

4 Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der quantitativen pharmazeutischen Analyse

4.1 Größen und Einheiten

4.1.1 Stoffmengen

Der Begriff **Stoffmenge** bezieht sich grundsätzlich nur auf die *Teilchenzahl*, nicht aber auf die Teilchenart (Atom, Ion, Molekül, Radikal). Stoffmengenangaben erfordern deshalb die *Spezifizierung* des Stoffes, auf den sie sich beziehen.

Das Symbol der Stoffmenge ist **n**, die SI-Basiseinheit ist das **Mol** und das Einheitszeichen ist **mol**. Die Kennzeichnung des Stoffes (X) erfolgt durch Angabe der chemischen Formel (in Klammer) hinter dem Stoffmengenzeichen.

Die experimentell bestimmbarer und von der Art des Stoffes unabhängige Teilchenzahl pro Mol wird als **Avogadro-Konstante** N_A bezeichnet. Sie beträgt:

$$N_A = 6,022\,141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Mit der Teilchenzahl N_x eines beliebigen Stoffes (X) ergibt sich dessen Stoffmenge $n(X)$ zu [vgl. **MC-Fragen Nr. 1-4**]:

$$n(X) = \frac{N_x}{N_A} \quad (\text{mol})$$

Ein Mol eines Stoffes besteht aus $6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle). Dies sind ebenso viele Teilchen, wie C-Atome in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C oder H_2O -Moleküle in 18,015 g Wasser enthalten sind.

Die **molare Masse** (M) (früher: Molmasse) einer Substanz ist als Masse der Stoffmenge 1 Mol definiert, sodass mit der **Masse** (m) des Stoffes (X) seine Stoffmenge $n(X)$ auch ausgedrückt werden kann durch [vgl. **MC-Frage Nr. 5**]:

$$n(X) = \frac{m}{M} \quad (\text{mol}) \quad \begin{aligned} n &= \text{Stoffmenge} \\ m &= \text{Masse des Stoffes} \\ M &= \text{molare Masse} \end{aligned}$$

Die Stoffmenge (n) ist daher gleich dem Quotienten aus der Masse (m) einer Stoffportion und der molaren Masse (M). Diese Beziehung bildet die *Grundlage stöchiometrischer Berechnungen*. Für $n(X) = 1$ ist $M = m$.

Aufgrund der Definition des Mols [$M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$] bezeichnet man den Zahlenwert der **molaren Masse (M_r)** (früher: Molekular-, Atom-, Formelgewicht) auch als relative Teilchenmasse (*relative molare Masse*). Molare Massen werden in **$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$** ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) angegeben.

Die **Äquivalentstoffmenge (n^{eq})** eines Stoffes (X) ist das z-fache der molaren Stoffmenge (n); sie ist definiert als Quotient aus der Masse (m) einer Stoffportion und der molaren Masse (M) des Äquivalents. Stoffmengen von Äquivalenten werden ebenfalls in Mol angegeben [vgl. **MC-Frage Nr. 4**].

$$n^{\text{eq}}(X) = \frac{m}{M \cdot (1/z)} = n \cdot z \text{ (mol)}$$

m = Masse
 M = molare Masse
 z = Äquivalentzahl
 n = Stoffmenge

Die Zahl (z) wird *Äquivalentzahl* genannt. Sie ergibt sich aus einer Äquivalenzbeziehung, z. B. aus der Stöchiometrie einer definierten chemischen Reaktion. Bei Ionen entspricht (z) der Ionenladung.

Säure-Base-Reaktion: z = Zahl der H^+ - oder HO^- -Ionen, die das Teilchen aufnehmen oder abgeben kann

Redoxreaktion: z = Zahl der übertragenen Elektronen (= Differenz der Oxidationsstufen eines korrespondierenden Redoxpaars)

Ionenreaktion: z = Betrag der Ladung des betreffenden Ions

4.1.2 Zusammensetzung von Mischphasen

Eine aus mehreren Stoffen bestehende Stoffportion bezeichnet man als *Mischphase*. Zu den analytisch wichtigsten Mischphasen zählen **Lösungen**. Die Charakterisierung der quantitativen Zusammensetzung von Mischphasen erfolgt durch die mengenproportionalen Größen *Masse (m)*, *Stoffmenge (n)* und *Volumen (V)*.

Die **Stoffmengenkonzentration (c)** eines gelösten Stoffes (X) ist definiert als Quotient aus der Stoffmenge (n) der Substanz und dem Gesamtvolumen (V) der Lösung. Sie berechnet sich auch als Quotient aus der Masse (m) des gelösten Stoffes (X) und dem Produkt aus seiner molaren Masse (M) und dem Volumen (V) der Lösung. Die Stoffmengenkonzentration ist daher ein Maß für die Anzahl gelöster Teilchen in einem bestimmten Volumen [vgl. **MC-Fragen Nr. 5-7, 12**]:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

c = Stoffmengenkonzentration
 n = Stoffmenge
 V = Volumen der Lösung
 m = Masse
 M = molare Masse

Angaben zur Stoffmengenkonzentration erfordern die Spezifizierung der Teilchenart, auf die sich diese Angabe bezieht. Daher dienen zur Kennzeichnung der Konzentration eines Stoffes (X) Symbole wie c_x , $c(X)$ oder $[X]$. Werden keine anderen Angaben gemacht, bezieht sich die Stoffmengenkonzentration auf *Wasser* als Lösungsmittel. Wegen der Temperaturfunktion des Volumens ist die Stoffmengenkonzentration eine *temperaturabhängige* Größe.

Die Stoffmengenkonzentration bezogen auf *1 Liter* Lösung wurde früher als **Molarität** bezeichnet und mit dem Symbol **M** abgekürzt. Die Molarität einer Lösung entspricht somit der Anzahl Mole an gelöstem Stoff in 1000 ml Lösung. Die Molarität einer *Maßlösung* wird in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben [vgl. **MC-Fragen Nr. 8, 20**].

Die IUPAC gestattet noch den Gebrauch des Symbols **M**, das dem Namen des Stoffes vorangestellt wird (z. B. 0,1 M-HCl). In *Ph. Eur.* erfolgt hingegen die *Konzentrationsangabe* in $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ in Klammern gesetzt nach dem Namen des Stoffes [z. B. Kaliumpermanganat-Lösung ($0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) oder Kaliumbromat-Lösung ($0,0167 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)].

Für reines Wasser $[M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $1 \text{ ml} = 1 \text{ g}$] errechnet sich die Stoffmengenkonzentration $c(\text{H}_2\text{O})$ zu [vgl. **MC-Frage Nr. 9**]:

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g} / 18 \text{ g} \cdot 1 \text{ l} = \mathbf{55,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Aus der Definition der Basiseinheit Mol folgt auch, dass gleiche Molarität verschiedener Teilchenarten gleiche Zahl an Teilchen im gleichen Volumen bedeutet. Beispielsweise besitzen unter Normbedingungen (Standardbedingungen) [$T = 273,15 \text{ K}$ (0°C), $p = 1013 \text{ mbar} = 101,3 \text{ kPa}$] alle idealen Gase – unabhängig ihrer chemischen Konstitution – ein Volumen von **22,414** Liter pro Mol (*Molvolumen*) und enthalten jeweils $6,022 \cdot 10^{23}$ Gaspartikel. Bei Elektrolyten ist die Dissoziation zu beachten, sodass eine 0,1 M-Blei(II)nitrat-Lösung $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ doppelt so viele Nitrat-Ionen enthält wie eine gleichkonzertierte 0,1 M-Natriumnitrit-Lösung $[\text{NaNO}_2]$ Nitrit-Ionen [vgl. **MC-Fragen Nr. 5, 8**].

Die temperaturunabhängige Größe **Molalität** (b) eines gelösten Stoffes (X) ist das Verhältnis aus seiner Stoffmenge (n) und der Masse (m_L) des Lösungsmittels. Üblicherweise gibt man die Molalität als Anzahl der Mole an, die in 1000 g Lösungsmittel gelöst sind.

$$b(X) = \frac{n(X)}{m_L} \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \begin{aligned} b &= \text{Molalität} \\ n &= \text{Stoffmenge} \\ m_L &= \text{Masse Lösungsmittel} \end{aligned}$$

Die **Äquivalentkonzentration** (c^{eq}) eines gelösten Stoffes (X) ergibt sich aus dem Quotienten der Äquivalentstoffmenge (n^{eq}) und dem Gesamtvolumen (V) der Lösung. Die Äquivalentkonzentration wird in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ oder $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben [vgl. **MC-Fragen Nr. 8, 27–33**]:

$$c^{\text{eq}}(X) = \frac{n^{\text{eq}}(X)}{V} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-3})$$

Daraus folgt für den Zusammenhang zwischen der Stoffmengenkonzentration (c) und der Äquivalentkonzentration (*äquivalente Stoffmengenkonzentration*) (c^{eq}), worin (z) die Äquivalentzahl bedeutet:

$$c^{\text{eq}}(X) = c(X) \cdot z \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

Unter Einbeziehung der Stoffmengeneinheit „Mol“ ist die Äquivalentkonzentration $c^{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$:

- einer *Säure* (nach Brönsted) diejenige Säuremenge, die 1 Mol Protonen abgeben kann [z. B. 36,46 g HCl ($M_r = 36,46$, $z = 1$), 49,05 g H_2SO_4 ($M_r = 98,1$, $z = 2$)].
- einer *Base* (nach Brönsted) diejenige Basenmenge, die 1 Mol Protonen aufnehmen kann [z. B. 40,0 g NaOH ($M_r = 40,00$, $z = 1$), 37,05 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($M_r = 74,1$, $z = 2$)].
- eines *Oxidationsmittels* diejenige Substanzmenge, die 1 Mol Elektronen aufnehmen kann [z.B. 49,03 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M_r = 294,2$; $z = 6$)] [vgl. **MC-Fragen Nr. 26, 31**].
- eines *Reduktionsmittels* diejenige Substanzmenge, die 1 Mol Elektronen abgeben kann.

Als *Konzentrationsangaben* zur Beschreibung der Zusammensetzung von Mischphasen sind auch Bezeichnungen wie Massen- und Volumenkonzentration gebräuchlich.

Die **Massenkonzentration** (β) ist definiert als die Masse (m) des Stoffes (X) pro Gesamtvolumen (V) seiner Lösung. Zwischen der Massenkonzentration (β), der molaren Masse (M) und der Stoffmengenkonzentration (c) eines gelösten Stoffes bestehen folgende Beziehungen [vgl. **MC-Frage Nr. 14**]:

$$\beta(X) = \frac{m}{V} = \frac{M \cdot n(X)}{V} = M \cdot c(X) \quad (\text{g} \cdot \text{l}^{-1})$$

Als **Volumenkonzentration** (σ) eines Stoffes bezeichnet man das Verhältnis des Volumens (V_i) einer Stoffportion (i) zum Volumen (V) der gesamten Mischphase.

$$\sigma_i = V_i/V$$

Zur quantitativen Beschreibung des *Gehaltes* von Mischphasen werden auch Begriffe wie Massenanteil, Volumenanteil oder Stoffmengenanteil verwendet [vgl. **MC-Fragen Nr. 15, 1725**].

Der **Massenanteil (Massengehalt)** (w) eines Stoffes (X) in einer Mischung ist der dimensionslose Quotient aus seiner Masse (m) und der Gesamtmasse (m_m) des Gemischs [vgl. **MC-Fragen Nr. 11, 18**]:

$$w(X) = m/m_m$$

Der Massenanteil wurde *früher* auch Massenbruch genannt, meist sprach man jedoch von Massenprozent oder *Gewichtsprozent*. Der Begriff Gewichtsprozent sollte aber *nicht mehr* verwendet werden.

Berücksichtigt man bei Lösungen deren Dichte (ρ) [Dichte (ρ) = Masse (m)/Volumen (V)], so ergibt sich zwischen dem Massengehalt (w) einer Lösung, der molaren Masse (M) des gelösten Stoffes (X) und seiner Stoffmengenkonzentration (c) folgender Zusammenhang [vgl. **MC-Frage Nr. 10**]:

$$c(X) = \frac{w(X) \cdot \rho}{M} \quad (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

$$\begin{aligned} c &= \text{Stoffmengenkonzentration} \\ w &= \text{Massengehalt} \\ \rho &= \text{Dichte der Lösung} \\ M &= \text{molare Masse} \end{aligned}$$

Der **Volumenanteil** (χ) eines Stoffes (X) in einer binären Mischung aus den Stoffen (X) und (Y) ist der Quotient aus dem Volumen V_x des Stoffes (X) und der Summe der Volumina beider Substanzen *vor* dem Mischvorgang.

$$\chi(X) = \frac{V_x}{V_x + V_y} \quad \begin{aligned} \chi &= \text{Volumenanteil} \\ V_x &= \text{Volumen des Stoffes (X)} \\ V_y &= \text{Volumen des Stoffes (Y)} \end{aligned}$$

Der Volumenanteil wurde früher als Volumenbruch, meistens jedoch als *Volumenprozent* bezeichnet. Auch dieser Begriff sollte *nicht* mehr verwendet werden.

Der **Stoffmengenanteil** (x) gibt das Verhältnis der Stoffmenge eines bestimmten Stoffes zur Gesamtstoffmenge an. Für eine *binäre Mischung* aus den Stoffen (X) und (Y) berechnet sich der Stoffmengenanteil der Substanz (X) zu [vgl. **MC-Frage Nr. 13**]:

$$x(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)} \quad (\sum x_i = 1)$$

Bei mehreren Komponenten gelten entsprechende Gleichungen. Die Summe aller Stoffmengenanteile ($\sum x_i$) einer Mischung ist 1. Der Stoffmengenanteil wurde *früher Molenbruch* genannt.

Weitere in der Analytik häufig genutzte Mengenangaben sind **ppm** (parts per million) und **ppb** (parts per billion). Wenn nichts anderes angegeben ist, versteht man darunter Massenverhältnisse (m/m). Danach bedeutet beispielsweise **Gewichts-ppm** die Menge eines Stoffes in Mikrogramm (μg), die in 1 g Analysenmaterial enthalten ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 15-17, 1725**].

4.1.3 Konzentrationsangaben des Arzneibuches

Entgegen den DIN-Vorschriften verwendet das Arzneibuch noch den Ausdruck „**Prozent (%)**“ entsprechend folgenden Definitionen:

- **Prozent (m/m)** = Prozentgehalt Masse in Masse bedeutet die Anzahl Gramm einer Substanz in 100 g Substanzgemisch (nach DIN: *Massenanteil* in %).
- **Prozent (V/V)** = Prozentgehalt Volumen in Volumen bedeutet die Anzahl Milliliter einer Substanz in 100 ml eines Flüssigkeitsgemischs (nach DIN: *Volumenanteil* in %).

4.1.4 Maßlösungen

Maßlösungen sind Reagenzlösungen bekannter Konzentration. Sie sollten folgenden Anforderungen genügen:

- einfache und reproduzierbare Herstellung,
- Stabilität gegenüber Temperatur- und Lichteinflüssen,
- möglichst hohe Äquivalentmasse (geringer Einwaagefehler),
- Gehalt bzw. Konzentration der Maßlösung müssen über einen längeren Zeitraum konstant bleiben (*Titerbeständigkeit*).

Zur *Konzentrationsangabe* von *Maßlösungen* wird nach Arzneibuch nur noch die **Stoffmengenkonzentration** (*Molarität*) verwendet. In der englischen Version der

Ph.Eur. wird die Molarität mit **M** abgekürzt und dem Namen der Lösung vorangestellt (z. B. „0,1 M hydrochloric acid“). Dies ist nach IUPAC noch zulässig. In der deutschen Version steht die Konzentrationsangabe in Klammern nach dem Namen der Lösung wie zum Beispiel „Salzsäure (0,1 mol · l⁻¹)“ [vgl. **MC-Frage Nr. 20**].

Für die Bestimmung der Molarität von Maßlösungen wird vom Arzneibuch eine *Wiederholpräzision* (Genauigkeit) von **0,2%** gefordert (relative Standardabweichung). Maßlösungen dürfen höchstens **± 10%** von diesem Wert abweichen. Der *Korrekturfaktor (Titer)* (f) einer Maßlösung muss somit im Bereich 0,9–1,1 liegen. *Ph.Eur.* schreibt jedoch nicht vor, wie häufig die Faktoreinstellung erfolgen muss; erfahrungsgemäß sollte die Bestimmung des Titers mindestens fünfmal durchgeführt werden.

Zur Herstellung einer Maßlösung kann man bestimmte Reinsubstanzen [NaCl, KIO₃, KBrO₃, K₂Cr₂O₇] genau einwiegen und in einem definierten Volumen eines Lösungsmittels, meistens Wasser, auflösen. Die Substanzen solcher Maßlösungen sind zugleich auch **Urtiter**, sodass man den *Faktor* der betreffenden Maßlösung aus der Einwaage berechnen kann [vgl. **MC-Frage Nr. 336**].

Andere Maßlösungen lassen sich nur mit annähernd bekannter Konzentration herstellen und man ermittelt anschließend ihren Wirkwert (**Titer**) durch Titration

- mit einer Lösung bekannter Äquivalentkonzentration eines *Urtiters* (**primärer Standard**) oder
- mit einer anderen, bereits eingestellten Maßlösung (**sekundärer Standard**).

Der Titer einer Maßlösung ist ein Faktor, der die Abweichung der angestrebten Stoffmengenkonzentration von ihrem tatsächlichen Wert angibt. Eine Maßlösung mit exakt eingestellter Äquivalentkonzentration hat den Titer 1. Ist der Titer < 1, ist die reale Äquivalentkonzentration geringer, ist der Titer > 1, ist sie höher als die angestrebte Äquivalentkonzentration.

Zur Berechnung der tatsächlichen Äquivalentkonzentration (c^{eq}) einer Maßlösung muss die angestrebte Äquivalentkonzentration (c^{eq}_{*}) mit dem Zahlenwert des Titers (f) multipliziert werden.

$$c^{eq} = f \cdot c^{eq}_* \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$$

Zum Beispiel enthält eine Natriumhydroxid-Lösung (M_r = 40,00) der Konzentration (c = 0,1 mol · l⁻¹) und dem Faktor (f = 0,95) 3,8 g NaOH [40,00 · 0,1 · 0,95] in gelöster Form [vgl. **MC-Fragen Nr. 22–25, 1863**].

