähigkeitszelle. Es wird immer mit Wechselstrom gearbeitet, sodass Anode und Kathode ständig vertauscht werden und es zu keinem nennenswerten Stoffumsatz an den Elektroden kommen kann.

Wechselstrom

Je nach der Frequenz des Wechselstroms wird die Methode als Niederfrequenz-Messung oder als Hochfrequenz-Messung (Oszillometrie) bezeichnet.

### Niederfrequenz-Messung (Konduktometrie)

#### 22.1.1

„Normale“ konduktometrische Messungen werden mit Wechselstrom von ca. 1 kHz (1000 Hz) durchgeführt. Unter dem Einfluss dieser Wechselspannung müssten die Elektrodenreaktionen 1000-mal in der Sekunde hin und her laufen, sodass an den Elektroden kein Stoffumsatz mehr stattfindet. Die Polung der Elektroden bleibt jeweils ca. eine tausendstel Sekunde gleich. In dieser Zeit wandern die Ionen ein Stück zur jeweils anderen Elektrode (Anionen zum Plus-Pol, Kationen zum Minus-Pol). Deshalb wird bei dieser Messfrequenz die Gleichstromleitfähigkeit registriert.

Kein Stoffumsatz an den Elektroden

Gleichstromleitfähigkeit

Die Leitfähigkeitszelle für Niederfrequenz-Konduktometrie besteht aus einem Glasgefäß mit Rührvorrichtung. Als Elektroden werden meist platinerte Platinelektroden verwendet, an denen kaum Überspannungen auftreten. Die Elektroden tauchen in die Elektrolyt-Lösung ein (◉ Abb. 22.1). Zur Auswertung wird der Leitwert der Probenlösung registriert (► Kap. 20.4.2) bei dessen Berechnung Fläche und Abstand der beiden Elektroden berücksichtigt werden. Die Messung des Widerstandes erfolgte früher mit einer sog. **Wheatstone'schen Brückenschaltung**, heute werden ausschließlich elektronische Messgeräte (sog. Konduktometer) verwendet.

Die Messung erfolgt an unpolarierten Elektroden

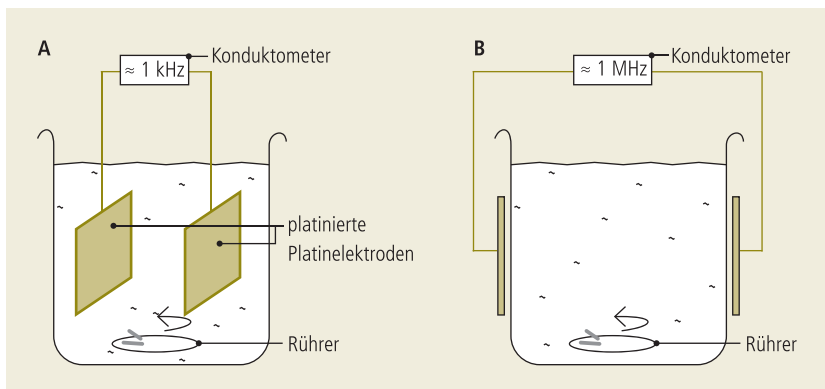
Der Leitwert ist gleich dem reziproken Widerstand

### Hochfrequenz-Messung (Oszillometrie)

#### 22.1.2

Zur Oszillometrie werden Wechselströme mit mehr als 1 MHz (1 Million Hz) verwendet. Die Polung der Elektroden, und damit die Wanderungsrichtung der Ionen ändert sich hier zweimillionenmal in der Sekunde. Die Ionen im Elektrolyten können diesen schnellen Änderungen nicht mehr folgen und führen deshalb nur noch

Es findet keine Wanderung der Ionen statt



● **Abb. 22.1** A Aufbau von Leitfähigkeitszellen für die Konduktometrie B Oszillometrie

Wechselstromleitfähigkeit

leichte Schwingungen um ihre Plätze aus. Die dabei registrierte Leitfähigkeit stimmt nicht mehr mit der überein, die mit Gleichstrom gemessen wird. Die Wechselstromleitfähigkeit hat ihre Ursache nicht mehr in der Wanderung der Ionen an die Elektroden und in den dort ablaufenden Redoxreaktionen. Der Wechselstromwiderstand wird deshalb auch Scheinwiderstand genannt und entspricht der Kondensatorkapazität der Messzelle. Die Leitfähigkeit wird umso größer, je größer die Messfrequenz ist:

$$Z_C = \frac{1}{\omega \cdot C}$$

$Z_C$ : Wechselstromwiderstand

$\omega$ : (griech. omega) Frequenz des Wechselstroms

$C$ : Kapazität der Leitfähigkeitszelle mit Probe

Isolatoren zeigen bei hohen Frequenzen eine Wechselstromleitfähigkeit

Auch in Materialien, die den Gleichstrom nicht leiten (sog. Isolatoren), wie z. B. Glas, können die Atome oder Ionen solche Schwingungen ausführen. Deshalb haben auch Isolatoren bei einer sehr großen Messfrequenz einen kleinen Wechselstromwiderstand. Das führt zu großen Vereinfachungen im Aufbau der Leitfähigkeitszelle (● Abb. 22.1) und in der Durchführung der Messung:

- Die Elektroden können **außerhalb** des Gefäßes angebracht werden.
- Es treten keine Störungen durch Elektrodenreaktionen auf.
- Die Elektroden können nicht polarisiert werden.
- Messungen können auch in Lösungsmitteln, die den elektrischen Strom nicht leiten, durchgeführt werden (z. B. organische Lösungsmittel).
- Auch Lösungen mit sehr großer Leitfähigkeit können vermessen werden.

### Merke

**Konduktometrie:** Messung der Leitfähigkeit mit Wechselstrom niedriger Frequenz (ca. 1 kHz); entspricht der Gleichstromleitfähigkeit.

**Oszillometrie:** Messung der Wechselstromleitfähigkeit mit Wechselstrom hoher Frequenz (ca. 1 MHz). Die Leitfähigkeit wird durch den sog. Scheinwiderstand bzw. die Kondensatorkapazität der Messzelle bestimmt.

## Konduktometrische Direktbestimmungen

22.2

Aus der Leitfähigkeit einer Elektrolyt-Lösung kann auf die Konzentration der Ionen geschlossen werden, da die Leitfähigkeit  $\kappa$  linear von den Konzentrationen aller Ionen  $i$  abhängig ist (► Kap. 20.4.2):

$$\kappa = F \cdot \sum_i n_i \cdot c_i \cdot u_i$$

Allerdings gilt dieser Zusammenhang nur im Idealfall. In der Praxis treten so starke Abweichungen auf, dass sich Konzentrationsbestimmungen nur mit Kalibrierkurven durchführen lassen. Auch dann sind die Ergebnisse oft nicht reproduzierbar, weil sich Geräteparameter z. T. schon während einer Messung ändern:

- Die Elektroden altern und werden polarisiert.
- Die Leitfähigkeit hängt stark von der Temperatur der Lösung ab (die wiederum durch den elektrischen Strom bei der Messung verändert wird).
- Die Viskosität der Lösung beeinflusst die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und damit die Leitfähigkeit
- Die Ionenstärke hängt von allen gelösten Ionen ab.

