

6 Säure-Base-Titrationen

6.1 Grundlagen

6.1.1 Aciditäts- und Basizitätskonstanten

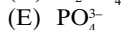
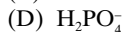
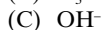
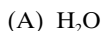
Brönsted-Definitionen

Ordnen Sie bitte den Basen der Liste 1 die jeweils korrespondierende Säure aus Liste 2 zu!

Liste 1



Liste 2

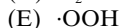
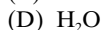
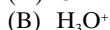
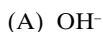


Ordnen Sie bitte den Brönsted-Säuren der Liste 1 jeweils die korrespondierende Base (Liste 2) zu!

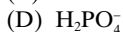
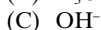
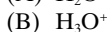
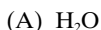
Liste 1



Liste 2



146* Welche der folgenden Verbindungen bzw. welches Ion stellt die korrespondierende Base zu HPO₄²⁻ dar?



147* Welche Aussage trifft **nicht** zu? Gegenüber Wasser verhalten sich:

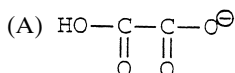
- (A) Dimethylammonium-Ionen wie eine zweisäurige Base
- (B) Acetat-Ionen wie eine einsäurige Base
- (C) Acetacidium-Ionen wie eine zweibasige Säure
- (D) Pyridin wie eine einsäurige Base
- (E) Pyridinium-Ionen (protoniertes Pyridin) wie eine einbasige Säure

148 Welche der folgenden Ionen bzw. welche Verbindungen verhalten sich in verdünnter wässriger Lösung amphoter?

- (1) H₂PO₄⁻
- (2) Al(OH)₃
- (3) Fe(OH)₃
- (4) HSO₄⁻

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 1 und 3 sind richtig
- (D) nur 1, 2 und 4 sind richtig
- (E) 1–4 = alle sind richtig

149* Welche der folgenden Verbindungen verhält sich in wässriger Lösung **nicht** amphoter?



- (B) Zn(OH)₂
- (C) Al(OH)₃
- (D) HSO₄⁻
- (E) PO₄³⁻

pK_a-Werte

150 Welche Aussagen treffen zu?
Die Aciditätskonstante einer Säure ist

- (1) die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion mit Wasser
- (2) abhängig von der Temperatur
- (3) identisch mit der Ionisationskonstanten
- (4) ein Maß für das Vermögen, Protonen auf Wasser zu übertragen

- (A) nur 1 und 2 sind richtig
(B) nur 1 und 3 sind richtig
(C) nur 2 und 4 sind richtig
(D) nur 1, 2 und 4 sind richtig
(E) 1–4 = alle sind richtig

151 Welche Aussage trifft zu?
Die thermodynamisch exakte Aciditätskonstante (K_a) für H_3O^+ beträgt:

- (A) 1,000
(B) $-1,7404$
(C) $-1,7404 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
(D) -2
(E) $55,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Ordnen Sie bitte den in Liste 1 aufgeführten Säuren jeweils den angenäherten pK_a-Wert (Liste 2) zu!

Liste 1	Liste 2
152 HCN	(A) < 0
153* HBr	(B) 3
154 HI	(C) 5
155* HCl	(D) 7
156* HF	(E) 9
157 HClO ₄	
158* NH ₄ ⁺	

Ordnen Sie bitte den in Liste 1 aufgeführten Anionsäuren den jeweils zutreffenden angenäherten pK_a-Wert aus Liste 2 zu!

Liste 1	Liste 2
159* HSO ₄ ⁻	(A) 2
160* H ₂ PO ₄ ⁻	(B) 5
161* HPO ₄ ²⁻	(C) 7
	(D) 9
	(E) 12

Ordnen Sie bitte jeder der in Liste 1 aufgeführten Säuren den angenäherten pK_{a1} bzw. pK_a-Wert (Liste 2) zu!

Liste 1	Liste 2
162 (COOH) ₂	(A) 1,5
163* CH ₃ COOH	(B) 5
	(C) 7
	(D) 9
	(E) 13

Ordnen Sie bitte jeder der in Liste 1 aufgeführten Säuren den angenäherten pK_a-Wert der ersten Protolysestufe (Liste 2) zu!

Liste 1	Liste 2
164* H ₃ PO ₄	(A) 2
165* H ₃ BO ₃	(B) 5
166* H ₂ S	(C) 7
	(D) 9
	(E) 13

Ordnen Sie bitte jedem der in Liste 1 aufgeführten Säure-Base-Paare den angenäherten pK_a-Wert (Liste 2) zu!

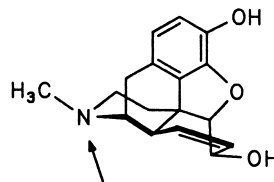
Liste 1	Liste 2
167 HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	(A) 2
168* HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	(B) 5
	(C) 7
	(D) 10
	(E) 13

169 Die Basizitätskonstante einer einsäurigen Base sei $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Wie groß ist der entsprechende pK_a-Wert ihrer korrespondierenden Säure, wenn das Ionenprodukt des Wassers $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ beträgt?

- (A) 4,5
(B) 5
(C) 9
(D) 12
(E) 19

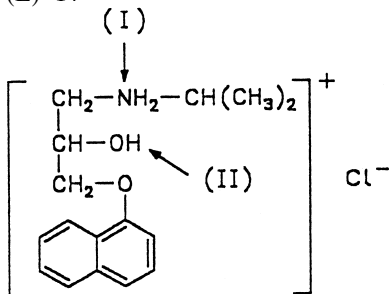
170 Welche Aussage trifft zu?



Obige Formel zeigt den Arzneistoff Morphin.

Ordnen Sie bitte der mit dem Pfeil gekennzeichneten Gruppe den pK_a -Wert zu, der dem tatsächlichen Wert am nächsten kommt!

- (A) 1
(B) 5
(C) 8
(D) 12
(E) 14



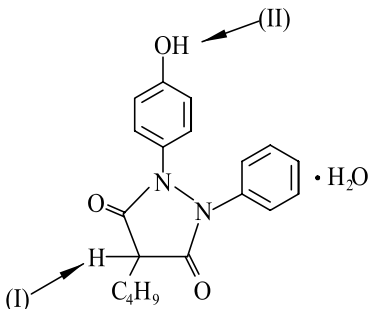
Ordnen Sie bitte den in obiger Formel gekennzeichneten funktionellen Gruppen (Liste 1) in Propranololhydrochlorid den pK_a -Wert (Liste 2) zu, der dem tatsächlichen Wert am nächsten kommt!

Liste 1

- 171 I
172 II

Liste 2

- (A) 1
(B) 5
(C) 9
(D) 12
(E) > 14



Ordnen Sie bitte den in der obigen Formel gekennzeichneten funktionellen Gruppen in Oxyphenbutazon (Liste 1) den pK_a -Wert (Liste 2) zu, der dem tatsächlichen Wert am nächsten kommt!

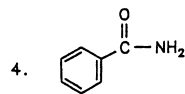
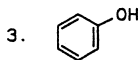
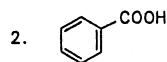
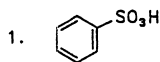
Liste 1

- 173* I
174* II

Liste 2

- (A) 1
(B) 2
(C) 5
(D) 10
(E) 14

175 In welcher der Reihen (A) bis (E) sind die Stoffe 1 bis 4 mit zunehmender Säurestärke geordnet?



- (A) $1 < 2 < 3 < 4$
(B) $2 < 4 < 1 < 3$
(C) $3 < 2 < 4 < 1$
(D) $3 < 1 < 4 < 2$
(E) $4 < 3 < 2 < 1$

176 Die Säuren Benzoesäure, Essigsäure, $FeCl_3$ und KH_2PO_4 sollen von links nach rechts nach steigenden pK_a -Werten geordnet werden. Welche Reihung ist richtig?

- (A) $FeCl_3$, Benzoesäure, Essigsäure, KH_2PO_4
(B) Benzoesäure, Essigsäure, KH_2PO_4 , $FeCl_3$
(C) Essigsäure, Benzoesäure, KH_2PO_4 , $FeCl_3$
(D) Essigsäure, $FeCl_3$, Benzoesäure, KH_2PO_4
(E) KH_2PO_4 , Benzoesäure, Essigsäure, $FeCl_3$

Säure-Base-Gleichgewichte

177* Welche Aussage trifft zu?

Die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktion von Acetat ($pK_b = 9,3$) mit Ameisensäure ($pK_a = 3,7$) beträgt in wässriger Lösung:

- (A) $K = 0,1$
(B) $K = 1,0$
(C) $K = 4,6$
(D) $K = 10,0$
(E) $K = 10^{4,6}$

178 Welchen Zahlenwert hat die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion von Acetat mit Oxalsäure zu Essigsäure und Hydrogenoxalat?

11.9 Raman-Spektroskopie

Siehe auch MC-Fragen Nr. 1443, 1842, 1881.

1359 Welche Aussage zur Raman-Spektroskopie trifft zu?

- (A) Die Raman-Spektroskopie ist eine Atom-spektroskopie.
- (B) Raman-Spektren sind Emissionsspektren.
- (C) Im Raman-Spektrum besitzen alle Banden eine größere Wellenlänge als das Anregungslicht.
- (D) Alle optischen Bauteile von Raman-Spektrometern, wie Linsen, Fenster, Küvetten, müssen aus Quarzglas hergestellt sein.
- (E) Im Raman-Spektrum treten die Absorptionen der asymmetrischen Molekülschwingungen auf.

11.10 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur NMR-Spektroskopie siehe auch MC-Fragen Nr. 1286, 1439, 1447, 1453, 1456, 1458–1462, 1466, 1667, 1792, 1802–1805, 1846, 1847, 1857, 1886–1888.

11.10.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

1360 Welcher der folgenden durch Energieeinwirkung induzierten Vorgänge im Molekül wird in der NMR-Spektroskopie ausgenutzt?

- (A) Rotation des Moleküls um seinen Schwerpunkt
- (B) Schwingungen innerhalb des Moleküls
- (C) Anhebung von Bindungs- oder Außenelektronen auf höhere Energieniveaus
- (D) Umorientierung von Kernen in einem Magnetfeld
- (E) Ionisierung von Doppelbindungen

1361 Welche der folgenden Eigenschaften sind günstig für ein Kernresonanz-Experiment?

- (1) „empfindliche Kerne“ (hohes gyromagnetisches Verhältnis)
- (2) Kerne mit der Kernspinzquantenzahl $I = \frac{1}{2}$

(3) Kerne mit großem magnetischen Moment μ

(4) Kerne mit hoher natürlicher Häufigkeit

- (A) nur 4 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 2 und 3 sind richtig
- (D) nur 3 und 4 sind richtig
- (E) 1–4 = alle sind richtig

1362* Welche Aussagen treffen zu?

Ein Atomkern ist NMR-aktiv, wenn

- (1) seine Ordnungs- und Massenzahl gerade sind
- (2) seine Ordnungs- und Massenzahl ungerade sind
- (3) seine Ordnungszahl gerade und seine Massenzahl ungerade sind
- (4) seine Ordnungszahl ungerade und seine Massenzahl gerade sind

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

1363 Welcher der folgenden Atomkerne ist einer NMR-Messung prinzipiell **nicht** zugänglich?

- (A) ^{15}N
- (B) ^{31}P
- (C) ^{32}S
- (D) ^{113}Cd
- (E) ^{19}F

1364 Welche der folgenden Atomkerne sind NMR-inaktiv?

- (1) ^1H
- (2) ^{19}F
- (3) ^{12}C
- (4) ^{16}O

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 1 und 2 sind richtig
- (D) nur 3 und 4 sind richtig
- (E) 1–4 = alle sind richtig

1365 Welcher der folgenden Atomkerne ist **nicht** NMR-aktiv?

- (A) ^1H
 (B) ^2H (=D)
 (C) ^{13}C
 (D) ^{19}F
 (E) ^{32}S

1366* Welches der folgenden Isotope ist NMR-Messungen **nicht** zugänglich?

- (A) ^{29}Si
 (B) ^{15}N
 (C) ^{19}F
 (D) ^{31}P
 (E) ^{32}S

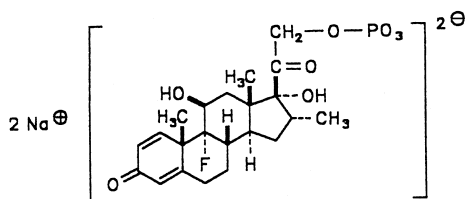
1367* Welches der folgenden Isotope ist NMR-Messungen **nicht** zugänglich?

- (A) ^{15}N
 (B) ^1H
 (C) ^{12}C
 (D) ^{31}P
 (E) ^{19}F

1368* Welche Atomkernsorte besitzt die Kernspinzquantenzahl $I = 1$?

- (A) ^1H
 (B) ^2H (D)
 (C) ^{13}C
 (D) ^{19}F
 (E) ^{31}P

1369



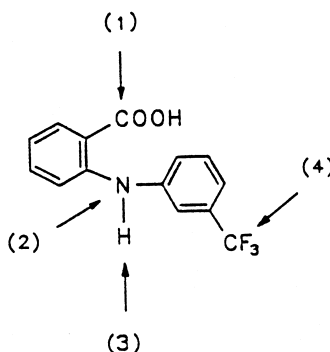
Von dem Arzneistoff „Dexamethasondihydrogenphosphat-Dinatrium“ (siehe obige Formel) werden NMR-Spektren mit einem PFT-Spektrometer aufgenommen.