Bei Maßlösungen, deren Wirkwert nicht genau zu ermitteln ist und die keine hohe Titerkonstanz aufweisen, ist parallel zur volumetrischen Gehaltsbestimmung ein *Blindversuch* durchzuführen.

Maßlösungen für Bestimmungen mit *elektrochemischer* Endpunktanzeige müssen mit derselben Methode der Endpunkterkennung auch eingestellt werden. Darüber hinaus sollte die *Zusammensetzung der Lösung* für die Titereinstellung derjenigen entsprechen, die bei der betreffenden Gehaltsbestimmung angewendet wird.

Zur **Normierung einer Maßlösung** mit Hilfe eines *Urtiters* (*U*) ergibt sich aus der Äquivalenzbeziehung [$n^{eq}(\text{Lösung}) = n^{eq}(\text{Urtiter})$] für die Äquivalentkonzentration (c^{eq}) der Lösung:

$$c^{eq} = \frac{z(U) \cdot m(U)}{M_r(U) \cdot V(L)}$$

$z(U)$ = Äquivalentzahl Urtiter
 $m(U)$ = Einwaage Urtiter
 $M_r(U)$ = molare Masse Urtiter
 $V(L)$ = Volumen der Lösung

Daraus kann z. B. der Korrekturfaktor einer 1 M- bzw. einer 0,1 M-Maßlösung *nach Arzneibuch* wie folgt berechnet werden [vgl. **MC-Frage Nr. 21**]:

$$F_{1M} = \frac{10^3 \cdot z(U)}{M_r(U)} \cdot \frac{e}{a} \quad F_{0,1M} = \frac{10^4 \cdot z(U)}{M_r(U)} \cdot \frac{e}{a}$$

e = Einwaage Urtiter in *Gramm*

a = Verbrauch *Milliliter* Maßlösung

Wird eine Maßlösung (z. B. NaOH) mit einer anderen Maßlösung (z. B. HCl) als sekundärem Standard eingestellt, so berechnet sich der **Normalfaktor (F_N)** der einzustellenden Maßlösung aufgrund der Äquivalenzbeziehung [$n^{eq}(\text{Base}) = n^{eq}(\text{Säure})$] nach:

$$c^{eq}(\text{NaOH}) = c^{eq}(\text{HCl}) \cdot \frac{V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})},$$

worin c^{eq} = Äquivalentkonzentration und V = Volumen bedeuten. Daraus resultiert [vgl. **MC-Frage Nr. 1735**]:

$$F_N(\text{NaOH}) = F_s(\text{HCl}) \cdot \frac{ml(\text{HCl})}{ml(\text{NaOH})},$$

bzw. in allgemeiner Form:

$$F_N = F_s \cdot \frac{a}{b}$$

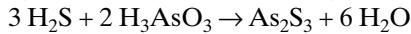
F_N = Faktor der einzustellenden Maßlösung
 F_s = Faktor der zur Einstellung verwendeten Maßlösung
 a = Verbrauch (ml) der zur Einstellung verwendeten Maßlösung
 b = vorgelegte Menge (in ml) an einzustellender Maßlösung

4.2 Stöchiometrische Grundlagen quantitativer Analysen

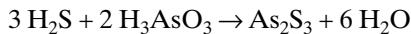
Chemische Reaktionen sind Vorgänge, bei denen Stoffe verändert werden. Der rationelle Ausdruck für die Stoffumwandlung ist die *chemische Reaktionsgleichung*, in der die an der Reaktion beteiligten Atome oder Verbindungen durch Symbole bzw. Substanzformeln wiedergegeben werden. Die linke Seite der Reaktionsgleichung enthält die Ausgangs-

stoffe (Reaktanden, Edukte), die rechte die Formeln der Endstoffe (Produkte). Edukte und Produkte sind durch einen Pfeil getrennt, der zur Produktseite hinweist.

Hinsichtlich der Anzahl und Art der Atome muss die linke Seite der Reaktionsgleichung mit der rechten übereinstimmen. Damit diese Bedingung erfüllt ist, muss man die jeweiligen Substanzformeln mit geeigneten Faktoren (*stöchiometrische Umsatzzahlen*) multiplizieren. Wenn die Molzahlen aller beteiligten Elemente auf beiden Seiten gleich sind, ist die Gleichung *ausgeglichen*.



Da allen Symbolen und Formeln eine quantitative Bedeutung zukommt, können mit ihrer Hilfe auch die Stoffmengen berechnet werden, mit denen Substanzen an chemischen Prozessen teilnehmen. Jede Stoffgleichung stellt somit eine **stöchiometrische Gleichung** dar und gibt Auskunft über die umgesetzten Stoffmengen in Mol.



$$3 \cdot 34 + 2 \cdot 126 = 246 + 6 \cdot 18$$

$$102 + 252 = 246 + 108$$

Aus dem *Gesetz von der Erhaltung der Masse* folgt weiterhin, dass die Summen der Massen beider Seiten der Reaktionsgleichung identisch sein müssen. Hierbei ist die Masse einer Verbindung gleich dem Produkt aus der Stoffmenge (in mol) und der molaren Masse (in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) [siehe Kap. 4.1.1]. Stöchiometrische Formelgleichungen geben aber nur den massenmäßigen Ablauf chemischer Reaktionen wieder, sie vermitteln keinen Aufschluss darüber, nach welchem Mechanismus dies geschieht.

Bei Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind, benutzt man häufig sog. **Ionengleichungen**, die nur die an der Reaktion teilnehmenden Ionen enthalten. Die entsprechenden Gegenionen werden weggelassen. Bei solchen Ionengleichungen muss auch die *Summe der Ionenladungen* auf beiden Seiten des Reaktionspfeils gleich sein.

Stoffgleichung: $5 \text{NaNO}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{NaNO}_3 + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ionengleichung: $5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+} + 9 \text{H}_2\text{O}$

Nicht alle chemischen Reaktionen können analytisch verwertet werden. Zur *maßanalytischen Nutzung einer Reaktion* muss sie gewisse Voraussetzungen erfüllen. Als wichtigste Anforderungen sind zu nennen:

- quantitativer Stoffumsatz (keine „Gleichgewichtsreaktion“),
- stöchiometrisch einheitlicher Verlauf (keine Nebenreaktionen),
- hohe Reaktionsgeschwindigkeit (möglichst spontaner Ablauf),
- genaue Kenntnis der Konzentration der verwendeten Maßlösung,
- Möglichkeit zur visuellen (mit Indikatoren) oder instrumentellen Endpunktanzeige.

4.3 Chemisches Gleichgewicht, Aktivität

Siehe auch Ehlers, **Chemie I**, Kap. 1.10

Alle spontan ablaufenden chemischen Reaktionen führen zu einem *dynamischen Gleichgewichtszustand*, der bei isobarer ($p = \text{const.}$) und isothermer ($T = \text{const.}$) Reaktionsführung durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben werden kann.

4.3.1 Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz besagt:

Eine chemische Reaktion kommt bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck „scheinbar“ dann zum Stillstand (= dynamischer Gleichgewichtszustand), wenn der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert K_c erreicht hat.

K_c wird als **stöchiometrische Gleichgewichtskonstante** bezeichnet. Sind an der Reaktion 2, 3 oder mehrere Moleküle der gleichen Molekülart beteiligt, so ist in der MWG-Gleichung die Konzentration dieser Molekülart in die 2., 3. oder höhere Potenz zu erheben.



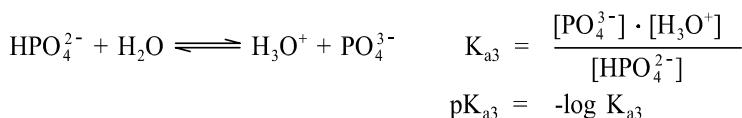
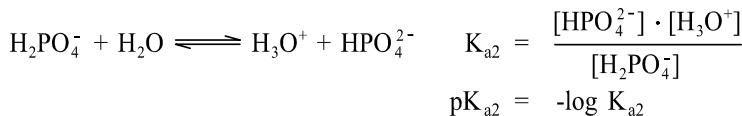
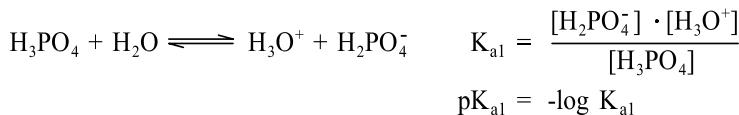
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad [T = \text{const.}]$$

Statt mit den Konzentrationen kann man bei *Gasen (Lösungen)* auch mit den Gasdrücken (osmotischen Drücken) der jeweiligen Reaktionspartner im Reaktionsraum rechnen. Die Gleichgewichtskonstante (K_p) hat dann aber einen anderen Zahlenwert. Nehmen an der Reaktion *feste Stoffe* teil, so können deren Drücke bzw. Konzentrationen unberücksichtigt bleiben.

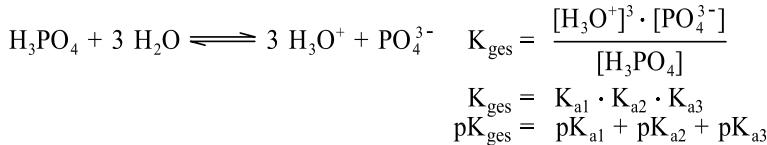
Da sich die Werte der druck- und temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten (K_c) über viele Zehnerpotenzen erstrecken, gibt man in der Regel zur Beschreibung der Gleichgewichtslage einer Reaktion den negativen dekadischen Logarithmus ($\text{p}K_c$) an (**Gleichgewichtsexponent, pK-Wert**).

$$\text{p}K_c = -\log K_c$$

Bei mehrstufig dissoziierenden Protolyten kann für jede einzelne Dissoziationsstufe eine MWG-Gleichung erstellt werden. Zum Beispiel gilt für die dreibasische **Phosphorsäure** (H_3PO_4).



Die Gesamtdissoziationskonstante (K_{ges}) erhält man durch *Multiplizieren* der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Teilschritte, während sich die betreffenden Gleichgewichtsexponenten zum pK-Wert der Gesamtreaktion (p K_{ges}) *addieren*.



Obige Ausführungen über die Anwendung des MWG beziehen sich auf in *homogenen Systemen*, d. h. in einer einzigen Phase (Gas- oder Lösungsphase) ablaufende Reaktionen. Beispiele für *heterogene Gleichgewichtsreaktionen*, wie sie bei Fällungsvorgängen auftreten, werden im Kap. 5.1.2 vorgestellt.

Berechnungen [in Klammer Nr. der MC-Frage]

- [34] Eine Substanz zerfällt gemäß der Gleichung $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$.
- [36] Die zugehörige Gleichgewichtskonstante (K) beträgt $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Wie groß ist die Gleichgewichtskonzentration von $[\text{A}]$, wenn im Gleichgewichtszustand $[\text{AB}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist?

Berechnung: Aufgrund der Stoffgleichung kann $[\text{A}] = [\text{B}]$ gesetzt werden und $[\text{A}]$ errechnet sich nach:

$$K = 10^{-6} = [\text{A}] \cdot [\text{B}] / [\text{AB}] = [\text{A}]^2 / [\text{AB}] = [\text{A}]^2 / 10^{-2}$$

$$[\text{A}]^2 = 10^{-2} \cdot 10^{-6} = 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$[\text{A}] = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Wird bei der gleichen Reaktion die Ausgangskonzentration $[\text{AB}]$ verdoppelt, so erhöht sich die Gleichgewichtskonzentration von $[\text{B}]$ um den Faktor $\sqrt{2}$

Berechnung:

$$K = [\text{B}]^2 / [\text{AB}] \longrightarrow [\text{B}] = \sqrt{K \cdot [\text{AB}]}$$

$$K = [\text{B}]^2 / 2 [\text{AB}] \longrightarrow [\text{B}] = \sqrt{2} \cdot \sqrt{K \cdot [\text{AB}]}$$

- [35] Die Substanz AB wird gemäß der Reaktionsgleichung $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$ gebildet. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion beträgt $K_c = 10^{-4}$, die Konzentration von AB im Gleichgewichtszustand ist $[\text{AB}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Wie groß ist die Konzentration des Eduktes $[\text{A}]$?

Berechnung: $K_c = [\text{A}] \cdot [\text{B}] / [\text{AB}] = [\text{A}]^2 / [\text{AB}] = 10^{-4}$

$$[\text{A}]^2 = 10^{-4} / [\text{AB}] = 10^{-4} / 10^{-6} = 10^{-2}$$

$$[\text{A}] = 10^{-1} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

4.3.2 Ionenstärke, Aktivitätskoeffizienten

Das Massenwirkungsgesetz in der bisher betrachteten Form gilt nur für *ideale Lösungen* mit einer statistischen Partikelverteilung und fehlender Wechselwirkung zwischen den Teilchenarten. Beispielsweise kann in Lösungen starker Elektrolyte die Wechsel-

wirkung zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilchen deren chemisches Potential verringern und dadurch eine geringere Dissoziation vortäuschen. Das MWG darf deshalb auf Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind, nur angewandt werden, wenn die Ionenkonzentrationen so gering sind, dass man die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen vernachlässigen kann.

Dies ist bei starken Elektrolyten ($c > 0,01 - 0,001 \text{ M}$), die vollständig dissoziieren, sowie in konzentrierteren Lösungen von schwachen Elektrolyten ($c > 0,1 \text{ M}$) *nicht* mehr gewährleistet.

Will man das MWG auch in diesen Fällen anwenden, muss man die tatsächlich vorhandene Ionenkonzentration mit Korrekturfaktoren (f) (**Aktivitätskoeffizienten**), die normalerweise < 1 sind, multiplizieren, um die wahre Ionenkonzentration (c) in die chemisch wirksame, z. B. potentiometrisch gemessene Ionenkonzentration (a) (**Aktivität**) umzurechnen.

$$a = f \cdot c \quad (0 \leq f \leq 1)$$

Aktivitätskoeffizienten sind Korrekturgrößen, die den Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen berücksichtigen. Aktivitätskoeffizienten hängen vom verwendeten Lösungsmittel ab. Sie werden mit *zunehmender Konzentration und Ladung aller* in der Lösung vorhandenen Ionen *kleiner*. Mit abnehmender Ionenkonzentration werden die Aktivitätskoeffizienten größer, um bei der Konzentration 0 (unendliche Verdünnung) den Grenzwert 1 zu erreichen. In hinreichend *verdünnten* (idealen) Lösungen weichen die Aktivitäten (a) nur noch geringfügig von den tatsächlichen Konzentrationen (c) ab [vgl. **MC-Fragen Nr. 37, 38**].

Der Aktivitätsbegriff beschränkt sich keineswegs nur auf Elektrolytlösungen, sondern gilt ganz allgemein für alle konzentrierten Lösungen. Bei ungeladenen Teilchen kann aber der Aktivitätskoeffizient in erster Näherung unberücksichtigt bleiben.

Das MWG des Dissoziationsvorganges $[AB] \rightleftharpoons [A^+] + [B^-]$ lautet somit in seiner exakten Form:

$$K_a = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}} \cdot \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

K_a wird als sog. **thermodynamische Gleichgewichtskonstante** bezeichnet.

In verdünnten Lösungen starker Elektrolyte bestimmt die **Ionenstärke** (I) weitgehend die Aktivitätskoeffizienten der Lösung. Bei sehr niedrigen Ionenstärken ($I < 0,01$) ergibt sich der Aktivitätskoeffizient (f_i) eines Stoffes (i) in wässriger Lösung aus folgender von **Debye** und **Hückel** nach einem Näherungsverfahren abgeleiteten Beziehung:

$$\log f_i = -0,509 (n_i)^2 \sqrt{I}$$

f_i = Aktivitätskoeffizient des Ions (i)
 n_i = Ladung des Ions (i)
 I = Ionenstärke der Lösung

Nach dem **Debye-Hückel-Gesetz** ist bei kleiner Ionenstärke der Aktivitätskoeffizient eines Ions stets kleiner 1 und – unabhängig von der stofflichen Natur – *allein* eine Funktion seiner Ladung und der Ionenstärke der Lösung. Die Abweichung von 1 wird umso größer, je höher die Ladung des Ions und je größer die Ionenstärke der Lösung ist.

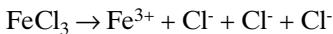
Die Aktivitätskoeffizienten von Anionen (f_-) und Kationen (f_+) lassen sich nicht getrennt erfassen. Man benutzt deshalb in der Praxis sog. *mittlere Aktivitätskoeffizienten* (f_{\pm}). Für einen Elektrolyten der allgemeinen Formel $A_m B_n$ gilt:

$$f_{\pm} = \sqrt[m+n]{(f_+)^m \cdot (f_-)^n}$$

Die **Ionenstärke** (I) einer Lösung kann ermittelt werden, wenn man die Konzentration (c_i) aller in der Lösung vorhandenen Ionenarten (i) mit dem Quadrat ihrer Ladung (n_i) multipliziert, die sich ergebenden Werte summiert und durch 2 dividiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 39-44**].

$$I = 1/2 \sum (n_i)^2 \cdot c_i$$

Zum Beispiel berechnet sich die Ionenstärke einer Eisen(III)-chlorid-Lösung ($c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gemäß nachfolgender Dissoziation zu:



$$I = \frac{1}{2} (3^2 \cdot 0,02 + 1^2 \cdot 0,02 + 1^2 \cdot 0,02 + 1^2 \cdot 0,02) = \mathbf{0,12}$$

Die Ionenstärke einer Lösung beeinflusst auch die elektrolytische Dissoziation schwächer Elektrolyte. Man nutzt dies zum Beispiel bei der acidimetrischen Gehaltsbestimmung von Phosphorsäure aus durch den Zusatz eines Neutralsalzes wie NaCl (siehe Kap. 6.1.4.6 „Verschiebung des Titrierexponenten“).