Deshalb werden solche Direktbestimmungen nur selten angewendet.

Konduktometrische Direktbestimmungen besitzen nur eine sehr geringe Bedeutung

22

## Konduktometrische Titrationsen

22.3

Der weitaus größte Teil der konduktometrischen Methoden betrifft die Indikation von Titrationsen. Da sich die Zusammensetzung einer Lösung während einer Titration immer ändert, lassen sich fast alle Titrationsen konduktometrisch verfolgen. Dazu wird die Veränderung des Leitwerts während der Titration gemessen und in einem Diagramm gegen das Volumen an zugesetzter Maßlösung aufgetragen. In vielen Fällen treten während der Titration charakteristische Veränderungen im Verlauf der Titrationskurve auf, aus denen der Äquivalenzpunkt bestimmt werden kann.

Änderung des Leitwerts während der Titration

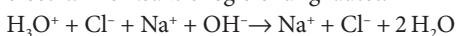
### Neutralisation einer starken Säure

22.3.1

Bei der Neutralisation einer starken Säure oder Base ergibt sich eine einfache Titrationskurve (◉ Abb. 22.2).

Der Kurvenverlauf lässt sich am Beispiel der Titration von HCl mit Natronlauge-lösung beschreiben:

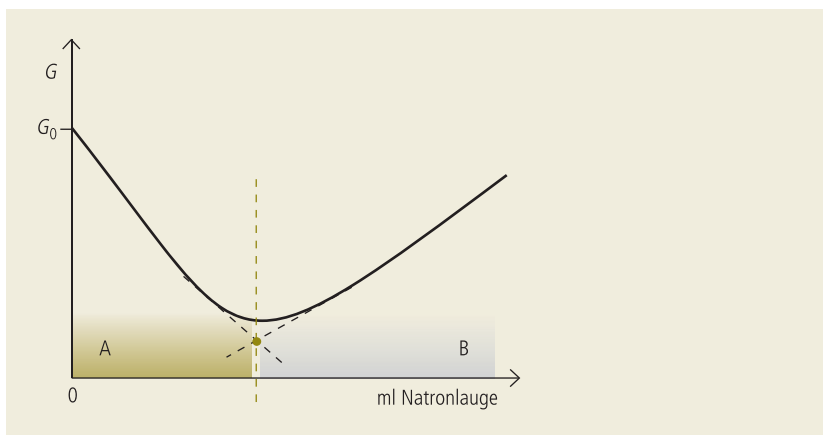
- Vor der Titration liegen  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen vor und führen zu einem bestimmten Leitwert  $G_0$ , wobei vor allem die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aufgrund ihrer großen Beweglichkeit zur Leitfähigkeit beitragen, während die großen, unbeweglichen Chlorid-Ionen die Gesamtleitfähigkeit nur geringfügig beeinflussen.
- Bei Zusatz von Natronlauge werden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen verbraucht und durch  $\text{Na}^+$  ersetzt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Konduktometrische Titrationskurve bei der Titrationsen einer starken Säure/Base

Extraleitfähigkeit des Wassers





● **Abb. 22.2** Konduktometrische Titrationskurve bei der Neutralisation einer starken Säure (z. B. 0,1 M HCl mit NaOH)

Die Gesamtzahl der Ionen bleibt deshalb im Bereich A der Titrationskurve gleich. Da aber die Äquivalentleitfähigkeit von  $\text{Na}^+$  viel kleiner ist als die von  $\text{H}_3\text{O}^+$  nimmt G ab.

- Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes (Bereich B der Kurve) läuft keine chemische Reaktion mehr ab. Da aber weitere Natronlauge zugegeben wird, steigt die Konzentration von  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$  an, weshalb die Leitfähigkeit (und auch der Leitwert G) wieder ansteigt. Allerdings fällt der Anstieg geringer aus, da die Grenzleitfähigkeit von  $\text{OH}^-$ -Ionen geringer ist, als die der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen.
- Der Schnittpunkt zwischen den beiden Geraden im Bereich A und B ergibt den Äquivalenzpunkt (ÄP).

Volumenzunahme  
während des  
Titrationsvorgangs

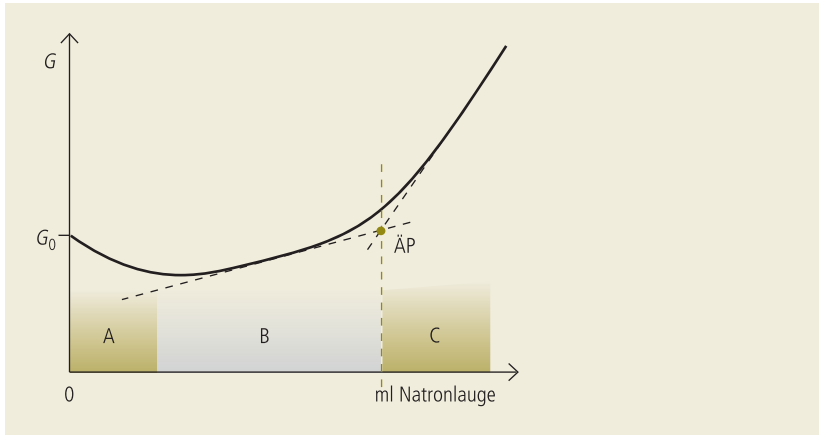
Diesem idealen Kurvenverlauf überlagert sich noch die Volumenzunahme beim Titrieren. Alle Konzentrationen werden dadurch im Verlauf der Titration relativ kleiner. Um diesen Fehler klein zu halten, wird in der Praxis mit möglichst konzentrierten Maßlösungen gearbeitet (das ist möglich, da sich der Äquivalenzpunkt sehr genau bestimmen lässt).