Das NMR-Spektrum welchen Kerns liefert den größten Informationsgehalt über die Struktur des Grundgerüsts?

- (A) ^{13}C
 (B) ^{19}F
 (C) ^{23}Na

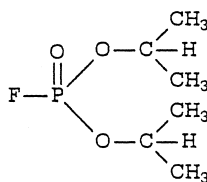
- (D) ^{17}O
 (E) ^{31}P

1370 Welche der gekennzeichneten Atome können in natürlicher Isotopenverteilung für die Kernresonanzspektroskopie der folgenden Verbindung herangezogen werden?



- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 3 sind richtig
 (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1371



Welches Element in Fluostigmin (siehe obige Abbildung) lässt sich – natürliche Isotopenverteilung vorausgesetzt – am schlechtesten kernresonanzspektroskopisch erfassen?

- (A) Wasserstoff
 (B) Kohlenstoff
 (C) Sauerstoff
 (D) Phosphor
 (E) Fluor

1372 Welche Aussagen treffen zu?

Damit ein Isotop NMR-Messungen zugänglich ist,

- (1) müssen Ordnungszahl und Massenzahl gerade Zahlen sein

- (2) müssen die Elektronen eine Spinquantenzahl von $+1/2$ aufweisen
 (3) muss die Spinquantenzahl seines Kerns größer null sein
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1373* Welche Aussage trifft zu?

Unter Relaxation versteht man in der NMR-Spektroskopie die

- (A) Energieübertragung vom Sender auf das Spinsystem im Resonanzfall
 (B) Zeit, welche zur Anregung des Systems gebraucht wird
 (C) Justierung des TMS-Signals auf $\delta = 0$ ppm
 (D) Desaktivierung angeregter Kerne (Übergang vom angeregten in den Ausgangszustand)
 (E) Auftreten einer Quermagnetisierung

11.10.2 Messmethodik und instrumentelle Anordnung

1374 Welche der folgenden instrumentellen Teile bzw. Parameter sind zur Beobachtung eines kernmagnetischen Resonanzsignals mit Protonen irrelevant?

- (1) ein Radiofrequenzsender
 (2) ein homogenes Magnetfeld
 (3) ein Radiofrequenzempfänger
 (4) elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 4 ist richtig
 (D) nur 1 und 4 sind richtig
 (E) nur 3 und 4 sind richtig

1375 Welches Bauelement enthält ein NMR-Spektrometer typischerweise **nicht**?

- (A) Empfängerspule
 (B) Senderspule
 (C) Hochfrequenzsender

- (D) Prisma
 (E) Magnet

1376 Welche Aussage trifft zu?

In der NMR-Spektroskopie ist das Maß für die Zahl der NMR-aktiven Kerne in der Probe

- (A) die Fläche unter dem Resonanzsignal
 (B) die bei halber Höhe gemessene Linienbreite des Signals
 (C) die Größe der Kopplungskonstanten
 (D) die Größe der chemischen Verschiebung δ
 (E) die Höhe des Signals

1377 Welche NMR-spektroskopisch relevanten Größen sind von der magnetischen Flussdichte des äußeren Magnetfelds des NMR-Spektrometers abhängig?

- (1) die chemische Verschiebung eines Protons relativ zum Standard TMS
 (2) die Frequenz der Präzessionsbewegung eines Kerns
 (3) die magnetische Quantenzahl eines Kerns
 (4) die Wellenlänge der zur Anregung eines Kerns eingesetzten elektromagnetischen Strahlung
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 1 und 4 sind richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 2 und 4 sind richtig
 (E) nur 3 und 4 sind richtig

Lösemittel

1378 Welche Aussage trifft **nicht** zu?

Folgende Substanzen werden üblicherweise als **Lösemittel** in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verwendet?

- (A) Deuteriochloroform (CDCl_3)
 (B) Deuteriumoxid (D_2O)
 (C) Deuteriertes Methanol (CD_3OD)
 (D) Tetramethylsilan [$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$]
 (E) Deuterodimethylsulfoxid [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]

1379 In der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird Deuteriochloroform (CDCl_3) anstelle des viel preisgünstigeren Chloroforms (CHCl_3) als Lösungsmittel eingesetzt, weil der Deuteriumkern in CDCl_3 im Gegensatz zum H-Atomkern

in CHCl_3 kein störendes Signal im ^1H -NMR-Spektrum verursacht.

Was ist die zutreffende Begründung für dieses Phänomen?

- (A) Moleküle, die den Kern ^2D enthalten, haben kein Magnetfeld und sind somit **nicht** NMR-aktiv.
- (B) Der Kern ^2D hat keinen Kernspin und ist somit Kernresonanzmessungen **nicht** zugänglich.
- (C) Es wird bei einer gegebenen Feldstärke des Magneten eine für den Kern ^1H geeignete Betriebsfrequenz eingestellt, bei der für ^2D -Kerne keine Kernresonanzsignale registriert werden.
- (D) Deuterium wird durch Bestrahlung im NMR-Gerät in das kurzlebige, instabile und zudem stark entschirmte Isotop Tritium umgewandelt und so der Registrierung entzogen.
- (E) Die Signale für ^2D -Kerne werden zwar registriert, aber durch Puls-Einstrahlung unterdrückt und mittels Fouriertransformation aus dem Datensatz entfernt (PFT-NMR), so dass sie **nicht** im bearbeiteten Spektrum erscheinen.

1380 Welches der folgenden Lösungsmittel benutzt man in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie üblicherweise für polare, hydrophile Stoffe?

- (A) Hexadeuterobenzol
 (B) Deuteriochloroform
 (C) D_2O
 (D) Kohlendisulfid
 (E) Tetrachlormethan

Innerer Standard

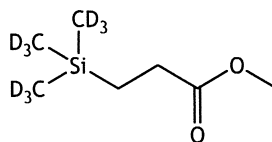
1381 Welche Aussage trifft zu?

Für die Festlegung des Nullpunktes der δ [ppm]-Skala bei der ^1H -NMR-Spektrometrie wird als innerer Standard verwendet:

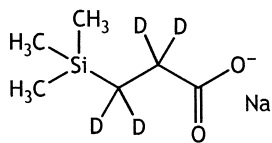
- (A) Dimethylformamid
 (B) Tetramethylsilan
 (C) Tetrachlorethan
 (D) Tetranitromethan
 (E) Trichlormethylsilan

1382 Die beiden abgebildeten Substanzen sollen in Bezug auf ihre Eignung als innerer

Standard in der ^1H -NMR-Spektroskopie im Lösungsmittel Deuteriumoxid (D_2O) verglichen werden.



1



2

Welche Aussagen treffen zu?

- (1) Die Verbindung **1** trägt neun chemisch äquivalente ^1H -Kerne.
- (2) Die Verbindung **1** ergibt im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett der Intensität 9H.
- (3) Die Verbindung **2** ist polarer als die Verbindung **1**.
- (4) Die Protonen der Verbindung **2** sind stärker abgeschirmt als die der Verbindung **1**.
- (5) Die Verbindung **2** ist als interner Standard im Lösungsmittel D_2O besser geeignet als die Verbindung **1**.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1, 2 und 4 sind richtig
 (D) nur 1, 3, 4 und 5 sind richtig
 (E) 1–5 = alle sind richtig

1383 Das für ^1H -NMR-Messungen in organischen Lösungsmitteln als interner Standard üblicherweise eingesetzte Tetramethylsilan besitzt die Eigenschaft, kaum wasserlöslich zu sein.

Welche der folgenden Verbindungen ist als interner Standard für ^1H -NMR-Messungen in Deuteriumoxid (D_2O) anstelle von Tetramethylsilan am besten geeignet?

Außer den Fragen Nr. 1812–1855 waren noch folgende Aufgaben aus voran stehenden Abschnitten Bestandteil der **Prüfung vom Frühjahr 2013**: Nr. 18 – 321 – 342 – 391 – 447 – 464 – 541 – 553 – 751 – 815 – 853 – 937 – 980 – 981 – 1013 – 1264 – 1401 – 1428 – 1468 – 1711 – 1789

14.6 Prüfung Herbst 2013

1856 Welche Aussagen zur Robustheit eines Analysenverfahrens treffen zu?

- (1) Sie ist umso höher, je höher die Präzision des Ergebnisses ist.
 - (2) Sie kann mittels eines Ringversuchs überprüft werden.
 - (3) Sie kann durch gezielte Veränderungen relevanter Parameter untersucht werden.
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 2 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1857 Welche Aussage trifft zu?

Die Fettsäuren Ölsäure ((*Z*)-Octadec-9-ensäure) und Elaidinsäure ((*E*)-Octadec-9-ensäure) können eindeutig unterschieden werden durch:

- (A) das visuell wahrnehmbare Verhalten bei tropfenweiser Zugabe von Brom-Lösung zu einer ethanolischen Lösung der jeweiligen Fettsäure
- (B) ihre jeweilige spezifische Drehung
- (C) das jeweilige Masse/Ladungsverhältnis (*m/z*) der Molekülonen ihrer Methylester in EI-Massenspektren
- (D) den jeweiligen Verbrauch an NaOH-Maßlösung (*c* = 0,1 mol/l) bei der Titration von je 10 ml der Lösung der jeweiligen Fettsäure in Methanol (*c* = 0,1 mol/l)
- (E) die jeweiligen Signale der olefinischen Protonen in den ¹H-NMR-Spektren

1858 Welche Aussagen zu Säure-Base-Titrationen treffen zu?

- (1) Zum Einsatz in Maßlösungen sind nur Säuren bzw. Basen mit der Äquivalentzahl 1 geeignet.

- (2) Der Verlauf der Titrationskurve der Bestimmung einer starken Base mit einer starken Säure hängt von der Ausgangskonzentration der Base ab.
 - (3) Der pH-Wert am Äquivalenzpunkt der Titration einer Base mit einer Säure ergibt sich aus der Protolysereaktion des am Äquivalenzpunkt vorliegenden Salzes.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1859 Welcher der folgenden Indikatoren (angegeben sind die jeweiligen Umschlagsbereiche) ist zur selektiven Bestimmung von Salzsäure neben Hydroxylaminhydrochlorid durch Titration mit NaOH-Maßlösung (*c* = 0,1 mol/l) am besten geeignet?

pK_b (Hydroxylamin) = 8,2

- (A) Methylorange (3,0 - 4,4)
 (B) Bromthymolblau (5,8 - 7,4)
 (C) Phenolrot (6,8 - 8,4)
 (D) Phenolphthalein (8,2 - 10,0)
 (E) Alizarinrot (10,0 - 12,0)

Ordnen Sie bitte den Indikatoren der Liste 1 den jeweils zutreffenden Typ aus Liste 2 zu!

Liste 1

1860* Phenolphthalein

1861 Bromthymolblau

Liste 2

- (A) Mischindikator
 (B) einfarbiger Indikator
 (C) reversibler Redoxindikator
 (D) zweifarbiger Indikator
 (E) Metallindikator (Komplexometrie)

1862 Welche Aussagen zum Umschlagsbereich eines Säure-Base-Indikators treffen zu? Der Umschlagsbereich

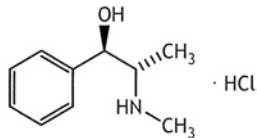
- (1) eines einfarbigen Indikators ist unabhängig von dessen Totalkonzentration
- (2) eines einfarbigen Indikators hängt von dessen subjektiv als farbig erkennbarer Grenzkonzentration ab

- (3) eines zweifarbigen Indikators ist unabhängig von dessen Totalkonzentration
 (4) eines zweifarbigen Indikators wird durch den pK_a -Wert der Indikatorsäure bestimmt
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 1 und 4 sind richtig
 (C) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1863 Welche Aussage zum Faktor f von Maßlösungen trifft **nicht** zu?

- (A) Er ist ein Maß für die Abweichung der tatsächlichen Stoffmengenkonzentration von der nominalen Stoffmengenkonzentration.
 (B) Er kann mittels einer Lösung eines primären Standards (Urter) bekannter Stoffmengenkonzentration ermittelt werden.
 (C) Besitzt eine Maßlösung einen Faktor $f > 1$, so ist die tatsächliche Stoffmengenkonzentration höher als die nominale Stoffmengenkonzentration.
 (D) Zur Berechnung der tatsächlichen Stoffmengenkonzentration einer Maßlösung wird die nominale Stoffmengenkonzentration mit dem Wert f des Faktors multipliziert.
 (E) Der Faktor f von Maßlösungen für Bestimmungen mit elektrochemischer Endpunktanzeige muss nicht ermittelt werden, da er aus dem Elektrodenpotential am Äquivalenzpunkt der Bestimmung hervorgeht.

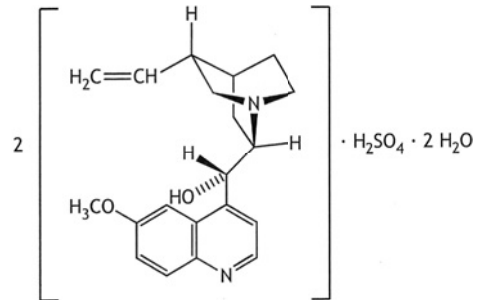
1864 Auf welche Weise kann Ephedrinhydrochlorid quantitativ bestimmt werden?