4.4 Statistische Auswertung von Analysendaten

4.4.1 Grundbegriffe

Bei der **Auswahl** eines **Analysenverfahrens** sind folgende Parameter zu berücksichtigen, wobei an dieser Stelle nur die wichtigsten Parameter aufgelistet werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 45, 66, 1726, 1769**]:

- **Art des Analyten:** Bei der Auswahl einer Methode ist beispielsweise der Aggregatzustand des Analyten (gasförmig, flüssig, fest) zu beachten. Weiterhin spielen funktionelle Gruppen der zu bestimmenden Substanz eine Rolle, ob ein bestimmtes Verfahren aufgrund der Stoffeigenschaften (Säure, Base, Oxidations- oder Reduktionsmittel usw.) überhaupt dafür geeignet ist. Man wird z.B. für ein Molekül nur dann ein photometrisches Verfahren wählen, wenn dessen elektronische Eigenschaften dies erlauben. Darüber hinaus ermöglichen es die funktionellen Gruppen, den Analyten vor der Bestimmung in ein geeignetes Derivat zu überführen und damit einer Bestimmung erst zugänglich zu machen.
- **Konzentration des Analyten** (in einer Probe): Zur Spurenanalytik sind oft andere Methoden heranzuziehen, als bei der Prüfung einer Reinsubstanz.
- **Probenmatrix:** Unter einer Matrix fasst man die Summe aller Begleitstoffe zusammen (Verunreinigungen, Zersetzungspprodukte, in Arzneimitteln zählen dazu auch die Hilfsstoffe). Die Matrix beeinflusst die *Selektivität bzw. Spezifität* eines Verfahrens, d.h. die Richtigkeit eines Verfahrens in Gegenwart anderer Stoffe. Unzureichende Selektivität einer Analysenmethode führt zu systematischen Fehlern.

5 Gravimetrie

Die Gravimetrie ist eine Variante der **Fällungsanalyse**. Sie beruht auf der quantitativen Erfassung schwer löslicher Verbindungen durch *Auswägen* eines Niederschlags. Aus analytischer Sicht ist vor allem die Fällung von *Salzen* bedeutend. Durch Zusammengießen von Lösungen leicht löslicher Salze erzeugt man eine Ionenkombination, in der die Bestandteile eines schwer löslichen Salzes enthalten sind und dieses ausfällt.

Grundlegende Voraussetzungen derartiger Analysen sind die Schwerlöslichkeit eines Stoffes, seine quantitative und spezifische Fällung sowie die chemische Reinheit und die stöchiometrische Zusammensetzung des Niederschlags. Ist die letztgenannte Bedingung nicht erfüllt, muss die primäre **Fällungsform** durch Trocknen, Veraschen oder Glühen in eine stöchiometrisch einheitliche **Wägeform** übergeführt werden (siehe Kap. 5.1.3.1).

Ursachen für *systematische Fehler* bei gravimetrischen Analysen sind vor allem unreine und nicht vorschriftsmäßig hergestellte Reagenzlösungen, ungeeignete Fällungsbedingungen, zu knappes oder zu reichliches Auswaschen des Niederschlags sowie die Wägung nichttemperierter Gefäße.

Im Vergleich zu fällungstitrimetrischen Bestimmungen (siehe Kap. 8) bietet die Gravimetrie einige Vorteile. Sie ist ein breit anwendbares Absolutverfahren sehr hoher Präzision, das keine Kalibrierung und keinen Indikator zur Endpunktkennung benötigt. Durch Verwendung eines Reagenzüberschusses ist zudem die Konzentration an zu bestimmender Substanz in Lösung nach beendeter Fällung kleiner als bei volumetrischen Fällungsanalysen. Auch ist die verwertbare Zahl an Fällungstitrationen beschränkt, da zur Äquivalenzpunktbestimmung fast jede Fällungstitration einen eigenen Indikator benötigt.

Nachteilig bei der Gravimetrie ist, dass sie ein sehr zeitaufwändiges Verfahren darstellt und stets die Abtrennung des Niederschlags erfordert. Dies kann, sofern keine optimale Teilchengröße für die Filtrierbarkeit erzielt wurde, Schwierigkeiten bereiten [vgl. **MC-Fragen Nr. 92, 93**]

5.1 Grundlagen

5.1.1 Gravimetrische Grundoperationen

5.1.1.1 Lösen

Nur in den seltensten Fällen steht eine *Analysenlösung* zur Verfügung bzw. sind die zu analysierenden Substanzen in Wasser gut löslich. In der Regel setzt man starke Säuren zur Herstellung der Ausgangslösung ein oder führt einen Aufschluss der Substanzen durch.

Die *qualitative Analyse* lässt erkennen, welche Methoden zu einer Lösung führen. Die grundlegenden Arbeitsweisen zum Lösen von Substanzen wurden daher im Band „**Analytik I**“, Kapitel 1.2, bereits vorgestellt. Im Allgemeinen ist das Löseverfahren zu wählen, das am schnellsten und sichersten zum Ziel führt.

Darüber hinaus sind beim Lösevorgang auch die Eigenschaften der zu bestimmenden Substanz zu berücksichtigen. Besitzt z. B. ein Stoff reduzierende Eigenschaften, so dürfen keine oxidierenden Lösungs- und Aufschlussmittel verwendet werden, es sei denn, die Substanz soll über ein Oxidationsprodukt analysiert werden.

Die quantitativen Aspekte der Löslichkeit und ihre Beeinflussung werden im Kapitel 5.1.2 noch detailliert besprochen.

5.1.1.2 Fällen

Die Bildung eines Niederschlags aus einer Lösung erfolgt durch Zugabe des Fällungsreagenzes. Die Fällung eines Salzes stellt im Prinzip die Umkehrung seiner Auflösung dar. Im Gegensatz zum Lösen ist aber die Fällung eine *chemische Reaktion*, die durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst wird.

Für die weitere Bearbeitung des Niederschlags ist eine gute Filtrierbarkeit von Nutzen. Man wählt deshalb vorzugsweise **kristalline Fällungen**. Je größer hierbei die Kristalle sind, desto rascher verläuft der Filtrationsvorgang und desto leichter ist ein Auswaschen des Fällungsproduktes möglich. Von Nachteil ist die Kristallgröße dann, wenn dadurch Verunreinigungen in das Kristallgitter eingelagert werden.

Aus thermodynamischer Sicht ist die Fällung eine *Phasenbildung*. Sie unterliegt den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie z. B. das Verdampfen einer Flüssigkeit oder das Erstarren einer Schmelze. Aus statistischen Gründen (**Entropieabnahme!**) ist eine spontane Kristallbildung eher unwahrscheinlich. Jede Fällung erfordert eine *Induktionsperiode*, in der die primären *Kristallkeime* langsam gebildet werden. Dies bedeutet in der Praxis, dass man zu Beginn einer Fällung nur wenige Tropfen des Fällungsmittels für die Kristallbildung hinzugibt. Durch weitere Zudosierung des Reagenzes wachsen bevorzugt die entstandenen Primärkeime und bilden größere Partikel. Die weitere Vergrößerung der Kristallkeime geschieht in der Wärme, indem durch kurzes Aufkochen eine Vergrößerung des Niederschlags herbeigeführt wird.

Darüber hinaus ist zu beachten, dass sehr reine Lösungen zur *Übersättigung* neigen, d. h., es erfolgt keine Ausfällung, obwohl das Löslichkeitsprodukt der Substanz bereits überschritten wird (siehe Kap. 5.1.2.2). Ursache hierfür ist die hohe Oberflächenenergie der Primärteilchen. Die Aufhebung der Übersättigung bzw. das Auslösen einer Fällung kann durch Zugabe von *Impfkristallen* erreicht werden. Generell beruht die Wirkung eines **Keimbildners** (Impfkristall, Verunreinigungen, Glaswand) auf der Ver-

minderung der Grenzflächenspannung und in einer Vergrößerung des Teilchenradius unter Bildung eines grobkristallinen Niederschlags.

In der Praxis haben sich folgende Arbeitsbedingungen bewährt: Fällen aus *verdünnter* Lösung bei *erhöhter* Temperatur, *langsame* Zugabe des Reagenzes unter Rühren (Vermeiden eines lokalen Reagenzüberschusses) und die *Reifung* des Niederschlags (langsame Bildung eines Niederschlags, ggf. durch längeres Stehenlassen in der Mutterlauge).

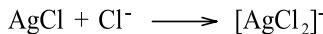
Fällungsgrad: Das Ausmaß einer Fällung kann aus der Anfangs- und Endkonzentration der zu bestimmenden Substanz berechnet werden. Der **Fällungsgrad** (α) ist wie folgt definiert:

$$\alpha = 1 - \frac{c \cdot V_e}{c_o \cdot V_a}$$

c = Endkonzentration
c_o = Anfangskonzentration
V_e = Endvolumen
V_a = Anfangsvolumen

Für gravimetrische Bestimmungen wird ein Fällungsgrad von 99,9 % gefordert. Ein hoher Fällungsgrad kann erreicht werden, wenn man die Fällung aus verdünnten Lösungen (großes V_a) mit einem Überschuss an Fällungsmittel (kleines c) vornimmt, sofern letzteres nicht zur Bildung löslicher Komplexe führt.

Komplexbildung (siehe auch Kap. 5.1.2.4): Manche schwer löslichen Niederschläge können durch Komplexbildung mit dem Fällungsreagenz ganz oder teilweise wieder in Lösung gehen. Als Beispiel sei das Auflösen von **Silberchlorid** (AgCl) in konz. Salzsäure genannt [vgl. **MC-Frage Nr. 112**].



In diesen Fällen ist ein *Überschuss an Fällungsmittel zu vermeiden*. Auch das Auflösen einiger Niederschläge in zuviel Waschflüssigkeit ist auf die *Bildung von Aquakomplexen* zurückzuführen [vgl. **MC-Frage Nr. 94**].

Kolloidbildung: Bei der Fällung mancher **Sulfide** lässt sich auch durch Keimbildner keine Kristallisation erreichen. Es ist ein **Kolloid** entstanden. Auch **Hydroxide** und **Silberhalogenide** neigen zur Kolloidbildung. Der Unterschied zu „echten“ Lösungen bzw. zur Bildung schwer löslicher Niederschläge (Suspension) liegt in der Teilchengröße.

$\geq 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-7}$	$\leq 10^{-7}$	cm
Suspension	Kolloid	Lösung	

Die Sedimentation erfordert Teilchen mit einem Durchmesser von mindestens 10^{-5} cm. Kolloide sind mit normalen Filtern (Porengröße ca. 10^{-4} cm) nicht abtrennbar. Eine Abtrennung erfolgt mittels Ultrazentrifugation oder Dialyse.

Hauptursache für das Ausbleiben der Fällung aus einer kolloidalen Lösung ist das Vorhandensein elektrischer Oberflächenladungen. Alle Partikel haben die *gleiche* Ladung; sie üben daher abstoßende Kräfte aufeinander aus, was die Bildung größerer Aggregate verhindert. Die meisten anorganischen Kolloide sind durch Anlagerung überschüssiger Anionen negativ geladen.

Die Fällung oder **Koagulation** eines Kolloids kann durch Zusatz eines Salzes („Aus-salzen“) erreicht werden. Der umgekehrte Vorgang wird **Peptisation** genannt. Die Wirkung des Elektrolyten beruht darauf, dass entweder die überschüssigen Ionen der Kolloidteilchen durch den Salzeffekt in das Dispersionsmittel abgezogen oder dass noch weitere gegensinnig geladene Ionen bis zur Aufhebung der Ladung angelagert werden.



Hydrophobe (wasserabstoßende) Kolloide [z. B. AgCl] bilden meistens gut filtrierbare Gele, während *hydrophile* (wasseranziehende) Sole [z. B. schwach basische Hydroxide] oft zu schlecht abtrennbaren Niederschlägen führen. Um eine Peptisation, die auch beim Auswaschen von Niederschlägen erfolgen kann, zu vermeiden, sollten Gele nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünnten Elektrolytlösungen gewaschen werden.

Alterung: Als Alterung oder **Reifung** bezeichnet man alle physikalischen Veränderungen, denen der Niederschlag nach der Fällung ausgesetzt ist und die eine Veränderung seines Energieinhaltes zur Folge haben. Die wichtigsten Alterungsprozesse sind:

- **Rekristallisation**, bei der instabile Kristallbezirke in Lösung gehen und sich an anderer Stelle des Gitters wieder anlagern,
- **Temperung**, bei der Fehlstellen im Kristallgitter beseitigt werden,
- **chemische Alterung** durch eine Modifikationsänderung oder Polymerisation des Niederschlags.

Im Allgemeinen wirken sich Alterungsvorgänge günstig auf die gravimetrischen Eigenschaften des gefällten Stoffes aus [vgl. **MC-Frage Nr. 95**].

Mitfällung: Die Mitfällung von Eigen- oder Fremdionen sowie von anderen Stoffen ist eine häufige, nie auszuschließende Störungsursache gravimetrischer Analysen. Bekanntes Beispiel ist die Mitfällung des Fällungsreagens bei der gravimetrischen *Bestimmung von Sulfat* als BaSO₄ [vgl. **MC-Frage Nr. 97**].

Ursachen der Mitfällung sind:

- **Adsorption**, die Adhäsion von Fremdsubstanzen an aktiven Oberflächen. Aus analytischer Sicht ist vor allem die Adsorption von *Ionen* an der Oberfläche ausgefällter schwer löslicher Salze von Bedeutung, die durch die Wirkung elektrostatischer Anziehungskräfte zu erklären ist und zu nicht stöchiometrisch zusammengesetzten Niederschlägen führt.
- **Okklusion**, der Einschluss von Fremdsubstanzen in unregelmäßiger Anordnung in innere Hohlräume des auskristallisierenden Niederschlags.
- **Inklusion**, der Einbau von Fremdsubstanzen in das Kristallgitter unter Bildung von **Mischkristallen**. Dies ist vor allem bei Übereinstimmung der Gitterparameter (*Iso-morphie*) von zu bestimmender Substanz und Verunreinigungen zu erwarten [vgl. **MC-Fragen Nr. 95, 96**].

Wenn es durch einfache Mittel nicht gelingt, die Mitfällung unerwünschter Fremdstoffe zu unterbinden, muss ein Niederschlag *umgefällt* (umkristallisiert) werden [vgl. **MC-Frage Nr. 94**].

Nachfällung: Unter dem Begriff Nachfällung fasst man alle Vorgänge zusammen, die zu einer Änderung der Zusammensetzung des Niederschlags führen. Mit einer Nachfällung ist zu rechnen, wenn Niederschläge längere Zeit mit den Lösungen, aus denen sie gefällt wurden, in Berührung bleiben. So wandelt sich z. B. gefälltes CuS in der Lösung eines Fe(II)-Salzes allmählich in CuFeS₂ um. Des Weiteren werden NiS und CoS beim Stehenlassen an der Luft in Ni(OH)S bzw. Co(OH)S umgewandelt.

Homogene Fällung: Hierunter versteht man Fällungen, bei denen das Fällungsreagenz erst im Verlauf der Fällung langsam gebildet wird, also nur in geringer Konzentration vorliegt. Bekannte Beispiele sind die *Hydrolysenfällung mit Urotropin* (Hexamethylentetramin) oder die *Sulfidfällung mit Thioacetamid* (siehe Ehlers, **Analytik I**, Kap. 2.3.1).

Solche Fällungen haben den Vorteil, dass grobkörnige Niederschläge entstehen, die leichter zu filtrieren und auszuwaschen sind und bei denen in geringerem Maße mit Adsorption und Okklusion zu rechnen ist.

5.1.1.3 Trennen

Eine gravimetrische Trennung von Substanzen ist dann relativ einfach, wenn die Stoffe selektiv mit unterschiedlichen Fällungsreagenzien schwer lösliche Niederschläge bilden oder die Fällungsbedingungen mit dem gleichen Reagenz stark differieren. Hierauf beruht z. B. die gesamte *qualitative Analyse* der Kationen- und Anionentrennung.

Die Trennung verwandter Stoffe ist aber auch dadurch möglich, dass Unterschiede in den Fällungsgeschwindigkeiten genutzt werden. So kann beispielsweise CuS neben ZnS in schwefelsaurer Lösung bestimmt werden, da ZnS nur sehr langsam ausfällt.

5.1.1.4 Filtrieren, Auswaschen

Die Art der *Filtration* hängt stark von der Beschaffenheit des Niederschlags ab, wobei man zwischen nichtkristallinen, gallertartigen und kristallinen Fällungen zu unterscheiden hat. Nichtkristalline Niederschläge werden hauptsächlich über Papierfilter ohne Anwendung von Unterdruck abfiltriert, während kristalline Stoffe über verschiedene Filtertiegel aus Glas oder Porzellan abgetrennt werden. Letztere dienen auch zur Isolierung thermisch empfindlicher Substanzen.

Der nach der Filtration durchzuführende Vorgang des *Auswaschens* soll bewirken, die am Niederschlag haftende Menge an Lösung zu verdünnen und damit die Restmengen an Fremdstoffen zu beseitigen. Befinden sich am Niederschlag **a** ml Lösung und wäscht man mit **b** ml Waschflüssigkeit, so ändert sich die Konzentration der anhaftenden Fremdstoffe von **c** nach **c'** gemäß der Gleichung:

$$c' = c \cdot (a/a+b)$$

Wird die gleiche Menge an Waschflüssigkeit in **n** Portionen zugesetzt, so folgt aus dem **Verdünnungsgesetz**:

$$c' = c \cdot (a/a+b)^n$$

Daraus ergibt sich, dass bei gleichem Flüssigkeitsvolumen für den Gesamtwaschvorgang die Aufteilung in kleine Portionen ein erheblich besseres Auswaschen bewirkt.

Waschflüssigkeit ist meistens Wasser, ggf. unter Zusatz eines Elektrolyten. In einigen Fällen wird zum Abschluss mit einem Alkohol oder Ether gewaschen. Man sollte sich jedoch stets bewusst sein, dass die Waschflüssigkeit auch einen Teil der Fällungsform lösen kann. Eine Reihe von Niederschlägen muss zur Entfernung von mitgerissenen Fremdionen umgefällt werden [vgl. **MC-Frage Nr. 94**].

5.1.1.5 Trocknen, Veraschen, Glühen

Siehe auch Kap. 5.2.3

In manchen Fällen genügt bereits das einfache Trocknen der Fällungsform im Exsikkator oder Trockenschrank zum Erreichen von Gewichtskonstanz. Als Trocknungsmittel wird meistens Calciumchlorid (CaCl_2) benutzt, aber auch Kieselgel (SiO_2), konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) oder Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) sind gebräuchlich.

Papierfilter werden zunächst vorsichtig getrocknet und anschließend im Porzellan- oder Platintiegel bei ca. 800 °C unter reichlichem Luftzutritt verbrannt. Porzellantiegel werden gleichfalls vorgetrocknet, im Muffelofen bei der erforderlichen Temperatur geglüht und nach dem Abkühlen im Exsikkator bis zur Wägung aufbewahrt.