### 22.3.2 Neutralisation einer schwachen Säure

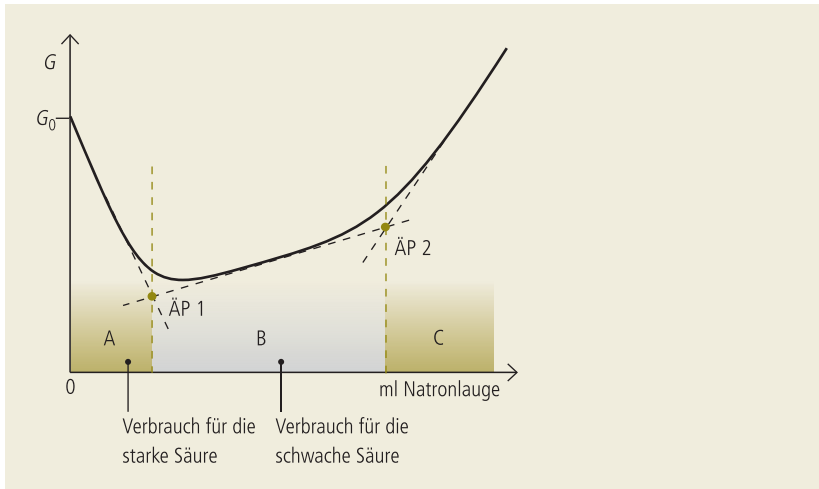
Bei der Titration einer schwachen Säure (z. B. 0,1 M Essigsäure) muss noch deren Dissoziation berücksichtigt werden, wodurch der Kurvenverlauf etwas komplizierter wird (● Abb. 22.3):

Konduktometrische  
Titrationskurve bei der  
Titrations einer  
schwachen Säure/Base

- Zu Beginn der Titration liegt wenig dissoziierte Essigsäure vor und G ist relativ klein.
- Die wenigen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden bei Zugabe von Natronlauge verbraucht und G wird noch kleiner (Bereich A der Kurve).
- Durch die Neutralisation bildet sich Natriumacetat, dessen Konzentration immer mehr zunimmt. Damit steigt die Gesamtzahl der Ionen in der Lösung, der Gehalt an undissoziierter Essigsäure sinkt (diese leistet keinen Beitrag zur Leitfähigkeit!) und G steigt langsam an (Bereich B).



● **Abb. 22.3** Konduktometrische Titrationskurve bei der Neutralisation einer schwachen Säure (z. B. 0,1 M Essigsäure mit NaOH)



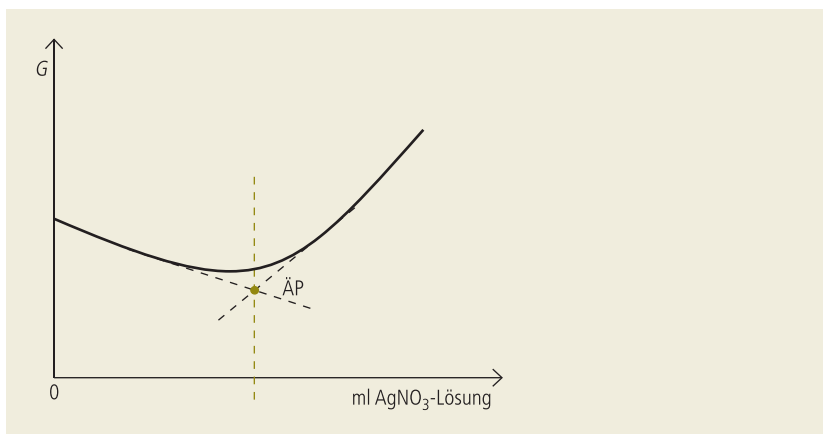
● **Abb. 22.4** Simultantitration einer starken und einer schwachen Säure (z. B. HCl und Essigsäure)

- Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt die Zahl der  $\text{OH}^-$ -Ionen (mit großer Äquivalentleitfähigkeit) weshalb die Leitfähigkeit schneller ansteigt.
- Der Äquivalenzpunkt ergibt sich wieder aus dem Schnittpunkt zweier Geraden (hier: B und C).

## Simultantitration

### 22.3.3

Eine starke und eine schwache Säure können nebeneinander auf einmal (simultan) titriert werden, wenn ihre Säurekonstanten genügend weit auseinander liegen (● Abb. 22.4). Da die Dissoziation der schwachen Säure bei kleinem pH-Wert zurückgedrängt ist, wird zuerst der Äquivalenzpunkt für die starke Säure beobachtet, dann der für die schwache.



● **Abb. 22.5** Konduktometrische Fällungstiteration von Br<sup>-</sup> mit AgNO<sub>3</sub>

### 22.3.4 Fällungstiteration

Auch Fällungstiterationen (für die es oft keinen geeigneten Farbindikator gibt) lassen sich konduktometrisch auswerten, da sich beim Ausfallen eines Salzes die Zusammensetzung des Elektrolyten und damit die Leitfähigkeit immer ändert. Auf diese Art und Weise lassen sich z. B. Halogenide mit Silbernitrat titrieren (● Abb. 22.5).

Konduktometrische  
Titerationskurve bei der  
Fällungstiteration

- **Kurvenbereich A:** Die Gesamtzahl der Ionen ändert sich beim Ausfällen nicht. Die Veränderung der Leitfähigkeit resultiert aus den verschiedenen Äquivalentleitfähigkeiten der Ionensorten, und diese ist gering ausgeprägt. Das ausgefallene Silberbromid trägt nicht zur Leitfähigkeit der Lösung bei.
- **Kurvenbereich B:** Bei Zugabe von überschüssiger Maßlösung steigt die Ionenkonzentration.



#### Merke

Konduktometrische Direktbestimmungen sind möglich, werden aber selten durchgeführt (ungenau!).

Konduktometrische Indikation ist bei (fast) allen maßanalytischen Bestimmungen möglich:

- Säure-Base-Titerationen,
- Fällungstiterationen,
- Redox-Titerationen,
- Verdrängungs-Titerationen.

## Konduktometrie in der pharmazeutischen Analytik

22.4

Fast alle Titrationsen der pharmazeutischen Analytik lassen sich konduktometrisch indizieren. Besonders geeignet ist die Methode, wenn die Probelösungen trüb oder stark gefärbt sind, sodass optische Indikatoren zur Endpunktbestimmung nicht verwendet werden können. Nur wenn die Gesamtkonzentration an Ionen in der Analysenlösung sehr groß ist, führt die Leitfähigkeitsmessung nicht mehr zu auswertbaren Titrationskurven, weil dann die Änderung der Gesamtleitfähigkeit bei der Titration zu klein ist.

Die Leitfähigkeitsmessung wird zur Qualitätskontrolle von demineralisiertem Wasser eingesetzt. Kommerziell erhältliche Geräte zur Herstellung von demineralisiertem Wasser sind meist serienmäßig mit einer entsprechenden Leitfähigkeits-Messeinheit ausgestattet.

