

# 6 Säure-Base-Titrationen

## 6.1 Grundlagen

### 6.1.1 Aciditäts- und Basizitätskonstanten

#### Saure, basische, amphotere und neutrale Stoffe

146\* Welche der folgenden Verbindungen bzw. welches Ion stellt die korrespondierende Base zu  $\text{HPO}_4^{2-}$  dar?

- (A)  $\text{H}_2\text{O}$
- (B)  $\text{H}_3\text{O}^+$
- (C)  $\text{OH}^-$
- (D)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- (E)  $\text{PO}_4^{3-}$

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)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- (2)  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- (3)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- (4)  $\text{HSO}_4^-$

- (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 bis 4 = alle sind richtig

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

- (A)  $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^\ominus$
- (B)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- (C)  $\text{Al}(\text{OH})_3$
- (D)  $\text{HSO}_4^-$
- (E)  $\text{PO}_4^{3-}$

#### $\text{pK}_a$ -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 bis 4 = alle sind richtig

151 Welche Aussage trifft zu?

Die thermodynamisch exakte Aciditätskonstante ( $K_a$ ) für  $H_3O^+$  beträgt:

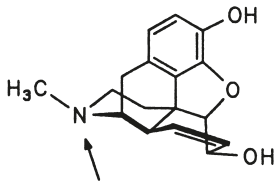
- (A) 1,000
- (B) -1,7404
- (C) -1,7404 mol·L<sup>-1</sup>
- (D) -2
- (E) 55,5 mol·L<sup>-1</sup>

152 Die Basizitätskonstante einer einsäurigen Base sei  $1 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>.

Wie groß ist der entsprechende  $pK_a$ -Wert ihrer korrespondierenden Säure, wenn das Ionenprodukt des Wassers  $1 \cdot 10^{-14}$  mol<sup>2</sup>·L<sup>-2</sup> beträgt?

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

153 Welche Aussage trifft zu?

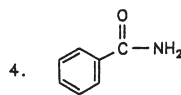
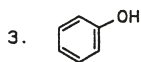
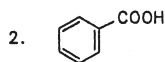
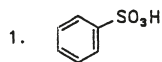


Obige Formel zeigt den Arzneistoff Morphin.

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

154 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)  $4 < 3 < 2 < 1$

155 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

156\* Welchen Wert besitzt die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion von Acetat ( $pK_b = 9,3$ ) mit Ameisensäure ( $pK_a = 3,7$ ) in wässriger Lösung?

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

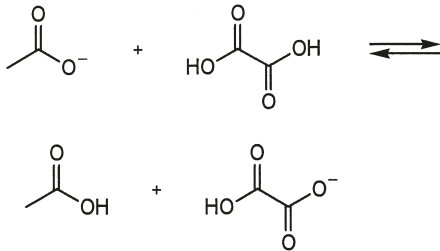
157 Etwa welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion von Ammonium ( $pK_a = 9,25$ ) mit Pyridin ( $pK_b = 8,75$ ) unter Standardbedingungen?

- (A)  $10^{-4}$
- (B)  $3,2 \cdot 10^{-1}$
- (C) 4
- (D) 18
- (E)  $10^4$

158 Etwa welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion von Essigsäure ( $pK_a = 4,75$ ) mit Pyridin ( $pK_b = 8,75$ ) unter Standardbedingungen?

- (A)  $10^{-4}$
- (B) 0,32
- (C) 3,2
- (D)  $4,6 \cdot 10^2$
- (E)  $10^4$

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



$\text{p}K_{\text{a}}$  (Essigsäure) = 4,75;  
 $\text{p}K_{\text{a}1}$  (Oxalsäure) = 1,45

- (A) -3,3  
 (B)  $10^{-3,3}$   
 (C) 3,3  
 (D)  $10^{3,3}$   
 (E)  $10^{6,2}$

### Mehrwertige Protolyte

160\* Welche Aussage über Oxalsäure trifft zu?

- (A)  $\text{p}K_{\text{a}1}$  ist aus statistischen Gründen doppelt so groß wie  $\text{p}K_{\text{a}2}$ .  
 (B)  $\text{p}K_{\text{a}2}$  ist größer als  $\text{p}K_{\text{a}1}$ .  
 (C) Infolge der Symmetrie des Oxalsäure-Moleküls ist  $\text{p}K_{\text{a}1} = \text{p}K_{\text{a}2}$ .  
 (D)  $\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}K_{\text{a}2} = \text{p}K_{\text{w}}$  ( $K_{\text{w}}$  = Ionenprodukt des Wassers).  
 (E)  $\text{p}K_{\text{a}1}$  der Oxalsäure ist größer als der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von Essigsäure.

161\* Welche Aussagen über Salicylsäure treffen zu?

- (1) Der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert der Carboxylgruppe ist kleiner als der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von Benzoesäure.  
 (2) Sie gibt mit Fe(III) einen gefärbten Komplex.  
 (3) Der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert der OH-Gruppe ist größer als der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von Phenol.
- (A) nur 1 ist richtig  
 (B) nur 2 ist richtig  
 (C) nur 3 ist richtig  
 (D) nur 1 und 3 sind richtig  
 (E) 1 bis 3 = alle sind richtig

162 Welche Aussagen treffen zu?

Bei folgenden Säure-Base-Paaren beträgt die Differenz der  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte etwa 5:

- (1)  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$  und  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$   
 (2)  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$   
 (3)  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}/$   
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$  und  
 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-/\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$

- (A) nur bei 1  
 (B) nur bei 3  
 (C) nur bei 1 und 2  
 (D) nur bei 2 und 3  
 (E) bei 1 bis 3 = bei allen

### Ionenprodukt von Wasser

163\* Welche Aussage über das Ionenprodukt des Wassers bei  $100^\circ\text{C}$  trifft zu?

- (A)  $\text{p}K_{\text{w}} = \text{p}K_{\text{a}} \cdot \text{p}K_{\text{b}}$   
 (B)  $\text{p}K_{\text{w},100^\circ\text{C}} > 14$   
 (C)  $\text{p}K_{\text{w},100^\circ\text{C}} < 14$   
 (D)  $\text{p}K_{\text{w},100^\circ\text{C}} = 14$   
 (E)  $\text{p}K_{\text{w}} = \frac{\text{p}K_{\text{a}} + \text{p}K_{\text{b}}}{2}$

### Nivellierung

164\* Die Acidität welcher der folgenden Säuren wird **nicht** durch Wasser als Lösungsmittel nivelliert?

- (A) Perchlorsäure  
 (B) Chlorwasserstoff  
 (C) Salpetersäure  
 (D) Schwefelsäure  
 (E) Essigsäure

165\* Welche Aussagen treffen zu?

Die Basizität der folgenden Basen wird durch Wasser als Lösungsmittel nivelliert:

- (1) Natriumhydrid  
 (2) Natriumamid  
 (3) Natriummethanolat  
 (4) Ammoniak  
 (5) Pyridin
- (A) nur 1 ist richtig  
 (B) nur 1 und 2 sind richtig  
 (C) nur 1, 2 und 3 sind richtig  
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig  
 (E) 1 bis 5 = alle sind richtig

## 11.7 Grundlagen der Fluorimetrie

Zur Fluorimetrie siehe auch MC-Fragen Nr. 1552, 1719, 1720.

### 11.7.1 Prinzip der Methode

#### Fluoreszenz und Phosphoreszenz

**1254\*** Welche Aussagen zu Elektronenübergängen von  $n$ - und  $\pi$ -Elektronen organischer Moleküle treffen zu?

- (1) Die Elektronenübergänge werden üblicherweise mit Hilfe eines Jablonski-Termschemas veranschaulicht.
- (2) Aus einem angeregten Zustand  $S_1$  können die Elektronen durch strahlungslose Inaktivierung (internal conversion) in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehren.
- (3) Aus einem angeregten Zustand  $S_1$  können die Elektronen strahlungslos unter Spinumkehr in einen Triplett-Zustand  $T_1$  (intersystem crossing) übergehen.
- (4) Die Verweildauer der Elektronen in den einzelnen Energieniveaus ist immer gleich.

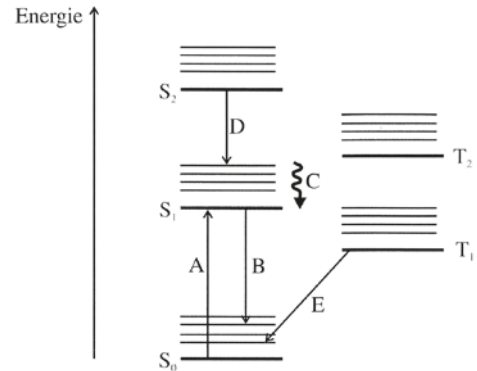
- (A) nur 1 und 2 sind richtig
- (B) nur 1 und 4 sind richtig
- (C) nur 2 und 3 sind richtig
- (D) nur 2 und 4 sind richtig
- (E) nur 1, 2 und 3 sind richtig

**1255\*** Welche Aussagen zu Elektronenübergängen von  $n$ - und  $\pi$ -Elektronen organischer Moleküle treffen zu?

- (1) Beim Übergang von einem Singulett- in einen Triplett-Zustand erfolgt Spinumkehr.
- (2) In einem Singulett-Zustand sind die Elektronenspins parallel.
- (3) Bei der strahlungslosen Inaktivierung wird die Energie der Elektronen in Wärmeenergie umgewandelt (internal conversion).
- (4) Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind strahlungslose Elektronenübergänge.