Bei nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Niederschlägen muss das primäre Fällungsprodukt vor der Wägung in eine stöchiometrisch einheitliche Form umgewandelt werden (siehe Kap. 5.1.3.1).

5.1.1.6 Wägung

Waagen sind Geräte, die den *Hebelgesetzen* gehorchen und die einen Massenvergleich auf der Grundlage eines Gleichgewichtszustandes gestatten.

Die Güte einer Analysenwaage hängt von ihrer **Empfindlichkeit** ab. Als Empfindlichkeit bezeichnet man diejenige Überbelastung einer Waage (in mg), bei der sie noch mit einer Anzeige reagiert.

Heute benutzt man stark gedämpfte, einschalige Waagen mit automatischer Gewichtsauflage und digitaler Anzeige. Wägen gehört zu den exaktesten Messverfahren. Die hohe Genauigkeit einer Wägung ist ein weiterer Vorteil der Gravimetrie im Vergleich zu volumetrischen Fällungsanalysen.

Bei jeder Wägung sind stets zwei Faktoren zu beachten:

- die Wägetemperatur muss konstant sein,
- der Feuchtigkeitszustand des zu wägenden Systems muss vergleichbar sein.

Letzteres ist vor allem bei der Wägung *hygroskopischer* Substanzen in Betracht zu ziehen.

5.1.2 Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt

Siehe auch Ehlers, **Chemie I**, Kap. 1.10.4

5.1.2.1 Löslichkeit und Lösungsmittel

Arzneibuchangaben zur Löslichkeit sind ungefähre Angaben, wobei die Löslichkeit eines Stoffes wie folgt charakterisiert wird [Tab. 5.1 und **MC-Frage Nr. 106**].

■ **Tab.5.1 Löslichkeitsangaben nach Arzneibuch**

Bezeichnung	Ungefähr Anzahl Volumenanteile Lösungsmittel in Milliliter je Gramm Substanz
sehr leicht löslich	weniger als 1 Teil
leicht löslich	von 1 Teil bis 10 Teile
löslich	von 10 Teilen bis 30 Teilen
wenig löslich	von 30 Teilen bis 100 Teilen
schwer löslich	von 100 Teilen bis 1000 Teile
sehr schwer löslich	von 1000 Teile bis 10000 Teile
praktisch unlöslich	über 10000 Teile

Wird der Name eines Lösungsmittels nicht ausdrücklich genannt, bedeutet der Begriff „*Lösung*“ eine „*wässrige Lösung*“. Unter „*Wasser*“ versteht man in der Regel „**gereinigtes Wasser**“ (Aqua purificata). Falls bei der Herstellung der betreffenden Lösung **destilliertes Wasser** verwendet werden *muss*, ist dies in der jeweiligen Prüfvorschrift des Arzneibuches explizit angegeben.

5.1.2.2 Löslichkeitsprodukt

Die Löslichkeit einer Substanz wird durch ihr Löslichkeitsprodukt (K_L) bestimmt. Für eine gelöste, dissoziierende Verbindung ist bei gegebener Temperatur das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant, solange ein *Bodenkörper* in der Lösung (*gesättigte Lösung*) vorhanden ist. Das Löslichkeitsprodukt eines Salzes der allgemeinen Zusammensetzung ($A_m B_n$) ergibt sich zu:

$$K_L = [A]^m \cdot [B]^n \quad [\text{mol}^{m+n} \cdot \text{l}^{-(m+n)}]$$

Da ein Stoff erst dann ausfallen kann, wenn sein Löslichkeitsprodukt überschritten wird, sind bei gravimetrischen Bestimmungen solche Fällungsmittel zu wählen, die mit der zu analysierenden Substanz eine Verbindung mit möglichst geringem Löslichkeitsprodukt ergeben.

Für *binäre Elektrolyte* (AB) besitzen die Löslichkeitsprodukte Werte von etwa 10^2 (NaOH, KOH) bis 10^{-52} (HgS). Da sich die K_L -Werte über mehrere Zehnerpotenzen erstrecken, ist auch hier die Einführung des **Löslichkeitsexponenten** (pK_L) sinnvoll.

$$pK_L = -\log K_L$$

Aus beiden Gleichungen folgt: *Je kleiner der K_L -Wert bzw. je größer der pK_L -Wert ist, desto schwerer löslich ist eine Substanz und desto früher setzt ihre Fällung ein.*

In □Tab. 5.2 sind die Löslichkeitsprodukte einiger analytisch wichtiger Salze aufgelistet. Eine weitere Zusammenstellung von Löslichkeitsprodukten findet sich im Anhang [vgl. MC-Fragen Nr. 100–105].

Aus diesen Werten kann man beispielsweise ableiten, dass die Erdalkalielelemente als **Sulfate** in der Reihenfolge Ba, Sr, Ca und die **Silberhalogenide** in der Reihenfolge Iodid, Bromid, Chlorid aus einer wässrigen Lösung ausfallen.

Der Zahlenwert des Löslichkeitsproduktes eines Salzes ist von verschiedenen Faktoren abhängig, insbesondere von der *Gleichgewichtslage der Fällungsreaktion* und von der *Temperatur* [vgl. MC-Fragen Nr. 94, 98, 99].

□ **Tab.5.2 Löslichkeitsexponenten (pK_L-Werte) ausgewählter Salze**

Salz	pK _L	Salz	pK _L	Salz	pK _L	Salz	pK _L
Bi ₂ S ₃	96	Fe(OH) ₂	13,5	AgI	16	BaSO ₄	10
HgS	52	Fe(OH) ₃	37,4	AgBr	12,4	PbSO ₄	8
Ag ₂ S	49	Al(OH) ₃	32,7	AgCl	9,96	SrSO ₄	6,56
Cu ₂ S	46,7	Cr(OH) ₃	30,2	Ag ₂ CrO ₄	11,7	CaSO ₄	4,32
CuS	37	Zn(OH) ₂	16,75	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	6,7	SrCO ₃	8,8
PbS	28	Mg(OH) ₂	10,9	AgSCN	12	BaCO ₃	8,16
SnS	28	PbCrO ₄	13,8	AgCN	11,4	CaCO ₃	7,92
CdS	27	BaCrO ₄	9,7	AgOH	7,7	MgCO ₃	3,7
As ₂ S ₃	25	SrCrO ₄	4,44	Ag ₂ SO ₄	4,92	CaC ₂ O ₄	8,07
ZnS	23	BiOCl	6,15	Hg ₂ Cl ₂	17,5	SrC ₂ O ₄	7,3
CoS	22	CaF ₂	10,46	PbCl ₂	4,77	BaC ₂ O ₄	6,77
NiS	21	KClO ₄	2,05	CuCl	6	MgC ₂ O ₄	4,1
FeS	18	K ₂ PtCl ₆	5,85	CuI	11,3	MgF ₂	8,16
MnS	15						

Wie □Tab. 5.3 ausweist, tritt in der Regel mit einer Temperaturerhöhung auch eine Vergrößerung des Löslichkeitsproduktes ein. Ausnahmen von dieser Regel sind bekannt. So ist z. B. **Calciumcitrat** in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

□ **Tab.5.3 Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsproduktes**

Substanz	Löslichkeitsprodukt (K _L)	
	20 °C	100 °C
AgCl	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
AgBr	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$
AgSCN	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$

5.1.2.3 Molare Löslichkeit

Die molare Löslichkeit (c_m) [**Sättigungskonzentration**] eines Salzes der allgemeinen Zusammensetzung A_mB_n kann aus dem Löslichkeitsprodukt (K_L) nach folgender Formel berechnet werden [vgl. **MC-Frage Nr. 1728**]:

$$c_m = \frac{m+n}{m^m \cdot n^n} \sqrt{K_L} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

bzw., wenn die molare Löslichkeit gegeben ist, berechnet sich das Löslichkeitsprodukt (K_L) nach:

$$K_L = m^m \cdot n^n (c_m)^{m+n} \quad [\text{mol}^{m+n} \cdot \text{l}^{-(m+n)}]$$

Die Löslichkeitsformel gilt nur für reines Wasser als Lösungsmittel und für Salze, die in wässriger Lösung *nicht* protolysieren.

Bezüglich der Berechnungen der molaren Löslichkeit oder des Löslichkeitsproduktes siehe Kommentierungen der **Frage Nr. 107-109** im Fragenband.

5.1.2.4 Löslichkeitsbeeinflussende Faktoren

Die Gesetze der Löslichkeit gelten nur für *reines Wasser*. Bei analytischen Bestimmungen hat man es aber häufig mit Lösungen zu tun, die eine Vielzahl weiterer Substanzen enthalten, sodass mit Löslichkeitsbeeinflussungen zu rechnen ist.

Gleichionige Zusätze: Sofern eine Lösung Ionen enthält, die auch in dem zu lösenen oder auszufällenden Salz enthalten sind, spricht man von gleichionigen Zusätzen.

In der Regel wird die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch gleichionige Zusätze verringert; dieser Effekt ist umso größer, je schwerer löslich das Salz ist. Praktische Nutzanwendungen dieses Einflusses sind:

- Ein Überschuss an Fällungsreagenz erhöht den Fällungsgrad.
- Auswaschen eines Niederschlags mit einer Waschflüssigkeit, die gleichionige Zusätze enthält.

Fremdionige Zusätze: Fremdsalze enthalten keine Ionen des zu bestimmenden schwer löslichen Salzes. Da aber die Aktivitätskoeffizienten (f) von der **Ionenstärke** und damit von den Konzentrationen *aller* in der Lösung befindlichen Teilchen abhängen, ändert sich die Löslichkeit eines Salzes auch bei fremdionigen Zusätzen. In das Löslichkeitsprodukt sind anstelle der stöchiometrischen Konzentrationen (c) die **Aktivitäten** (a) einzusetzen (siehe Kap. 4.3.2).

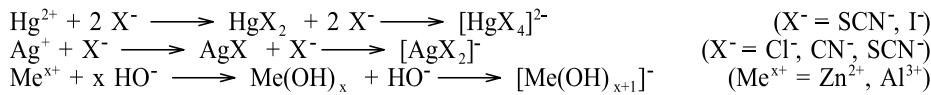
Mit $c = a/f$ ergibt sich z. B. für ein binäres Salz (AB):

$$c_m = \sqrt{K_L} = \sqrt{[A^+] \cdot [B^-]} = \sqrt{\frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}}$$

Fremdionige Zusätze senken die Aktivitätskoeffizienten ($f < 1$) von Ionen, so dass in der Regel die *Löslichkeit eines Salzes in Anwesenheit von Fremdionen zunimmt* [vgl. **MC-Frage Nr. 110**].

Zum Beispiel ist die Löslichkeit von *Silberchlorid* (AgCl) in einer Magnesiumnitrat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) im Vergleich zu einer NaNO_3 -Lösung gleicher Konzentration größer, weil die $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung die höhere Ionenstärke besitzt. Dagegen stellt eine NaCl -Lösung einen gleichionigen Zusatz dar und setzt die Löslichkeit von AgCl herab. Die erhöhte Ionenstärke einer Kaliumnitrat-Lösung ist auch der Grund dafür, dass *Silberiodid* (AgI) in reinem Wasser weniger löslich ist als in einer KNO_3 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die erhöhte Löslichkeit von AgCl in einer Ammoniumcarbonat-Lösung $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ beruht auf der Bildung des löslichen Silberdiamminkomplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ [vgl. **MC-Fragen Nr. 113, 1728, 1815**].

Komplexbildung: Wie in einem voranstehenden Abschnitt (siehe Kap. 5.1.1.2) bereits angedeutet wurde, kann in manchen Fällen infolge Komplexbildung die Löslichkeit schwer löslicher Salze durch Zugabe eines Salzes mit gleichem Anion stark erhöht werden. Beispiele hierfür sind [vgl. **MC-Frage Nr. 112**]:



Neben Halogeniden, Cyanid-, Thiocyanat- und Hydroxid-Ionen kommen als komplexbildende Komponenten noch Ammoniak, Thiosulfat, Phosphat und org. Säurereste (Citrat, Oxalat, Tartrat u. a.) in Frage. In diesen Fällen ist ein Überschuss an Fällungsreagenz zu vermeiden.

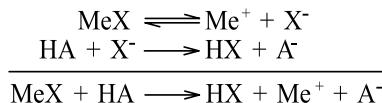
Löslichkeitsbeeinflussung durch den pH-Wert: Für eine Vielzahl analytisch wichtiger Fällungsreaktionen existieren optimale pH-Bereiche und die gebildeten Niederschläge sind extrem empfindlich gegenüber Veränderungen des pH-Wertes. Von besonderer Bedeutung ist die Einhaltung einer definierten H^+ -Ionenkonzentration bei der Durchführung von Trennungen.

Aus der qualitativen Analyse ist bekannt, dass z. B. eine Reihe von Fällungen in *essigsaurer* Lösung möglich sind, während Mineralsäuren vollständig lösend wirken. Dies ist eine Folge des unterschiedlichen Dissoziationsgrades der verschiedenen starken Säuren und soll am Beispiel der **Calciumoxalat-Fällung** näher beschrieben werden.



Essigsäure ist in wässriger Lösung weniger in Ionen gespalten als Oxalsäure und diese wiederum ist geringer dissoziiert als Mineralsäuren. In essigsaurer Lösung ist die Protonenkonzentration zu gering, um Oxalat-Ionen in die undissozierte Oxalsäure zu überführen. Das Löslichkeitsprodukt des Calciumoxalats wird überschritten und das Salz fällt aus. In Gegenwart von HCl sind jedoch soviele Protonen in Lösung vorhanden, dass sich spontan die undissozierte Oxalsäure bildet. Die Oxalat-Konzentration wird entscheidend verringert, sodass das Löslichkeitsprodukt von CaC_2O_4 nicht erreicht wird und kein Niederschlag auftritt bzw. bereits gebildetes Calciumoxalat sich in salzsaurer Lösung wieder auflöst.

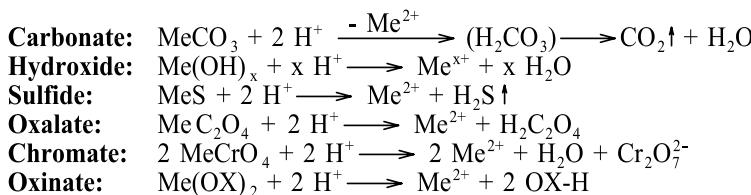
Dieses Beispiel kann verallgemeinert werden: Die *Auflösung* eines schwer löslichen Salzes in der Lösung einer Säure ist eine heterogene Gleichgewichtsreaktion, die mit einer Protonenübertragung verbunden ist. Die Wirkung der starken Säure (HA) beruht darauf, dass sie in das Lösegleichgewicht des Salzes (MeX) eingreift, indem sie mit dessen Anion eine Säure-Base-Reaktion eingeht.



Ein schwer lösliches Salz wird dabei umso weitgehender in der Lösung einer starken Säure aufgelöst,

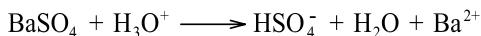
- je löslicher es ist,
- je stärker die zu lösende Säure und
- je schwächer die salzbildende Säure ist.

Die *Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren* in Mineralsäuren beruht also darauf, dass die schwache Säure aus ihren Salzen freigesetzt wird, sodass die Ionenkonzentration nicht mehr ausreicht, das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Salzes zu überschreiten, bzw. dass die schwache Säure in undissoziierter Form instabil ist und sich weiter umwandelt. Beispiele hierfür sind [vgl. **MC-Frage Nr. 111**]:



Die *Löslichkeit von Salzen sehr starker Säuren*, wie z. B. Perchloration, wird durch den Zusatz einer weiteren Säure *nicht* beeinflusst, da die Anionen des betreffenden Salzes äußerst schwache Basen darstellen. Diese Regel wird nur durchbrochen, wenn andere lösende Effekte wirksam werden, z. B. eine Komplexbildung mit dem Anion der zugesetzten Säure. So beruht die erhöhte Löslichkeit von AgCl in einer HCl-Lösung auf der Bildung des entsprechenden Silberkomplexes.

Die gesteigerte Löslichkeit von BaSO_4 oder PbSO_4 in stark sauren Lösungen ist damit zu erklären, dass das HSO_4^- -Ion nur eine mäßig starke Säure darstellt.



Die Löslichkeit von AgCl wird dagegen durch eine Erhöhung der Acidität nicht beeinflusst, weil es sich hier um ein schwer lösliches Salz einer sehr starken Säure handelt. Hingegen nimmt die Löslichkeit von PbSO_4 in stark sauren Lösungen merklich zu, weil das Sulfat-Ion als Base wirken kann.

10 Elektrochemische Analysenverfahren

10.1 Grundlagen der Elektrochemie

10.1.1 Ladungstransport in Elektrolytlösungen

10.1.1.1 Elektrolyte

Elektrolyt ist eine Sammelbezeichnung für alle flüssigen und festen, mehr oder weniger dissoziierbaren Substanzen (*Säuren, Basen, Salze*), deren wässrige Lösungen oder Schmelzen den elektrischen Strom leiten. Im Gegensatz zu den elektronenleitenden Metallen wird der Stromfluss in Elektrolyten durch die *Bewegung von Ionen* hervorgerufen (*Leiter 2. Klasse*). Der Ladungstransport in einer wässrigen Elektrolytlösung ist daher mit einem Massentransport verbunden. Negative Partikel (Anionen) und positiv geladene Teilchen (Kationen) wandern in entgegengesetzte Richtungen. Kationen wandern zur Kathode, Anionen zur Anode [vgl. **MC-Fragen Nr. 720–723**].

Den durch ein Lösungsmittel bewirkten Zerfall der Elektrolyte in frei bewegliche Ionen bezeichnet man als **elektrolytische Dissoziation**. Je nach dem Ausmaß der Dissoziation unterscheidet man zwischen *starken* und *schwachen Elektrolyten*; letztere sind nur teilweise dissoziiert. Ein quantitatives Maß für die Dissoziation ist der **Dissoziationsgrad**. Hierunter versteht man das Verhältnis der Stoffmenge der dissoziierten Teilchen zur Gesamtstoffmenge der ursprünglich undissoziierten Substanz. Starke Elektrolyte (HCl, H₂SO₄, NaCl, KCl u.a.) sind vollständig dissoziiert und besitzen demzufolge den Dissoziationsgrad $\alpha = 1$ (siehe auch Ehlers, **Chemie I**, Kap. 1.8.9).