Qualitätskontrolle von demineralisiertem Wasser

### Konduktometrie in der Ph. Eur.

Die Ph. Eur. beschreibt im Methodenteil (Ph. Eur., Methode 2.2.38) die Niederfrequenz-Messung der Leitfähigkeit einer Lösung mittels Konduktometer wie in ► Kap. 22.1.1 beschrieben. Anwendung findet diese bei der Qualitätskontrolle von Wasser. So darf gereinigtes Wasser bei 25 °C eine Leitfähigkeit von  $5,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , hochgereinigtes Wasser und Wasser für Injektionszwecke eine Leitfähigkeit von  $1,3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  aufweisen.

Qualitätskontrolle von gereinigtem und hochgereinigtem Wasser und von Wasser für Injektionszwecke

Zur Prüfung auf Reinheit bei niedermolekularen Heparinen ist in der Ph. Eur. eine Simultantitration mit konduktometrischer Äquivalenzpunktbestimmung von Sulfat und Carboxylat vorgeschrieben.

Bestimmung von niedermolekularen Heparinen

## Übungen

22.5

1. Warum können bei der Oszillometrie die Elektroden an der Außenseite der Leitfähigkeitskammer angebracht sein?
2. Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Leitfähigkeit  $\Lambda$  eines Elektrolyten?
3. Warum sind die Äquivalentleitfähigkeiten von  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  in wässriger Lösung größer als die aller anderen Anionen?
4. Welche Maßanalysen lassen sich prinzipiell konduktometrisch auswerten? Welche besonders gut?

# 27 Lösungen der Übungsaufgaben

## 1 Einführung

### Übung 1

In einem Spektrum wird immer die gemessene Intensität der elektromagnetischen Strahlung gegen die Energie aufgetragen. Die Intensität kann als Absorption, als Transmission oder als Emissionsintensität aufgetragen werden. Als Energieskala wird meist entweder die Wellenlänge oder die Frequenz der Strahlung angegeben.

### Übung 2

NMR, IR, UV/VIS/AAS

Die Energie  $E$  der Strahlung ist proportional zu ihrer Frequenz  $\nu$  bzw. umgekehrt proportional zur Wellenlänge  $\lambda$ .

$$E = h \cdot \nu = h \cdot (c/\lambda)$$

Die Wellenlängen der Methoden sind:

NMR 10 cm bis einige Meter

IR 2,5  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$

UV/VIS 200 nm bis 800 nm.

AAS ist auch eine UV/VIS-spektroskopische Methode.

### Übung 3

Es gelten die Beziehungen:

$$E = h \cdot \nu$$

$$c = \nu \cdot \lambda$$

$$E = h \cdot (c/\lambda)$$

$E$ : Energie

$\nu$ : Frequenz der Strahlung

$\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung

$h$ : Planck'sches Wirkungsquantum,

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$c$ : Lichtgeschwindigkeit,  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

Um die Energie in Joule zu erhalten, müssen alle Größen in den Einheiten des SI angegeben werden.

$$\text{a) } E = h \cdot (c/\lambda)$$

$$= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{500 \cdot 10^{-9} \text{ m}}$$

$$= 3,97 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{b) } E = h \cdot (c/\lambda)$$

$$= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{0,005 \cdot 10^{-3} \text{ m}}$$

$$= 3,97 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{c) } E = h \cdot (c/\lambda)$$

$$= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 60 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} = 3,97 \cdot 10^{-26} \text{ J}$$

### Übung 4

Licht (allgemein: elektromagnetische Strahlung) kann nur dann absorbiert werden, wenn die Energie jedes einzelnen Lichtquants ( $E = h \cdot \nu$ ) genau ausreicht, um die Moleküle oder Atome in einen angeregte Zustand zu versetzen. Wenn die Energie der Quanten kleiner ist, findet keine Absorption statt, da es nicht möglich ist, die Energie mehrerer Quanten für eine Anregung aufzusummieren. Wenn die Energie der Quanten größer ist, findet auch keine Absorption statt, da die Strahlung ihre Energie nicht in kleineren „Portionen“ als die der Quanten abgeben kann.

### Übung 5

a) Die Transmission ist die Durchlässigkeit der Probe in Prozent:

$$T = I/I_0 = 25/100 = 25\%$$

b) Die Absorption ist logarithmisch definiert:

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \log_{10}(100/25) = 0,602$$

c) Die Größe einer gemessenen Absorption darf im Bereich zwischen 0,2 und 1,5 liegen, da sonst der relative Fehler zu groß ist.

### Übung 6

Eine Messung darf nur dann mit der Zumischmethode ausgewertet werden, wenn sichergestellt ist, dass im gesamten Messbereich ein linearer Zusammenhang zwischen der Messgröße (meist Absorption) und der Konzentration der Probe besteht. Da bei der Zumischmethode extrapoliert wird, kann dies nicht bei der grafischen Auswertung der Messung überprüft, sondern muss durch eine gesonderte Messreihe sichergestellt werden.

Darüber hinaus darf das Messgerät weder eine Verschiebung der Nulllinie noch eine fehlerhafte Eichung der Absorptionsskala aufweisen (► Kap. 1.5.4).

## 2 Refraktometrie

### Übung 1

Totalreflexion kann nur auftreten, wenn der Austrittswinkel des Lichtstrahls zum Lot größer ist als der Eintrittswinkel.

Da der Winkel eines Lichtstrahls auf der Seite des optisch dünneren Medium immer kleiner ist als auf der des optisch dichteren, wird der Lichtstrahl beim Übergang vom optisch dünneren zum optisch dichteren Medium immer zum Lot hin gebrochen und es kann keine Totalreflexion auftreten.

### Übung 2

Die relative Brechzahl ist gegenüber der von Luft definiert. Die relative Brechzahl von Luft ist deshalb immer exakt Eins.

### Übung 3

Es gilt das Brechungsgesetz von Snellius:

$$\sin \alpha / \sin \beta = n_2 / n_1$$

$\alpha$ : Einfallswinkel (in Luft)

$\beta$ : Ausfallswinkel (in Wasser)

$n_1$ : relativer Brechungsindex von Luft ( $n_1 = 1,0$ )

$n_2$ : relativer Brechungsindex von Wasser

$$(n_2 = 1,333)$$

Das Brechungsgesetz muss nach  $\sin \beta$  aufgelöst und der Sinus in den Winkel umgerechnet werden:

$$\sin \beta = (n_1 / n_2) \cdot \sin 25^\circ = 0,317$$

$$\beta = 18,5^\circ$$

Da Wasser das opt. dichtere Medium ist, kann keine Totalreflexion auftreten. Im umgekehrten Fall (Lichtstrahl vom Wasser in die Luft) ergibt sich der Grenzwinkel  $\alpha$ , indem der Ausfallswinkel  $\beta$  gleich  $90^\circ$  gesetzt wird:

$$\sin \alpha = (n_2 / n_1) \cdot \sin 90^\circ = (1,0 / 1,333) \cdot 1 = 0,750$$

$$\alpha = 48,6^\circ$$

## 3 Polarimetrie

### Übung 1

Der Drehwinkel ist proportional zur Probenkonzentration. Deshalb bringt eine zweite Messung mit anderer Konzentration Klarheit über das Vorzeichen des Drehwinkels. Wenn z. B. eine zweite Messung mit einer Konzentration von 3 g pro 100 ml Wasser durchgeführt wird, dann ergibt sich entweder ein Drehwinkel von  $+97/2 = +48,5^\circ$ , oder ein Drehwinkel von  $-263/2 = -131,5^\circ$ .