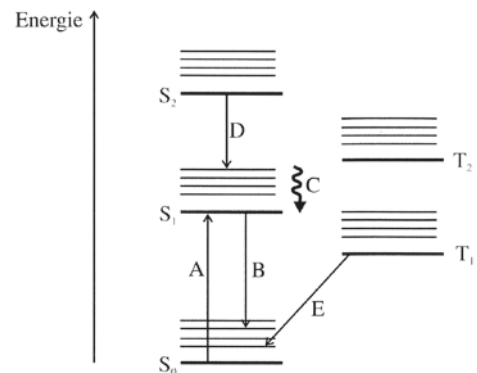
- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 1 und 3 sind richtig
- (D) nur 3 und 4 sind richtig
- (E) 1 bis 4 = alle sind richtig

**1256** Abgebildet ist ein Jablonski-Termschema eines organischen Moleküls mit den Singulett-Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$ , sowie den Triplett-Zuständen  $T_1$  und  $T_2$ . Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen sind mit A bis E bezeichnet.



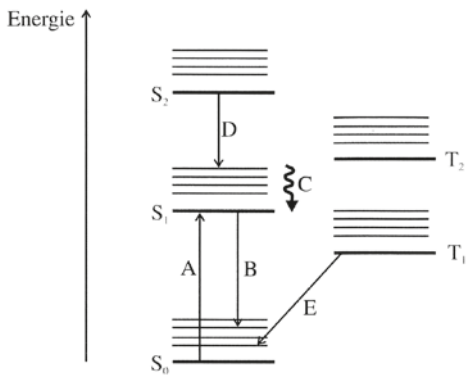
Welcher Übergang repräsentiert den Prozess der Absorption?

**1257** Abgebildet ist ein Jablonski-Termschema eines organischen Moleküls mit den Singulett-Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$ , sowie den Triplett-Zuständen  $T_1$  und  $T_2$ . Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen sind mit A bis E bezeichnet.



Welcher Übergang repräsentiert den Prozess der Fluoreszenz?

**1258** Abgebildet ist ein Jablonski-Termschema eines organischen Moleküls mit den Singulett-Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$ , sowie den Triplett-Zuständen  $T_1$  und  $T_2$ . Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen sind mit A bis E bezeichnet.



Welcher Übergang repräsentiert den Prozess der Relaxation?

**1259\*** Bei welchem der folgenden Vorgänge findet typischerweise eine zweifache Spinumkehr statt?

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

**1260\*** Welche Aussage über die Fluoreszenz organischer Moleküle trifft **nicht** zu?

- (A) Das Fluoreszenzmaximum eines Fluorophors ist gegenüber dem Absorptionsmaximum bathochrom verschoben.
- (B) Fluoreszenz wird häufig bei starren Molekülen beobachtet.
- (C) Es gibt Stoffe, die ultraviolettes Fluoreszenzlicht abstrahlen.
- (D) Die Abklingdauer der Fluoreszenz liegt typischerweise im Sekundenbereich.
- (E) Fluoreszenzerscheinungen beruhen nur auf Singulett-Singulett-Übergängen.

**1261** Welche Aussage zu Fluoreszenz bzw. Fluorimetrie trifft **nicht** zu?

- (A) Fluoreszenz ist eine Erscheinungsform von Photolumineszenz.
- (B) Fluoreszenz tritt ein, wenn nach Anregung eines Moleküls Übergänge von Elektronen zwischen Singulettzuständen erfolgen.
- (C) Die Fluoreszenzstrahlung eines Moleküls ist gegenüber der Anregungsstrahlung zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben.

- (D) Nach Verlöschen der Anregungsstrahlung ist Fluoreszenz, verglichen mit Phosphoreszenz, nur für einen sehr kurzen Zeitraum detektierbar (ca  $10^{-9}$  bis  $10^{-5}$  s).
- (E) Fluorimetrie kann sowohl zu qualitativen als auch zu quantitativen Analysen genutzt werden.

**1262** Welche Aussage zur Fluoreszenz trifft zu?

- (A) Die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung ist kleiner als die Wellenlänge der (monochromatischen) Anregungsstrahlung.
- (B) Bei intensiv fluoreszierenden Substanzen ist die Quantenausbeute größer als 1.
- (C) Die Fluoreszenzintensität ist umgekehrt proportional zum molaren Absorptionskoeffizienten der fluoreszierenden Substanz.
- (D) Für einen gegebenen Stoff gilt, dass die Fluoreszenzintensität der Frequenz der Anregungsstrahlung umgekehrt proportional ist.
- (E) Bei hinreichend kleinen Konzentrationen ist der Quotient aus der Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der Konzentration der fluoreszierenden Substanz eine Konstante.

**1263** Welche Aussagen zur Fluoreszenz treffen zu?

- (1) Die Fähigkeit eines Arzneistoffs zur Fluoreszenz kann bei Absorption an feste Oberflächen zunehmen.
- (2) Die Fähigkeit eines Arzneistoffs zur Fluoreszenz kann durch Komplexbildung zunehmen.
- (3) Die Fähigkeit eines Arzneistoffs zur Fluoreszenz wird durch  $^{19}\text{F}$ -Markierung vervielfacht.
- (4) Die Fluoreszenzintensität kann durch Erhöhung der Anregungsintensität gesteigert werden.

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

**1264** Welche Aussagen treffen zu?

Das Phänomen der Fluoreszenz basiert auf der Emission elektromagnetischer Strahlung nach Anregung mit monochromatischem Licht.

Diese beiden Prozesse gehen mit folgenden Elektronenübergängen des Jablonski-Termschemas einher:

- (1) Übergang vom Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ )
- (2) Übergang vom Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ )
- (3) Übergang vom angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0$ )
- (4) Übergang vom angeregten Singulett-Zustand ( $S_2$ ) in den angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ )
- (5) Übergang vom angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0$ )

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

**1265\*** Welche Aussage trifft zu?

Eine Verbindung zeige bei Bestrahlung sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz. Die entsprechenden Absorptions- bzw. Emissionsmaxima lassen sich wie folgt nach steigender Wellenlänge ordnen:

- (A) Phosphoreszenz, Fluoreszenz, Absorption
- (B) Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Absorption
- (C) Fluoreszenz, Absorption, Phosphoreszenz
- (D) Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz
- (E) Absorption, Phosphoreszenz, Fluoreszenz

**1266** Welche der folgenden Aussagen zu Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz trifft zu?

- (A) Bei der Phosphoreszenz erfolgt die Lichtemission aus angeregten Singulett-Zuständen.
- (B) Bei der Fluoreszenz erfolgt die Lichtemission aus dem Schwingungsgrundzustand eines angeregten Elektronenzustands.
- (C) Im Triplett-Zustand hat ein Molekül kein Spinmoment.

(D) Im Triplett-Zustand ist ein Molekül diamagnetisch.

(E) Fluoreszenz dauert auch nach Beendigung der Anregung noch messbar an.

**1267** Welche Aussagen treffen zu?

Zur Entscheidung, ob bei Lumineszenz einer Verbindung Fluoreszenz oder Phosphoreszenz vorliegt, können beitragen:

- (1) die Größe des Absorptionskoeffizienten
- (2) die Lage des Emissionsmaximums
- (3) die Lage des Absorptionsmaximums
- (4) das Zeitverhalten des Abklingens der Emission

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

**1268** Eine verdünnte schwefelsaure Lösung eines Arzneistoffs ist farblos und zeigt bei entsprechender Anregung eine intensive blaue Fluoreszenz.

Welche Anregungswellenlänge kann **nicht** geeignet sein?

- (A) 200 nm
- (B) 250 nm
- (C) 300 nm
- (D) 350 nm
- (E) 500 nm

**1269\*** Was versteht man unter dem Begriff „Fluoreszenz-Quantenausbeute“

- (A) den **Quotienten** aus den Zahlen der emittierten und der absorbierten Lichtquanten
- (B) die **Differenz** zwischen den Intensitäten von eingestrahlttem und absorbiertem Licht
- (C) das **Produkt** aus Anregungs- und Emissionswellenlänge
- (D) das **Verhältnis** der Intensitäten des in die Küvette eingestrahltten Lichts zur Fluoreszenzintensität
- (E) die **Zahl** der emittierten Lichtquanten pro mol Fluorophor

**1270** Was wird bei der Fluoreszenzspektroskopie als „Quenching“ bezeichnet?

- (A) die Wellenlängendifferenz zwischen absorbiertes und emittierter Strahlung
- (B) die Verringerung der Quantenausbeute des emittierten Lichts durch äußere Effekte (wie z. B. Lösungsmittel, hohe Substanzkonzentrationen)
- (C) die überproportionale Fluoreszenzzunahme bei konstanter Anregungsstrahlung durch Temperaturerhöhung
- (D) die Verschiebung des absorbierten Lichts zu kleineren Wellenlängen durch mesomerstabilisierte Strukturen
- (E) der Wellenlängenbereich, in dem ein Fluoreszenzfarbstoff Licht emittiert

**1271** Welche Aussage zu fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen von Lösungen von Arzneistoffhydrochloriden trifft **nicht** zu? Die Intensität des Fluoreszenzlichts

- (A) ist abhängig von der Anregungswellenlänge
- (B) ist proportional zur Intensität der Anregungsstrahlung
- (C) ist abhängig vom Lösungsmittel
- (D) ist stets unabhängig vom pH-Wert der Lösung
- (E) ist abhängig vom molaren Absorptionskoeffizienten des Analyten bei der Anregungswellenlänge

**1272** Welche Aussagen zur Fluorimetrie treffen zu?

Die Intensität des Fluoreszenzlichts

- (1) ist proportional zur Intensität des einfallenden Lichts
- (2) ist im niedrigen Konzentrationsbereich linear abhängig von der Konzentration der fluoreszierenden Teilchen
- (3) ist proportional zur Intensität des absorbierten Lichts
- (4) ist proportional zur Quantenausbeute
- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 2 ist richtig
- (C) nur 3 ist richtig
- (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
- (E) 1 bis 4 = alle sind richtig