10.1.1.2 Transportvorgänge und Ionenwanderung

Sich bewegende elektrische Ladungsträger (Elektronen, Ionen) stellen einen elektrischen Strom dar. Wird die Bewegung von Ionen durch ein elektrisches Feld verursacht, spricht man von **Migration** [vgl. **MC-Fragen Nr. 719, 721, 733, 784**].

Daneben spielen auch Diffusionsvorgänge eine Rolle. Als **Diffusion** bezeichnet man ganz allgemein einen Ausgleichsvorgang, in dessen Verlauf Teilchen infolge ihrer Brownschen Molekularbewegung von Orten höherer Konzentration zu solchen niedrigerer Konzentration gelangen und so einen *Konzentrationsausgleich* herbeiführen. Die Diffusion von Ionen leistet keinen Beitrag zur Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung (siehe auch Kap. 10.5.1).

Eine Ionenbewegung kann aber auch durch einen Temperaturgradienten verursacht werden. Man spricht dann von **Konvektion**.

Ionentransportvorgänge können nach drei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen:

Konvektion: Thermische Ionenwanderung (Temperaturgradient)

Migration: Wanderung oder Überführung im elektrischen Feld (Feldgradient)

Diffusion: Wanderung durch chemische Potentialunterschiede (Konzentrationsgradient)

10.1.1.3 Elektrolytische Leitfähigkeit

Taucht man in eine Elektrolytlösung zwei Elektroden ein, die mit einer Gleichspannungsquelle verbunden sind, so fließt in der Lösung ein elektrischer Strom, der die gleiche Stromstärke wie im äußeren Stromkreis besitzt. Dieser Strom ist mit einem Massentransport verbunden und beruht auf der Bewegung positiv und negativ geladener Ionen (Migration), wobei die positiven **Kationen** zur **Kathode** (Minuspol) und die negativen **Anionen** entgegengesetzt zur **Anode** (Pluspol) wandern [vgl. **MC-Frage Nr. 723**].

Der in einer Elektrolytlösung fließende Strom (I) hängt von der angelegten Spannung (U) und dem elektrischen Widerstand (R) jenes Teils der Lösung ab, der sich zwischen den Elektroden befindet.

$$I = U/R \quad (\text{Ohmsches Gesetz})$$

Der **spezifische Widerstand** (ρ) ist für alle Leiter, die dem Ohmschen Gesetz gehorchen, eine charakteristische Materialkonstante. Mit dem Querschnitt q (cm^2) und der Länge l (cm) eines Leiters ergibt sich dessen spezifischer Widerstand zu:

$$\rho = R \cdot (q/l) \quad [\text{cm} \cdot \text{Ohm} = \text{cm} \cdot \Omega]$$

Der elektrische **Leitwert** (L) eines Leiters ist nun definiert als Kehrwert (reziproker Wert) seines elektrischen Widerstandes [vgl. **MC-Frage Nr. 726**]:

$$L = 1/R = [\Omega^{-1} = \text{Siemens (S)} = \text{A/V}]$$

Daraus folgt für die **Leitfähigkeit** (κ) (z. B. einer Lösung) als Kehrwert des spezifischen Widerstandes (ρ) [vgl. **MC-Frage Nr. 733**]:

$$\kappa = 1/\rho = l/(q \cdot R) \quad [\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1} = \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

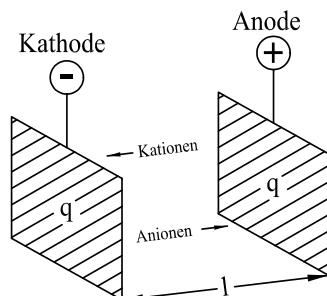


Abb. 10.1 Prinzip einer elektrolytischen Leitfähigkeitszelle [q = Querschnitt (Fläche) des Leiters (Elektroden) l = Länge des Leiters (Abstand der Elektroden)]

Somit ist die **Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung** unabhängig vom Abstand und der Fläche der Elektroden und entspricht der Leitfähigkeit eines „Flüssigkeitswürfels“ der Kantenlänge 1 cm.

Dagegen hängt die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung ab von:

- der *Art* und *Größe* der leitenden Ionen,
- der *Anzahl* der beweglichen Ionen, d. h. der *Konzentration* der Ionen in der Lösung,
- dem *Dissoziationsgrad* des gelösten Stoffes (bei schwachen Elektrolyten), der mit zunehmender Verdünnung ansteigt,
- der *Ionenladung*, d. h. der elektrochemischen Wertigkeit der Ionen,
- der *Wanderungsgeschwindigkeit* der Ionen bzw. ihrer *Ionenbeweglichkeit* in einem bestimmten Potentialgefälle [vgl. **MC-Fragen Nr. 728–733**].

Üblicherweise erhöht sich die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung mit zunehmender *Konzentration des Elektrolyten*, weil mit zunehmender Konzentration die Zahl der beweglichen Ladungsträger (Ionen) ansteigt. Aufgrund von Sekundäreffekten (Dissoziation, Assoziation, Solvatation u. a.) besteht aber nur bis zu einer Konzentration von etwa $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein annähernd linearer Zusammenhang; in höher konzentrierten Lösungen beeinflussen die angesprochenen interionischen Wechselwirkungen die Beweglichkeit der Ionen. Diese Bewegungshemmung kann so stark werden, dass mit steigender Konzentration die Leitfähigkeit wieder abnimmt [siehe Kap. 10.1.1.5 und **MC-Fragen Nr. 728–730**].

Die Leitfähigkeit hängt auch ab von der *Größe der (hydratisierten) Ionen*. Die Leitfähigkeit einer Lösung nimmt in der Regel mit steigendem Radius der hydratisierten Ionen ab, weil die steigende Größe (Volumen) der Hydrathülle von Ionen zunehmend deren Bewegung in der Lösung behindert.

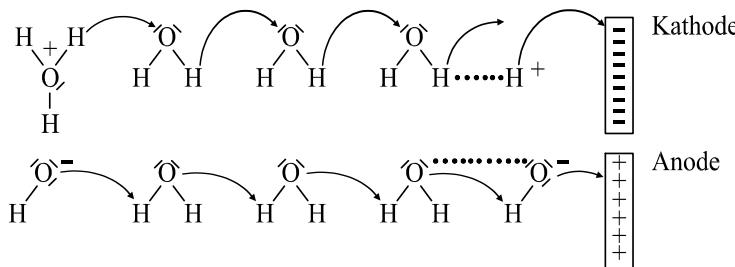
Darüber hinaus ist die Leitfähigkeit auch abhängig von den Eigenschaften des Lösungsmittels und der Viskosität der Lösung, die temperaturabhängig ist. Der Wert der elektrischen Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung wächst um etwa 25% pro Grad Temperaturerhöhung, weil dabei die auf die Teilchen einwirkende Reibungskraft zurückgeht, die Beweglichkeit der Ionen zunimmt und im Allgemeinen infolge zunehmender Dissoziation die Ladungsträgerdichte ansteigt. (Auch die Leitfähigkeit von Halbleitern nimmt mit steigender Temperatur zu, während die von metallischen Leitern mit steigender Temperatur abnimmt.) [vgl. **MC-Fragen Nr. 723, 727–731**].

10.1.1.4 Ionenwanderung und Ionenleitfähigkeit

Auf die Ionen einer Elektrolytlösung, die sich in einem gleichbleibenden elektrischen Feld befindet, wirkt fortwährend eine der bestehenden Feldstärke (E) proportionale Kraft, die eine *Ionenwanderung* konstanter Geschwindigkeit verursacht. Jedoch wandern Anionen und Kationen bei Stromfluss unterschiedlich schnell [■ Tab. 10.1 und **MC-Frage Nr. 840**].

Der Betrag der **Ionenwanderungsgeschwindigkeit** hängt ab von:

- der Feldstärke in der Lösung und der Viskosität der Lösung,
- der angelegten Spannung (bei unverändertem Elektrodenabstand),
- dem Elektrodenabstand (bei unveränderter Spannung),
- dem Betrag der Ionenladung und der Größe der Ionen (Ionenradius) [vgl. **MC-Fragen Nr. 724, 725, 734**].



• Abb. 10.2 Ladungsübertragung an Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenketten

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist aber unabhängig vom Vorzeichen der Ionenladung (bei sonst gleichen Bedingungen).

Kennzeichnet man die Beweglichkeit der Ionen mit dem Symbol μ_+ für Kationen bzw. mit μ_- für Anionen, so ergibt sich die zur elektrischen Feldstärke (E) proportionale Geschwindigkeit (v) der Ionen zu:

$$v_+ = \mu_+ \cdot E \text{ (Kationen)}$$

$$v_- = \mu_- \cdot E \text{ (Anionen)}$$

Die Ionenbeweglichkeit (μ) ist somit bei einer Feldstärke von $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ gleich der Ionenwanderungsgeschwindigkeit (v). Beide Ionenarten tragen entsprechend ihren Beweglichkeiten zum Gesamtstrom bei. Die Gesamtstromdichte (j) entspricht der Summe der Stromdichten der Anionen (j_-) und Kationen (j_+), wobei n die Anzahl der Anionen (-) bzw. Kationen (+) pro Volumeneinheit, z ihre Ladung und e die Elementarladung bedeutet:

$$j = j_+ + j_- = (z_+ \cdot n_+ + z_- \cdot n_-) \cdot e$$

Daraus folgt für die *Leitfähigkeit* (κ) der Elektrolytlösung:

$$\kappa = j/E = (z_+ \cdot n_+ \cdot \mu_+ + z_- \cdot n_- \cdot \mu_-) \cdot e$$

Der *spezifische Widerstand* ($\rho = 1/\kappa$) ist für die meisten Elektrolytlösungen eine ebenso charakteristische Stoffkonstante wie für Metalle. Im Gegensatz zu Metallen hängt aber der spezifische Widerstand von Elektrolyten von deren Konzentration in der Lösung ab.

Für den Fall, dass sich mehrere Ionenarten (Elektrolyte) in der Lösung befinden, ist die *Gesamtleitfähigkeit der Lösung gleich der Summe der Teilleitfähigkeiten aller in der Lösung vorhandenen Anionen und Kationen*.

In □Tab. 10.1 sind die Beweglichkeiten einiger Ionen in wässriger Lösung bei unendlicher Verdünnung angegeben.

Besonders auffallend sind die hohen Beweglichkeiten des H^+ - und OH^- -Ions. Für diese Teilchen wird ein besonderer Wanderungsmechanismus angenommen, wie dies in •Abb. 10.2 anschaulich dargestellt ist. Man stellt sich vor, dass die Wassermoleküle in Lösung Ketten bilden. Lagert sich an das eine Ende der Kette ein H^+ -Ion an, dann

■ **Tab. 10.1 Ionenbeweglichkeiten bei 25 °C und unendlicher Verdünnung**
[Dimension: 10⁻⁸ m²/V · s]

Ion	μ_+	Ion	μ_+	Ion	μ_-	Ion	μ_-
H ⁺	34,96	K ⁺	7,35	HO ⁻	19,8	I ⁻	7,68
Li ⁺	3,87	Ag ⁺	6,19	Cl ⁻	7,64	NO ₃ ⁻	7,15
Na ⁺	5,01	NH ₄ ⁺	7,35	Br ⁻	7,81	SO ₄ ²⁻	7,99

können die Bindungen der H₂O-Moleküle umklappen und am anderen Ende der Kette wieder ein H⁺-Ion ausschleusen. Dadurch wird praktisch nur die Ladung transportiert, nicht aber das H⁺-Ion selbst; es bleibt ihm also ein Großteil des mit Reibung verbundenen Weges erspart. Ein ähnlicher Wanderungsmechanismus wird für das Hydroxid-Ionen (HO⁻) diskutiert [vgl. **MC-Fragen Nr. 734–738, 1826**].

10.1.1.5 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Untersucht man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit (κ) von der Konzentration des jeweiligen Elektrolyten, so zeigt sich, dass die *Leitfähigkeit im Allgemeinen mit steigender Konzentration (abnehmender Verdünnung) zunimmt*. Dies beruht darauf, dass in konzentrierteren Lösungen die Anzahl der Ladungsträger, die den elektrischen Strom befördern, erhöht ist. Es besteht jedoch *keine* Proportionalität zwischen beiden Größen; die Leitfähigkeit vergrößert sich vielmehr langsamer als die Konzentration ansteigt.

Zum Vergleich verschiedener Elektrolyte unterschiedlicher Konzentration definiert man als **molare Leitfähigkeit** (Λ) das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur Elektrolytkonzentration bezogen auf **1 Liter** Lösung. Berücksichtigt man die Ladungen der Kationen bzw. Anionen und bezieht die Leitfähigkeit auf die Äquivalentkonzentration, so bezeichnet man den erhaltenen Wert als **Äquivalentleitfähigkeit** (Λ^*).

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c} \quad \Lambda^* = \frac{1000 \cdot \kappa}{c \cdot z \cdot n}$$

Λ = molare Leitfähigkeit [S · cm² · mol⁻¹]

Λ^* = Äquivalentleitfähigkeit [S · cm² · mol⁻¹]

κ = Leitfähigkeit [S · cm⁻¹]

c = Elektrolytkonzentration (mol · l⁻¹)

z = Ladung der Anionen bzw. Kationen des Elektrolyten

n = Zahl der Anionen bzw. Kationen im Elektrolyten (stöchiometrischer Koeffizient)
[Beispiel Ca(OH)₂: n₊=1; n₋=2]

In ■Tab. 10.2 sind die Äquivalentleitfähigkeiten von **Kaliumchlorid** und **Essigsäure** aufgelistet. Man erkennt, dass das Äquivalentleitvermögen keine konstante Größe darstellt und von der Konzentration des Elektrolyten und somit von dessen Verdünnung abhängt.

Bei einem *starken Elektrolyten* wie **Kaliumchlorid** verringert sich das Äquivalentleitvermögen mit steigender Konzentration und vergrößert sich mit zunehmender Verdünnung. Verfolgt man die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit für $c \rightarrow 0$, so zeigt sich, dass Λ^* einem Grenzwert zustrebt; dieser stellt die *Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Grenzleitfähigkeit)* dar und wird mit Λ_∞ bezeichnet. Für den Grenzfall ($c=0$) wird die *molare Leitfähigkeit* (Λ) gleich Null. Ein analoges Verhalten wie KCl zeigen *alle starken Elektrolyte* [vgl. **MC-Frage Nr. 734**].

■ **Tab.10.2 Äquivalentleitvermögen von Kaliumchlorid und Essigsäure bei 25 °C**

	Kaliumchlorid	Essigsäure
$c[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	$\Lambda^* [\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Lambda^* [\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$
1,0	111,87	1,65
0,1	129,00	5,20
0,01	141,11	16,23
0,001	147,11	48,97
0,0001	149,14	134,3
0	Λ_∞ 149,83	Λ_∞ 393,4

Bei *schwachen Elektrolyten*, wie z. B. **Essigsäure**, die eine verhältnismäßig geringe spezifische Leitfähigkeit besitzen, ändert sich das Äquivalentleitvermögen in weitaus stärkerem Maße. Der steile Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung ist eine Folge des zunehmenden Dissoziationsgrades der Essigsäure. Die Konzentrationen, bei denen sich die Äquivalentleitfähigkeit schwacher Elektrolyte einem Grenzwert (*Grenzäquivalentleitfähigkeit*) nähert, sind jedoch sehr viel kleiner als bei starken Elektrolyten, sodass exakte Messungen in diesem Bereich nicht mehr möglich sind.

Auch die **Grenzleitfähigkeit einer Elektrolytlösung** setzt sich additiv aus den Grenzleitfähigkeiten der Anionen und Kationen zusammen, die sich in der Lösung befinden (**Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung**). Die Grenzleitfähigkeiten einiger Ionen in wässriger Lösung sind in ■ Tab. 10.3 zusammengestellt.

Aus ■ Tab. 10.3 ist ableitbar, dass das elektrische Leitvermögen einer HCl-Lösung aufgrund der hohen Beweglichkeit der H_3O^+ -Ionen deutlich größer ist, als die Leitfähigkeiten

■ **Tab.10.3 Grenzäquivalentleitfähigkeit ausgewählter Ionen (bei 25 °C) [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]**

Ion	Λ_∞	Ion	Λ_∞	Ion	Λ_∞	Ion	Λ_∞
H_3O^+	350	Ag^+	63,5	HO^-	192	NO_3^-	71,5
Na^+	50,9	Ca^{2+}	60	Cl^-	75,5	SO_4^{2-}	79
K^+	74,5	Ba^{2+}	65	Br^-	78,4	CH_3COO^-	40,9
NH_4^+	73,7	La^{3+}	72	I^-	76,5	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	73

higkeit einer NaOH -, NaCl - oder KCl -Lösung gleicher Konzentration. Auch leitet eine 1 M-Kaliumacetat-Lösung den elektrischen Strom besser als eine 1 M-Essigsäure-Lösung, da Kaliumacetat im Vergleich zu Essigsäure ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in Wasser praktisch vollständig dissoziiert ist [vgl. **MC-Frage Nr. 734**].

Die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen und damit zusammenhängend die Äquivalentleitfähigkeit definierter Elektrolyte bildet die physikalische Grundlage der *Konduktometrie*, die im Kapitel 10.7 noch explicit vorgestellt wird.

Darüber hinaus ist die Messung der Leitfähigkeit nach *Arzneibuch* ein wichtiges Verfahren zur Beurteilung der *Wasserqualität*.

Gereinigtes Wasser, hochgereinigtes Wasser

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den *Gehalt an ionischen Verunreinigungen* im Wasser; sie kann damit als Kriterium zur Beurteilung der Wasserqualität dienen. □ Tab. 10.4 gibt Auskunft über die Leitfähigkeitswerte von Wassersorten unterschiedlicher Qualität [vgl. **MC-Frage Nr. 739**]:

„*Gereinigtes Wasser*“ (Aqua purificata, purified water) wird aus Trinkwasser durch Destillation, Demineralisation mittels geeigneter Ionenaustauscher oder durch Umkehrosmose gewonnen. Das *Arzneibuch* schreibt einen Grenzwert von $\leq 4,3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (bei 20 °C) für die Leitfähigkeit vor.