### Übung 2

a) Zur Gehaltsbestimmung kann die Definitionsgleichung des spez. Drehwerts umgeformt werden:

$$c = \frac{\alpha_{\text{gemessen}} \cdot 100}{[\alpha]_{\text{D}}^{20} \cdot l}$$

$$c = \frac{0,51^\circ \cdot 100}{2,7^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 1 \text{ dm}} = 18,9$$

Das Ergebnis ist die Konzentration in g/100 ml entsprechend der Definition des spezifischen Drehwerts.  $c = 18,9\%$ .

- b) Alanin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Es ist deshalb ein chirales Molekül.
- c) L-Alanin und D-Alanin sind Enantiomere. Sie zeigen denselben Betrag der optischen Drehung, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Eine Lösung mit gleicher Konzentration an D-Alanin würde deshalb die Ebene von linear polarisiertem Licht um  $-0,51^\circ$  drehen.

## 4 Spektralpolarimetrie

### Übung 1

**ORD:** Der Betrag des Drehwerts wird bei normaler ORD mit zunehmender Wellenlänge immer kleiner. Das Vorzeichen ändert sich nicht und bleibt positiv. Da Glucose keine Absorption zeigt, liegt im gesamten Messbereich eine normale ORD vor.

**CD:** Im Bereich normaler ORD tritt kein Circulardichroismus auf! Die CD-Kurve ist deshalb im gesamten Messbereich Null.

### Übung 2

Bei positivem Cotton-Effekt geht der erste Ausschlag der ORD-Kurve immer nach unten. Die ORD-Kurve verläuft im Bereich positiver Drehwinkel. Der Betrag des Drehwerts fällt mit größer werdender Wellenlänge. Bei ca. 238 nm tritt ein Cotton-Effekt auf. Der erste Ausschlag zeigt nach unten, der zweite nach oben.

Die CD-Kurve zeigt im Bereich der Absorptionswellenlänge einen positiven Ausschlag. Die Kurven entsprechen denen in **Abb. 4.2**.

## 5 Kolorimetrie

### Übung 1

Von einer orangefarbenen Substanz wird das Licht der Komplementärfarbe Blau absorbiert. Von einer blauen Substanz wird das Licht der Komplementärfarbe Orange absorbiert (**Tab. 5.1**). Da blaues Licht energiereicher ist, wird zur Anregung der Elektronen im  $\beta$ -Karotin mehr Energie benötigt als zur Anregung der Elektronen des Kupfersulfates.

### Übung 2

Beim Eintauchkolorimeter können die Intensitäten direkt verglichen werden, weil auf gleiche Intensitäten abgeglichen wird. Theoretisch müssen auch hier die Absorptionen verglichen werden. Wenn aber die Absorptionen zweier Lösungen bei derselben Bestrahlungsintensität gleich sind, dann sind zwingend auch die absoluten Intensitäten gleich.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz für die Probe  $P$  und für die Referenz  $R$  lautet:

$$A_P = \varepsilon \cdot c_P \cdot b_P$$

$$A_R = \varepsilon \cdot c_R \cdot b_R$$

Bei gleicher Absorption können die Formeln gleichgesetzt werden (die Extinktionskoeffizienten sind ebenfalls gleich):

$$\varepsilon \cdot c_P \cdot b_P = \varepsilon \cdot c_R \cdot b_R$$

$$c_P / c_R = b_R / b_P$$

## 6 Atomabsorptionsspektroskopie

### Übung 1

Ein Bandenspektrum ergibt sich, wenn neben der zur Bestimmung verwendeten Anregung noch weitere relativ energiearme Anregungen des Moleküls möglich sind. Im UV/VIS-Spektrum sind z. B. die Molekülschwingungen als Feinstruktur der Absorptionsbanden zu sehen. Bei der AAS werden Anregungen gasförmiger Atome beobachtet. Mit UV/VIS-Strahlung können in gasförmigen Atomen nur Elektronen angeregt werden. Deshalb sind die Absorptionen sehr schmal (Absorptionslinien).

### Übung 2

In der AAS gilt, wie bei allen absorptionsspektroskopischen Verfahren, das Lambert-Beer'sche Gesetz. Allerdings gibt es hier keine exakte Küvettenlänge oder Probenkonzentration. Diese geräteabhängigen Größen können nur mit Hilfe von Kalibriergeraden berücksichtigt werden. Die Absorptionskoeffizienten können deshalb auch nicht tabelliert und auf andere Messinstrumente übertragen werden.

### Übung 3

Vorteile der AAS:

- Große Empfindlichkeit und Messgenauigkeit.
- Selektivität: Auf Grund der schmalen Absorptionslinien können einzelne Elemente ohne vorherige Abtrennung aus dem Probengemisch erfasst werden.
- Die Konzentration eines Elements in der Probe kann bestimmt werden, ohne dass die Art der chemischen Bindung des Elements bekannt sein muss.

# 28 Original-IMPP-Fragen

Die in diesem Kapitel aufgeführten IMPP-Fragen zur Instrumentellen Analytik entstammen den Staatsexamina bis in die jüngste Vergangenheit. Das Staatsexamen, aus dem die jeweilige Frage stammt, ist der jeweiligen Zeichenfolge (z. B. H10 = Herbst 2010, F11 = Frühjahr 2011) zu entnehmen.

Die zugehörigen Lösungen sind in den Kästen am Ende eines jeweiligen Fragenthemenblocks aufgeführt. Darüber hinaus befinden sich hilfreiche Erläuterungen zu einer Vielzahl der IMPP-Fragen in ► Kap. 29. Kommentare zu IMPP-Fragen.

## 1 Einführung

1.1 **H08** Welche Aussage trifft **nicht** zu?

In einem „Spektrum“ können folgende Größen aufgetragen sein:

- (A) Absorption gegen Wellenlänge
- (B) Durchlässigkeit (in %) gegen Wellenzahl
- (C) Frequenz gegen Wellenlänge
- (D) Transmission gegen Wellenzahl
- (E) Absorptionskoeffizient gegen Wellenlänge

1.2 **F07** Unter einem „Spektrum“ versteht man beispielsweise die graphische Auftragung der

- (A) Frequenz gegen die Wellenlänge
- (B) Wellenlänge gegen die Wellenzahl
- (C) Durchlässigkeit (%) gegen die Absorption
- (D) Absorption gegen die Frequenz
- (E) Transmission gegen die Absorption

1.3 **F02** Welche Aussage trifft nicht zu?