## Fluoreszenzspektroskopie

**1273** Welche Aussagen zur Fluoreszenzspektroskopie treffen zu?

- (1) Die Fluoreszenzspektroskopie gehört zu den emissionsspektroskopischen Verfahrenen.
- (2) Sie beruht auf Elektronenanregungen und deren Singulett-Triplett-Übergängen mit Spinumkehr.
- (3) Fluoreszenz ist auch nach Beendigung der Einstrahlung des Anregungslichts noch nach Sekunden detektierbar.
- (4) Das emittierte Licht ist stets längerwellig als das Anregungslicht.
- (5) Die Intensität des emittierten Lichts ist proportional zur Intensität der Anregungsstrahlung.
- (A) nur 1 und 4 sind richtig
- (B) nur 2 und 5 sind richtig
- (C) nur 1, 4 und 5 sind richtig
- (D) nur 2, 3, 4 und 5 sind richtig
- (E) 1 bis 5 = alle sind richtig

**1274** Welche Aussagen zur Fluoreszenzspektroskopie treffen zu?

- (1) Die Fluoreszenzspektroskopie zählt zur Emissionsspektroskopie.
- (2) Die Fluoreszenz kann auch als Lumineszenz bezeichnet werden.
- (3) Die Fluoreszenz beruht auf Singulett-Singulett-Übergängen.
- (4) Fluoreszenz wird insbesondere bei organischen Molekülen mit starrem Grundgerüst beobachtet.
- (5) Fluoreszenzerscheinungen sind zeitlich unmittelbar an das Vorhandensein von Anregungsstrahlung gebunden.
- (A) nur 1 und 4 sind richtig
- (B) nur 1, 3 und 4 sind richtig
- (C) nur 2, 3 und 5 sind richtig
- (D) nur 1, 2, 3 und 4 sind richtig
- (E) 1 bis 5 = alle sind richtig

## 14 Themenübergreifende Fragen

### 14.1 Anorganische Substanzen

**1790\*** Welche der folgenden Methoden eignen sich zur quantitativen Blei-Bestimmung?

- (1) elektrolytisch als  $\text{PbO}_2$  (anodisch)
  - (2) gravimetrisch als Oxinat
  - (3) als Bleichromat durch Fällungstiteration (geeignete Indizierung vorausgesetzt)
  - (4) kolorimetrisch mit Dithizon
- (A) nur 1 ist richtig  
 (B) nur 1 und 4 sind richtig  
 (C) nur 2 und 3 sind richtig  
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig  
 (E) 1 bis 4 = alle sind richtig

**1791** Mit welchen der folgenden Methoden kann Blei quantitativ bestimmt werden?

- (1) Flammenfärbung
  - (2) Atomabsorptionsphotometrie
  - (3) photometrisch nach Reaktion mit Diphenylthiocarbazon
  - (4) gravimetrische Bestimmung nach Fällung mit überschüssiger Natriumhydroxid-Lösung
- (A) nur 1 ist richtig  
 (B) nur 2 ist richtig  
 (C) nur 1 und 2 sind richtig  
 (D) nur 2 und 3 sind richtig  
 (E) nur 2 und 4 sind richtig

**1792** Welche Aussage trifft zu?

Zur Bestimmung von Bleispuren unter 40 ppb eignet sich als unmittelbares Verfahren (also ohne vorherige chemische Anreicherung) am besten die

- (A) Polarimetrie  
 (B) CD-Spektroskopie  
 (C) Inverse Voltammetrie  
 (D) IR-Spektroskopie  
 (E) NMR-Spektroskopie

**1793\*** Welche der genannten Maßlösungen sind zur direkten Titration von  $\text{Fe}^{2+}$  in schwefelsaurer Lösung geeignet?

- (1) Cer(IV)-nitrat-Maßlösung
  - (2) Kaliumdichromat-Maßlösung
  - (3) Natriumarsenit-Maßlösung
  - (4) Kaliumpermanganat-Maßlösung
- (A) nur 1 und 3 sind richtig  
 (B) nur 2 und 3 sind richtig  
 (C) nur 1, 2 und 4 sind richtig  
 (D) nur 1, 3 und 4 sind richtig  
 (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

**1794\*** Welche Aussagen treffen zu? Arsen(III)-oxid ( $\text{As}_4\text{O}_6$ ) kann maÑanalytisch nach folgenden Methoden bestimmt werden:

- (1) alkalimetrisch durch Titration mit  $\text{NaOH}$ -Maßlösung
  - (2) acidimetrisch durch Titration mit  $\text{HCl}$ -Maßlösung
  - (3) oxidimetrisch durch Titration mit Cer(IV)-Salz-Maßlösung in saurem Milieu
  - (4) oxidimetrisch durch Titration mit  $\text{KBrO}_3$ -Maßlösung in saurem Milieu
  - (5) oxidimetrisch durch Titration mit Iod-Maßlösung in Anwesenheit von  $\text{KHCO}_3$
- (A) nur 5 ist richtig  
 (B) nur 1 und 5 sind richtig  
 (C) nur 1, 2 und 3 sind richtig  
 (D) nur 1, 3 und 5 sind richtig  
 (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig



**1795** Welche Aussage trifft **nicht** zu? Zink(II) zeigt folgende analytisch wichtige Eigenschaften und Reaktionen:

- (A) Maßanalytisch kann Zink(II) durch direkte Titration mit Natrium-EDTA-Lösung bestimmt werden.
- (B) Zink(II) kann aus einer mit Natriumacetat gepufferten wässrigen Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  als weißes Zink(II)-sulfid gefällt werden.
- (C) Zur gravimetrischen Gehaltsbestimmung kann Zink(II) als  $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gefällt und nach dessen Glühen als  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ausgewogen werden.
- (D) Nach Zugabe von  $\text{HgCl}_2$ -Lösung zu einer Zink(II)-Salzlösung fällt ein grauer, später schwarz werdender Niederschlag aus.
- (E) In wässriger Ammoniak-Lösung ist  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  unter Komplexbildung löslich.

**1796\*** Zuckeralkohole wie Mannitol müssen nach *Ph. Eur.* auf eine mögliche Verunreinigung mit Nickel geprüft werden, wobei der Gehalt 1 ppm nicht übersteigen darf. Welche Aussagen zu dieser Reinheitsprüfung treffen zu?

- (1) Nickel kann durch die Verwendung von Raney-Nickel als Hydrierungskatalysator eingeschleppt worden sein.
  - (2) „1 ppm Nickel“ bedeutet, dass höchstens 1 ppm Nickel(II)-hydroxid enthalten sein darf.
  - (3) „1 ppm Nickel“ bedeutet, dass höchstens 1 ppm des Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)-Komplexes enthalten sein darf.
  - (4) Die Reinheitsprüfung kann atomabsorptionsspektrometrisch erfolgen.
  - (5) Die Reinheitsprüfung kann polarimetrisch vorgenommen werden.
- (A) nur 1 und 2 sind richtig
  - (B) nur 1 und 3 sind richtig
  - (C) nur 1 und 4 sind richtig
  - (D) nur 2, 4 und 5 sind richtig
  - (E) nur 3, 4 und 5 sind richtig

**1797\*** Welche Aussagen treffen zu? Die Gehaltsbestimmung von Ammoniumchlorid kann erfolgen:

- (1) argentometrisch nach Volhard
- (2) durch Titration mit Base gegen Methylorange-Mischindikator

- (3) durch Titration mit Base nach Zusatz von Formaldehyd gegen Phenolphthalein
- (4) durch Titration mit Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure unter Zusatz von  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$

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

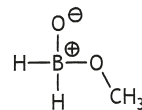
**1798\*** Mit welchem Verfahren kann Ammoniumchlorid quantitativ bestimmt werden?

- (1) argentometrisch nach Volhard
- (2) nach Zusatz von Formaldehyd durch Titration mit Natriumhydroxid-Maßlösung gegen Phenolphthalein
- (3) durch Titration mit Salzsäure-Maßlösung gegen Methylorange

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

**1799\*** Welche der folgenden Aussagen zu Borsäure trifft zu?

- (A) Mit Wasser reagiert Borsäure gemäß folgender Reaktionsgleichung:  
 $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (B) Borsäure ist in Wasser eine starke Mineralsäure mit  $\text{pK}_s < 0$ .
- (C) Durch Umsetzung von Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen wie z. B. Mannitol entsteht eine einbasige Säure ( $\text{pK}_s$  ca. 5 bis 6,5), die mit NaOH-Maßlösung titriert werden kann.
- (D) Bei der Umsetzung von Borsäure mit Methanol und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht die abgebildete Verbindung, die aufgrund ihrer grünen Flammenfärbung identifiziert wird.



- (E) Orthoborsäure und Metaborsäure sind zueinander regioisomere Verbindungen.

**1800** Auf welche Weise lassen sich Chlorid, Iodid und Sulfid simultan quantitativ bestimmen?

- (1) argentometrisch mit einer silberselektiven Elektrode
  - (2) mittels Ionenchromatographie
  - (3) durch Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid-Maßlösung in wasserfreiem Milieu
  - (4) elektrogravimetrisch
- (A) nur 3 ist richtig  
 (B) nur 1 und 2 sind richtig  
 (C) nur 3 und 4 sind richtig  
 (D) nur 2, 3 und 4 sind richtig  
 (E) 1 bis 4 = alle sind richtig

**1801** Wie kann der Gehalt an Fluorid-Ionen in einer ungefärbten wässrigen Mundspüllösung (z. B. 0,2 %ig) maßanalytisch bestimmt werden?