□ **Tab. 10.4 Leitfähigkeiten von Wasser (bei 20 °C)**

Wasserqualität	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Wasserqualität	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
Trinkwasser	300–800	Reinstwasser	ca. 0,05 ^{–1}
teilentensalztes Wasser	ca. 20	Gereinigtes Wasser	$\leq 4,3$
Reinwasser	ca. 2–10	Hochgereinigtes Wasser	$\leq 1,1$

Zur Herstellung von „*Hochgereinigtes Wasser*“ (Aqua valde purificata) oder „*Wasser für Injektionszwecke*“ (Aqua ad inieictabilia) lässt *Ph.Eur.* ausschließlich die Destillation in geeigneten Apparaturen zu und begrenzt die Leitfähigkeit auf $\leq 1,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (bei 20 °C).

10.1.2 Vorgänge an Elektroden

Alle elektroanalytischen Verfahren basieren auf Vorgängen an oder zwischen Elektroden (siehe, Kap. 10.1.3). Man kann diese Verfahren einteilen in:

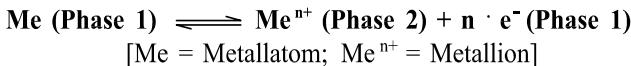
- Methoden, bei denen an den Elektroden eine elektrochemische Reaktion abläuft (Potentiometrie, Voltammetrie, Polarographie, Amperometrie, Elektrolyse, Coulometrie),
- Methoden ohne elektrochemische Elektrodenreaktion (Konduktometrie),
- Methoden, bei denen nur Doppelschichtphänomene auftreten.

10.1.2.1 Reaktionen an Elektroden

Im Allgemeinen versteht man unter einer *elektrochemischen Reaktion* einen meistens heterogenen Prozess zwischen Bestandteilen zweier sich berührender, elektrisch leitender Phasen, in dessen Verlauf ein Durchtritt von Elektronen oder Ionen und damit

ein Stromfluss durch die Phasengrenzfläche stattfindet. Die elektrochemische Reaktion erfolgt in der Phasengrenzschicht. Elektrochemische Reaktionen können selbstständig ablaufen oder durch von außen angelegte Spannungen bzw. Ströme erzwungen werden.

Eine Elektrodenreaktion kann z. B. schematisch beschrieben werden durch,



wobei der dargestellte Bruttovorgang sich aus mindestens drei Teilschritten zusammensetzt:

- Übergang der Ladungsträger durch die Phasengrenzschicht der Elektrode (**Durchtrittsreaktion**),
- Nachlieferung der reagierenden Komponente zur Elektrode,
- Entfernung des Reaktionsproduktes, sofern löslich, von der Elektrode.

10.1.2.2 Kathodischer und anodischer Strom

Eine Elektrode heisst **Anode** und der Strom wird als *anodischer Strom* bezeichnet, wenn von einem Metall Kationen an die Lösung abgegeben werden oder Elektronen von der Lösung in das Metall übergehen. An der Anode finden somit **Oxidationsprozesse** statt.

An einer **Kathode** verlaufen diese Vorgänge in umgekehrter Richtung, d. h., bei einem *kathodischen Strom* fließen die Elektronen im äußenen Stromkreis zur Arbeitselektrode; an einer Kathode spielen sich **Reduktionsvorgänge** ab (siehe auch Kap. 10.1.3.1).

Diese mit einem elektrochemischen Stoffumsatz verbundenen Ströme werden auch **Faradaysche Ströme** genannt.

Die Kathode ist die Elektrode, die negative Ladung abgibt und positive Ladung aufnimmt (Elektronendonator). Die Anode ist die Elektrode, die positive Ladung abgibt und negative Ladung aufnimmt (Elektronenakzeptor).

10.1.2.3 Elektrochemisches Gleichgewicht

Das *elektrochemische Gleichgewicht* ist wie andere chemische Gleichgewichte auch ein *dynamischer Zustand*; im elektrochemischen Gleichgewicht verläuft die Elektrodenreaktion in beide Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit und der mit der Reaktion verknüpfte Ladungsaustausch ist dem Betrag nach in beiden Richtungen pro Zeiteinheit gleich. Es fließt kein äußerer Strom durch die Phasengrenze, denn in einer galvanischen Zelle ist ein Stromfluss nur möglich, wenn in der Zelle ein spontan ablauender chemischer Prozess stattfindet. Bei einer Elektrode, an der elektrochemisches Gleichgewicht besteht, ist der Betrag der kathodischen Stromstärke gleich dem Betrag der anodischen Stromstärke.

Das *Elektrodenpotential* im elektrochemischen Gleichgewicht wird als ihr Gleichgewichtseinzelpotential bezeichnet. Das Elektrodenpotential ist ein Maß für die Triebkraft der zu grunde liegenden elektrochemischen Reaktion. Die Abhängigkeit dieses Potentials von der Aktivität bzw. Konzentration der an der Reaktion beteiligten Komponenten kann mithilfe der **Nernstschen Gleichung** beschrieben werden (siehe Kap. 7.1.1.2).

10.1.2.4 Faradaysches Gesetz

Es bestehen exakte und allgemein gültige Beziehungen zwischen der durch eine Lösung fließenden Elektrizitätsmenge und den Mengen an umgewandelten Stoffen [vgl. **MC-Frage Nr. 836**].

Nach dem **Faradayschen Gesetz** ist bei elektrolytischen Vorgängen die Masse (m) des an den Elektroden umgewandelten Stoffes proportional zur transportierten elektrischen Ladung (Q). Dabei verhalten sich die durch die gleiche elektrische Ladung umgesetzten Stoffmengen wie ihre Äquivalentgewichte.

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

m = Masse des Stoffes
 M = molare Masse
 Q = transportierte elektrische Ladung
 n = Elektronenzahl pro Teilchenumsatz
 F = Farady-Konstante

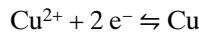
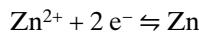
Der Wert der **Faraday-Konstanten** beträgt **96478,6 ± 1,4 A · s · mol⁻¹** (Coulomb/Mol). *Die Ladung 1 Faraday (96478 C) setzt somit 1 Äquivalent eines Stoffes frei.*

Elektroanalytische Verfahren, die auf der Anwendung der Faradayschen Gesetze beruhen, sind die *Elektrogravimetrie* (siehe Kap. 10.3) und die *Coulometrie* (siehe Kap. 10.4).

10.1.2.5 Elektrochemische Doppelschicht

Berühren sich zwei elektrisch leitende Phasen, so tritt zwischen beiden eine Potentialdifferenz auf. Ursache hierfür ist die Ausbildung einer *elektrochemischen Doppelschicht*, an der sich entgegengesetzt geladene elektrische Schichten unmittelbar gegenüber stehen. Im Allgemeinen versteht man unter „Doppelschicht“ die Phasengrenze zwischen einem Elektronenleiter (dem Metall) und einem Ionenleiter (dem gelösten Elektrolyten). Aber auch an einer flüssig-flüssig Phasengrenze zweier nicht miteinander mischbarer Elektrolytlösungen kommt es zur Ausbildung einer „Doppelschicht“. Die Doppelschicht weist die Eigenschaften eines Kondensators auf und ihre „Dicke“ (Ausdehnung) beträgt etwa 1 Nanometer (1 nm) [vgl. **MC-Fragen Nr. 740, 742**].

Die Ausbildung einer solchen elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze „Metall/Elektrolytlösung“, z.B. Zink/ZnSO₄ oder Cu/CuSO₄, kann durch folgendes Gleichgewicht beschrieben werden [vgl. **MC-Frage Nr. 741**]:



Jedes Metall ist bestrebt, Elektronen abzugeben und Kationen in die sie umgebende Lösung zu „schicken“. Diese Tendenz ist bei den verschiedenen Metallen unterschiedlich stark ausgeprägt. Der sog. „Lösungsdruck“ ist nun ein Maß dafür, wie leicht ein Kation aus einem Metallgitter abgetrennt und in Lösung gehen kann. Der Lösungsdruck wird umso höher sein, je „lockerer“ die Valenzelektronen der Metallatome gebunden sind. Beim Herauslösen von Kationen aus dem Gitter bleibt ein Überschuss an Elektronen im Metall zurück und das Metall lädt sich negativ auf. Infolge der Coulomb-Anziehung verbleiben aber die heraus gelösten, solvatisierten Kationen in enger räumlicher Nachbarschaft zum Metall. Eine elektrochemische Doppelschicht hat sich ausgebildet.

Demgegenüber zeigt eine Elektrolytlösung das Bestreben sich zu verdünnen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass Kationen aus der Elektrolytlösung in die metallische Phase übertreten und sich an das Kristallgitter anlagern. Auch hier kommt es zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Dieses Bestreben der Kationen sich in das Metallgitter einzubauen wird umso größer sein, je höher die Konzentration der Kationen und damit ihr *osmotischer Druck* ist.

An der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung kommt es schließlich zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen dem Lösungsdruck des Metalls und dem osmotischen Druck der Elektrolytlösung und infolge der Verschiebung von Ladungen zum Aufbau einer Doppelschicht. Die Ladungsdoppelschicht erzeugt an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt eine Potentialdifferenz (Spannung), die ein Maß für die Triebkraft der ablaufenden Elektrodenreaktionen darstellt. Es ist ausdrücklich zu betonen, dass Metall und Elektrolyt „eine Einheit“ bilden, die als *Elektrode* bezeichnet wird.

Bei *unedlen* Metallen wie Zink überwiegt der Lösungsdruck. Eine bestimmte Menge an Kationen wird in die Lösung übertreten, wie dies Abb. 10.3 veranschaulicht. Die in der Oberfläche der metallischen Phase zurückbleibenden Elektronen laden das Metall negativ auf. Die an die Lösung abgegebenen Kationen verbleiben aufgrund der elektrostatischen Anziehung in unmittelbarer Nähe des Metalls und verteilen sich nicht in der Lösung.

Bei einem *edleren* Metall wie z. B. *Kupfer* ist dieser Lösungsdruck sehr viel geringer und es werden weit weniger Kationen in Lösung gehen. Es überwiegt sogar die Tendenz der Kationen aus der Lösung in das Metall überzutreten, sodass sich dieses positiv auflädt und eine entsprechende negative Ladungsmenge bindet, die von den in Lösung befindlichen Anionen geliefert wird.

Die Ausbildung einer Ladungsdoppelschicht ist mit der Überführung einer so geringen Ionenmenge aus dem Metall in die Lösung oder umgekehrt aus der Lösung

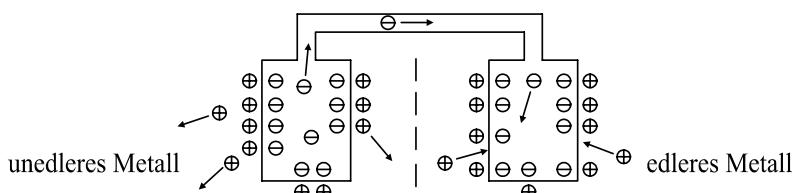


Abb. 10.3 Zustandekommen der Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen mit unterschiedlichem Lösungsdruck

an das Metall verbunden, dass man chemisch keine Veränderung nachweisen kann. Erst wenn einer Elektrode Elektronen entnommen und einer (davon räumlich getrennten) zweiten Elektrode zugeführt werden, wie dies in einem geschlossenen *galvanischen Element* der Fall ist, können an der einen Elektrode weitere Metallatome als Kationen in Lösung gehen (anodische Oxidation) und an der zweiten Elektrode schreitet die Metallabscheidung (kathodische Reduktion) fort (siehe auch Kap. 7.1.1.3 und 10.1.4).

10.1.3 Arten von Elektroden

10.1.3.1 Arbeitselektroden

Elektrode ist eine Sammelbezeichnung für elektrisch leitende (meistens metallische) Teile einer apparativen Anordnung, die den Übertritt von Ladungsträgern (Elektronen, Ionen) zwischen zwei Phasen ermöglicht. Der Teil der Elektrode, der den Anschluss zu einem äußeren Stromkreis herstellt, heißt *Pol* (oder Klemme) der Elektrode.

Häufig versteht man unter einer Elektrode jedoch nur den in eine Lösung eintauchenden Elektronenleiter (Metall, Graphit). Eine Elektrode dieser Art sollte man besser als **Arbeitselektrode** bezeichnen. An einer Arbeitselektrode bedingt eine extern angelegte Spannung, dass an der Phasengrenze Elektrode/Lösung eine elektrochemische Reaktion ablaufen kann. Der hierdurch verursachte Stromfluss wird gemessen.

Nimmt eine Elektrode an einer Redoxreaktion aktiv teil, so spricht man von einer *differenten, reversiblen Elektrode*. Dient sie lediglich zum Elektronentransport, so nennt man sie eine *indifferenten, irreversible Elektrode*.

Die mit dem Pluspol einer Spannungsquelle verbundene Elektrode heißt **Anode**, die mit dem Minuspol verbundene nennt man **Kathode**.

10.1.3.2 Messelektroden

An einer Messelektrode führt eine elektrochemische Reaktion zu einer Potentialdifferenz gegenüber der Lösung, die gegen eine Bezugselektrode gemessen werden kann. Die Potentialmessung muss im praktisch stromlosen Zustand erfolgen, damit kein elektrolytischer Stoffumsatz eintritt.

Beispiele für Messelektroden sind u. a.:

- **Metall(ionen)elektrode**, bei der ein Metall in die Lösung seiner Ionen eintaucht. *Kationenelektroden* des Typs „Metall im Gleichgewicht mit seinen Ionen“ werden allgemein als **Elektroden erster Art** bezeichnet. Auch bei zahlreichen *Anionenelektroden* – Nichtmetall im Gleichgewicht mit seinen Ionen, wobei der Elektronenübergang durch Platin vermittelt wird – handelt es sich um Elektroden 1. Art.
- **Redoxelektrode**, bei der ein inertes Edelmetall wie Platin in eine Lösung eintaucht und von einem gelösten Stoff Elektronen aufnehmen oder an diesen abgeben und dadurch ein Potential gegenüber der Lösung annehmen kann. Darüber hinaus ermöglicht das Metall auch den Übertritt von Elektronen zwischen der oxidierten und reduzierten Form eines gelösten korrespondierenden Redoxpaars wie z.B. zwischen Fe(II)- und Fe(III)-Ionen [vgl. **MC-Fragen Nr. 743, 750**].

- **Gaselektrode** (z. B. Wasserstoff-, Sauerstoffelektrode), bei der ein inertes Metallblech von einem Gas umspült wird (siehe auch Kap. 7.1.1.6).
- **Membran elektrode** wie z. B. die Glaselektrode (zur pH-Messung) (siehe Kap. 10.2.2.2).

Bei Titrationen bezeichnet man die Messelektrode auch als **Indikatorelektrode**.

10.1.3.3 Bezugselektroden (Vergleichs-, Referenzelektroden)

Das *absolute Potential* einer Messelektrode gegenüber der Lösung, in die sie eintaucht, ist messtechnisch *nicht zugänglich*. Man kann lediglich die Potentialdifferenz zwischen der Messelektrode und einer Bezugselektrode messen, wobei darauf zu achten ist, dass deren Potential gegenüber der Lösung *konstant* bleibt.

Typische Bezugselektroden sind [siehe auch Kap. 10.1.3.6 und **MC-Fragen Nr. 744-749**]:

- **Normalwasserstoffelektrode** (zur Ermittlung von *Normalpotentialen*),
- **Standardwasserstoffelektrode** (zur Ermittlung von *Standardpotentialen*),
- **Silber/Silberchlorid-Elektrode** $[\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-]$,
- **Kalomelektrode** $[\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-]$.

Bei den beiden letztgenannten Elektroden enthält die Lösung zusätzlich einen Bodenkörper eines *schwer löslichen Salzes* des betreffenden Metalls. Sie werden als **Elektroden zweiter Art** bezeichnet. Ihr Potential wird primär zwar von der Aktivität der Metallionen bestimmt, dieses hängt jedoch über das *Löslichkeitsprodukt* des betreffenden schwer löslichen Salzes von der Aktivität der Anionen ab. Solange die Anionenkonzentration konstant gehalten wird, besitzen solche Elektroden ein konstantes reproduzierbares Potential.

10.1.3.4 Einstabmessketten

Als Einstabmesskette bezeichnet man die Unterbringung einer Mess- und einer Bezugselektrode in einem gemeinsamen Schaft. Die Bezugselektrode steht über ein seitlich angebrachtes Diaphragma mit der Untersuchungslösung in Kontakt. Einstabmessketten werden auch als *kombinierte Elektroden* bezeichnet.

Einstabmessketten finden z.B. Verwendung als Einstab-Glaselektrode bei der pH-Messung oder als kombinierte Platinelektrode bei der Messung von Redoxpotentialen (siehe Kap. 10.2.2.2).

10.1.3.5 Polarisierte und nichtpolarisierte Elektroden

Eine Elektrode wird als *polarisiert* bezeichnet, wenn ihr Potential von dem Wert abweicht, der sich aus der Nernstschen Formel berechnen lässt. Abweichungen können beispielsweise dann auftreten, wenn an eine Zelle eine willkürliche äußere Spannung angelegt wird oder wenn ein Strom durch die Zelle fließt.

Unter einer polarisierbaren Elektrode versteht man ganz allgemein eine Elektrode, die einen Plus- oder Minuspol darstellt. Erst bei charakteristischen Spannungen treten an diesen Elektroden Umsetzungen der zu analysierenden Substanzen auf.

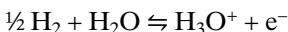
Da ein Stromfluss das Potential polarisierbarer Elektroden verändert, müssen z. B. Bezugselektroden unter den jeweiligen Messbedingungen *unpolarisierbar* sein. D.h., eine Bezugselektrode behält ihr Potential gegenüber der Lösung bei, unabhängig von der Stromstärke des hindurchfließenden Stromes [vgl. **MC-Frage Nr. 752**].

Eine Potentialänderung, die auf einer Änderung der Konzentration der Ionen infolge elektrochemischer Umsetzungen in der Umgebung einer Elektrode zurückzuführen ist, wird als **Konzentrationspolarisation** bezeichnet.

10.1.3.6 Ausgewählte Elektroden

- **Normalwasserstoffelektrode (NWE):** Die Elektrode ist eine *Gaselektrode* und sie besteht aus einem Platinblech, das zur Vergrößerung seiner Oberfläche mit einer Schicht von fein verteiltem Platin (platiniertes Pt) überzogen ist. Die Elektrode wird von Wasserstoffgas von 1 atm (1013 mbar, 0,101 MPa) umspült und taucht in eine Säurelösung mit der *Protonenkonzentration* $c(H_3O^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ein [vgl. **MC-Frage Nr. 760**].