Das spektrale Absorptionsverhalten einer Substanz kann durch Auftragen folgender beider Größen gegeneinander dargestellt werden:

- (A) Transmission und Wellenlänge
- (B) Frequenz und Wellenlänge
- (C) % Durchlässigkeit und Wellenzahl
- (D) Absorption und Wellenlänge
- (E) Absorptionskoeffizient und Wellenzahl

1.4 **H97** Unter einem „Spektrum“ versteht man beispielsweise die grafische Auftragung der

- (A) Frequenz gegen die Wellenlänge
- (B) Wellenlänge gegen die Wellenzahl
- (C) Durchlässigkeit (%) gegen die Absorption
- (D) Absorption gegen die Frequenz
- (E) Transmission gegen die Absorption



1.5 **H91** Bei welchen der folgenden Methoden finden Gasentladungslampen als Lichtquelle Verwendung?

- (1) UV-Photometrie
  - (2) Fluorimetrie
  - (3) Polarimetrie
- (A) nur 2
  - (B) nur 3
  - (C) nur 1 und 2
  - (D) nur 2 und 3
  - (E) 1 bis 3 (alle)

1.6 **H08** Welche Aussage trifft **nicht** zu? In einem Monochromator ist zur Zerlegung weißen Lichts ( $\lambda = 400\text{--}800\text{ nm}$ ) in seine spektralen Bestandteile geeignet:

- (A) Quarzprisma
- (B) Gitter
- (C) Nicol'sches Prisma
- (D) Glasprisma
- (E) Geradsichtprisma

1.7 **H92** Welche Aussagen treffen zu? Zur Zerlegung des Lichtes in seine spektralen Bestandteile eignen sich in Spektrometern:

- (1) geritzte Gitter
  - (2) Nicol'sche Prismen
  - (3) 60°-Prismen
- (A) nur 3
  - (B) nur 1 und 2
  - (C) nur 1 und 3
  - (D) nur 2 und 3
  - (E) 1 bis 3 (alle)

Ordnen Sie bitte den Begriffen der Liste 1 die jeweils typischste Wirkung der Liste 2 zu!

#### Liste 1

1.8 **F02** Röntgenstrahlen

1.9 **F02** Mikrowellen

#### Liste 2

- (A) Ionisation
- (B) Anregung von Valenzelektronen
- (C) Anregung von Molekülschwingungen
- (D) Anregung von Molekülrotationen
- (E) Kernresonanz

Ordnen Sie bitte den spektroskopischen Methoden der Liste 1 die jeweils zutreffenden Begriffe der Liste 2 zu!

#### Liste 1

1.10 **F99** IR-Spektroskopie

1.11 **F99** <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

#### Liste 2

- (A) Kernspinänderung
- (B) Schwingungsanregung
- (C) Elektronenspinänderung
- (D) Elektronenanregung
- (E) Resonanzfluoreszenz

Ordnen Sie bitte den Verfahren aus Liste 1 den zutreffenden wirksamen Effekt aus Liste 2 zu!

#### Liste 1

1.12 **F05** IR-Spektroskopie

1.13 **F05** Raman-Spektroskopie

#### Liste 2

- (A) Spinumkehr
- (B) Totalreflexion
- (C) Polarisierbarkeits-Änderung
- (D) Spin-Spin-Koppelung
- (E) Dipolmoment-Änderung

1.14 **F02** Bei welchen analytischen Verfahren werden die zu bestimmenden Substanzen chemisch verändert?

- (1) NMR-Spektroskopie
- (2) IR-Spektroskopie
- (3) Massenspektrometrie
- (4) Atomabsorptionsspektroskopie

- (A) nur 1 und 2
- (B) nur 2 und 3
- (C) nur 3 und 4
- (D) nur 1, 2 und 4
- (E) 1 bis 4 (alle)

**1.15 F06, F03, F92** Welche Aussagen treffen zu? Zu den emissionsspektroskopischen Verfahren gehören die

- (1) Flammenphotometrie
- (2) Kolorimetrie
- (3) Fluorimetrie
- (4) UV-Spektroskopie

- (A) nur 1
- (B) nur 3
- (C) nur 1 und 3
- (D) nur 2, 3 und 4
- (E) 1 bis 4 (alle)

Ordnen Sie bitte den spektroskopischen Methoden der Liste 1 jeweils den Vorgang in Liste 2 zu, auf den die betreffende Messgröße zurückzuführen ist!

#### Liste 1

**1.16 H97** Flammenphotometrie (AES)

**1.17 H97** Fluoreszenz-Spektroskopie von Molekülen

#### Liste 2

- (A) Absorption von Banden
- (B) Absorption von Linien
- (C) Emission von Banden
- (D) Emission von Linien
- (E) Reflexion von Linien

**1.18 F99** Welche der folgenden Methoden ist ein emissionsspektrometrisches Verfahren?

- (A) Fluorimetrie
- (B) IR-Spektrometrie
- (C) NMR-Spektrometrie
- (D) UV-Spektrometrie
- (E) Vis-Spektrometrie

**1.19 F95** Bei welchen der folgenden spektroskopischen Methoden wird das von den Atomen bzw. Molekülen der Probe emittierte Licht gemessen?

- (1) IR-Spektroskopie
- (2) Atomabsorptionsspektroskopie
- (3) Flammenphotometrie
- (4) Fluorimetrie
- (5) VIS-Spektroskopie

- (A) nur 3
- (B) nur 1 und 2
- (C) nur 3 und 4
- (D) nur 1, 2 und 3
- (E) nur 3, 4 und 5

**1.20 F00** Welche der folgenden Analysenmethoden sind für die Strukturaufklärung einer unbekannt organischen achiralen Verbindung geeignet?

- (1) Coulometrie
- (2) Polarimetrie
- (3) MS (Massenspektrometrie)
- (4) NMR-Spektroskopie

- (A) nur 1
- (B) nur 2
- (C) nur 4
- (D) nur 3 und 4
- (E) 1 bis 4 (alle)

**1.21 F93** Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt prinzipiell bei der Anwendung der:

- (1) UV-VIS-Spektroskopie
- (2) IR-Spektroskopie
- (3) Atomabsorptions-Spektroskopie
- (4) NMR-Spektroskopie

- (A) nur 1
- (B) nur 1 und 2
- (C) nur 2 und 3
- (D) nur 1, 2 und 3
- (E) 1 bis 4 (alle)

**1.22 H02** Welche der nachstehend angegebenen Einheiten bzw. Einheiten-Kombinationen trifft für die jeweilige photometrische Größe nicht zu?