- (A) Ausfällung als schwer lösliches Calciumfluorid und Rücktitration des Überschusses an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit Natriumedetat-Maßlösung in gepufferter Lösung
- (B) direkte Titration mit Salzsäure-Maßlösung gegen Thymolphthalein
- (C) direkte Bestimmung mit Natriumedetat-Maßlösung gegen Calcon im Sauren
- (D) Versetzen mit Kaliumiodid, Redoxtitration des gebildeten Iods mit Thiosulfat-Maßlösung in Anwesenheit von Stärke-Lösung
- (E) direkte Fällungstitration mit Silbernitrat-Maßlösung gegen Eosin

**1802** Welche Aussage trifft **nicht** zu? Iodide lassen sich wie folgt quantitativ bestimmen:

- (A) durch argentometrische Titration bei Indikation mit Iod und Stärke
- (B) nach Fajans mit Eosin als Indikator
- (C) durch Titration mit Iodat-Lösung in stark salzsaurem Milieu
- (D) argentometrisch nach Volhard
- (E) durch Titration mit Kaliumdichromat-Lösung und Diphenylamin als Indikator

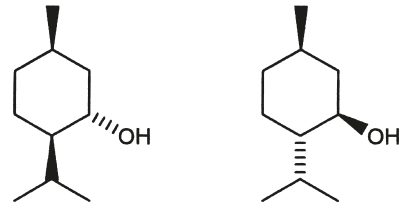
## 14.2 Organische Substanzen

**1803** Welche der folgenden analytischen Verfahren sind zur Identifizierung organischer Stoffe geeignet?

- (1) Biamperometrie (mit zwei Indikatorelektroden)
  - (2) IR-Spektrometrie
  - (3) Massenspektrometrie
  - (4) NMR-Spektrometrie
- (A) nur 3 ist richtig  
 (B) nur 4 ist richtig  
 (C) nur 1 und 3 sind richtig  
 (D) nur 1 und 4 sind richtig  
 (E) nur 2, 3 und 4 sind richtig

**1804** Welche Aussagen treffen zu?

Die abgebildeten Verbindungen können prinzipiell mit folgenden Verfahren unterschieden werden:



- (1) Schmelzpunktbestimmung
  - (2) Gaschromatographie
  - (3) Flüssigchromatographie
  - (4) Kapillarzonenelektrophorese
  - (5) Bestimmung der optischen Drehung
- (A) nur 1 und 3 sind richtig  
 (B) nur 2, 3 und 4 sind richtig  
 (C) nur 2, 4 und 5 sind richtig  
 (D) nur 2, 3, 4 und 5 sind richtig  
 (E) 1 bis 5 = alle sind richtig

**1805** Welche Verfahren eignen sich zur Trennung von Enantiomeren kleiner organischer Moleküle?

- (1) Ultrazentrifugation
- (2) Gaschromatographie
- (3) Kapillarelektrophorese
- (4) Hochleistungsflüssigchromatographie
- (5) Polarimetrie

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

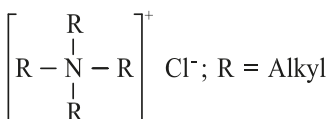
**1806** Welche Bedingungen sind zur Titration von Hydrochloriden primärer aliphatischer Amine geeignet?

- (1) Tetrabutylammoniumhydroxid-Maßlösung, Dimethylformamid als Lösungsmittel
  - (2) wässrige Natriumhydroxid-Maßlösung, Ethanol als Lösungsmittel
  - (3) wässrige Natriumhydroxid-Maßlösung, Zusatz von Formaldehyd-Lösung, Wasser als Lösungsmittel
  - (4) wässrige Natriumhydroxid-Maßlösung, Wasser als Lösungsmittel
- (A) nur 1 ist richtig
  - (B) nur 2 ist richtig
  - (C) nur 2 und 4 sind richtig
  - (D) nur 1, 2 und 3 sind richtig
  - (E) nur 1, 3 und 4 sind richtig

**1807** Welche Bedingungen sind zur Titration von Hydrochloriden tertiärer Amine geeignet?

- (1) Tetrabutylammoniumhydroxid-Maßlösung, Dimethylformamid als Lösungsmittel
  - (2) wässrige Natriumhydroxid-Maßlösung, Ethanol als Lösungsmittel
  - (3) wässrige Natriumhydroxid-Maßlösung, Zusatz von Formaldehyd-Lösung, Wasser als Lösungsmittel
  - (4) wässrige Natriumhydroxid-Maßlösung, Wasser als Lösungsmittel
- (A) nur 3 ist richtig
  - (B) nur 1 und 2 sind richtig
  - (C) nur 2 und 3 sind richtig
  - (D) nur 2 und 4 sind richtig
  - (E) nur 1, 3 und 4 sind richtig

**1808\*** Welche Aussage trifft **nicht** zu? Quartäre Ammoniumchloride der allgemeinen Formel



lassen sich prinzipiell bestimmen:

- (A) mit Natriumhydroxid-Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform/Ethanol/Wasser
- (B) argentometrisch nach Volhard
- (C) nach Zusatz von Quecksilber(II)-acetat in wasserfreiem Milieu
- (D) nach Ionenaustausch an einem stark basischen Ionenaustauscher
- (E) mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens

**1809\*** Welche Aussagen treffen zu?

In einer Mischung von 4-Aminobenzoessäureethylester und 4-Hydroxybenzoessäureethylester lässt sich **einer** der beiden Stoffe spezifisch bestimmen durch:

- (1) Bromometrie
  - (2) quantitative Acylierung (Hydroxylzahl)
  - (3) alkalimetrische Bestimmung der Säure nach Hydrolyse der Estergruppe
  - (4) Nitritometrie
- (A) nur 2 ist richtig
  - (B) nur 4 ist richtig
  - (C) nur 1 und 3 sind richtig
  - (D) nur 2 und 3 sind richtig
  - (E) nur 1, 2 und 4 sind richtig

**1810** Welches der nachstehend skizzierten Analyseverfahren ist zur Trennung von *p*-Hydroxybenzoessäureethylester und *p*-Hydroxybenzoessäureethylester am besten geeignet?

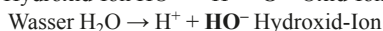
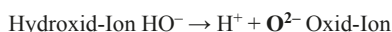
- (A) Ionenaustauschchromatographie (schwach saurer Anionenaustauscher/wässriger Puffer, pH 5)
- (B) Ausschlusschromatographie (quervernetzte Agarose / Wasser)
- (C) Kapillarelektrophorese (Quarzglaskapillare/wässriger Puffer, pH 3)
- (D) Dünnschichtchromatographie (RP-18-Kieselgel/Methanol-Wasser-Essigsäure-Mischung)
- (E) Isoelektrische Fokussierung (Polyacrylamidgel/wässriger Puffer, pH 7)

## 6 Säure-Base-Titrationen

### 6.1 Grundlagen

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.

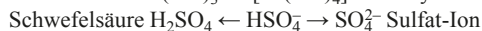
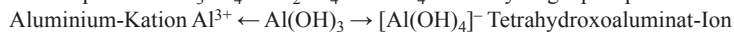
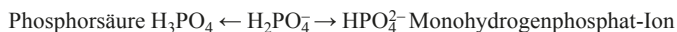
■ Das Acetacidium-Ion  $[CH_3-COOH_2^+]$  ist eine zweibasige Säure, die über Essigsäure  $[CH_3-COOH]$  als Zwischenstufe zu Acetat  $[CH_3-COO^-]$  deprotoniert werden kann.

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

■ Pyridinium-Ionen sind einbasige Säuren, die sich zu Pyridin deprotonieren lassen.

148 D

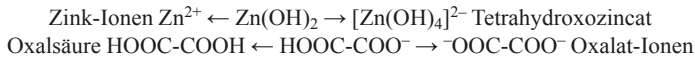
■ Dihydrogenphosphat-Ionen  $[H_2PO_4^-]$ , Aluminiumhydroxid  $[Al(OH)_3]$  und das Hydrogensulfat-Ion  $[HSO_4^-]$  sind *amphotere Substanzen*, die sowohl protoniert als auch deprotoniert werden können. Eisen(III)-hydroxid  $[Fe(OH)_3]$  ist ein *nicht* amphoterer Hydroxid.



149 E

■ Monohydrogenoxalat  $[HOOC-COO^-]$ , Zinkhydroxid  $[Zn(OH)_2]$ , Aluminiumhydroxid  $[Al(OH)_3]$  und das Hydrogensulfat-Ion  $[HSO_4^-]$  sind *amphotere Substanzen*, die sowohl protoniert als auch depro-

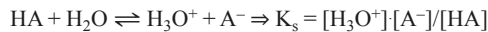
toniert werden können. Das Phosphat-Ion  $[\text{PO}_4^{3-}]$  ist *nicht* amphoter, sondern stellt eine Brønsted-Base dar, die zum Monohydrogenphosphat-Ion  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  protoniert werden kann.



150 D

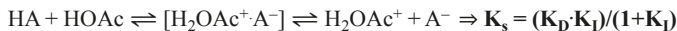
Über die **Aciditätskonstante** ( $K_a$  bzw.  $K_s$ ) einer Säure (HA) lassen sich folgende Aussagen machen:

- 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.*

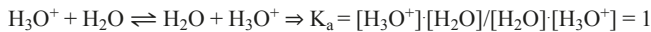
Bei der Ermittlung der Aciditätskonstanten in wasserfreiem Milieu, z.B. in wasserfreier Essigsäure, sind zwei Teilschritte zu berücksichtigen, die Ionisation mit der Ionisationskonstanten ( $K_I$ ) und die Dissoziation mit der Dissoziationskonstanten ( $K_D$ ). Daraus folgt:



Protolyte  $K_I$  Ionenpaar  $K_D$  Ionen

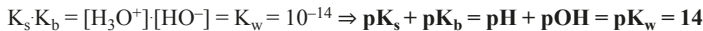
151 A

Die exakte thermodynamische *Aciditätskonstante* für  $\text{H}_3\text{O}^+$  beträgt  $K_a = 1$ .