- (1) durch Titration mit NaOH-Maßlösung gegen Methylrot als Indikator
 (2) durch Titration mit NaOH-Maßlösung in Ethanol unter potentiometrischer Indikation

- (3) durch Titration mit Perchlorsäure-Maßlösung in Acetanhydrid unter potentiometrischer Indikation
 (4) argentometrisch gegen Kaliumchromat als Indikator
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 2 und 4 sind richtig
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
 (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

1865 Welche Aussagen treffen zu?



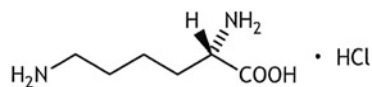
Chinidinsulfat lässt sich quantitativ bestimmen durch Titration

- (1) in Acetanhydrid mit Perchlorsäure-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei einem Verbrauch von 3 Äquivalenten
 (2) in Ethanol mit Natriumhydroxid-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter potentiometrischer Indikation
 (3) mit Blei(II)-nitrat-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter potentiometrischer Indikation
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 3 ist richtig
 (D) nur 1 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1866 Welche der folgenden Verbindungen ist als Oxidationsmittel bei Redox-titrationen zur Verwendung in einer Maßlösung **nicht** geeignet?

- (A) KBrO_3
 (B) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 (C) KMnO_4
 (D) $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$
 (E) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

1867 Auf welche Weise kann Lysinhydrochlorid quantitativ bestimmt werden?



- (1) nach Auflösen in wasserfreier Ameisensäure und Zusatz von wasserfreier Essigsäure durch Titration mit Perchlorsäure-Maßlösung in Eisessig unter potentiometrischer Indikation
 - (2) durch Titration mit ethanolischer NaOH-Maßlösung in Ethanol unter potentiometrischer Indikation
 - (3) durch Titration mit NaOH-Maßlösung gegen Phenolphthalein nach Zusatz von Formaldehyd (Formoltitration)
 - (4) argentometrisch
- (A) nur 4 ist richtig
 (B) nur 1 und 2 sind richtig
 (C) nur 1 und 3 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1868 In einer galvanischen Zelle, deren Halbzellen durch ein Diaphragma getrennt sind, besteht die Elektrode der Halbzelle 1 aus einem Eisenblech, die der Halbzelle 2 aus einem Kupferblech. Jede der beiden Elektroden taucht in eine Lösung des jeweiligen Metallsulfats der Oxidationsstufe +II ein. Die Lösungen sind gleich konzentriert, und die Elektroden sind leitend miteinander verbunden. Welche Aussagen treffen zu?

- (1) Es kommt zur Korrosion des Kupferblechs.
 - (2) Die Elektronen fließen vom Kupfer- zum Eisenblech.
 - (3) Das Eisenblech stellt die Anode dar.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 2 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1869 Natriumbromid kann mit Natriumchlorid verunreinigt sein. Zur diesbezüglichen Reinheitsprüfung ist im Europäischen Arzneibuch folgende Bestimmung vorgesehen:

1,000 g Substanz wird in 20 ml verdünnter Salpetersäure gelöst, mit 5 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (30 %) versetzt und bis zur vollständigen Entfärbung auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend werden 5 ml Silbernitrat-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) sowie 1 ml Dibutylphthalat zugesetzt und umgeschüttelt. Die Lösung wird mit Ammoniumthiocyanat-Maßlösung ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) gegen Ammoniumeisen(III)-sulfat bis zum Auftreten einer Rotfärbung titriert. Die verbrauchte Menge Silbernitrat-Maßlösung darf eine bestimmte Obergrenze nicht überschreiten.

Welche der folgenden Reaktionen laufen im Zuge dieser Reinheitsprüfung ab?

- (1) Oxidation von Chlorid
 - (2) Oxidation von Bromid
 - (3) Bildung von schwer löslichem Silberbromid
 - (4) Bildung von schwer löslichem Silberchlorid
 - (5) Bildung von schwer löslichem Silberthiocyanat
- (A) nur 3 ist richtig
 (B) nur 4 ist richtig
 (C) nur 2 und 5 sind richtig
 (D) nur 1, 4 und 5 sind richtig
 (E) nur 2, 4 und 5 sind richtig

1870 Welche Aussagen zur Komplexometrie treffen zu?

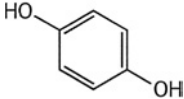
- (1) Der Komplex eines Metallions mit Edetat ist formal das Produkt der Reaktion einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base.
 - (2) Die effektiven Stabilitätskonstanten (Konditionalkonstanten) der Komplexe von Erdalkali-Ionen mit Edetat sind unabhängig vom pH-Wert.
 - (3) Die Chelatisierung im Zuge der Bildung von Metallion-Edetat-Komplexen geht mit einer Entropiezunahme einher.
 - (4) Sämtliche Chelatkomplexe sind in Wasser leicht löslich.
- (A) nur 3 ist richtig
 (B) nur 4 ist richtig
 (C) nur 1 und 3 sind richtig
 (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
 (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

1871 Ascorbinsäure kann in Gegenwart von Iodid coulometrisch titriert werden. Welche Aussagen treffen zu?

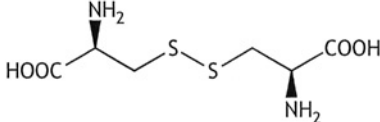
- (1) Die Umsetzung der Ascorbinsäure findet im Kathodenraum statt.
 - (2) Ascorbinsäure wird durch Iod oxidiert.
 - (3) Die Bestimmung kann mit einer zusätzliche Doppel-Pt-Elektrode im Anodenraum bivalentmetrisch indiziert werden.
 - (4) Je größer der konstante Strom zwischen den Generatorelektroden ist, desto schneller ist der Äquivalenzpunkt erreicht.
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 1 und 2 sind richtig
 (C) nur 1 und 4 sind richtig
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1872 Welche der folgenden Verbindungen lassen sich an einer Quecksilberelektrode durch reduktive Umsetzung bestimmen?

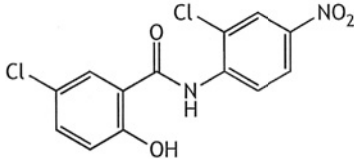
(1) Hydrochinon



(2) Cystin

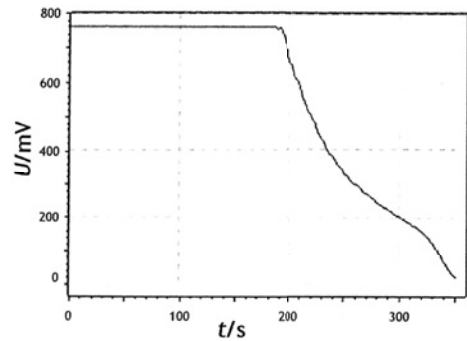


(3) Niclosamid



- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 2 sind richtig
 (D) nur 2 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

1873 In der nachstehend abgebildeten Titrationskurve von Ascorbinsäure ist das Messsignal U gegen die Titrationszeit t aufgetragen, wobei t zum Volumen der zugesetzten Maßlösung proportional ist (monotone Titration).



Durch welches der nachstehend genannten Verfahren kann diese Titrationskurve erhalten worden sein?

- (A) Titration mit KMnO_4 -Maßlösung unter potentiometrischer Indikation
 (B) Titration mit KMnO_4 -Maßlösung unter photometrischer Indikation (U ist proportional zur Transmission.)
 (C) Titration mit NaOH -Maßlösung unter potentiometrischer Indikation
 (D) Titration mit HClO_4 -Maßlösung in Aceton unter potentiometrischer Indikation
 (E) Titration mit Iod-Maßlösung unter bivalentmetrischer Indikation

1874 Welche Aussagen über einen amperometrischen Sauerstoff-Sensor nach Clark treffen zu?

- (1) Als Bezugslektrode zur Einstellung des Potentials der Arbeitselektrode dient eine Silberelektrode.
 - (2) An der Anode findet die folgende Reaktion statt: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{e}^-$
 - (3) An der Kathode findet summarisch die folgende Reaktion statt: $\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{OH}^-$
 - (4) Zwischen Opfer-Anode und Kathode wird eine Spannung angelegt.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1875 Welche Aussagen treffen zu?

Bei einer konduktometrisch indizierten Fällungstitration

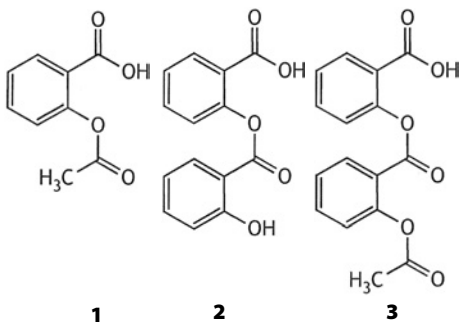
- (1) kann die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt zunehmen
 - (2) nimmt die Leitfähigkeit nach dem Äquivalenzpunkt zu
 - (3) hat die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ein Maximum
 - (4) besteht die Titrationskurve aus zwei annähernd linearen Bereichen
- (A) nur 1 ist richtig
 - (B) nur 2 ist richtig
 - (C) nur 1 und 3 sind richtig
 - (D) nur 1, 2 und 4 sind richtig
 - (E) nur 1, 3 und 4 sind richtig

1876 Welche Aussage zur Kapillarelektrophorese trifft zu?

Die elektrophoretische Mobilität μ_{ep} geladener Teilchen

- (A) ist abhängig von der aus der angelegten Spannung resultierenden elektrischen Feldstärke
- (B) ist abhängig vom Zetapotential an der Oberfläche der Kapillare
- (C) ist abhängig vom elektroosmotischen Fluss
- (D) ist abhängig von der Ladungsdichte der Teilchen (Verhältnis von Ladung zu hydrodynamischem Radius)
- (E) ist für Proteine am höchsten im Bereich des isoelektrischen Punkts

1877 Acetylsalicylsäure (**1**) kann unter anderem die abgebildeten Verunreinigungen **2** und **3** enthalten.



Welche analytischen Verfahren sind geeignet, um **2** und **3** als Verunreinigungen in Acetylsalicylsäure (**1**) zu detektieren bzw. nachzuweisen?

- (1) Polarimetrische Vermessung einer wässrig/ethanolischen Prüflösung
 - (2) HPLC-Analyse unter Einsatz einer Umkehrphasentrennsäule (RP-18-Kieselgel)
 - (3) Erhitzen mit NaOH-Lösung zum Sieden, Zugabe von H₂SO₄ nach dem Abkühlen; Abfiltrieren, Waschen und Trocknen des Niederschlags; Bestimmung der Schmelztemperatur des so gewonnenen Niederschlags
- (A) nur 2 ist richtig
 - (B) nur 3 ist richtig
 - (C) nur 1 und 2 sind richtig
 - (D) nur 2 und 3 sind richtig
 - (E) 1–3 = alle sind richtig

1878 Bei polarimetrischen Messungen kann das Phänomen der Mutarotation auftreten.

Welche Aussage trifft **nicht** zu? Mutarotation

- (A) ist die unmittelbar nach Auflösung einsetzende Änderung der optischen Drehung der Lösung einer optisch aktiven Substanz bis zum Erreichen eines Endwerts
- (B) kann bei Zuckeralkoholen wie Sorbitol (Glucitol) beobachtet werden
- (C) kann sowohl bei Aldosen als auch bei Ketosen beobachtet werden
- (D) geht bei Zuckern mit der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen halbacetalischen Ringformen und der offenkettigen Form einher
- (E) geht bei Glucose mit einer Epimerisierung einher

1879 Bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) werden an die Lichtquelle besondere Anforderungen gestellt.

Welche Aussagen treffen zu?

- (1) Die für die Messung ausgewählte Linie muss genügend isoliert sein.
- (2) Die Linie muss im sichtbaren Spektralbereich liegen.
- (3) Die Linienbreite der Emissionslinie muss bedeutend kleiner sein als die Absorp-

tionslinienbreite des zu bestimmenden Elements.

- (4) Die Intensität der Emissionslinie muss genügend konstant sein.
- (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur 2 und 3 sind richtig
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig
 (E) 1–4 = alle sind richtig

1880 Welche Aussage zur Fluorimetrie trifft zu?

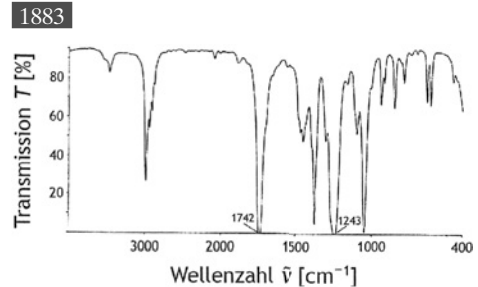
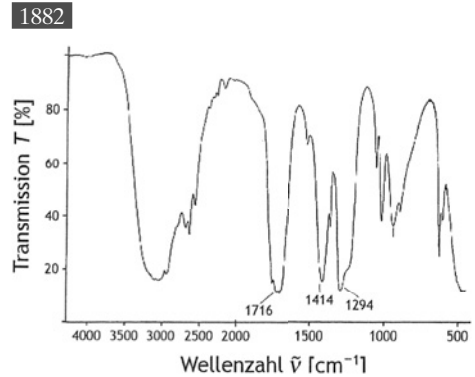
- (A) In einem Fluoreszenzspektrum ist die Absorption des Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen.
 (B) Unter der Fluoreszenzquantenausbeute versteht man den Bruchteil der Anregungslichtenergie, der in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird.
 (C) Die Fluoreszenzintensität ist der Wellenlänge des emittierten Lichts proportional.
 (D) Die Fluoreszenzintensität bei gegebener Wellenlänge ist von der Intensität des Anregungslichts unabhängig.
 (E) Die emittierte elektromagnetische Strahlung besitzt eine höhere Energie als die absorbierte elektromagnetische Strahlung.