- (A) Absorption  $A$ :  $l \cdot \text{cm}^{-1}$   
 (B) spezifische Absorption  $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ :  $l \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 (C) molarer Absorptionskoeffizient  $\epsilon$ :  $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$   
 (D) Stoffmengenkonzentration  $c$ :  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
 (E) Schichtdicke  $b$ :  $\text{cm}$

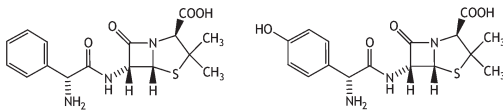
**1.23 H95** Bei welchem der folgenden Vorgänge findet typischerweise eine zweifache Spinumkehr statt?

- (A) IR-Absorption  
 (B) UV-Absorption  
 (C) Fluoreszenz  
 (D) Atomemission  
 (E) Phosphoreszenz

**1.24 H99** Bei welchem der folgenden Vorgänge wird typischerweise intermediär ein Triplett-Zustand durchlaufen?

- (A) Fluoreszenz  
 (B) Kernresonanz  
 (C) IR-Absorption  
 (D) Phosphoreszenz  
 (E) UV-Absorption

**1.25 F10** Die chemisch eng verwandten Wirkstoffe Ampicillin (1) und Amoxicillin (2) können mit diversen instrumentell-analytischen Methoden untersucht werden.



1

2

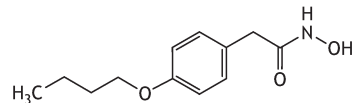
In welchen analytischen Informationen unterscheiden sich die Substanzen?

- (1) FT-IR-Spektren von KBr-Presslingen  
 (2) Signale der aromatischen Protonen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  
 (3) Retentionszeiten in HPLC-Chromatogrammen (RP-18-Säule)

- (4)  $m/z$ -Verhältnisse der Molpeaks im Massenspektrum (Elektrospray)  
 (5) Lage der Absorptionsmaxima (der jeweiligen Lösungen in Natronlauge der Konzentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in den UV-Vis-Spektren

- (A) nur 2  
 (B) nur 3  
 (C) nur 1, 2 und 4  
 (D) nur 3, 4 und 5  
 (E) 1 bis 5 (alle)

**1.26 H06** Abgebildet ist das Antiphlogistikum Bufexamac.

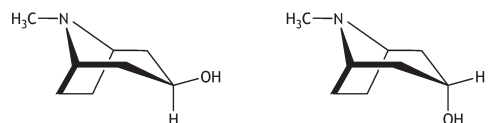


Welche Aussagen zur Analytik der Substanz treffen zu?

- (1) Im IR-Spektrum findet man im Bereich zwischen  $1600$  und  $1700 \text{ cm}^{-1}$  eine intensive Bande, die auf die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung zurückzuführen ist.  
 (2) In saurer wässriger Lösung ( $\text{pH} < 5$ ) spaltet sie spontan in der für Carbamidsäuren typischen Weise  $\text{CO}_2$  ab.  
 (3) In methanolischer Lösung liegt ihr Absorptionsmaximum im UV/Vis-Spektrum bei  $485 \text{ nm}$ .  
 (4) Sie kann mittels der Schöniger-Methode quantitativ bestimmt werden.

- (A) nur 1  
 (B) nur 1 und 2  
 (C) nur 2 und 3  
 (D) nur 2 und 4  
 (E) nur 1, 2 und 4

**1.27 H06** Mit welcher der folgenden Methoden lassen sich die beiden abgebildeten Isomere am besten unterscheiden?



# 29 Kommentare zu IMPP-Fragen

Die in diesem Kapitel aufgeführten Kommentare liefern hilfreiche Erläuterungen zu einer Vielzahl der in ► Kap. 28 Original-IMPP-Fragen aufgeführten Fragen/Lösungen. Die Zuordnung der Kommentare zu den IMPP-Fragen ist der jeweiligen Fragen-Nummerierung einschließlich ihrer Lösung (Buchstaben A bis E des IMPP-Systems) zu entnehmen.

## 1 Einführung

### 1.1 C 1.2 D 1.3 B 1.4 D

In einem Spektrum wird immer die Intensität einer Strahlung gegen die Strahlungsenergie aufgetragen. Auf beiden Achsen können auch abgeleitete Größen angegeben sein, die aber immer die Intensität, bzw. die Energie, repräsentieren.

Statt der Intensität selbst können so z. B. die Absorption, die Transmission (= Durchlässigkeit), der Absorptionskoeffizient (bzw. Extinktionskoeffizient) verwendet werden. Die Energie kann auch als Frequenz, Wellenlänge oder Wellenzahl der Strahlung angegeben sein.

### 1.5 E

Gasentladungslampen werden als Lichtquellen für den UV/VIS-Bereich verwendet. Da alle drei angegebenen Methoden (UV-Photometrie, Fluorimetrie und Polarimetrie) in diesem Spektralbereich arbeiten, können bei allen Gasentladungslampen verwendet werden.

### 1.6 C 1.7 C

zu (1) und (3) Zur spektralen Zerlegung von Licht können Gitter oder Prismen verwendet werden. Bei Gittern erfolgt die Auftrennung auf Grund von Beugung der elektromagnetischen Welle am Spalt, bei Prismen auf Grund von Brechung an der Prismenoberfläche (► Kap. 2). In der Praxis werden Gitter eher für Strahlung mit größeren Wellenlängen (IR-Bereich, VIS-Bereich) und Prismen für kleinere Wellenlängen (UV-Bereich) verwendet (siehe ■ Tab. 8.3).

Ein Nicol'sches Prisma wird zur Herstellung von linear polarisiertem Licht verwendet und nicht zur spektralen Zerlegung (Polarisator, ► Kap. 3).

### 1.8 A 1.9 D 1.10 B 1.11 A

In Abhängigkeit der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung werden andere Effekte in Molekülen ausgelöst. In der Reihenfolge von energiearm zu energiereich (entsprechend „lange Wellenlänge“ zu „kurze Wellenlänge“) sind dies:

- Effekte elektromagnetischer Strahlung auf Moleküle und Atome

Strahlung	Effekt	Analytische Methode
Radiowellen	Kernspinanregung, Elektronenspinänderung	NMR-Spektroskopie, ESR-Spektroskopie
Mikrowellen	Molekülrotation	Rotationspektroskopie
Infrarotstrahlung	Molekülschwingung und Molekülrotation	IR-Spektroskopie, Ramanspektroskopie
Sichtbares Licht und ultraviolettes Licht	Elektronenanregung	UV-VIS-Spektroskopie, Fluorimetrie, usw.
Röntgenstrahlung	Ionisierung	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Kernspinresonanz-Spektroskopie ist NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance). Elektronenspinänderungen werden in der EPR- (Electron Pair Resonance) Spektroskopie (früher als ESR-Spektroskopie [ESR: Electron Spin Resonance] bezeichnet) zur Analyse verwendet. Die EPR-Spektroskopie wird hier nicht näher beschrieben, da sie in der pharmazeutischen Analytik nur in Ausnahmefällen angewendet wird.