152 D

Bei einem korrespondierenden Säure-Base-Paar addieren sich  $\text{p}K_s$ - und  $\text{p}K_b$ -Wert bei 25 °C zum Wert 14.

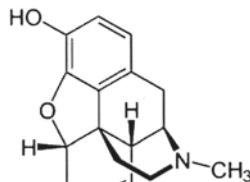


Eine Base mit der Basizitätskonstanten  $K_b = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{p}K_b = -\log K_b = 2$ ) korreliert mit einem  $\text{p}K_s$ -Wert von 12 für die korrespondierende Säure:  $\text{p}K_s = 14 - \text{p}K_b = 14 - 2 = 12$

153 C

Das Analgetikum **Morphin** besitzt eine schwach saure phenolische Hydroxygruppe ( $\text{p}K_a = 9,85$ ) und eine basische tertiäre Amin-Partialstruktur ( $\text{p}K_b = 5,93$ ) [entsprechend einem  $\text{p}K_a$ -Wert für das Hydrochlorid von  $\text{p}K_a = 8,07$ ].

phenolisches Hydroxyl  
 $\text{p}K_a = 9,85$



tertiäres Amin  
 $\text{p}K_a = 8,07 \equiv \text{p}K_b = 5,93$

154 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] ( $C_6H_5-COOH$ ) [ $pK_a = 4,12$ ] < **Benzensulfonsäure** [1] ( $C_6H_5-SO_3H$ ) [ $pK_a = 0,7$ ] ( $4 < 3 < 2 < 1$ ).

155 A

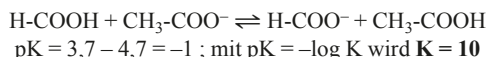
Die genannten Verbindungen lassen sich in folgende Reihe mit *zunehmendem  $pK_a$ -Wert* (fallender Säurestärke) ordnen: **Eisen(III)-chlorid** ( $FeCl_3$ ) [ $pK_a = 2,22$ ] < **Benzoessäure** ( $C_6H_5-COOH$ ) [ $pK_a = 4,21$ ] < **Essigsäure** ( $CH_3-COOH$ ) [ $pK_a = 4,76$ ] < **Kaliumdihydrogenphosphat** ( $KH_2PO_4$ ) [ $pK_a = 7,21$ ]

156 D

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

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

Daher gilt 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 ( $HCOOH$ ) [ $pK_a = 3,7$ ]:



157 A

Für die Reaktion des sauren Ammonium-Ions ( $NH_4^+$ ) [ $pK_a = 9,25$ ] mit dem basischen Pyridin ( $pK_b = 8,75$ ) unter Bildung von Pyridinium-Ionen ( $pK_a = 5,25$ ) berechnet sich die Gleichgewichtskonstante zu:

$$pK = pK_a(HA) - pK_a(BH^+) = 9,25 - 5,25 = 4 ; \text{ mit } pK = -\log K \text{ wird } K = 10^{-4}$$

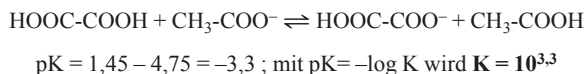
158 C

Für die Reaktion von Essigsäure [ $pK_a = 4,75$ ] mit dem basischen Pyridin ( $pK_b = 8,75$ ) unter Bildung von Pyridinium-Ionen ( $pK_a = 5,25$ ) berechnet sich die Gleichgewichtskonstante zu:

$$pK = pK_a(HA) - pK_a(BH^+) = 4,75 - 5,25 = -0,5 ; \text{ mit } pK = -\log K \text{ wird } K = 3,2$$

159 D

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!**]:



160 B

Auf **Oxalsäure** ( $HOOC-COOH$ ) treffen folgende Aussagen zu:

- Oxalsäure besitzt die Säureexponenten  $pK_{a1} = 1,23$  und  $pK_{a2} = 4,19$ . Die Säure ist in der ersten Protolysestufe eine starke und in der zweiten Protolysestufe eine schwache Säure.
- Oxalsäure ( $pK_{a1} = 1,23$ ) ist in der ersten Protolysestufe eine stärkere Säure als Essigsäure ( $pK_a = 4,76$ ) und vermag deshalb Essigsäure aus ihren Salzen freizusetzen (siehe Frage Nr. 159).

161 E

- Auf **Salicylsäure** (*o*-Hydroxybenzoesäure) treffen folgende Aussagen zu:
  - Salicylsäure besitzt die pK-Werte:  $pK_{a1} = 2,97$  für die Carboxylgruppe und  $pK_{a2} = 11,79$  für das phenolische Hydroxyl.
  - Salicylsäure ( $pK_{a1} = 2,97$ ) ist somit stärker sauer als Benzoesäure ( $pK_a = 4,21$ ).
  - Die phenolische Hydroxygruppe der Salicylsäure ( $pK_{a2} = 11,97$ ) besitzt einen höheren pK<sub>a</sub>-Wert als Phenol ( $pK_a = 9,91$ ).
  - Salicylsäure ergibt mit  $Fe^{3+}$ -Ionen einen gefärbten Chelatkomplex [positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion].

162 C

- Bei vielen mehrbasisigen anorganischen Sauerstoffsäuren beträgt die Differenz ihrer pK<sub>a</sub>-Werte etwa 5 ( $\Delta pK \approx 5$ ):
  - $H_2SO_4$  ( $pK_a = -3$ ) /  $HSO_4^-$  ( $pK_a = 1,92$ )  $\Rightarrow \Delta pK \sim 5$
  - $H_3PO_4$  ( $pK_a = 1,96$ ) /  $H_2PO_4^-$  ( $pK_a = 7,21$ )  $\Rightarrow \Delta pK \sim 5$
  - $H_2PO_4^-$  ( $pK_a = 7,21$ ) /  $HPO_4^{2-}$  ( $pK_a = 12,32$ )  $\Rightarrow \Delta pK \sim 5$
- **Bernsteinsäure** [HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH] besitzt die pK<sub>a</sub>-Werte:  $pK_{a1} = 4,16$  und  $pK_{a2} = 5,61$ . Bei organischen Dicarbonsäuren ist die Differenz zwischen den pK<sub>a</sub>-Werten im Allgemeinen gering.

163 C

- Bei 22 °C beträgt die **Autoprotolysekonstante** (Ionenprodukt) von Wasser:

$$\log K_w = pK_w = pH + pOH = 14$$

- Bei 100 °C nimmt im Vergleich zu 25 °C die Eigendissoziation des Wassers zu und es gilt:  $pK_{w,100^\circ C} < 14$ . Der pH-Wert von reinem Wasser liegt bei 100 °C nahe bei  $pH \approx 6$ .

164 E

- Starke Säuren wie Perchlorsäure ( $pK_a = -9$ ), Chlorwasserstoff ( $pK_a = -3$ ), Salpetersäure ( $pK_a = -1,32$ ) und Schwefelsäure ( $pK_{a1} = -3$ ) werden im *amphiprotischen Lösungsmittel Wasser* auf die Stufe der in diesem Medium stärksten stabilen Säure *nivelliert*. In Wasser ist es das **Hydroxonium-Ion** [ $H_3O^+$ ] ( $pK_a = -1,74$ ).
- Schwache Säuren wie Essigsäure ( $pK_a = 4,76$ ) werden in Wasser *nicht* nivelliert.

165 C

- Starke Basen wie das Hydrid-Ion ( $H^-$ ) im Natriumhydrid [NaH] ( $pK_b = -24,6$ ), das Amid-Ion ( $NH_2^-$ ) in Natriumamid [NaNH<sub>2</sub>] ( $pK_b = -9$ ) oder das Methanolat-Ion ( $CH_3O^-$ ) in Natriummethanolat [ $CH_3ONa$ ] ( $pK_b = -1,5$ ) werden in wässriger Lösung auf die stärkste, in Wasser existenzfähige Base, das **Hydroxid-Ion** [ $HO^-$ ], nivelliert.
- Schwache Basen wie Ammoniak ( $pK_b = 4,76$ ) oder Pyridin ( $pK_b = 8,77$ ) werden in Wasser als Lösungsmittel *nicht* nivelliert.

166 E

- Für den pH-Wert einer starken Säure gilt:  $pH = -\log a_{H^+}$
- Für eine Wasserstoffionen-Aktivität von  $a = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  berechnet sich der pH-Wert zu:  $pH = -\log 3,2 \cdot 10^{-6} = -\log 3,2 - \log 10^{-6} = -0,5 + 6,0 = 5,5$

## 11.7 Grundlagen der Fluorimetrie

1254 E

Die Elektronenübergänge bei der Absorption oder Emission können anschaulich durch ein **Jablonski-Termschema** (siehe Fragen Nr. 1156–1158) dargestellt werden. Dabei handelt es sich um ein *Energieniveauschema*, in dem neben den *Elektronenzuständen* auch die *Schwingungszustände* in einem Molekül abgebildet werden. Die Elektronenübergänge werden mit durchgezogenen Pfeilen dargestellt, während strahlungslose Vorgänge durch gestrichelte (oder punktierte bzw. wellenförmige) Pfeile kenntlich gemacht werden.

Aus einem angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) können Elektronen unter Lichtemission (Fluoreszenz) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) zurückkehren. Die Rückkehr von  $S_1$  nach  $S_0$  kann aber auch durch *strahlungslose* Inaktivierung erfolgen (**internal conversion**). Die freigesetzte Energie wird dabei in Wärmeenergie umgewandelt.