1881 Welche Aussagen zur Raman-Spektroskopie treffen zu?

- (1) In einem Raman-Spektrum wird üblicherweise die Absorption elektromagnetischer Strahlung gegen die Wellenzahl aufgetragen.
 (2) Raman-Streustrahlung tritt auf, wenn sich die Polarisierbarkeit der untersuchten Moleküle während einer Molekülschwingung ändert.
 (3) Raman-Spektroskopie beruht auf der Beugung elektromagnetischer Wellen.
- (A) nur 2 ist richtig
 (B) nur 3 ist richtig
 (C) nur 1 und 2 sind richtig
 (D) nur 1 und 3 sind richtig
 (E) 1–3 = alle sind richtig

Ordnen Sie bitte den IR-Spektren der Liste 1 die jeweils zugehörige Substanz aus Liste 2 zu!

Liste 1



Liste 2

- (A) Acetonitril
 (B) Ethen
 (C) Essigsäure
 (D) Ethanol
 (E) Essigsäureethylester

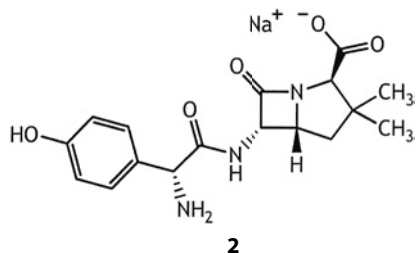
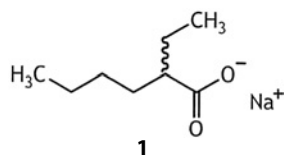
1884 Welche Aussage zur NIR-Spektroskopie trifft zu?

- (A) Bei der NIR-Spektroskopie wird energiereichere elektromagnetische Strahlung eingesetzt als bei der IR (MIR)-Spektroskopie.
 (B) Bei der NIR-Spektroskopie werden Ober- und Kombinationsschwingungen nur selten beobachtet.
 (C) Die NIR-Spektroskopie wird vorwiegend zur Spurenanalytik eingesetzt.
 (D) Oberschwingungen erfordern zur Anregung energieärmere elektromagnetische Strahlung als die entsprechende Grundschwingung.

(E) Bei der NIR-Spektroskopie ist die Aufnahme eines Spektrums im Transmissionsverfahren – im Gegensatz zur IR (MIR)-Spektroskopie – **nicht** möglich.

1885 Durch Umsetzung des Natriumsalzes **1** der 2-Ethylhexansäure (racemisch) mit Carbonsäuren lassen sich diese bei Bedarf in ihre jeweiligen Natriumcarboxylate überführen.

Das auf diese Weise aus dem Penicillin Amoxicillin gewonnene Natriumsalz **2** kann demnach – herstellungsbedingt – mit **1** verunreinigt sein.



Welche Aussage zur Analytik von Amoxicillin-Natrium (**2**) trifft zu?

(A) Im IR-Spektrum darf im Carbonyl-Bereich von 1650 cm^{-1} - 1750 cm^{-1} keine intensive Bande zu sehen sein.

(B) Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum darf kein Signal im Bereich von 1–2 ppm auftreten.

(C) Eine gelbe Flammenfärbung beweist, dass noch 2-Ethylhexansäure-Natriumsalz (**1**) als Verunreinigung vorliegt.

(D) Die Verunreinigung mit **1** kann mittels UV-VIS-Spektroskopie bei 589 nm (Natrium-D-Linie) erkannt werden.

(E) Zur Reinheitsprüfung auf 2-Ethylhexansäure ist die Anwendung der Gaschromatographie sinnvoll.

1886 Welche Aussage zur Verwendung von flüssigem Stickstoff und flüssigem Helium in leistungsfähigen NMR-Spektrometern moderner Bauart trifft zu?

(A) Flüssiges Helium wird bei der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie als Lösungsmittel eingesetzt.

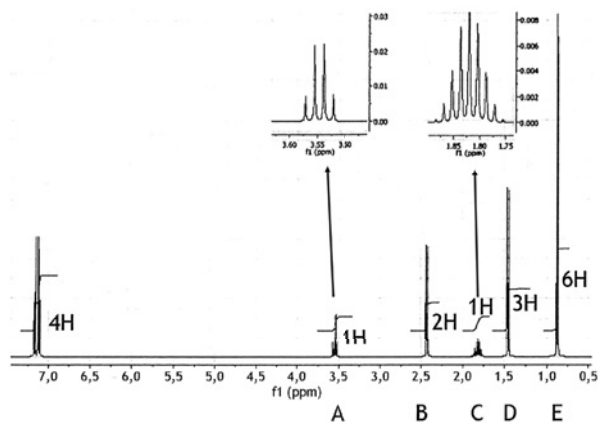
(B) Flüssiges Helium wird zur Kühlung des supraleitenden Kryomagneten benötigt.

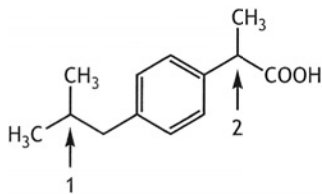
(C) Flüssiger Stickstoff wird $^1\text{H-NMR}$ -Proben zur Quantifizierung als interner Standard zugesetzt.

(D) Flüssiges Helium wird $^1\text{H-NMR}$ -Proben zur Kalibrierung des Nullpunkts in den Spektren zugesetzt.

(E) Flüssiger Stickstoff dient der Verdrängung von Singulett-Sauerstoff aus der Probenlösung und führt so zu einer reduzierten Spin-Spin-Kopplung (*broad band decoupling*) in $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Abgebildet ist ein bei 600 MHz aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Arzneistoffs Ibuprofen.





Ordnen Sie bitte den in der Formel an den Positionen 1 und 2 befindlichen H-Atomen (Liste 1) das jeweils zugehörige Signal aus Liste 2 zu!

Liste 1

1887 H-Atomkern 1

1888 H-Atomkern 2

Liste 2

- (A) Signal A
- (B) Signal B
- (C) Signal C
- (D) Signal D
- (E) Signal E

1889 Welche Aussagen zur $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie treffen zu?

- (1) Die chemische Verschiebung des Signals eines H-Atoms wird sowohl von der Verteilung der Elektronendichte als auch von sterischen Effekten und Anisotropieeffekten beeinflusst.
- (2) Sind H-Atomkerne chemisch äquivalent, so sind sie auch magnetisch äquivalent.
- (3) Der Resonanzbereich von Alkin-H-Atomen (wie z. B. in $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$) liegt gegenüber dem olefinischer H-Atome (wie z. B. in $\text{R-CH}=\text{CH}_2$) hochfeldverschoben. (R: Methyl)

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 1 und 3 sind richtig
- (D) nur 2 und 3 sind richtig
- (E) 1–3 = alle sind richtig

1890 Bei kristallinen Arzneistoffen kann Polymorphie auftreten.

Mit welchen der genannten Methoden können unterschiedliche polymorphe Formen eines Arzneistoffs unterschieden werden?

- (1) Gaschromatographie
- (2) HPLC

- (3) UV/VIS-Spektroskopie
- (4) thermische Analysenverfahren

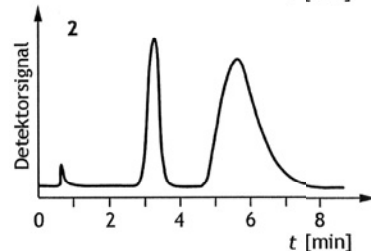
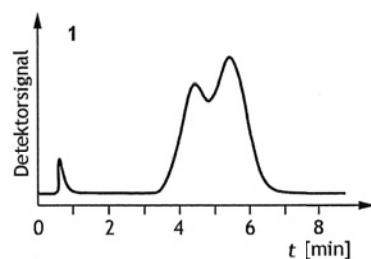
- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 4 ist richtig
- (C) nur 1 und 2 sind richtig
- (D) nur 1 und 3 sind richtig
- (E) nur 2 und 3 sind richtig

1891 Welche Aussagen zu chromatographischen Kenngrößen treffen zu?

- (1) Zur Charakterisierung der Effizienz einer Trennsäule kann die Bodenhöhe H dienen.
- (2) Der Kapazitätsfaktor k' gibt das Verhältnis der Aufenthaltszeit eines Analyten in der stationären Phase zu seiner Aufenthaltszeit in der mobilen Phase an.
- (3) Die Auflösung R_s ist ein Maß für die Qualität der chromatographischen Trennung zweier Substanzen.

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 3 ist richtig
- (D) nur 2 und 3 sind richtig
- (E) 1–3 = alle sind richtig

1892 Bei der chromatographischen Analyse eines Substanzgemischs wird zunächst das Chromatogramm **1** und nach Variation der Trennbedingungen das Chromatogramm **2** erhalten.

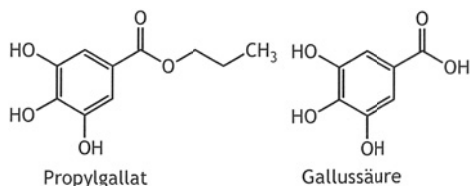


Welche Aussage trifft zu?

Chromatogramm **2** unterscheidet sich von Chromatogramm **1** wesentlich durch:

- (A) Verbesserung der Peaksymmetrie
- (B) Verschlechterung der Auflösung
- (C) Verbesserung der Trenneffizienz ohne Veränderung des Trennfaktors
- (D) Verbesserung des Trennfaktors
- (E) Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses

1893 In der Monographie Propylgallat des Europäischen Arzneibuchs wird gefordert, dass eine mögliche Verunreinigung der Substanz mit Gallussäure einen festgelegten Grenzwert nicht überschreiten darf.



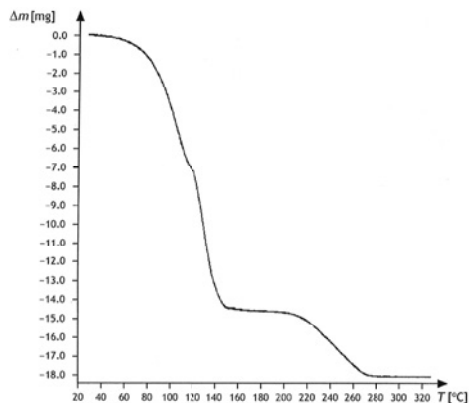
Welche Aussage zur Reinheitsprüfung von Propylgallat trifft zu?

- (A) Nach Zugabe von Eisen(III)-chlorid-Lösung zur Untersuchungssubstanz auf der Tüpfelplatte bildet sich nur bei Anwesenheit von Gallussäure ein blaues Eisenchelat.
- (B) Nach Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und Eisen(III)-chlorid zu einer Prüflösung tritt nur bei Anwesenheit von Gallussäure eine bläulich rote oder rote Färbung auf.
- (C) Gallussäure ist kräftig blau gefärbt und im Neßler-Zylinder gegen eine verdünnte Farb-Stammlösung quantifizierbar.
- (D) Nur bei Anwesenheit von Gallussäure wird Silbernitrat-Lösung unter Bildung von elementarem Silber (grauer Niederschlag) reduziert.
- (E) Nach dünnstichtchromatographischer Trennung lassen sich sowohl Propylgallat als auch Gallussäure mit Eisen(III)-chlorid-Sprühreagenz zu blauen Chelatkomplexen umsetzen.

1894 Um kürzere Analysenzeiten für die Untersuchung von Noradrenalinhydrochlorid gemäß Arzneibuch zu realisieren, soll eine HPLC-Säule ausgewählt werden, deren Füllmaterial sich durch eine hohe Porosität und einen geringen Druckwiderstand auszeichnet. Auf welche stationäre Phase trifft dieses Anforderungsprofil zu?

- (A) monolithischer Stab, der durch Polymerisation in der Säule erzeugt und anschließend chemisch modifiziert wurde (monolithisches Octadecylsilyl-Kieselgel)
- (B) partikuläre Packung aus stark gebrochenen, unmodifizierten Kieselgel-Teilchen
- (C) partikuläre Packung aus stark gebrochenen, unmodifizierten Aluminiumoxid-Teilchen
- (D) partikuläre Packung aus sphärischen, monodispersen Glaspartikeln (*controlled pore glass*), die in der Säule mit Siliconöl imprägniert wurden
- (E) Gele aus Styren-Divinylbenzen-Copolymeren (2 % Divinylbenzen) in Siliconöl

1895 Bei der thermogravimetrischen Untersuchung von 50 mg der Substanz $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (M_r 249,67) wird die folgende Kurve erhalten. Aufgetragen ist die beim Erwärmen der Probe in einem Ofen gemessene Massendifferenz Δm gegen die Temperatur T .



Welche Aussage lässt sich aus dem Kurvenverlauf **nicht** ableiten?

- (A) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ist bei ca. 120 °C in das Trihydrat übergegangen.