Molekülschwingungen und -rotationen werden in der IR- und Raman-Spektroskopie registriert. Mit energieärmeren Mikrowellen lassen sich z. B. Gasmoleküle zu Rotationen anregen.

Elektronenanregung ist das Prinzip aller spektroskopischen Methoden, die mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht arbeiten.

### 1.12 E 1.13 C

Obwohl IR- und Raman-Spektroskopie beide Molekülschwingungen und -rotationen anregen, beruhen sie auf unterschiedlichen physikalischen Effekten. Die zur IR-Spektroskopie verwendete Infrarotstrahlung wechselwirkt direkt mit dem Dipolmoment der Moleküle. Im IR-Spektrum sind

deshalb alle Schwingungen zu sehen, bei denen sich das Dipolmoment des Moleküls ändert.

Im Gegensatz dazu sind im Raman-Spektrum nur Schwingungen zu sehen, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert. Deshalb unterscheiden sich Raman- und IR-Spektrum.

### 1.14 C

Bei den meisten spektroskopischen Methoden werden in den Molekülen Effekte angeregt, die nicht zu einer chemischen Veränderung führen. Sie arbeiten sozusagen **zerstörungsfrei**.

Bei der Atomabsorptionsspektroskopie und der Flammenphotometrie wird die Probe allerdings in einer Brennerflamme zerstäubt und dabei natürlich auch chemisch verändert.

Bei der Massenspektroskopie werden die Moleküle fragmentiert; d. h. ebenfalls zerstört.

### 1.15 C 1.16 D 1.17 C 1.18 A 1.19 C

Die spektroskopischen Methoden lassen sich in absorptions- und emissionsspektroskopische Verfahren einteilen.

Bei den **Absorptionsverfahren** wird die Schwächung eines Lichtstrahls (genauer: eines Strahls elektromagnetischer Strahlung) beim Durchdringen der Probe registriert. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption (= Spektrum) dient zur Identifizierung von Substanzen. Durch exakte Messung der Größe der Absorption bei einer Wellenlänge ist eine quantitative Bestimmung möglich (Photometrie). Beispiele: UV/VIS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie, Kolorimetrie.

Bei den **Emissionsverfahren** wird die Probe dazu gebracht, selbst Licht auszusenden, dessen spektrale Zusammensetzung und Intensität zur Analyse verwendet wird. Beispiele: Flammenphotometrie, Fluorimetrie, Raman-Spektroskopie.

Werden bei einer spektroskopischen Methode sehr scharfe Absorptionen oder Emissionen registriert, so spricht man von Linien-Spektren. Dies ist dann der Fall, wenn nur ein einziger Effekt beobachtet wird. Beispiele: Anregung von Elektronen bei der Flammenphotometrie oder Atomabsorptionsspektroskopie.

Werden jedoch mehrere Effekte gleichzeitig beobachtet (z. B. Elektronenanregung und Anregung von Schwingungen im Molekül), dann verbreitern sich die Linien im Spektrum zu sog. Banden. Beispiele: Fluoreszenz-, UV/VIS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie.

### 1.20 D

Zur Strukturaufklärung einer unbekannt organischen Substanz sind nur Methoden geeignet, die konkrete Information über die Molekülstruktur liefern. Coulometrische Messungen dienen zur Gehaltsbestimmung. Polarimetrie liefert nur die grobe Aussage, ob ein Molekül optisch aktiv ist oder nicht.

MS liefert Information über vorhandene Molekülfragmente und aus einem NMR-Spektrum lässt sich in vielen Fällen die Molekülstruktur ebenfalls exakt bestimmen.

### 1.21 D

Bei der quantitativen Auswertung eines Spektrums können drei Fälle unterschieden werden:

**Absorptionsspektroskopische Verfahren:** Bei allen Methoden, bei denen die Absorption eines Lichtstrahls gemessen wird, gilt grundsätzlich das Lambert-Beer'sche Gesetz. Hier ist die Absorption  $A$  proportional zur Konzentration der Probe (z. B. UV/VIS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie).

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

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

**Emissionsspektroskopische Verfahren:** Bei allen Methoden, bei denen von der Probe ausgesendetes Licht gemessen wird, gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz **nicht**. Bei diesen Methoden ist die Intensität der emittierten Strahlung direkt proportional zur Konzentration der Probe (z. B. Flammenphotometrie, Fluorimetrie, auch  $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ ).

$$I = \text{Konst.} \cdot c$$

**Spezielle Verfahren:** Bei manchen spektroskopischen Verfahren ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Probe und der gemessenen Intensität sehr kompliziert, sodass eine quantitative Bestimmung nur mit Kalibrierkurven möglich ist (z. B. Photometrie an festen Proben, Remissionsmessungen an DC-Platten).

### 1.22 A

Die Einheiten lassen sich vom Lambert-Beer'schen Gesetz ableiten, wobei folgende Definitionen verwendet werden:

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

Schichtdicke  $d$ : in cm

Spezifische Absorption: Absorption einer 1%igen Lösung (1 g pro Liter) mit 1 cm Schichtdicke.

Molarer Absorptionskoeffizient: Absorption einer 1-molaren Lösung (1 mol pro Liter) mit 1 cm Schichtdicke.

### 1.23 E 1.24 D

Bei Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung ist die Spinumkehr durch die Gesetze der Quantenmechanik verboten. Deshalb treten bei Molekülen, die ausschließlich gepaarte Elektronen enthalten, nur Singulett-Zustände auf (► Kap. 1.3.2). Durch Zusammenstöße mit Lösungsmittelmolekülen kann jedoch ein Elektronenspin gedreht werden, sodass das Molekül in einen Triplett-Zustand gelangen kann (internal conversion). Da die Rückkehr in den Singulett-Grundzustand eine Spinumkehr erfordert und verboten ist, kann das Molekül sehr lange (bis zu einigen Stunden!) im angeregten Triplett-Zustand bleiben. Solche Moleküle leuchten deshalb noch lange Zeit nach der Bestrahlung. Dieser Effekt wird Phosphoreszenz genannt.

### 1.25 E

Die beiden Verbindungen unterscheiden sich durch die phenolische Hydroxylgruppe am Phenylring. Dies führt mit Sicherheit zu

- Unterschieden der Molekülschwingungen (IR-Spektroskopie),