Aus einem angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) können Elektronen strahlungslos unter *Spinumkehr* in einen angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) übergehen (**intersystem crossing**).

Die Verweildauer der Elektronen in den einzelnen Energieniveaus ist unterschiedlich. So ist z.B. die Verweildauer in einem angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) länger als in einem angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ).

1255 C

Beim Übergang vom Singulett-Zustand ( $\downarrow\uparrow$ ) in einen Triplett-Zustand ( $\uparrow\uparrow$ ) erfolgt *Spinumkehr*. Im Singulett-Zustand sind die Elektronenspins antiparallel, in einem Triplett-Zustand sind sie parallel zueinander ausgerichtet.

Bei der strahlungslosen Inaktivierung wird Schwingungsenergie in Wärmeenergie umgewandelt (*internal conversion*).

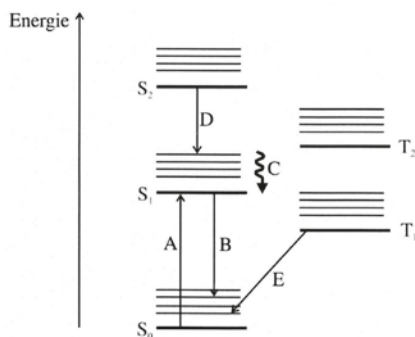
*Fluoreszenz* und *Phosphoreszenz* sind Emissionserscheinungen, die mit der Aussendung elektromagnetischer Strahlung verbunden sind.

1256 A

1257 B

1258 C

Abgebildet ist ein Jablonski-Termschema eines organischen Moleküls mit den Singulett-Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_2$  sowie den Triplett-Zuständen  $T_1$  und  $T_2$





- A kennzeichnet den Prozess der **Absorption** mit einer Elektronenanregung aus dem Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den 1. angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) unter Beibehaltung des Elektronenspins.
- B kennzeichnet den Prozess der **Fluoreszenz**, der Rückkehr des angeregten Elektrons in den Grundzustand unter Beibehaltung der Spinrichtung.
- C kennzeichnet den Prozess der (vibronische) **Relaxation**, der strahlungslosen Desaktivierung höherer Schwingungszustände, wobei die Energie an umgebende Teilchen abgegeben wird.
- D kennzeichnet die **Emission** elektromagnetischer Strahlung beim Übergang aus dem 2. angeregten Singulett-Zustand in den 1. angeregten Singulett-Zustand.
- E kennzeichnet den Vorgang der **Phosphoreszenz**, dem Elektronenübergang vom 1. angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ). Der Prozess ist verbunden mit einer *Spinumkehr*.

## 1259 E

Das Phänomen der **Phosphoreszenz** ist mit einer *zweifachen Spinumkehr* verbunden. Die Phosphoreszenzerscheinung besteht aus folgenden Teilprozessen: Anregung/Absorption: Elektronenübergang  $S_0(\downarrow\uparrow) \rightarrow S_1(\downarrow\uparrow) \Rightarrow$  Intersystem crossing:  $S_1(\downarrow\uparrow) \rightarrow T_1(\uparrow\uparrow) \Rightarrow$  Emission/Phosphoreszenz: Elektronenübergang  $T_1(\uparrow\uparrow) \rightarrow S_0(\downarrow\uparrow)$ . Darin bedeuten:  $S_0$  = Singulett-Grundzustand –  $S_1$  = 1. angeregter Singulett-Zustand –  $T_1$  = 1. angeregter Triplett-Zustand

## 1260 D

Über die **Fluoreszenz** organischer Molekül bzw. die **Fluorimetrie** lassen sich folgende Aussagen machen:

- Grundlage der Fluoreszenz ist die *Emission* von Strahlung, in dem Moleküle aus angeregten Singulett-Zuständen ( $S_x$ ) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) zurückkehren und dabei ihr Elektronensystem die überschüssige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgibt [ $S_x \rightarrow S_0$ -Elektronenübergang;  $x = 1, 2 \dots$ ]. Ein Singulett-Zustand in einem Molekül liegt vor, wenn alle Orbitale paarweise mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt sind.
- Es gibt Stoffe, die *ultraviolettes Fluoreszenzlicht* abstrahlen, bei anderen Stoffen liegt die Fluoreszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und ist mit dem Auge erkennbar.
- Fluoreszenz wird häufig bei Molekülen mit einem *starrten Molekülgerüst* beobachtet.
- *Anregungsspektrum* (Absorptionsspektrum) und *Fluoreszenzspektrum* (Emissionsspektrum) einer Substanz zeigen näherungsweise bezüglich einer bestimmten Wellenlänge einen *spiegelbildlichen Kurvenverlauf*.
- Dabei ist das *Fluoreszenzmaximum* eines Fluorophors gegenüber dem Absorptionsmaximum bathochrom (längerwellig) verschoben (*Stokesche Regel*).
- Als Anregungsquelle zur Fluoreszenz können *Laser* eingesetzt werden.
- Unter *Quenching* versteht man die Verringerung der Quantenausbeute und damit die Verringerung der Fluoreszenzintensität. Als *Quantenausbeute* bezeichnet man den Bruchteil der Energie des Anregungslichts, der in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird.

## 1261 C

Über **Fluoreszenz** bzw. die **Fluorimetrie** lassen sich folgende Aussagen machen.

- Fluoreszenz, eine Erscheinung der *Photolumineszenz*, wird beobachtet, wenn – nach erfolgter Anregung – Elektronen aus angeregten Singulett-Zuständen in den Singulett-Grundzustand zurückkehren. Im Gegensatz zur länger anhaltenden Phosphoreszenz ist Fluoreszenz nur in einem sehr kurzen Zeitraum (ca.  $10^{-9}$  bis  $10^{-5}$  s) nachweisbar. Sie erlischt spontan, sofern keine Anregung mehr stattfindet.
- Die Fluoreszenzstrahlung eines Moleküls ist gegenüber der Anregungsstrahlung zu höheren Wellenlängen (bathochrom) hin verschoben.
- Die Fluorimetrie kann sowohl zu qualitativen als auch zu quantitativen Analysen eingesetzt werden.

## 1262 E

Die *Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung* ist größer (energieärmer) als die Wellenlänge der monochromatischen Anregungsstrahlung, weil ein Teil der Schwingungsenergie im angeregten Elektronenzustand strahlungslos abgegeben wird und die Emission vom Schwingungsgrundzustand des elektronenenergetisch angeregten Zustandes ausgeht (internal conversion).

Die *Quantenausbeute* ist definiert als Zahl der emittierten Photonen zur Zahl der absorbierten Photonen; die Quantenausbeute kann daher *nicht* größer als 1 sein.

Die Intensität des Fluoreszenzlichts ist *direkt proportional* zu folgenden Parametern:  $\epsilon$  = Absorptionskoeffizient der Substanz bei der Anregungswellenlänge;  $I_0$  = Intensität des Anregungslichts;  $Q$  = Quantenausbeute der Fluoreszenz;  $c$  = Konzentration des Analyten. Es gilt:  $I \approx \epsilon \cdot I_0 \cdot Q \cdot c$

Bei hinreichend kleinen Konzentrationen ist der Quotient aus der Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der Konzentration des fluoreszierenden Stoffes eine Konstante.

## 1263 D

Die Fähigkeit eines Arzneistoffes zur Fluoreszenz kann bei Absorption an feste Oberflächen oder durch Komplexbildung zunehmen. Auch nicht fluoreszierende Stoffe können nach Umsetzung mit Fluoreszenzmarken fluorimetrisch bestimmt werden.

Die Fluoreszenzintensität kann durch Erhöhung der Intensität des Anregungslichts gesteigert werden. Die Intensität des Fluoreszenzlichts und des Anregungslichts sind direkt proportional zueinander.

## 1264 D

**Fluoreszenz** basiert auf der Emission elektromagnetischer Strahlung nach vorheriger Anregung des Elektronensystems mit monochromatischem Licht. Dabei treten folgende Teilprozesse auf:

- *Anregung*: Elektronenübergang vom Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den ersten angeregten Singulettzustand ( $S_1$ )
- *Emission*: Elektronenübergang vom ersten angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) in den Singulett-Grundzustand ( $S_0$ )

## 1265 D

Die Fluoreszenzanregung ist in der Regel energiereicher (kurzwelliger) als die Emissionsstrahlung, weil angeregte Elektronensysteme Schwingungsenergie strahlungslos abgeben können (*internal conversion*). Fluoreszenzstrahlung ist zudem kurzwelliger als Phosphoreszenzstrahlung, so dass diese Prozesse in folgende Reihe *steigender Wellenlänge* (abnehmender Energie) geordnet werden können: **Absorption < Fluoreszenz < Phosphoreszenz**

## 1266 B

Bei der *Phosphoreszenz* erfolgt die Lichtemission aus einem angeregten Triplett-Zustand. Im Triplett-Zustand besitzt das Molekül mit zwei ungepaarten Elektronen ein Spinmoment ist somit paramagnetisch.

Bei der *Fluoreszenz* erfolgt die Lichtemission aus dem Schwingungsgrundzustand eines angeregten Elektronenzustandes. Die Fluoreszenz ist *sofort* nach Beendigung der Anregung nicht mehr messbar.