- (B) Bei 180 °C liegt Kupfersulfat als Monohydrat vor.
- (C) Ab ca. 280 °C liegt wasserfreies CuSO_4 vor.
- (D) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ schmilzt zwischen 140 °C und 220 °C.
- (E) Bis 320 °C hat noch keine Zersetzung zu CuO und SO_3 stattgefunden.

Außer den Fragen Nr. 1856–1895 waren noch folgende Aufgaben aus voran stehenden Abschnitten Bestandteil der **Prüfung vom Herbst 2013**: Nr. 78 – 113 – 137 – 453 – 553 – 675 – 696 – 831 – 843 – 952 – 955 – 1005 – 1044 – 1143 – 1166 – 1228 – 1366 – 1420 – 1428 – 1436 – 1487 – 1624

6 Säure-Base-Titrationen

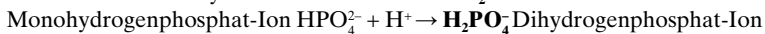
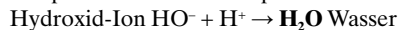
6.1 Grundlagen

141 A

142 D

143 B

■ Nach **Brönsted** nimmt eine **Base** ein Proton (H^+) auf und geht in ihre *korrespondierende Säure* über. (In den nachfolgenden Beispielen sind die korrespondierenden Säuren fett gedruckt.)

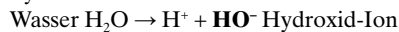
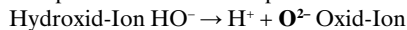


144 C

145 A

146 E

■ Nach **Brönsted** gibt eine **Säure** ein Proton (H^+) ab und geht in ihre *korrespondierende Base* über. (In den nachfolgenden Beispielen sind die korrespondierenden Basen fett gedruckt.)



147 A

■ Das Dimethylammonium-Ion $[(CH_3)_2NH_2^+]$ ist eine einbasige Säure und geht durch Deprotonierung in Dimethylamin $[(CH_3)_2NH]$ über.

■ Das Acetat-Ion $[CH_3-COO^-]$ ist eine einsäurige Base und geht unter Protonierung in Essigsäure $[CH_3-COOH]$ über.

■ Das Acetacidium-Ion $[CH_3-COOH_2^+]$ ist eine zweibasige Säure, die über Essigsäure $[CH_3-COOH]$ schließlich zu Acetat $[CH_3-COO^-]$ deprotoniert werden kann.

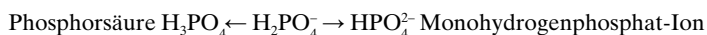
■ Pyridin $[C_5H_5N]$ ist eine einsäurige Base, die zum Pyridinium-Ionen $[C_5H_5NH^+]$ protoniert wird.

■ Pyridinium-Ionen sind einsäurige Basen, die sich zu Pyridin deprotonieren lassen.

148 D

149 E

■ Dihydrogenphosphat-Ionen $[H_2PO_4^-]$, Aluminiumhydroxid $[Al(OH)_3]$ und das Hydrogensulfat-Ion $[HSO_4^-]$ sind *amphotere Substanzen*, die sowohl protoniert als auch deprotoniert werden können. Eisen(III)-hydroxid $[Fe(OH)_3]$ ist ein *nicht* amphoterer Hydroxid.



Aluminium-Kation $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ Tetrahydroxoaluminat-Ion
 Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftarrow \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ Sulfat-Ion

149 E

148 D

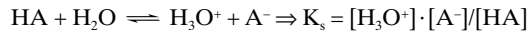
■ Monohydrogenoxalat $[\text{HOOC-COO}^-]$, Zinkhydroxid $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, Aluminiumhydroxid $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ und das Hydrogensulfat-Ion $[\text{HSO}_4^-]$ sind *amphotere Substanzen*, die sowohl protoniert als auch deprotoniert werden können. Das Phosphat-Ion $[\text{PO}_4^{3-}]$ ist *nicht* amphoter, sondern stellt eine Brönsted-Base dar, die zum Monohydrogenphosphat-Ion $[\text{HPO}_4^{2-}]$ protoniert werden kann.

Zink-Ionen $\text{Zn}^{2+} \leftarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ Tetrahydroxozincat
 Oxalsäure $\text{HOOC-COOH} \leftarrow \text{HOOC-COO}^- \rightarrow ^-\text{OOC-COO}^-$ Oxalat-Ionen

150 D

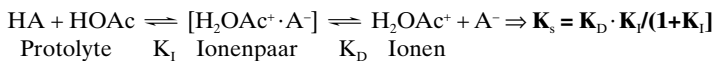
■ Über die **Aciditätskonstante** (K_a bzw. K_s) einer Säure (HA) lassen sich folgende Aussagen machen:

- Sie entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion der Säure (HA) mit Wasser (der Dissoziation der Säure in Wasser).



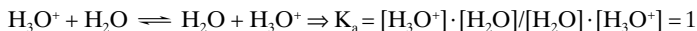
- Ihr Wert hängt wie der aller Gleichgewichtskonstanten von der *Temperatur* ab.
- Sie ist ein Maß für das Vermögen eines Stoffes, Protonen auf Wasser zu übertragen. *Je größer die Aciditätskonstante ist, desto stärker ist die betreffende Säure.*

■ Bei der Ermittlung der Aciditätskonstanten in wasserfreiem Milieu, z. B. in wasserfreier Essigsäure, sind zwei Teilschritte zu berücksichtigen, die Ionisation mit der Ionisationskonstanten (K_I) und die Dissoziation mit der Dissoziationskonstanten (K_D). Daraus folgt:



151 A

■ Die exakte thermodynamische *Aciditätskonstante* für H_3O^+ beträgt $K_a = 1$.



152 E

■ *Cyanwasserstoff* [Blausäure] (HCN) ist eine sehr schwache Säure mit $\text{p}K_s = 9,31$.

153 A

■ *Bromwasserstoff* (HBr) ist eine sehr starke Elementwasserstoffsäure mit $\text{p}K_s = -6$.

154 A

■ *Iodwasserstoff* (HI) ist die stärkste Elementwasserstoffsäure mit $\text{p}K_s = -8$.

155 A

■ *Chlorwasserstoff* [Salzsäure] (HCl) ist eine sehr starke Mineralsäure mit $\text{p}K_s = -3$.

156 B

■ *Fluorwasserstoff* [Flusssäure] (HF) ist eine starke Säure mit $\text{p}K_s = 3,45$.

157 A

■ *Perchlorsäure* (HClO_4) ist die stärkste Elementsaure mit $\text{p}K_s = -9$.

158 E

■ Das *Ammonium-Ion* (NH_4^+) ist eine schwache Kationsäure mit $\text{p}K_s = 9,25$.

159 A

■ Das *Hydrosulfat-Ion* (HSO_4^-) ist eine starke Anionsäure mit $\text{p}K_s = 1,92$.

160 C

■ Das *Dihydrogenphosphat-Ion* (H_2PO_4^-) ist eine schwache Anionsäure mit $\text{p}K_s = 7,21$.

161 E

■ Das *Monohydrogenphosphat-Ion* (HPO_4^{2-}) ist eine sehr schwache Anionsäure mit $\text{p}K_s = 12,32$.

162 A

■ *Oxalsäure* (HOOC-COOH) ist eine nichtflüchtige starke, zweibasige Dicarbonsäure mit $\text{p}K_{s1} = 1,23$ und $\text{p}K_{s2} = 4,19$.

163 B

■ *Essigsäure* [Ethansäure] ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) ist eine schwache Carbonsäure mit $\text{p}K_s = 4,75$.

164 A

■ *Phosphorsäure* (H_3PO_4) besitzt in der ersten Protolysestufe den Wert $\text{p}K_{s1} = 1,96$.

165 D

■ *Borsäure* (H_3BO_3) reagiert in Wasser als einbasige Lewis-Säure und hat den Wert $\text{p}K_s = 9,14$.

166 C

■ Die zweibasige Säure *Schwefelwasserstoff* (H_2S) hat in der ersten Protolysestufe den Wert $\text{p}K_{s1} = 7,0$.

167 D

■ Das *Hydrogencarbonat-Ion* (HCO_3^-) hat den Wert $\text{p}K_s = 10,25$ und wird zum *Carbonat-Ion* (CO_3^{2-}) deprotoniert.

168 A

■ Das *Hydrosulfat-Ion* (HSO_4^-) hat den Wert $\text{p}K_s = 1,92$ und wird zum *Sulfat-Ion* (SO_4^{2-}) deprotoniert.

169 D

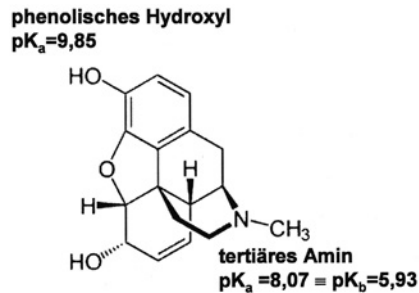
■ Bei einem korrespondierenden Säure-Base-Paar addieren sich pK_s - und pK_b -Wert bei 25 °C zum Wert 14.

$$K_s \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_w = 10^{-14} \Rightarrow pK_s + pK_b = pH + pOH = pK_w = 14$$

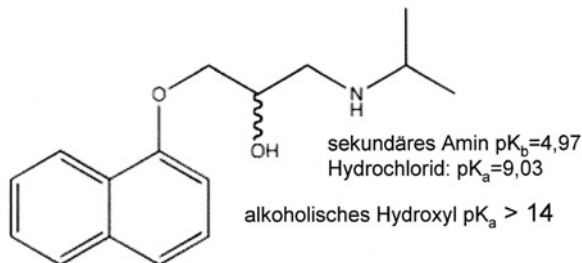
■ Eine Base mit der Basizitätskonstanten $K_b = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($pK_b = -\log K_b = 2$) korreliert mit einem pK_s -Wert von 12 für die korrespondierende Säure: $pK_s = 14 - pK_b = 14 - 2 = 12$

170 C

■ Das Analgetikum **Morphin** besitzt eine schwach saure phenolische Hydroxyl-Gruppe ($pK_a = 9,85$) und eine basische tertiäre Amin-Struktur ($pK_b = 5,93$) [entsprechend einem pK_a -Wert für das Hydrochlorid von $pK_a = 8,07$].

**171** C**172** E

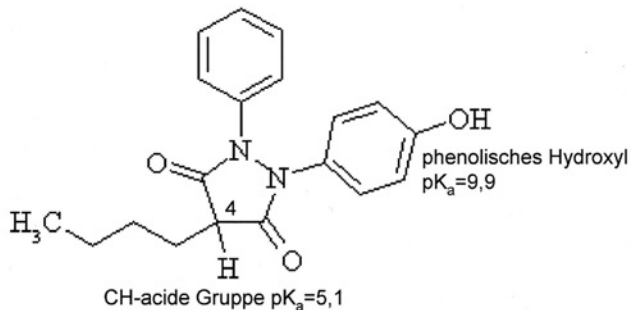
■ Der Betablocker **Propranolol** enthält das Strukturelement eines sekundären Amins ($pK_b = 4,97$), sodass das korrespondierende Hydrochlorid ($R_2NH_2^+Cl^-$) einen pK_a -Wert von **9,03** hat. Das alkoholische Hydroxyl ($pK_a > 14$) spielt beim Säure-Base-Verhalten des Wirkstoffs keine Rolle.



173 C

174 D

Das Antiphlogistikum **Oxyphenbutazon** besitzt an C-4 eine stark CH-acide Gruppe ($pK_a = 5,1$), während das phenolische Hydroxyl ($pK_a = 9,9$) eine schwache Säure darstellt.



175 E

Die genannten Verbindungen lassen sich in folgende Reihe *zunehmender Säurestärke* (abnehmendem pK_a -Wert) ordnen:

Benzamid [4] ($C_6H_5-CONH_2$) [$pK_a = 23,35$ in DMSO] < **Phenol** [3] (C_6H_5-OH) [$pK_a = 9,91$] < **Benzoessäure** [2] (C_6H_5-COOH) [$pK_a = 4,12$] < **Benzen sulfonsäure** [1] ($C_6H_5-SO_3H$) [$pK_a = 0,7$] ($4 < 3 < 2 < 1$).

176 A

Die genannten Verbindungen lassen sich in folgende Reihe *zunehmendem pK_a -Wert* (fallender Säurestärke) ordnen:

Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) [$pK_a = 2,22$] < **Benzoessäure** (C_6H_5-COOH) [$pK_a = 4,21$] < **Essigsäure** (CH_3-COOH) [$pK_a = 4,76$] < **Kaliumdihydrogenphosphat** (KH_2PO_4) [$pK_a = 7,21$]

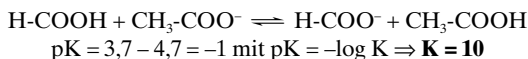
177 D

178 D

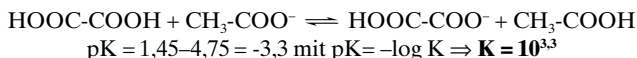
Für Säure-Base-Gleichgewichte [$HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$], an denen zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt sind, berechnet sich der pK -Wert wie folgt:

$$pK = pK_a(HA) - pK_a(BH^+)$$

Für die Umsetzung von Acetat (CH_3-COO^-) [$pK_b = 9,3$] – entsprechend einem $pK_a = 4,7$ für die korrespondierende Essigsäure (CH_3-COOH) – mit Ameisensäure ($HCOOH$) [$pK_a = 3,7$] gilt:



Für die Umsetzung von Acetat (CH_3-COO^-) [$pK_b = 9,25$] – entsprechend einem $pK_a = 4,75$ für die korrespondierende Essigsäure (CH_3-COOH) – mit Oxalsäure ($HOOC-COOH$) [$pK_{a1} = 1,45$] gilt [**Acetat-Nachweis!**]:



1354 C

1355 C

1884 A

Die Energie elektromagnetischer Strahlung berechnet sich nach der Planck-Einsteinschen Energie-Frequenz-Gleichung zu: $E = h \cdot \bar{\nu} = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$. Die Lichtenergie ist der Wellenzahl des Lichts direkt proportional. Daher besitzt Strahlung im nahen IR-Bereich ($\bar{\nu} = 12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) eine höhere Energie als Strahlung im mittleren (normalen) IR-Bereich ($\bar{\nu} = 4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$).