Das Potential (E) der NWE beruht auf folgendem Redoxprozess:



und seine Konzentrationsabhängigkeit kann mithilfe der Nernstschen Gleichung wie folgt beschrieben werden:

$$E = E^\circ + 0,06 \log [H_3O^+] - 0,06 \log (p_{H2})^{1/2} = E^\circ - 0,06 \text{ pH} - 0,03 \log (p_{H2})$$

Das Potential der NWE wird bei allen Temperaturen definitionsgemäß gleich *Null* gesetzt. Die *Normalpotentiale* (E°) aller anderen Redoxsysteme sind auf diesen Wert bei 298,15 K (25 °C) bezogen. Eine Auflistung von Normalpotentialen nach steigenden Potentialwerten wird als *Spannungsreihe* bezeichnet (siehe auch Kap. 7.1.1.1 und 7.1.1.6).

Aus obiger Nernst-Formel ist ableitbar, dass sich das Potential der Wasserstoffelektrode um etwa **30 mV** ändert, wenn man den Wasserstoffdruck (p_{H2}) von 1 bar (0,03 $\log 1 = 0 \text{ V}$) auf 10 bar ($0,03 \cdot \log 10 = 0,03 \cdot 1 = 0,03 \text{ V}$) erhöht [vgl. **MC-Frage Nr. 761**].

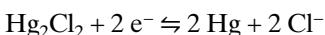
- **Standardwasserstoffelektrode (SWE):** Sie gleicht in ihrem Aufbau der Normalwasserstoffelektrode, jedoch taucht die wasserstoffumspülte Pt-Elektrode in eine Säurelösung mit der *Protonenaktivität* $a(H_3O^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bei einem Druck von 1,1013 bar ein [vgl. **MC-Frage Nr. 760**].

Die gegen die SWE als Bezugselektrode gemessenen Potentiale korrespondierender Redoxpaare werden als *Standardpotentiale* bezeichnet.

Da solche Gaselektroden (NWE, SWE) aber umständlich zu handhaben sind, setzt man heute in der Elektrochemie vor allem Kalomel- oder Silber/Silberchlorid-Elektroden als Bezugselektroden ein.

- **Kalomelelektrode:** Kalomelelektrode ist eine Kurzbezeichnung für die Bezugselektrode mit metallischem Quecksilber als Elektrodenmetall, das mit Quecksilber(I)-chlorid (*Kalomel*, Hg_2Cl_2) bedeckt ist. Als Elektrolyt fungiert eine mit Hg_2Cl_2 gesättigte KCl-Lösung definierter Konzentration [siehe Abb. 10.4 und **MC-Fragen Nr. 753–757**].

Der Potentialbildung liegt folgender Redoxvorgang zugrunde,



sodass sich das Potential dieser Elektrode ergibt zu:

$$E = E^\circ + 0,059/2 \log [Hg_2^{2+}]$$

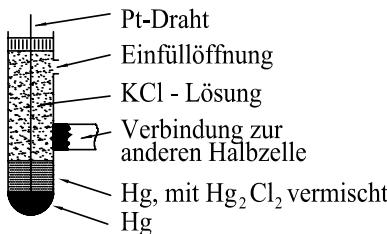


Abb. 10.4 Aufbau einer Kalomelektrode

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Konzentration an $\text{Hg}(\text{I})$ -Ionen und dem Löslichkeitsprodukt (K_L) von Hg_2Cl_2

$$K_L = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

folgt daraus:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 0,059/2 \log K_L / [\text{Cl}^-]^2 \\ &= E^\circ + 0,059/2 \log K_L - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= \text{const.} - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Das *temperaturabhängige* Potential der Kalomelektrode ist somit von der Chlorid-Konzentration abhängig. Durch Variation der im Elektrolyten enthaltenen KCl-Menge lassen sich Elektroden mit unterschiedlichen, jedoch konstanten Bezugspotentialen herstellen. Die Einzelpotentiale betragen bei 25 °C [vgl. MC-Fragen Nr. 755, 756]:

Gesättigte Kalomelektrode (GKE): +241 mV (gesätt. KCl-Lösung)

Normal-Kalomelektrode (NKE): +280 mV (1 M-KCl-Lösung)

Aufgrund der höheren Chlorid-Konzentration besitzt die GKE ein geringeres Potential als die NKE [vgl. MC-Fragen Nr. 757].

Die Temperaturabhängigkeit des Potentials ergibt sich aus dem Faktor $(2,3 \cdot R \cdot T/F)$ der Nernstschen Gleichung, der bei 25 °C den Wert 0,059 besitzt.

- **Silber/Silberchlorid-Elektrode:** Sie ist eine Vergleichselektrode, die als Bezugssystem Ag/AgCl und eine Chlorid-Lösung (NaCl , KCl) enthält. Nach den Regeln für Elektroden 2. Art („Metall im Gleichgewicht mit einem *schwer löslichen* Salz dieses Metalls“) bestimmt auch hier die Chlorid-Konzentration das Einzelpotential dieses Bezugssystems [vgl. MC-Fragen Nr. 747, 758, 759].

Aufgrund des potentialbildenden Vorgangs



und unter Einbeziehung des Löslichkeitsproduktes von AgCl

$$K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

ergibt sich das temperaturabhängige Potential der Silber/Silberchlorid-Elektrode zu:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \\ &= E^\circ + 0,059 \log K_L - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \\ &= \text{const.} - 0,059 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Aus dieser Gleichung ist ableitbar, dass sich das Potential der Ag/AgCl-Elektrode bei Verdünnung um den Faktor 10 etwa um 60 mV ändert. Umgekehrt wird die Potentialdifferenz geringer, wenn man die Chlorid-Konzentration erhöht, weil in einer Silberchlorid-Lösung mit einem AgCl-Bodenkörper die Silber-Ionenaktivität mit steigender Chlorid-Ionenkonzentration abnimmt [vgl. **MC-Frage Nr. 758**].

In der folgenden Zusammenstellung sind die zu verschiedenen KCl-Konzentrationen gehörenden Potentialwerte aufgelistet.

c(KCl)	gesätt.	1 molar	0,1 molar
E(25 °C)	+197 mV	+236 mV	+290 mV

Im Gegensatz zur Kalomelelektrode kann die Ag/AgCl-Elektrode bis max. 130 °C eingesetzt werden.

Kalomelelektrode und Ag/AgCl-Elektrode sind bei kleinen Stromdichten praktisch nicht polarisiert und besitzen ein konstantes Potential, da in diesen Elektroden die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen weitgehend konstant gehalten werden kann. Sie können deshalb als Referenzelektroden verwendet werden.

Ionensensitive Elektroden: Ionensensitive oder ionenselektive Elektroden sprechen auf Aktivitätsänderungen ganz bestimmter Ionen an. Sie enthalten eine *Membran* als Bauelement, die nur ganz bestimmte Ionen eindringen und ein Potential aufbauen lässt.

Beispielsweise kann man aus speziellen Glassorten Elektroden herstellen, die nicht wie die Glaselektrode auf H_3O^+ -Ionen sondern auf Na^+ -Ionen ansprechen, und die man daher als *Natrium-sensitive Elektroden* einsetzen kann [vgl. **MC-Fragen Nr. 763–765**].

Eine *Silberelektrode* kann als ionensensitive Elektrode für Ag^+ -Ionen angesehen werden. Beschichtet man sie mit einem dünnen Überzug aus AgCl, so kann man sie als *Chlorid-sensitive Elektrode* verwenden. Eine *Bromid-sensitive Elektrode* wäre mit einem AgBr-Überzug zu beschichten [vgl. **MC-Frage Nr. 759**].

Die *Silbersulfid-Elektrode* (Ag_2S) ist eine Festkörper-Membranelektrode, die sowohl auf Silber- als auch auf Sulfid-Ionen anspricht, da beide Ionenarten im Gleichgewicht mit dem Ag_2S -Festkörper stehen [vgl. **MC-Fragen Nr. 762, 763, 832, 833**].

Als Bestandteil der Festkörpermembran einer *Fluorid-sensitive Elektrode* wird schwer lösliches *Lanthan(III)-fluorid* (LaF_3) verwendet [vgl. **MC-Fragen Nr. 762, 824, 830, 831**].

Ein wichtiges Einsatzgebiet ionenselektiver Elektroden ist die Endpunktserkennung *potentiometrischer Titrationen*. Dabei ist die Empfindlichkeit der Elektrode umso kleiner, je höher geladen das zu bestimmende Ion ist. In der *Direktpotentiometrie*, bei der die Konzentration eines Ions aus der Größe des Elektrodenpotentials einer Indikatorelektrode bestimmt wird, werden Probelösungen auf dieselbe Ionenstärke eingestellt wie die zur *Elektrodenkalibrierung* verwendeten Lösungen [vgl. **MC-Frage Nr. 764**].

Weitere Elektroden, insbesondere solche zur potentiometrischen pH-Messung (*Glas-elektrode*, *Chinhydronelektrode*) werden im Kapitel 10.2.2.2 vorgestellt. Die *Quecksilbertropfelektrode* (QTE) ist Gegenstand des Kapitels 10.5.2.1.

10.1.4 Galvanische und elektrolytische Zellen

Die direkte Messung von Elektrodeneinzelpotentialen ist *nicht* möglich. Eine Messung gelingt nur, wenn die eine Elektrode (1. Halbzelle) mit einer zweiten Elektrode (2. Halbzelle, Bezugselektrode) zu einer **galvanischen Zelle (Kette)** zusammenge schaltet wird. Damit sich die Elektrolytlösungen in beiden Halbzellen nicht durchmischen, sind sie durch ein Diaphragma getrennt bzw. es wird eine stromleitende Salzbrücke (Stromschlüssel, meistens eine KCl-Lösung) zwischen beiden Halbzellen verwendet. Der prinzipielle Aufbau einer galvanischen Zelle wurde im Kap. 7.1.1.3 (•Abb. 7.1) bereits vorgestellt. Die zwischen den Polen der galvanischen Zelle im *stromlosen Zustand* bestehende *Leerlaufspannung* wird als **elektromotorische Kraft (EMK)** der Zelle bezeichnet [vgl. MC-Fragen Nr. 770, 791].

Besteht die galvanische Zelle aus zwei *gleichen* Elektroden, die sich nur in der Elektrolytkonzentration der jeweiligen Halbzelle unterscheiden, nennt man sie eine **Konzentrationskette** (Konzentrationselement). Das Prinzip der Konzentrationskette soll am Beispiel einer Kupferelektrode, die in zwei unterschiedlich konzentrierte Kupfersulfat-Lösungen eintaucht, näher beschrieben werden.

In der Halbzelle mit der *verdünnteren* Lösung wird das Kupfer der Metallelektrode unter Abgabe von zwei Elektronen als Metallion in Lösung gehen, es wird oxidiert ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$). Dadurch steigt die Cu(II)-Konzentration in der Lösung an. Die freigesetzten Elektronen wandern zur anderen Cu-Elektrode und reduzieren in der *konzentrierteren* Lösung Cu(II) zu metallischem Kupfer, das sich abscheidet ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$). Die Cu(II)-Konzentration dieser Halbzelle sinkt. Die Konzentrationen beider Halbzellen nähern sich einander an bis kein Konzentrationsunterschied mehr besteht.

An weiteren wichtigen Kenngrößen elektrolytischer Zellen sollen die *Zersetzungsspannung* sowie *Überspannungsphänomene* näher diskutiert werden.

10.1.4.1 Zersetzungsspannung

Damit eine elektrolytische Abscheidung von Substanzen an einer Elektrode eintreten kann, müssen bestimmte Mindestbeträge an elektrischer Energie aufgewendet werden.

Zeichnet man z. B. bei elektrogravimetrischen Bestimmungen, die vorzugsweise mit irreversiblen Edelmetallelektroden durchgeführt werden, die Stromstärke (I) in Abhängigkeit von der jeweils angelegten äußeren Spannung (U) auf, so erhält man die in •Abb. 10.5 skizzierte Strom-Spannungs-Kurve [vgl. MC-Frage Nr. 766].

Der Spannungswert, den man durch *Extrapolation* des annähernd linearen Kurvenastes auf die Spannungsgerade erhält, wird als **Zersetzungsspannung** (E_z) bezeichnet. Sie entspricht der äußeren Gegenspannung, die man *mindestens* an zwei irreversiblen Elektroden anlegen muss, damit in der Lösung eine elektrolytische Zersetzung einsetzt. Nur unter bestimmten Bedingungen stimmt die Zersetzungsspannung mit der Leerlaufspannung einer Zelle überein.

12 Chromatographische Analysenverfahren

12.1 Grundlagen

Unter dem Begriff **Chromatographie** fasst man eine Reihe physikalischer Verfahren zur analytischen und präparativen Trennung gelöster oder gasförmiger Stoffe zusammen. Nach erfolgter Trennung können die Einzelkomponenten des Gemisches nachgewiesen und quantifiziert werden.

Grundprinzip *aller* chromatographischen Verfahren ist das unterschiedliche Verhalten von Stoffen bei **Phasenübergängen** zwischen einer **mobilen** (beweglichen) **Phase** und einer (praktisch unveränderlichen) **stationären Phase** [vgl. MC-Frage Nr. 1469].

Die mobile Phase kann flüssig (Fließmittel, Laufmittel, *Elutionsmittel*), gasförmig (*Trägergas*) oder superkritisch (verflüssigtes CO₂) sein. Als stationäre Phasen kommen Feststoffe (*Adsorbens* oder *Sorbens*) und Flüssigkeiten (*Trennflüssigkeit*) zur Anwendung.

Bei der Chromatographie wird das Stoffgemisch mit der in ihrer Zusammensetzung variierenden mobilen Phase über die feinverteilt und mit großer Oberfläche vorliegende stationäre Phase bewegt. Infolge unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen

- stationärer Phase ↔ Stoffgemisch
- mobiler Phase ↔ Stoffgemisch
- stationärer Phase ↔ mobiler Phase

kommt es in einer Folge sich ständig wiederholender Sorptions/Desorptionsvorgänge dann zu einer Trennung der Komponenten, wenn das Sorptionsvermögen der stationären Phase für die einzelnen Bestandteile des Gemisches verschieden ist. Unter *Sorption* soll hier jede Art von Anreicherung an der Grenzfläche oder im Innern einer Phase verstanden werden.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten der Einzelkomponenten eines Stoffgemischs gegenüber der stationären Phase aufgrund

- unterschiedlicher Polaritäten,

- unterschiedlicher Lipophilie und somit unterschiedlichen Löslichkeiten (*Verteilungskoeffizienten*) zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen,
- unterschiedlicher Molekülgrößen (Molekülmassen),
- unterschiedlicher Ladungen bei Ionenaustauschvorgängen, auch infolge unterschiedlicher pK_a -Werte von sauren und basischen Stoffen,
- unterschiedlichen Chiralitäten bei chromatographischen Enantiomerentrennungen,
- spezifischer Affinitäten von Stoffen zu funktionellen Gruppen der stationären Phase,

resultiert *scheinbar* auch eine unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der Substanzen in Bezug auf die mobile Phase. D. h., es kommt zu einer differenzierenden Verzögerung der Bewegung auf der stationären Phase und damit zu einer räumlichen Trennung der Komponenten des Stoffgemisches. *Der eigentliche Stofftransport findet jedoch ausschließlich in der mobilen Phase statt* [vgl. **MC-Fragen Nr. 1470–1472**].

12.1.1 Chromatographische Trennmechanismen

Nach den Trennmechanismen, die bei chromatographischen Prozessen eine Rolle spielen, kann man nach folgenden Trennverfahren unterscheiden, wobei häufig mehrere Mechanismen an einer Stofftrennung mitwirken [vgl. **MC-Fragen Nr. 1473, 1596, 1597**]:

- **Verteilungschromatographie:** Es erfolgt eine Verteilung von Stoffen aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit in zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten (siehe Kap. 12.1.1.1).
- **Adsorptionschromatographie:** Es erfolgt eine reversible Bindung von Substanzen aus einer mobilen Phase an der Grenzfläche (Oberfläche) zu einer stationären Phase (siehe Kap. 12.1.1.2).
- **Affinitätschromatographie:** Hierunter fasst man chromatographische Trennungen zusammen, die auf biospezifischen (molekularbiologischen) Wechselwirkungen zwischen den zu trennenden Substanzen und der stationären Phase beruhen. Hierzu werden an die stationäre Phasen Liganden (Antigene, Proteine, Kofaktoren, Metalledetate) gekoppelt, die bestimmte Zielmoleküle spezifisch binden können. Die Affinitätschromatographie ist eine spezielle Form der Adsorptionschromatographie.
- **Ionenpaarchromatographie:** Es erfolgt eine Assoziation von Ionen entgegengesetzter Ladung zu einem lipophilen Ionenpaar, das eine höhere Affinität zu einer lipophilen stationären Phase (meistens ein RP-Material) besitzt als die Einzelkomponenten. Das Verfahren dient zur Trennung von Basenkationen oder Säureanionen.
- **Ionenaustausch(er)chromatographie:** Es erfolgt ein Austausch von Kationen oder Anionen aufgrund unterschiedlich starker ionischer Wechselwirkungen (elektrostatische Coulomb-Kräfte) zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung in einer mobilen und an einer stationären Phase. Hinsichtlich der Grundlagen der Ionenaustausch(er)chromatographie und ihren pharmazeutischen Anwendungen siehe Kapitel 6.2.4.6.

- **Ausschlusschromatographie:** Es erfolgt ein Ausschluss von Molekülen in einem gegebenen Verteilungsraum aufgrund ihrer Molekülgröße und des Siebeffektes der stationären Phase (siehe Kap. 12.6).

Parallel dazu lassen sich chromatographische Trennverfahren auch nach ihrer Ausführungstechnik einteilen. D. h., die Klassifizierung erfolgt nach dem Aggregatzustand der beiden Phasen, an denen sich der Trennprozess abspielt, bzw. nach der Art der Anordnung des Trennbettes und der mobilen Phase. Danach unterteilt man diese Verfahren in:

- **Gaschromatographie (GC)**
- **Flüssigchromatographie (LC, liquid chromatography)**
 - Säulenchromatographie (SC \equiv CC, column chromatography)
 - Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)
- **Papierchromatographie (PC)**
- **Dünnschichtchromatographie (DC \equiv TLC, thin layer chromatography).**
 - Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC).

DC, HPTLC und PC werden auch als *planarchromatographische Verfahren* bezeichnet [vgl. **MC-Frage Nr. 1526**].