## 1267 D

Ob es sich bei einer Lumineszenzerscheinung um *Fluoreszenz* oder *Phosphoreszenz* handelt, kann mit der Lage des Emissionsmaximums und dem Zeitverhalten des Abklingens der Emission begründet werden. Da der erste angeregte Triplett-Zustand ( $T_1$ ) energetisch günstiger ist als der erste angeregte Singulett-Zustand ( $S_1$ ), ist die Phosphoreszenzstrahlung langwelliger als die Fluoreszenzstrahlung. Die

Fluoreszenz besitzt eine Abklingdauer von etwa  $10^{-8}$  Sekunden, dagegen setzt die Phosphoreszenz erst nach einer Millisekunde ein.

■ Die Absorptionsparameter (Anregungsparameter) sind für Fluoreszenz und Phosphoreszenz gleich.

1268 E

■ *Blaues Fluoreszenzlicht* besitzt eine Wellenlänge von etwa  $\lambda = 500$  nm.

Da bei der Messung Fluoreszenzlicht und Anregungslicht voneinander getrennt werden müssen, kann man für die Elektronenanregung nicht das Licht der gleichen Wellenlänge verwenden.

1269 A

■ Unter **Fluoreszenzquantenausbeute** versteht man den Quotienten aus der Anzahl der emittierten zur Anzahl der absorbierten Lichtquanten (Photonen).

1270 B

■ Unter **Quenching** versteht man die Verringerung der Quantenausbeute des emittierten Lichts durch äußere Einflüsse (z.B. Lösungsmittel, Fremdionen, hohe Substanzkonzentrationen u.a.m.).

1271 D

1272 E

■ Die **Intensität des Fluoreszenzlichts** ist abhängig

- von der Anregungswellenlänge und dem molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) des Analyten bei der Anregungswellenlänge,
- vom Lösungsmittel und dem pH-Wert der Lösung.

■ Die Intensität des Fluoreszenzlichts ist direkt proportional zur Intensität der Anregungsstrahlung (des eingestrahnten Lichts) und direkt proportional zur Fluoreszenzquantenausbeute.

■ Die Intensität des Fluoreszenzlichts ist bei niedrigen Konzentrationen linear abhängig von der Konzentration der fluoreszierenden Teilchen. Trägt man die Fluoreszenzintensität gegen die Probenkonzentration auf, so ergibt sich eine *Gerade*.

1273 C

■ Zur **Fluoreszenzspektroskopie** lassen sich folgende Aussagen machen:

- Die Fluoreszenzspektroskopie gehört zu den emissionsspektroskopischen Verfahren; sie beruht auf Elektronenübergängen aus dem angeregten Singulett-Zustand (ohne Spinumkehr) in den Singulett-Grundzustand.
- Das emittierte Fluoreszenzlicht ist in der Regel langwelliger (energieärmer) als das zur Elektronenanregung verwendete Licht.
- Die Intensität des Fluoreszenzlichts ist proportional zur Intensität der Anregungsstrahlung. Die Fluoreszenzintensität kann durch Erhöhung der Anregungsintensität gesteigert werden.
- Fluoreszenzerscheinungen sind zeitlich unmittelbar an das Vorhandensein von Anregungsstrahlung gebunden.

1274 E

■ Die Fluoreszenzspektroskopie zählt zu den Methoden der *Emissionsspektroskopie*. Die Emission elektromagnetischer Strahlung wird ganz allgemein als **Lumineszenz** bezeichnet.

■ **Fluoreszenz** beruht auf Singulett-Singulett-Elektronenübergängen (Anregung:  $S_0 \rightarrow S_1$  – Emission:  $S_1 \rightarrow S_0$ ). Als Singulett-Zustand bezeichnet man einen Molekülzustand, in dem die Orbitale paarweise mit Elektronen entgegengesetzten Spins ( $\uparrow\downarrow$ ) besetzt sind.

# 14 Themenübergreifende Fragen

## 14.1 Anorganische Substanzen

1790 E

1791 D

1792 C

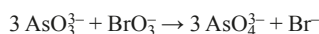
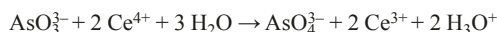
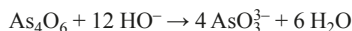
- **Blei(II)-Verbindungen** können mit folgenden Methoden quantitativ bestimmt werden:
- *gravimetrisch* als *Blei(II)-oxinat* durch Fällung mit 8-Hydroxychinolin (Oxin).
  - *chromatometrisch* durch Fällung als *Bleichromat* [ $\text{PbCrO}_4$ ] mit einer Kaliumdichromat-Lösung und 2,6-Dichlorphenolindophenol als Indikator.
  - *kolorimetrisch* (photometrisch) durch Bildung eines roten Chelatkomplexes mit Dithizon (**Diphenylthiocarbazon**)
  - *elektrolytisch* durch oxidative, anodische Abscheidung von *Blei(IV)-oxid* [ $\text{PbO}_2$ ]
  - durch *inverse Voltammetrie* (inverse Polarographie), bei der vor der eigentlichen Bestimmung das Metall elektrolytisch an einer Elektrode abgeschieden wird. Nach Beendigung der Elektrolyse wird zur Blei-Bestimmung durch inversen (umgekehrten) Spannungsvorschub der Auflösungsstrom gemessen.
  - mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) durch Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 283,3 \text{ nm}$ .
- Eine gravimetrische Bestimmung von Pb(II) nach Fällung mit überschüssiger Natriumhydroxid-Lösung gelingt *nicht*, weil Blei(II)-hydroxid [ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ] *amphoter* ist und als Plumbat [ $\text{Pb}(\text{OH})_4$ ]<sup>2-</sup> wieder in Lösung geht.
- Blei ist flammenphotometrisch bestimmbar, jedoch liegt die charakteristische Emissionslinie bei  $\lambda = 368,4 \text{ nm}$  im UV-Bereich und ist mit dem Auge nicht zu erkennen. Daher sind Pb(II)-Verbindungen *nicht* durch *Flammenfärbung* bestimmbar.

1793 C

- **Eisen(II)-Verbindungen** lassen sich wie folgt quantitativ bestimmen:
- *oxidimetrisch* mit Kaliumdichromat- ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), Kaliumpermanganat- ( $\text{KMnO}_4$ ) oder einer Cer(IV)-Salz-Maßlösung. Fe(II) wird durch die Maßlösungen zu Fe(III) oxidiert.
  - Eisen(II) kann *nicht* mit Arsen(III)-Salzen wie Natriumarsenit ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ) zu Fe(III) oxidiert werden. Im Gegensatz zu Eisen(III) bildet Fe(II) keinen gefärbten Komplex mit Thiocyanat-Ionen.

1794 E

- Die Bestimmung von **Arsen(III)-oxid** ( $\text{As}_4\text{O}_6$ ) kann maßanalytisch erfolgen:
- *oxidimetrisch* mit einer Cer(IV)-Salz- oder einer Kaliumbromat-Maßlösung ( $\text{KBrO}_3$ ) bzw. mit einer Iod-Maßlösung ( $\text{I}_2$ ) in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat ( $\text{KHCO}_3$ ). Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



- Die alkalimetrische oder acidimetrische Bestimmung von Arsen(III)-Salzen gelingt *nicht*.

1795 D

- Eine quantitative Bestimmung von **Zink(II)-Verbindungen** kann erfolgen:
- *komplexometrisch* durch Titration mit Natriumedetat-Maßlösung
  - *gravimetrisch* als *Zinksulfid* ( $\text{ZnS}$ ) durch Fällung mit Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) aus acetatgepufferter Lösung
  - *gravimetrisch* durch Fällung als wasserhaltiges *Zinkammoniumphosphat* [ $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ] und nach Glühen Auswiegen als *Zinkpyrophosphat* [ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ].
- Die Bestimmung als Zinkhydroxid [ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ] aus ammoniakalischer Lösung ist *nicht* möglich, weil Zink(II) unter diesen Bedingungen als Amminkomplex [ $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ ] $^{2+}$  wieder in Lösung geht.
- Eine Zink(II)-Salzlösung ergibt mit Quecksilber(II)-chlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) *keine* analytisch verwertbare Reaktion.

1796 C

- Polyole** werden in der Regel durch katalytische Hydrierung eines Zuckers in Gegenwart von *Raney-Nickel* hergestellt, dessen Grenzwert im Arzneibuch auf 1 ppm festgelegt ist. Die Reinheitsprüfung erfolgt mithilfe der *Atomabsorptionsspektrometrie* bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 232 \text{ nm}$  unter Verwendung einer Nickel-Hohlkathoden-Strahlungsquelle und einer Luft-Acetylen-Flamme.

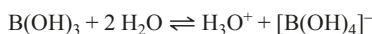
1797 E

1798 C

- Die Gehaltsbestimmung von **Ammoniumchlorid** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) kann erfolgen
- *argentometrisch* nach der Volhard-Methode
  - *alkalimetrisch* mit Natriumhydroxid-Maßlösung und Phenolphthalein als Indikator unter vorheriger Zugabe von überschüssigem Formaldehyd (*Formoltitration*). Der dabei freigesetzte Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) wird als *Methenamin* (Urotropin, Hexamethylentetramin) gebunden.
  - *acidimetrisch* in wasserfreier Essigsäure mit Perchlorsäure-Maßlösung unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat [ $\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$ ]; erfasst wird das Chlorid-Ion ( $\text{Cl}^-$ ).
- Eine Direkttitration des Ammonium-Ions in wässriger Lösung mit einer basischen Maßlösung gegen einen Methylorange-Mischindikator gelingt *nicht*, weil das Ammonium-Ion ( $\text{NH}_4^+$ ) eine zu schwache Säure ist.

1799 C

- Borsäure** ist in Wasser eine schwache einbasige *Lewis-Säure* ( $\text{pK}_s = 9,14$ ), die gemäß folgender Gleichung dissoziiert.



■ Durch Umsetzung von Borsäure mit 1,2-Diolen oder mehrwertigen, vicinalen Alkoholen wie Mannitol oder Sorbitol entsteht eine komplexe einbasige Säure ( $pK_s \approx 5-76,5$ ), die mit NaOH-Maßlösung direkt titriert werden kann.