In der NIR-Spektroskopie lassen sich verdünnte und unverdünnte (feste) Substanzen sowie Suspensionen vermessen.

Die NIR-Spektroskopie eignet sich zur Gehaltsbestimmung von Substanzen in komplexen Stoffgemischen, z. B. zur Bestimmung von Wirkstoffen in Gegenwart pharmazeutischer Hilfsstoffe.

Das Arzneibuch sieht die Messung der *Transmission*, die Messung durch *Transflexion* sowie die Messung durch *diffuse Reflexionen* als Messverfahren in der NIR-Spektroskopie vor.

1356 C

1884 A

In der **NIR-Spektroskopie** wird energiereichere elektromagnetische Strahlung verwendet als in der IR-Spektroskopie.

In der NIR-Spektroskopie werden hauptsächlich Ober- und Kombinationsschwingungen angeregt, die eine energiereichere elektromagnetische Strahlung erfordern als die entsprechenden Grundschwingungen.

Die Aufnahme des NIR-Spektrums kann durch Messung der diffusen Reflexion, der Transmission oder der Transflexion erfolgen.

1357 E

Das Erscheinungsbild eines **NIR-Spektrums** wird beeinflusst durch die Molekülstruktur, die Teilchengröße einschließlich der Kristallstruktur (Auftreten *polymorpher Formen*) sowie durch den Gehalt an *Kristallwasser*.

1358 A

Die NIR-Spektroskopie wird überwiegend eingesetzt zu Identitätsprüfungen von festen und halbfesten Analyten sowie zur Analyse komplexer Substanzgemische.

11.9 Raman-Spektroskopie

1359 B

1443 C

1842 C

1881 A

In der **Raman-Spektroskopie** werden Molekülschwingungen in Form von Emissionsspektren gemessen, wobei solche Schwingungen Raman-aktiv sind, bei denen sich mit der Schwingung die *Polarisierbarkeit* des Moleküls ändert.

Im Raman-Spektrum treten im Allgemeinen Banden auf, die eine kleinere Wellenzahl besitzen als das eingestrahlte Anregungslicht (Stokes-Linien). Daneben sind aber auch weniger intensive Banden bei größeren Wellenzahlen zu beobachten (Anti-Stokes-Linien).

11.10 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

1360 D **1453** A

■ In der Kernresonanzspektroskopie untersucht man das Verhalten von Atomkernen. Unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes kommt es zur *Umorientierung* des *Kernspins*, die mit einer energetischen Veränderung verbunden ist.

1361 E

■ Folgende Eigenschaften des Atomkerns begünstigen Kernresonanz-Experimente:

- ein hohes *gyromagnetisches Verhältnis* (γ). Darunter versteht man den Quotienten aus dem magnetischen Moment (μ) und dem Drehimpuls (p): $\gamma = \mu/p$. Das gyromagnetische Verhältnis ist für jede Kernart eine charakteristische Konstante.
- ein großes permanentes magnetischen Moment (μ), dessen Ursache der Kernspin ist.
- eine *Kernspinquantenzahl* $I = \frac{1}{2}$ [^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P]. Es können nur Kerne mit der Kernspinquantenzahl $I \neq 0$ nachgewiesen werden.
- eine hohe natürliche *Häufigkeit*, was vor allem bei Isotopengemischen eine Rolle spielt [z. B. den ^{13}C -Anteil (ca. 1,1 %) im natürlichen Kohlenstoff].

1362 E

■ Ein Atomkern ist NMR-aktiv, wenn seine

- Ordnungszahl (Protonenzahl) und seine Massenzahl ungerade sind.
- Ordnungszahl gerade und seine Massenzahl ungerade sind.
- Ordnungszahl ungerade und seine Massenzahl gerade sind.

■ Ein Atomkern ist NMR-inaktiv, wenn seine Ordnungs- und Massenzahl gerade sind ($I = 0$).

1363 C **1364** C **1365** E **1366** E **1367** C

■ Die Atomkerne ^{12}C , ^{16}O und ^{32}S besitzen jeweils eine gerade Ordnungszahl und eine gerade Massenzahl. Diese Kerne sind NMR-inaktiv; sie besitzen kein magnetisches Moment.

1368 B **1379** C

■ Der *Deuteriumkern* ^2H (= D) besteht aus einem Proton und einem Neutron. Seine Massenzahl ist gerade, die Protonenzahl ungerade. (Deuteriumatome besitzen zwar einen Kernspin, ergeben aber bei den Bedingungen der ^1H -NMR-Spektroskopie kein Kernresonanzsignal!)

1369 A **1414** A

■ Den größten Informationsgehalt für die Struktur des Molekülgerüsts von **Dexamethasondi-hydrogenphosphat-Dinatrium** liefert die ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

1370 E

■ Bei dem Arzneistoff **Flufenaminsäure** können folgende Isotope zur Kernresonanzspektroskopie herangezogen werden [natürliche Isotopenverteilung vorausgesetzt]: (1) ^{13}C – (2) ^{15}N – (3) ^1H – (4) ^{19}F

1371 C

■ Beim Arzneistoff **Fluostigmin** können die Sauerstoffatome (natürliche Isotopenverteilung vorausgesetzt) *nicht* durch ein Kernresonanz-Experiment bestimmt werden.

1372 C

■ Damit ein Isotop NMR-Messungen zugänglich ist, muss die **Kernspinquantenzahl** größer Null sein ($I > 0$).

1373 D

■ In der NMR-Spektroskopie versteht man unter **Relaxation** den energetischen Übergang von einem angeregten Zustand in den Ausgangszustand (Desaktivierung angeregter Kerne). Unter Resonanzbedingungen finden somit kontinuierlich Anregung und Relaxation statt.

1374 C**1375 D****1802 C****1886 B**

■ Im Prinzip besteht ein **NMR-Spektrometer** aus:

- einem Magneten zur Erzeugung eines homogenen Magnetfeldes, in das die zu untersuchende Probe eingebracht wird.
- einem Radiofrequenzsender zur Bestrahlung der Probe mit elektromagnetischen Wellen (aus dem Radiowellenbereich).
- Radiofrequenzempfänger mit Schreiber und Integrator, der die von den Kernen zur Anregung absorbierte Energie misst und als NMR-Spektrum aufzeichnet.

■ Ein Prisma ist ein Bauteil eines UV-Spektrometers zur Erzeugung von monochromatischem Licht.

1376 A

■ In der NMR-Spektroskopie ist die *Fläche unter dem Resonanzsignal* ein Maß für die *Zahl* der NMR-aktiven Kerne in der Probe. Die Fläche wird in eine *Integrationskurve* umgerechnet.

1377 D

■ Die *magnetische Flussdichte* (B_0) ist ein Maß für die Stärke des äußeren Magnetfeldes. Sie wird in Tesla angegeben. Die magnetische Flussdichte beeinflusst die:

- Frequenz (ν) der Präzessionsbewegung eines Kerns. Es gilt, worin γ das gyromagnetische Verhältnis bedeutet: $\nu = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$. Die Frequenz der Präzessionsbewegung ist umso größer, je stärker das Magnetfeld ist.
- Energiedifferenz (ΔE), die zur Überführung des Kerns aus dem energieärmeren in den energiereicheren Zustand aufzuwenden ist: $\Delta E = \gamma \cdot B_0 \cdot \hbar / 2\pi = \hbar \cdot c / \lambda$. Mit anderen Worten, die Wellenlänge (λ) der zur Anregung eines Kerns eingesetzten elektromagnetischen Strahlung hängt ab von der magnetischen Flussdichte.

■ Die *chemische Verschiebung* (δ) eines Protons relativ zum Standard Tetramethylsilan (TMS) ist von der Magnetfeldstärke und somit auch von der Größe der magnetischen Flussdichte unabhängig.

■ Die Kernspinquantenzahl (I) ist eine Eigenschaft des betreffenden Atomkerns und von äußeren Parametern unabhängig.

1378 D**1381 B**

■ **Tetramethylsilan** (TMS) $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$ wird in der NMR-Spektroskopie nicht als Lösungsmittel, sondern als *innerer Standard* eingesetzt. Die Position eines NMR-Signals wird auf das TMS-Signal bezogen.

1379 C 1368 B

■ In der ^1H -NMR-Spektroskopie werden **deuterierte Lösungsmittel** eingesetzt, die im ^1H -NMR-Spektrum keine störenden Signale ergeben. Es wird nämlich bei einer gegebenen Magnetfeldstärke eine für die ^1H -Kerne geeignete Betriebsfrequenz eingestellt, bei der für die D-Kerne keine Kernresonanzsignale registriert werden.

1380 C 1286 B 1846 A

■ **Deuteriumoxid** (D_2O) wird als Lösungsmittel in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie vor allem zum Lösen von polaren, hydrophilen Stoffen eingesetzt.

1381 B 1378 D

■ Für die Festlegung des *Nullpunktes* der **δ -Skala** [in ppm] wird in der ^1H -NMR-Spektroskopie **Tetramethylsilan** (TMS) als innerer Standard eingesetzt.

■ Die Position eines NMR-Signals ist definiert als der Quotient aus der Differenz der Frequenz (ν_i) eines Peaks und der Frequenz (ν_{TMS}) des internen Standards [beide in Hertz] zur Messfrequenz (ν_0) [in MHz] des jeweiligen NMR-Spektrometers. Dies führt zu einem *dimensionslosen* und von der Feldstärke unabhängigen Zahlenwert, der so genannten **chemischen Verschiebung** (δ). Es gilt: $\delta = [\nu_i(\text{Hz}) - \nu_{\text{TMS}}(\text{Hz})]/\nu_0(\text{MHz})$ [ppm]

1382 D 1383 C

■ Die Verbindungen $[(\text{D}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3]$ (1), ein Carbonsäureester, und $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CD}_2-\text{CD}_2-\text{CO}-\text{O}^-\text{Na}^+]$ (2), ein Carbonsäuresalz, sollen miteinander verglichen werden:

- Die Verbindung (1) besitzt – aufgrund der Gruppierung $[(\text{D}_3\text{C})_3\text{Si}]$ – neun chemisch äquivalente $^2\text{H}(=\text{D})$ -Kerne.
- Die Verbindung (1) ergibt im ^1H -NMR-Spektrum – aufgrund der Gruppierung $[-\text{OCH}_3]$ – ein Singulett der Intensität (3 H).
- Die Verbindung (2) ist als Salz polarer als der Ester (1).
- Die Protonen der Verbindung (2) – aufgrund der Gruppierung $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}]$ im Vergleich zu $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3]$ – sind stärker abgeschirmt (Hochfeldverschiebung) als die der Verbindung (1).
- Die Verbindung (2) ist im Lösungsmittel D_2O als interner Standard besser geeignet als die Verbindung (1). Die Verbindung (1) ist in D_2O als Ester weniger gut löslich und zudem würden die Signale der Protonen der Gruppierung $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OCH}_3]$ in Verbindung (1) die Auswertung eines Spektrums erschweren.

1383 C 1382 D

■ Für ^1H -NMR-Messungen kann anstelle von Tetramethylsilan (TMS) in Deuteriumoxid (D_2O) **Natrium-3-(trimethylsilyl)tetradeuteropropionat** $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CD}_2-\text{CD}_2-\text{COO}^-\text{Na}^+]$ als *interner Standard* verwendet werden.

1384 E 1385 D

■ Die Lage eines NMR-Resonanzsignals hängt auch von der angelegten Magnetfeldstärke ab. Da Feldstärke und Resonanzfrequenz zueinander proportional sind, führt eine Verdopplung der Feldstärke auch zu einer Verdopplung der Resonanzfrequenz.

■ Nach Aufgabentext zeigt beispielsweise Tetramethylsilan (TMS) im ^1H -NMR-Spektrum bei einer Flussdichte von 2,35 Tesla ein Resonanzsignal bei 100 MHz. Bei einer Erhöhung der Flussdichte auf 4,70 Tesla ist das Signal dann bei **200 MHz** zu erwarten. Bei **9,39** Tesla würde das Signal bei etwa 400 MHz auftreten.

1853 E

Die theoretischen **Bodenzahl** (N) und die theoretische **Bodenhöhe** (H) können zur Beurteilung der Effizienz einer Trennsäule herangezogen werden.

Die Anzahl der theoretischen Trennstufen (N) berechnet sich nach: $N = 5,54 \cdot (t_R/W_h)^2$, worin t_R = Retentionszeit und W_h = Halbwertsbreite des Peaks bedeuten.