■ Bei der Umsetzung von Borsäure mit Methanol in schwefelsaurer Lösung entsteht der *Borsäuretrimethylester*  $[B(OCH_3)_3]$ , der mit grüner Flamme brennt.

■ *Orthoborsäure* ( $H_3BO_3$ ) dehydratisiert beim Erhitzen zu *Metaborsäure* ( $HBO_2$ ).

#### 1800 B

■ Die Halogenide **Chlorid** ( $Cl^-$ ) und **Iodid** ( $I^-$ ) sowie **Sulfid** ( $S^{2-}$ ) lassen sich simultan bestimmen mittels

- argentometrischer Titration unter Verwendung einer silberselektiven Elektrode,
- Ionenchromatographie.

■ Die Titrationen mit einer Tetrabutylammoniumhydroxid-Maßlösung (TBAH) dient der Bestimmung schwacher Säuren und die Elektrogravimetrie dient der Bestimmung von Stoffen, die sich kathodisch abscheiden oder anodisch zu einem wägbaren Produkt oxidieren lassen.

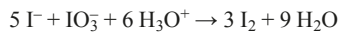
#### 1801 A

■ Die quantitative Bestimmung von **Fluorid-Ionen** ( $F^-$ ) kann durch Hinzufügen einer überschüssigen Calciumchlorid-Maßlösung und Ausfällen von schwer löslichem Calciumfluorid ( $CaF_2$ ) erfolgen. Anschließend wird der Überschuss an  $Ca^{2+}$ -Ionen komplexometrisch mit Natriumedetat-Maßlösung zurücktitriert.

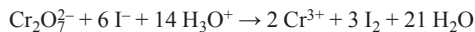
#### 1802 E

■ **Iodid-Ionen** ( $I^-$ ) lassen sich quantitativ erfassen durch:

- *argentometrische* Titration und Indizierung des Äquivalenzpunktes mit Iod und *iodidfreier* Stärke, weil die Blaufärbung durch die Iod-Stärke-Reaktion die Anwesenheit von Iodid-Ionen erfordert.
- *argentometrische* Titration nach Fajans mit Eosin als Indikator.
- *argentometrische* Titration nach Volhard mit überschüssiger Silbernitrat-Maßlösung und Rücktitration des  $Ag^+$ -Überschusses mit Ammoniumthiocyanat-Maßlösung und  $Fe(III)$ -Ionen als Indikator.
- *oxidimetrische* Titration mit Kaliumiodat-Lösung und Rücktitration des ausgeschiedenen Iods mit Natriumthiosulfat-Maßlösung gegen Stärke als Indikator.



■ Eine chromatometrische Direkttitration von Iodid-Ionen mit Kaliumdichromat-Maßlösung gegen Diphenylamin als Indikator ist *nicht* möglich, jedoch ist folgende Vorgehensweise durchführbar: Dichromat oxidiert Iodid in saurer Lösung zu elementarem Iod ( $I_2$ ), das anschließend mit einer Natriumthiosulfat-Maßlösung gegen Stärke als Indikator zurücktitriert wird. Der Chromat-Überschuss wird zuvor durch Zugabe von Ethanol beseitigt.



## 14.2 Organische Substanzen

#### 1803 E

■ Die UV-Vis- und die IR-Spektroskopie sowie die Massenspektrometrie und  $^1H$ - oder  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie sind geeignete Methoden zur Identifizierung (**Strukturaufklärung**) organischer Stoffe.

■ Die Biamperometrie ist *keine* geeignete Methode zur Strukturaufklärung organischer Moleküle.

1804 E

Die Formelabbildungen zeigen (-)-**Isomenthol** (linke Formel) und (+)-**Menthol** (rechte Formel). Beide Substanzen sind *diastereomer* zueinander, so dass sie mithilfe *aller* genannten Analysemethoden unterschieden werden können.

1805 D

Die direkte oder indirekte **Enantiomerentrennung** kann chromatographisch (GC, HPLC) oder elektrophoretisch (CE) erfolgen.

1806 D

- Für die Bestimmung **primärer Aminhydrochloride**  $[\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-]$  sind geeignet:
- die wasserfreie Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid-Maßlösung in DMF als Lösungsmittel, mit der das Kation als schwache Säure erfasst wird. Die direkte Titration des schwach sauren Ammonium-Ions in wässriger Lösung mit NaOH-Maßlösung gelingt *nicht*.
  - die Titration mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Maßlösung in Ethanol als Lösungsmittel in Form einer *Verdrängungstitration*.
  - die Titration mit Natriumhydroxid-Maßlösung nach vorherigem Zusatz von Formaldehyd in Form einer *Formoltitration*.

1807 C

- Für die Bestimmung **tertiärer Aminhydrochloride**  $[\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-]$  sind geeignet:
- die wasserfreie Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid-Maßlösung in DMF als Lösungsmittel, mit der das Kation als schwache Säure erfasst wird. Die direkte Titration des schwach sauren Ammonium-Ions in wässriger Lösung mit NaOH-Maßlösung gelingt *nicht*.
  - die Titration mit einer wässrigen Natriumhydroxid-Maßlösung in Ethanol als Lösungsmittel in Form einer *Verdrängungstitration*.
- Die Titration mit Natriumhydroxid-Maßlösung nach vorherigem Zusatz von Formaldehyd in Form einer Formoltitration gelingt *nicht* mit tertiären Aminen.

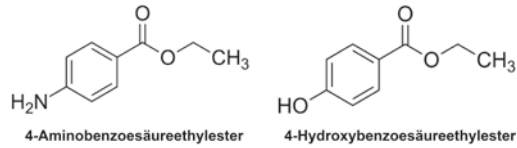
1808 A

- Quartäre Ammoniumchloride**  $(\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-)$  sind *keine* Brönsted-Säuren, so dass sie *nicht* mit Natriumhydroxid-Maßlösung titriert werden können.
- Quartäre Ammoniumchloride lassen sich quantitativ erfassen:
- *argentometrisch* nach Volhard durch Bestimmung des Chlorid-Ions.
  - *acidimetrisch* in wasserfreiem Milieu nach Zusatz von Quecksilber(II)-acetat mit Perchlorsäure-Maßlösung, wobei das Chlorid-Ion bestimmt wird.
  - *acidimetrisch* nach vorherigem Austausch von  $\text{Cl}^-$ -Ionen gegen  $\text{HO}^-$ -Ionen an einem stark basischen Anionenaustauscher ( $\text{HO}^-$ -Form) und Erfassen des quartären Ammoniumhydroxids  $(\text{R}_4\text{N}^+\text{HO}^-)$  im Eluat.
  - mithilfe des Kjeldahl-Verfahrens aufgrund des Gehalts der Substanzen an Stickstoff.

1809 B

1810 D

**4-Aminobenzoesäureethylester** (*Benzocain*) kann von **4-Hydroxybenzoesäureethylester** nur mittels *Nitritometrie* unterschieden werden. Nur Anilin-Derivate wie das 4-Aminobenzoat lassen sich mit Natriumnitrit-Lösung diazotieren.



■ Die Bromierung des aktivierten Aromaten (Bromometrie nach Koppeschaar), die quantitative Acetylierung der HO-Gruppe oder H<sub>2</sub>N-Gruppe (Bestimmung der Hydroxylzahl) bzw. die Hydrolyse der Ethylester-Funktion durch Verseifungstitration ist mit *beiden* Substanzen durchführbar.

■ Zur Trennung und zum Nachweis beider Ester ist die Dünnschichtchromatographie gut geeignet unter Verwendung eines RP-18-Kieselgels als stationärer Phase.

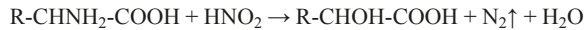
1811 E

■ 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 Wasserstoffatome (R<sup>1</sup>-CH=CH-R<sup>2</sup>) in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

1812 E

■ **Neutrale α-Aminocarbonsäuren** (R-CHNH<sub>2</sub>-COOH) können bestimmt werden:

- aufgrund ihres Ampholytcharakters in wasserfreiem Medium durch Titration mit einer Säure oder durch Titration mit einer Base.
- durch Titration mit Natriumhydroxid-Maßlösung nach vorherigem Zusatz von Formaldehyd (Methode nach Sörensen, Formoltitration).
- durch gasvolumetrische Bestimmung von freigesetztem Stickstoff (N<sub>2</sub>) nach Behandeln mit einer Natriumnitrit-Lösung in saurem Medium (van Slyke-Methode)



■ Die Rücktitration mit Salzsäure-Maßlösung nach Lösen der Aminosäure in überschüssiger Natriumhydroxid-Maßlösung gelingt *nicht*.

1813 D

■ Die Proteine **Humaninsulin** [M<sub>r</sub> = 5,8 kDa; IEP = 5,3] und **Trastuzumab** [M<sub>r</sub> = 145,5 kDa; IEP = 8,45] können getrennt werden durch:

- Flüssigchromatographie (HPLC) an einem geeigneten RP-Träger,
- Größenausschlusschromatographie (SEC) aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Molekülmassen [5,8 vs. 145,5 kDa],
- elektrophoretische Verfahren wie der isoelektrischen Fokussierung aufgrund ihrer unterschiedlichen isoelektrischen Punkte [5,3 vs. 8,45] oder durch micellare elektrokinetische Chromatographie [MEKC].

■ Aufgrund der Schwerflüchtigkeit beider Proteine ist die Gaschromatographie *nicht* geeignet, beide Arzneistoffe zu trennen.

1814 A

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

■ Alle gezeigten 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** als Reaktionsprodukt.