Die Trennstufenzahl für 1,3-Xylen wurde im Aufgabentext berechnet ($N_{1,3\text{-Xylen}} \sim 4986$). Für Toluol ergibt sich theoretische Bodenzahl aus den aufgelisteten Daten zu:

$N_{\text{Toluol}} = 5,54 \cdot (8,0 \text{ min}/0,20 \text{ min})^2 \sim 4217$. Somit gilt: $N_{1,3\text{-Xylen}} > N_{\text{Toluol}}$

Die theoretisch Bodenhöhe (H) berechnet sich aus der Säulenlänge (L) und der theoretischen Bodenzahl (N) wie folgt: $H = L/N$

Mit der Säulenlänge $L = 125 \text{ mm}$ beträgt die theoretischen Bodenhöhe für 1,3-Xylen:

$H_{1,3\text{-Xylen}} = 125 \text{ mm}/4986 \sim 25 \mu\text{m}$

1854 A

Kapillarelektrophorese wird mit **CE** (capillar elektrophoresis) abgekürzt.

1855 E

Größenausschlusschromatographie wird mit **SEC** (size exclusion chromatography) abgekürzt.

14.6 Prüfung Herbst 2013**1856 D****1813 E**

Die **Robustheit** eines Analysenverfahrens kann durch gezielte Veränderungen relevanter Parameter untersucht und mittels eines *Ringversuchs* überprüft werden.

Im Gegensatz zur Präzision, die häufig in Form der relativen Standardabweichung angegeben wird, kann die Robustheit eines Verfahrens zahlenmäßig *nicht* erfasst werden.

1857 E

Die Fettsäuren **Ölsäure** [(*Z*)-Octadec-9-ensäure] und **Elaidinsäure** [(*E*)-Octadec-9-ensäure] können – als *E/Z*-Isomere – eindeutig unterschieden werden durch die Signale der olefinischen Protonen ($R^1\text{-CH=CH-R}^2$) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

1858 D

Als Maßlösungen können *nicht nur* Säuren oder Basen mit der Äquivalenzzahl 1 eingesetzt, wie die Verwendung der Schwefelsäure-Maßlösung mit der Äquivalenzzahl 2 belegt.

Der Verlauf der *Titrationkurve* einer starken Base mit einer starken Säure hängt von der Ausgangskonzentration der Base ab.

Der pH-Wert am *Äquivalenzpunkt* (pT-Wert) der Titration einer Base mit einer Säure ergibt sich aus der Protolysereaktion des am Äquivalenzpunkt vorliegenden Salzes. Titriert man eine starke Base mit einer starken Säure, so bildet sich ein Neutralsalz und der Äquivalenzpunkt entspricht dem Neutralpunkt. Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base bildet sich ein basisches Salz und der Äquivalenzpunkt liegt im Alkalischen. Die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure führt zu einem sauren Salz und der Äquivalenzpunkt liegt im sauren pH-Bereich.

1859 A

■ Im Gemisch der starken Salzsäure [$pK_s(\text{HCl}) = -3$] und der weniger starken Kationsäure Hydroxylaminhydrochlorid [$pK_s(\text{HONH}_3^+) = 5,82$] lässt sich die Salzsäure selektiv alkalimetrisch bestimmen mit einem Indikator, der im schwachen Sauren umschlägt, wie z. B. Methylorange (pH ~ 3,0–4,4).

1860 B**298** B**1734** A

■ *Phenolphthalein* ist ein *einfarbiger* Indikator.

1861 D

■ *Bromthymolblau* ist ein *zweifarbiger* Indikator.

1862 D**307** C**308** B**309** D

■ Der **Umschlagsbereich** eines *zweifarbigen Säure-Base-Indikators* wird durch den pK_a -Wert des Indikators bestimmt, ist aber unabhängig von dessen Totalkonzentration.

■ Der Umschlagsbereich eines *einfarbigen Säure-Base-Indikators* wird auch durch dessen pK_a -Wert bestimmt und hängt darüber hinaus noch von der subjektiv als farbig erkennbaren *Grenzkonzentration* des Indikators ab.

1863 E**20** A

■ Auch bei elektrochemischer Endpunktanzeige von volumetrischen Bestimmungen muss zuvor der **Faktor** (f) der betreffenden **Maßlösung** bestimmt werden.

1864 E**1701** C

■ **Ephedrin-Hydrochlorid** ($pK_s = 9,68$) kann quantitativ bestimmt werden:

- *alkalimetrisch* mit NaOH-Maßlösung in Ethanol unter potentiometrischer Indizierung des Äquivalenzpunktes (*Verdrängungstiteration* der Kationsäure). Für eine direkte alkalimetrische Bestimmung in wässriger Lösung gegen einen Farbindikator ist Ephedrin-Hydrochlorid zu schwach sauer.
- *acidimetrisch* mit Perchlorsäure-Maßlösung in Acetanhydrid unter potentiometrischer Endpunktanzeige; es wird das Chlorid-Ion erfasst.
- *argentometrisch* nach Mohr gegen Kaliumchromat als Indikator; es wird das Chlorid-Ion titriert.

1865 E**365** C**473** D**474** C**1715** C

■ **Chinidinsulfat** kann quantitativ bestimmt werden durch Titration in:

- Acetanhydrid mit Perchlorsäure-Maßlösung bei einem Verbrauch von **3** Äquivalenten Maßlösung. Ein Äquivalent dient zur Protonierung von Sulfat zu Hydrogensulfat. Unter wasserfreien Bedingungen ist auch das Chinolin-N-Atom hinreichend basisch. Da im Salz zwei Kationen vorliegen, resultiert aus der Protonierung des Chinolin-Stickstoffs ein weiterer Verbrauch von zwei Äquivalenten Perchlorsäure-Maßlösung.
- Ethanol mit Natriumhydroxid-Maßlösung unter potentiometrischer Indizierung des Äquivalenzpunktes. In dieser *Verdrängungstiteration* wird die Kationsäure deprotoniert.
- wässriger Lösung mit Blei(II)-nitrat-Maßlösung unter potentiometrischer Indizierung des Endpunktes. Bei dieser *Fällungstiteration* wird das Sulfat-Ion erfasst.

1866 D

■ *Cerimetrische Bestimmungen* erfolgen mit Cer(IV)-Salz-Maßlösungen. Für oxidimetrische Bestimmungen ist daher Cer(III)-sulfat $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3]$ *nicht* geeignet.

1867 E **1681 C**

- **Lysin-Hydrochlorid** $[\text{Cl}^+\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CHNH}_2-\text{COOH}]$ kann quantitativ bestimmt werden:
- nach Auflösen in wasserfreier Ameisensäure/Essigsäure durch Titration mit Perchlorsäure-Maßlösung unter potentiometrischer Indizierung des Endpunktes. Unter Verbrauch von 1 Äquivalent Maßlösung wird die Amino-Funktion (bzw. im Zwitterion die Carboxylat-Gruppe) protoniert.
 - durch Titration mit ethanolischer Natriumhydroxid-Maßlösung in Ethanol mit potentiometrischer Erkennung des Endpunktes (*Verdrängungstitration* der Kationsäure).
 - durch Titration mit NaOH-Maßlösung gegen Phenolphthalein nach Zusatz von Formaldehyd (*Formoltitration*).
 - durch argentometrische Erfassung des Chlorid-Ions.

1868 B **485 A**

■ In einer *galvanischen Zelle* aus einer Eisenelektrode [Eisenblech/Eisen(II)-Salzlösung] und einer Kupferelektrode [Kupferblech/Kupfer(II)-Salzlösung] fließen aufgrund der unterschiedlichen Standardpotentiale Elektronen vom Eisenblech $[\text{E}^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V}]$ zum Kupferblech $[\text{E}^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,35 \text{ V}]$. Es kommt zur Korrosion des Eisenblechs. Das Eisenblech stellt die Anode dar und Fe wird zu Fe(II) oxidiert. Das Kupferblech bildet die Kathode und Cu(II) wird zu Cu reduziert: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

1869 E

■ Zur *argentometrischen Bestimmung* von **Chlorid neben Bromid** wird Bromid in salpetersaurer Lösung mit Wasserstoffperoxid (30 %) zu Brom oxidiert und dieses durch Erwärmen vollständig aus der Lösung verdampft. Für eine Oxidation von Chlorid reicht das Standardpotential von H_2O_2 nicht aus. Danach wird in Gegenwart von Dibutylphthalat mit überschüssiger Silbernitrat-Maßlösung titriert; es fällt schwer lösliches Silberchlorid (AgCl) aus. Danach wird der Überschuss an Ag^+ -Ionen mit Ammoniumthiocyanat-Maßlösung in Gegenwart von Fe(III)-Ionen zurücktitriert; es fällt Silberthiocyanat (AgSCN) aus.

1870 C

■ Die Bildung von Metallionen-Edetat-Komplexen ist ein *entropiegetriebener Prozess* (Entropiezunahme) und kann als Reaktion einer *Lewis-Säure* (Metallion) mit einer *Lewis-Base* (Ligand) aufgefasst werden.

■ Die effektive Stabilität (Konditionalkonstante) eines Metallion-Edetat-Komplexes ist vom pH-Wert der Titrationslösung abhängig.

■ Nicht alle Chelatkomplexe sind in Wasser leicht löslich, wie der Chelatkomplex aus Nickel(II)-Ionen und Diacetyldioxim belegt.

1871 D **1689 C** **1691 D** **1819 D**

■ **Ascorbinsäure** kann in Gegenwart von Iodid *coulometrisch* titriert werden. Dabei wird Iodid *anodisch* zu Iod oxidiert, das Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure umwandelt.

■ Der Endpunkt der Bestimmung kann im *Anodenraum* mit einer Doppel-Platin-Elektrode mittels *Bivoltametrie* indiziert werden. Je größer der konstante Strom zwischen den Generator-elektroden ist, desto rascher wird Iod gebildet und desto schneller ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

1872 D 892 E 893 D 894 A 895 E 896 E 897 E
 898 C 899 E 1828 B

■ *Hydrochinon* (1) ist die reduzierte Form von *p*-Benzochinon und kann daher an einer Quecksilberelektrode *nicht* durch *reduktive* Umsetzung bestimmt werden.

■ **Cystin** (2) kann durch Aufnahme von 2 Elektronen und 2 Protonen zu *Cystein* ($\text{HOOC-CHNH}_2\text{-CH}_2\text{SH}$) reduziert werden.

■ Die aromatische Nitro-Gruppe in **Niclosamid** (3) ist polarographisch aktiv und wird in saurer Lösung zum primären aromatischen Amin reduziert.

1873 E

■ Bei einer **bivoltametrischen Titration** trägt man die Spannung (U) gegen die Zeit (t) oder den Titrationsgrad (τ) auf. Die in der Frage abgebildete Titrationskurve bewegt sich auf einem Spannungsplateau und die Spannung fällt nach Überschreiten des Endpunktes steil ab. Dies ist typisch für eine Titration bei der nur das Titratorsystem ein reversibles Redoxpaar bildet. Dieser Sachverhalt trifft zu für die *Titration* von *Ascorbinsäure* mit *Iod-Maßlösung*. Iod/Iodid bildet ein *reversibles* Redoxpaar und Ascorbinsäure/Dehydroascorbinsäure stellen unter diesen Bedingungen kein reversibles Redoxsystem dar.

1874 E 1786 E

■ Der **Sauerstoffsensord** nach *Clark* besteht aus einer Edelmetallkathode (Pt, Au) als Arbeitselektrode und einer Silberanode als Bezugslektrode in chloridhaltiger Lösung. Zwischen Anode und Kathode wird eine Spannung angelegt. In Betrieb entsteht an der Anode nach Oxidation von Silber in der chloridhaltigen Lösung *Silberchlorid* ($\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$) und an der Kathode wird *Sauerstoff* reduziert ($\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HO}^-$).

1875 D 934 B

■ Bei einer *konduktometrisch* indizierten **Fällungstitation**:

- kann die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt zunehmen. Dies ist der Fall, wenn im Titratorsystem Ionen mit höherer Äquivalentleitfähigkeit enthalten sind [Ag^+NO_3^-] + ($\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$) \rightarrow $\text{AgCl}\downarrow + (\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-)$].
- nimmt die Leitfähigkeit nach den Äquivalenzpunkt zu. Der Überschuss an Maßlösung trägt zur erhöhten Leitfähigkeit bei.
- besteht die Titrationskurve aus zwei annähernd linearen Bereichen, wie z. B. bei der Titration von Natriumchlorid mit Silbernitrat-Maßlösung.

■ Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base kann die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ein Maximum haben.

1876 D 937 D

■ Die **elektrophoretische Mobilität** (μ_{ep}) geladener Teilchen ist abhängig von der *Ladungsdichte* der Teilchen. Unter *Ladungsdichte* versteht man das Verhältnis von *Ionenladung* zum hydrodynamischen *Ionenradius*.

1877 A

■ Die abgebildeten Verbindungen können mittels **HPLC-Analyse** unter Einsatz einer Umkehrphasen-Trennsäule (RP-18-Kieselgel) getrennt und nachgewiesen werden.

■ Alle Verbindungen sind achiral, sodass man sie mittels Polarimetrie ihrer wässrig/ethanolischen Lösungen *nicht* unterscheiden kann.

■ Alle genannten Verbindungen ergeben bei der Esterverseifung in schwefelsaurer Lösung *Salicylsäure*.

1878 B

1057 B

1058 C

- Auf das Phänomen der **Mutarotation** treffen folgende Aussagen zu:
- Unter Mutarotation versteht man die unmittelbar nach Auflösen einer chiralen Verbindung einsetzende Änderung der optischen Drehung der Lösung bis zum Erreichen eines konstanten Endwertes.
 - Das Phänomen kann bei Aldosen und Ketosen beobachtet werden, die zur Oxo-Cyclo-Tautomerie befähigt sind. Mutarotation geht also bei Zuckern mit der Einstellung zwischen halbacetalischen Ringformen und der offenkettigen al-Form einher.
 - Als *Epimere* bezeichnet man Verbindungen mit mehreren asymmetrischen C-Atomen, die sich nur in der Konfiguration an einem einzigen Chiralitätszentrum unterscheiden. Die beim Auflösen von Glucose in Wasser miteinander im Gleichgewicht befindlichen Substanzen α -D-Glucose und β -D-Glucose sind *Epimere* bezüglich des Atoms C-1. Solche *Epimere* bezeichnet man auch als *Anomere*.
 - Sechswertige Zuckeralkohole wie *Sorbitol* (Glucitol) oder *Mannitol* sind nicht zur Oxo-Cyclo-Tautomerie befähigt und ihre wässrigen Lösungen zeigen daher auch *nicht* das Phänomen der Mutarotation.

1879 D

1086 A

■ An die *Lichtquelle* in der **Atomabsorptionsspektroskopie** (AAS) werden folgende Anforderungen gestellt:

- Die für die Messung ausgewählte Linie muss genügend isoliert sein.
- Die Linienbreite der Messlinie muss bedeutend kleiner sein als die Absorptionslinienbreite des zu bestimmenden Elements.
- Die Intensität der Emissionslinie muss genügend groß und zeitlich konstant sein.
- Als Messlinien kann je nach Element auch Licht aus dem UV- oder VIS-Bereich gewählt werden.

■ **Anmerkung:** Der in den Aussagen (3) und (4) verwendete Begriff „Emissionslinie“ ist irreführend. Es handelt sich hierbei um die Messlinie, die von der *Lichtquelle* emittiert wird.

1880 B

1245 C

1251 D

1253 E

■ Bei einem *Fluoreszenzspektrum* wird die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts gegen die Wellenlänge aufgetragen.

■ Unter der *Fluoreszenzquantenausbeute* versteht man den Bruchteil der Anregungslichtenergie, der in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird.

■ Die *Intensität des Fluoreszenzlichts* ist direkt proportional zur Intensität des Anregungslichts, der Fluoreszenzquantenausbeute und dem molaren Absorptionskoeffizienten der Substanz bei der Anregungswellenlänge.

■ Das Fluoreszenzlicht ist im Allgemeinen energieärmer (langwelliger) als die zur Anregung verwendete elektromagnetische Strahlung, weil ein Teil der aufgenommenen Energie strahlungslos abgegeben wird.

1881 A

1359 B

1443 C

1842 C

■ In einem **Raman-Spektrum** wird die Intensität der emittierten Raman-Streustrahlung gegen die Wellenzahl aufgetragen.

■ **Raman-Streustrahlung** tritt auf, wenn sich die *Polarisierbarkeit* des untersuchten Moleküls während einer *Molekülschwingung* ändert.

1882 C

■ Abgebildet ist das IR-Spektrum von **Essigsäure** ($\text{CH}_3\text{-CO-OH}$) mit einer breiten Absorption für die (X-H)-Valenzschwingungen [$\text{X} = \text{O}, \text{C}$] bei $2500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ sowie einer intensiven Absorptionsbande bei 1716 cm^{-1} für die (C=O)-Valenzschwingung. (O-H)- und (C=O)-Gruppe zusammen treten als Strukturelemente in keiner der anderen genannten Substanzen auf.

■ Für Acetonitril fehlt die Absorptionsbande bei etwa 2230 cm^{-1} für die (C≡N)-Valenzschwingung.

1883 E **1328 C**

■ Dargestellt ist das IR-Spektrum von **Essigsäureethylester** ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_3$). Typisch hierfür ist Absorption bei etwa 3000 cm^{-1} für die (C-H)-Valenzschwingungen sowie die intensive Absorptionsbande bei 1742 cm^{-1} für die (C=O)-Valenzschwingung.

1884 A **1354 C** **1355 C** **1356 C**

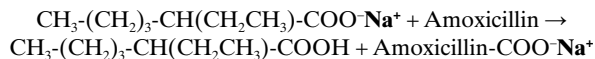
■ Bei der **NIR-Spektroskopie** (Nahes Infrarot) [$\lambda = 0,8\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$] wird energiereichere (kurzwelligere) elektromagnetische Strahlung eingesetzt als in der MIR-Spektroskopie (*normales* Mittleres Infrarot) [$\lambda = 2,5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$]. Die energiereichere Strahlung führt zu sonst nur sehr schwer anregbaren Ober- und Kombinationsschwingungen, die mehr Energie erfordern als Grundschiebungen.

■ Die NIR-Spektroskopie wird vorwiegend zur Identifizierung von festen und halbfesten Substanzen eingesetzt. Auch quantitative Bestimmungen z. B. von Wirkstoffen in Gegenwart von Hilfsstoffen sind möglich.

■ Das Arzneibuch sieht als Messverfahren die Messung der Transmission, die Messung durch diffuse Reflexionen sowie die Messung der Transflexion vor.

1885 E

■ Für die Bildung von Natriumsalzen der β -Lactam-Antibiotika wird häufig das Natrium Salz der **2-Ethylhexansäure** als Reagenz eingesetzt, das deshalb als Verunreinigung im Antibiotikum enthalten sein kann und dessen Gehalt im Rahmen einer Reinheitsprüfung begrenzt wird.



■ Zur Reinheitsprüfung auf 2-Ethylhexansäure ist die Anwendung der Gaschromatographie an einer RP-18-Phase sinnvoll. Der Gehalt an 2-Ethylhexansäure ist auf 0,8 % (m/m) begrenzt.

■ Das IR-Spektrum von **Amoxicillin-Natrium** zeigt eine intensive Bande bei 1686 cm^{-1} für die (C=O)-Valenzschwingung der Amid-Funktion der Seitenkette und eine noch stärkere Absorption bei 1775 cm^{-1} für die (C=O)-Valenzschwingung des β -Lactam-Ringes.

■ Im NMR-Spektrum von Amoxicillin treten aufgrund der Gruppierung [$(\text{CH}_3)_2\text{CR}_2$] des Penicillansäure-Ringsystems Signale im Bereich von $\delta \sim 1\text{--}2\text{ ppm}$ auf.

■ Eine Prüfung auf Natrium-Ionen ist *nicht* sinnvoll, da das Natrium-Kation sowohl im Reagenz als auch im Produkt auftritt und deshalb zur Differenzierung von 2-Ethylhexansäure und Amoxicillin nicht beitragen kann.

1886 B

■ In **NMR-Spektrometern** wird flüssiges Helium zur Kühlung der supraleitenden Kryomagneten benötigt.

1887 C **1406 A** **1407 B** **1888 A**

■ Das tertiäre H-Atom der Isobutyl-Seitenkette [$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-R}$] von **Ibuprofen** führt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu einem Multiplett bei $\delta = 1,82\text{ ppm}$.

1888 A 1406 A 1407 B 1887 C

Das tertiäre H-Atom der 2-Arylpropionsäure-Seitenkette [Ar-CH(CH₃)-COOH] von **Ibuprofen** führt im ¹H-NMR-Spektrum zu einem Quartett bei δ = 3,54 ppm.

1889 C 1390 B

Über die **C-H-Signale** in einem ¹H-NMR-Spektrum lassen sich folgende Aussagen machen:

- Die chemische Verschiebung (δ) des Signals eines H-Atoms wird von der Verteilung der Elektronendichte, sterischen Effekten und Anisotropieeffekten beeinflusst.
- Chemisch äquivalente H-Atomkerne müssen magnetisch *nicht* äquivalent sein.
- Der Resonanzbereich von Alkin-H-Atomen (R-C≡C-H) [δ = 1,8–3,1] liegt gegenüber dem olefinischer H-Atome (R-CH=CH₂) [δ = 4,6–5,0] hochfeldverschoben (R = Methyl).

1890 B 1465 C 1643 E 1756 B 1845 E

Die unterschiedlichen **polymorphen Formen** eines Arzneistoffs können mittels thermischer Analysenverfahren oder mittels IR-Spektroskopie unterschieden werden.

Bei der UV-VIS-Spektroskopie, der HPLC oder GC wird eine *Lösung* des Arzneistoffs untersucht, wodurch Unterschiede im festen Aggregatzustand dann *nicht* mehr zu erkennen sind.

1891 E 1497 B 1569 C 1572 E 1578 C

Über **chromatographische Kenngrößen** lassen sich folgende Aussagen machen:

- Zur Charakterisierung der Effizienz einer Trennsäule kann die *Bodenhöhe* (H) dienen. H entspricht dem Quotienten aus der Säulenlänge (L) und der Bodenzahl (N) [H = L/N]. Je kleiner die Bodenhöhe ist, desto besser ist die Trennleistung einer Chromatographiesäule.
- Der *Kapazitätsfaktor* (k') gibt das Verhältnis der Aufenthaltszeit eines Analyten in der stationären Phase (Nettoretentionszeit t_r) zu seiner Aufenthaltszeit in der mobilen Phase (Totzeit t_d) an [k' = t_r/t_d]. Je größer der Kapazitätsfaktor wird, desto länger verweilt eine Substanz auf der Säule.
- Die *Auflösung* (R_s) [$R_s = 1,18 (t_R^2 + t_R) / b_{0,5} + b_{0,5}$] zwischen zwei Substanzen 1 und 2 ist ein Maß für ihre chromatographische Trennung. In der Definitionsgleichung für (R_s) bedeutet t_R die Gesamtretentionszeit und b_{0,5} die Peakhalbwertsbreite der beiden Komponenten. Für eine *Basislinientrennung* muss die Auflösung den Wert übersteigen: **R_s > 1,5**.

1892 D 1851 C

Aus dem Chromatogramm 1 ergeben sich folgende Retentionszeiten: Luftpeak t_d = 0,6 min

- Gesamtretentionszeit Komponente 1 t_R = 4,2 min – Gesamtretentionszeit Komponente 2 t_R = 5,3 min. Daraus berechnen sich die Nettoretentionszeiten zu: t_r = 3,6 min und t_r = 4,7 min

Aus dem Chromatogramm 2 ergeben sich folgende Retentionszeiten: Luftpeak t_d = 0,6 min

- Gesamtretentionszeit Komponente 1 t_R = 3,2 min – Gesamtretentionszeit Komponente 2 t_R = 5,6 min. Daraus berechnen sich die Nettoretentionszeiten zu: t_r = 2,6 min und t_r = 5,0 min

Der *Trennfaktor* (α) [*relative Retention*] ist definiert: $\alpha = t_r^2 / t_r$, worin t_r die Nettoretentionszeit der beiden Komponenten bedeutet mit t_r > t_r.

Setzt man obige Zahlenwerte ein, so ergibt sich für Chromatogramm 1 ein *Trennfaktor* von: α₁ = 4,7:3,6 ~ 1,3. Für Chromatogramm 2 berechnet sich der Trennfaktor zu: α₂ = 5,0:2,6 ~ 1,9. Chromatogramm 2 unterscheidet sich daher von Chromatogramm 1 durch eine *Verbesserung des Trennfaktors*.

1893 E

1524 D

1525 D

■ Nach dünnstschichtchromatographischer Trennung lassen sich sowohl **Propylgallat** als auch **Gallussäure** mit Eisen(III)-chlorid-Sprühreagenz zu blauen Chelatkomplexen umsetzen, da *beide Substanzen* über *ortho*-ständige phenolische Hydroxyl-Gruppen (Ar-OH) verfügen.

■ Die *Hydroxamsäure-Reaktion* mit Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung und Eisen(III)-chlorid verläuft nur bei einem *Ester* wie Propylgallat positiv.

1894 A

■ In einer HPLC-Säule von hoher Porosität und geringem Druckwiderstand verwendet man als Füllmaterial (stationäre Phase) einen monolithischen Stab, der durch Polymerisation in der Säule erzeugt und anschließend chemisch modifiziert wurde (monolithisches Octadecylsilyl-Kieselgel).

1895 D

1650 E

1767 B

1811 C

■ Da in einer thermogravimetrischen Bestimmung sich während des zersetzungsfreien Schmelzens einer Substanz die Masse nicht ändert, erhält man aus der TG-Kurve keine Information zum Schmelzverhalten eines Stoffes (siehe auch Frage Nr. **1811**).

■ Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat [$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$] ist bei ca. 120 °C unter dem Masseverlust von zwei H_2O -Molekülen in das Trihydrat [$\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$] übergegangen und liegt ab etwa 180 °C als Kupfer(II)-sulfat-Monohydrat [$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] vor. Ab circa 280 °C liegt wasserfreies Kupfer(II)-sulfat [CuSO_4] vor (siehe hierzu auch Frage Nr. **1767**).

■ Da aus der TG-Kurve ersichtlich ist, dass bis etwa 320 °C kein weiterer Masseverlust eingetreten ist, hat bis zu dieser Temperatur auch noch keine Zersetzung von wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat zu Kupfer(II)-oxid [CuO] und Schwefeltrioxid [SO_3] stattgefunden.