In □Tab. 12.1 sind die verschiedenen Ausführungsformen einer Chromatographie nochmals zusammengestellt. Die Einteilung erfolgt nach dem Phasenaufbau der Trennstrecke.

□ **Tab. 12.1 Chromatographische Trennverfahren – Einteilung nach dem Phasenaufbau der Trennstrecke**

(In Klammern sind die englischen IUPAC-Bezeichnungen angegeben)

Mobile Phase	Stationäre Phase	Trennverfahren
Flüssigkeit	Feststoff	Flüssigkeits-Festkörper-Chromatographie (LSC) DC(TLC), SC(CC), HPLC
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeits-Flüssigkeits-Chromatographie (LLC), PC
Gas	Feststoff	Gasadsorptionschromatographie (GSC)
Gas	Flüssigkeit	Gasverteilungschromatographie (GLC)

Die meisten chromatographischen Trennverfahren beruhen auf den Mechanismen der *Verteilung* und der *Adsorption*. Sie sollen deshalb nachfolgend detaillierter vorgestellt werden.

Bei der **SFC-Methode** (supercritical fluid chromatography) wird ein komprimiertes Gas (überkritisches Fluid), meistens *verflüssigtes Kohlendioxid*, als mobile Phase

eingesetzt. Die stationäre Phase kann wiederum eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein. Die SFC nimmt eine Mittelstellung zwischen Gaschromatographie und Flüssigchromatographie ein.

12.1.1.1 Verteilungschromatographie

Es handelt sich um ein chromatographisches Verfahren, bei dem die Stofftrennung auf den unterschiedlichen Löslichkeiten von Substanzen in der *flüssigen* stationären Phase und in der mobilen Phase beruht. Voraussetzung hierfür ist ein gleicher Molekularzustand in beiden Phasen [siehe Ehlers, **Chemie I**, Kap. 1.10.5]. Solche Verteilungen zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten spielen eine Rolle bei der PC, der DC an speziellen Schichten (Cellulose, Umkehrphasen) sowie bei der GLC.

Grundlage des Trennverfahrens ist das **Nernstsche Verteilungsgesetz**. Danach kann das Konzentrationsverhältnis einer Substanz in der mobilen und der stationären Phase durch den **Verteilungskoeffizienten** (k) bzw. durch die **Verteilungszahl** (k') beschrieben werden. Die Verteilungszahl hängt von den Volumina beider Phasen und dem Verteilungskoeffizienten ab. Verteilungszahl und Verteilungskoeffizient sind substanzspezifische, *dimensionslose*, jedoch druck- und temperaturabhängige Größen.

$$k = \frac{L_m}{L_s} \quad \left| \quad k' = \frac{L_m \cdot V_m}{L_s \cdot V_s} \right.$$

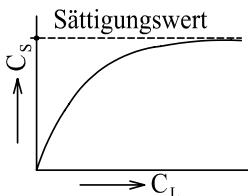
L_m = Löslichkeit in der mobilen Phase
 $(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}; \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}; \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$
 L_s = Löslichkeit in der stationären Phase
 V_m = Volumen der mobilen Phase (cm^3)
 V_s = Volumen der stationären Phase

Bei der Verteilungschromatographie stellen sich zwischen den beiden nicht miteinander mischbaren Phasen ständig neue Verteilungsgleichgewichte ein. In Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten, der ein Maß für die Affinität der zu trennenden Substanzen zu beiden Phasen darstellt, tritt schließlich eine Trennung der Komponenten ein. Da Verteilungskoeffizient und Verteilungszahl von der Temperatur abhängen, kann die Stofftrennung durch Temperaturänderungen günstig beeinflusst werden. Darüber hinaus hängt der Verteilungskoeffizient eines Stoffes in chromatographischen Verfahren auch von den Polaritäten der mobilen und der stationären Phase ab [vgl. **MC-Frage Nr. 1603**].

12.1.1.2 Adsorptionschromatographie

Unter Adsorption versteht man ganz allgemein die Bindung oder Anreicherung einer Substanz (*Adsorbat*) an der Oberfläche eines zweiten, meistens *festen* Stoffes (*Sorbens*). Die Adsorptionschromatographie beruht somit auf wiederholten Adsorptions- und Desorptionsprozessen von Stoffen zwischen der stationären Phase und einem Lösungsmittel (Elutionsmittel) oder einem Trägergas als mobiler Phase. Stark adsorbierte Substanzen wandern langsam, schwach adsorbierte Stoffe werden durch die mobile Phase rascher transportiert.

Die Stärke, mit der ein Sorbens einen Stoff bindet, hängt von seiner *Aktivität* und der *Temperatur* ab. Im Allgemeinen begünstigen Temperaturerhöhungen Desorptionsprozesse.



• Abb. 12.1 Adsorptionsisotherme

C_s = Konzentration des adsorbierten Stoffes an der stationären Phase

C_L = Konzentration des Stoffes in der mobilen Phase

Die Menge an adsorbiertem Stoff korreliert mit der Größe der *Oberfläche* des Sorbens. Je größer sie ist, desto mehr Substanz kann adsorbiert werden. Dementsprechend ist ein festes Adsorbens umso wirksamer, je feiner verteilt (feinkörniger) es ist. Darüber hinaus ist bei konstanter Temperatur die Stoffmenge (C_s) des an der stationären Phase adsorbierten Stoffes bis zu einem *Sättigungswert* umso höher, je größer die Konzentration des Stoffes (C_L) in der mobilen Phase ist. Dieser Sachverhalt ist in • Abb. 12.1 als sogenannte **Adsorptionsisotherme** graphisch dargestellt [vgl. MC-Frage Nr. 1498, 1499].

Bei niedrigen Konzentrationen von C_L verläuft die Adsorptionsisotherme zunächst nahezu linear, bei höheren C_L -Konzentrationen ist die Isotherme gekrümmt und nähert sich schließlich einem Grenzwert (Sättigungswert), d. h. der Konzentration, die einer monomolekularen Belegung der gesamten Oberfläche des Sorbens entspricht. Ein linearer Verlauf der Adsorptionsisothermen ist Voraussetzung für die *Reproduzierbarkeit des Trennergebnisses*. Nur bei linearem Verlauf sind die chromatographischen Parameter von der Substanzkonzentration unabhängig und somit reproduzierbar. Die Steigung der Adsorptionsisothermen ist ein Maß für die Affinität des Sorbens zum Adsorbat. Je größer die Steigung ist, desto besser wird eine Substanz von der stationären Phase gebunden. Das Verhältnis C_s/C_L hängt auch von der *Temperatur* ab, weil die Adsorption eines Stoffes an die Oberfläche einer stationären Phase mit steigender Temperatur abnimmt. (Zur Beschreibung der adsorptiven Grenzflächen-gleichgewichte mithilfe empirischer Gleichungen nach Freundlich und Langmuir siehe Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

Allerdings ist festzuhalten, dass Adsorptionseffekte häufig von Verteilungs- und Ionenaustrauschvorgängen sowie von Siebeffekten überlagert werden. Nur bei hochaktiven Sorbentien wie Aluminiumoxid überwiegen die Adsorptionseigenschaften.

12.1.1.3 Entwicklungstechnik, inneres und äußeres Chromatogramm

Aus dem allgemeinen Prinzip chromatographischer Trennungen als eine Folge von Sorptions- und Desorptionsvorgängen leiten sich verschiedene Arbeitsweisen ab, aus denen wesentliche Unterschiede in der Art der Aufteilung des Stoffgemisches in chromatographische Zonen (Banden, Flecken) resultieren. Man bezeichnet diesen Prozess als *Entwicklung* des Chromatogramms.

Die Wechselwirkung Stoff \leftrightarrow stationäre Phase verursacht im chromatographischen Prozess den Teilschritt der Sorption. Die Desorption wird durch die Wechselwirkung mobile Phase \leftrightarrow Stoff bestimmt. Außerdem kann die Temperaturabhängigkeit von Sorptions/Desorptionsgleichgewichten über einen Temperaturgradienten zur Beeinflussung einer Trennung genutzt werden.

Die Entwicklung eines Chromatogramms durch *Elution*, d. h. durch Herauslösen der sorbierten Substanzen im Wechsel mit erneuter Sorption, hat die größte präparative Bedeutung. Die Frage, ob hierbei ein inneres oder äußeres Chromatogramm anfällt, ist besonders für die anschließende qualitative Auswertung von Bedeutung.

Bei einem **inneren Chromatogramm** bricht man die Entwicklung ab, bevor die Laufmittelfront das Ende der Trennstrecke erreicht hat. Setzt man die Elution solange fort, bis die Substanzen mit dem Laufmittel die stationäre Phase an ihrem Ende verlassen und untersucht danach das Eluat in einzelnen Fraktionen, so erhält man ein **äußeres Chromatogramm**, wenn man die Konzentrationen der Eluatfraktionen gegen das Volumen des Eluats aufträgt.

Ein inneres Chromatogramm erhält man z. B. bei der PC, DC und HPTLC, während bei GC, SC und HPLC äußere Chromatogramme entwickelt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 1474–1476**].

Je nach der Zusammensetzung der mobilen Phase hat man bei der Elution auch zu unterscheiden zwischen:

- **isokratischer Elution**, bei der die Zusammensetzung der mobilen Phase während der Dauer der Chromatographie konstant gehalten wird [vgl. **MC-Frage Nr. 1600**].
- **Gradientenelution**, bei der die Zusammensetzung der mobilen Phase während der Dauer der Chromatographie nach einem bestimmten Programm verändert wird, wie z.B. dem kontinuierlichen Zusatz eines Lösungsmittels mit höherer Elutionskraft zur mobilen Phase [vgl. **MC-Frage Nr. 1601**].

12.1.1.4 Zonenbildung, Bandenverbreiterung

Bei der praktischen Durchführung einer chromatographischen Stofftrennung stellt man fest, dass sich *Zonen* oder *Banden* ausbilden, die sich mit der Länge der Trennstrecke ständig verbreitern (•Abb. 12.1).

Ursache hierfür ist, dass die Teilchen desselben Stoffes die stationäre Phase zu verschiedenen Zeiten verlassen. Die Zeit folgt einer statistischen *Normalverteilung* nach Art einer Gauß-Funktion (*Glockenkurve*), wie dies in Kapitel 4.4.4 (•Abb. 4.1) beschrieben ist. Der Verbreiterungsprozess in Abhängigkeit mit der Zeit kann mit *Diffusionserscheinungen* erklärt werden. So nimmt die (Halbwerts)breite einer Bande (eines Peaks) mit zunehmender Retentionszeit zu, wie dies •Abb. 12.3 belegt.

12.1.2 Wahl des chromatographischen Milieus, chromatographische Phasen

Eine chromatographische Stofftrennung wird im Wesentlichen durch folgende Faktoren bestimmt:

- stationäre Phase,
- mobile Phase,
- zu trennendes Stoffgemisch.

Bei einer Analyse ist der dritte Faktor vorgegeben, die beiden anderen sind variabel. Man bezeichnet sie deshalb auch als *chromatographisches Milieu*. Unabhängig von der angewandten Technik gelten für alle chromatographischen Verfahren einige allge-

meine Prinzipien für die Wahl der Chromatographiebedingungen, sodass sie bereits an dieser Stelle zusammenfassend diskutiert werden.

12.1.2.1 Adsorptionsaffinität

Die Adsorbierbarkeit eines Stoffes wird vor allem durch seine *Polarität* bestimmt. Daneben spielen aber auch die *Molekülgröße* und die *Polarisierbarkeit* eine wichtige Rolle.

Die einzelnen Substanzklassen ordnen sich etwa in folgende Reihe steigender Affinität gegenüber polaren Sorbentien wie z. B. Aluminiumoxid, Kieselgel oder Cellulose [vgl. **MC-Frage Nr. 1521**]:

Kohlenwasserstoffe < Halogenkohlenwasserstoffe < Ether < tertäre Amine, Nitroverbindungen < Ester < Ketone, Aldehyde < primäre Amine < Säureamide < Alkohole < Carbonsäuren

Auch innerhalb einer Substanzklasse führen selbst geringe Polaritätsunterschiede zu einer Trennung der einzelnen Komponenten eines Gemischs, wobei in der Normalphasen-Chromatographie die polarste Komponente die größte Verweilzeit an der stationären Phase besitzt.

So nimmt bei isokratischer Fahrweise und *n*-Hexan/2-Propanol (8:2) als Fließmittel die Retentionszeit verschiedener *Phenole* an einem Kieselgelträger in der Reihe *m*-Kresol (3-Methylphenol) < Phenol < Brenzcatechin (Benzen-1,2-diol) < Phloroglucin (Benzen-1,3,5-triol) zu.

12.1.2.2 Mobile Phasen

Bei der *Verteilungschromatographie* hängt die Auswahl der mobilen Phase von der Beschaffenheit der stationären Phase ab. Ist sie mit Wasser oder einem hydrophilen Lösungsmittel imprägniert, so verwendet man als mobile Phase ein mit Wasser nur beschränkt mischbares Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Ist dagegen die stationäre Phase mit lipophilen Solventien (Paraffin, Siliconöl) getränkt, so wird mit einem hydrophilen Elutionsmittel entwickelt, das mit dem Imprägnierungsmittel gesättigt ist.

Bei der *Adsorptionschromatographie* richtet sich die Wahl der mobilen Phase nach ihrem Elutionsvermögen. Ein Lösungsmittel kann nämlich nur dann einen bereits adsorbierten Stoff von der stationären Phase verdrängen, wenn es zum Sorbens eine größere Affinität aufweist als der adsorbierte Stoff.

Die eluierende Wirkung eines Lösungsmittels läuft im Wesentlichen parallel zu seiner Polarität bzw. zu seiner Dielektrizitätszahl, sodass man Fließmittel in einer sogenannten **eluotropen Reihe** ordnen kann, wie dies in □ Tab. 12.2 wiedergegeben ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 1506–1510, 1849**].

In dieser Reihe nimmt bei *Normalphasen* die Elutionskraft von unpolaren Solventien wie Petroläther zu polaren Lösungsmitteln wie Wasser hin zu. Umgekehrt steigt jedoch bei *reversed phase*-Trägern (*Umkehrphasen*) das Elutionsvermögen von Wasser zu Kohlenwasserstoffen hin an.

■ **Tab. 12.2 Eluotrope Reihe nach Trappe**

Petroläther	Chloroform	<i>n</i> -Butanol
<i>n</i> -Hexan	Dichlormethan	<i>n</i> -Propanol
Cyclohexan	Diethylether	Isopropanol
Schwefelkohlenstoff	Tetrahydrofuran	Ethanol
Tetrachlorkohlenstoff	Ethylacetat	Methanol
Dichlorethylen	Aceton	Wasser
Benzol	Butan-2-on	Eisessig
Toluol	Acetonitril	Pyridin

Hydrophile (polare) Lösungsmittel besitzen an polaren stationären Phasen ein hohes Elutionsvermögen, während lipophile (unpolare) Lösungsmittel an reversed phase-Trägern (Umkehrphasen) eine hohe Elutionskraft aufweisen.

12.1.2.3 Stationäre Phasen

Stationäre chromatographische Phasen werden auch als *Sorbentien* bezeichnet, wobei allerdings zu beachten ist, dass in vielen Fällen (DC, HPLC) das Sorbens primär polare Lösungsmittel adsorbiert und dieser Flüssigkeitsfilm dann als stationäre Phase fungiert. In diesem Falle wäre z. B. Kieselgel lediglich ein mechanischer Träger der polaren stationären Phase und kein Sorbens im engeren Sinne.

Auch bei Stofftrennungen durch *Verteilung* ist die stationäre Phase meistens eine hydrophile Flüssigkeit, die auf einem festen Träger (Kieselgel, Aluminiumoxid, Cellulose, Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate) fixiert ist.

Bei Stofftrennungen durch *Adsorption* verwendet man feste anorganische und organische Phasen. Zur Auf trennung hydrophiler Substanzen dienen meistens organische Polymerträger, während sich lipophile Stoffe besser an stationären anorganischen Phasen trennen lassen.

Im Allgemeinen hängen die Trenneigenschaften und Laufgeschwindigkeiten bei einer Chromatographie von

- der Korngröße (Partikelgröße),
- der spezifischen Oberfläche,
- dem Porendurchmesser und Porenvolumen

der stationären Phase ab. ■ Tab. 12.3 informiert über einige häufig verwendete Sorptionschichten und ihre Trennmechanismen [vgl. **MC-Fragen Nr. 1517, 1605**].

Nachfolgend werden einige stationäre Phasen, die auch das *Arzneibuch* verwendet, detaillierter beschrieben:

□ **Tab.12.3 Sorbentien und Trenneffekte**

Sorbens	Trenneffekt
Kieselgel	Adsorption, Verteilung
Aluminiumoxid, basisch	Adsorption, Kationenaustausch
Aluminiumoxid, neutral	Adsorption
Aluminiumoxid, sauer	Adsorption, Anionenaustausch
Polyamid	Adsorption
Cellulose	Verteilung
Magnesiumsilicat	Adsorption
Umkehrphasen	Verteilung

● Aluminiumoxid

Aluminiumoxid ist ein polares Sorbens, das je nach Herstellung saure, neutrale oder basische Eigenschaften besitzt. Seine *Adsorptionsaktivität* hängt stark vom Wassergehalt ab; sie kann *gemindert* werden, wenn man hochaktivem Aluminiumoxid je nach Aktivitätsstufe 3–15% Wasser zusetzt.

Die *Aktivität* kann mithilfe von Farbstoffgemischen (z. B. Sudan III/Sudangelb) getestet werden. Je schmäler die Farbstoffzonen sind, desto besser ist die Trennung und umso höher ist die Aktivität des verwendeten Al_2O_3 [vgl. **MC-Fragen Nr. 1522, 1605**].

Die *Filtrationsgeschwindigkeit* an Aluminiumoxid kann man mit einer Methylenblau-Lösung prüfen. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist ein Maß für die *Korngrößenverteilung* eines Sorbens. Je kleiner und einheitlicher die Korngrößenverteilung ist, desto besser ist das Trennvermögen und umso stärker ist die Filtrationsgeschwindigkeit herabgesetzt. Das wasserfreie γ -Aluminiumoxid hat eine Teilchengröße von 75–150 μm .

Basisches Aluminiumoxid kann auch als Kationenaustauscher, saures als Anionenaustauscher verwendet werden, jedoch laufen in unpolaren Fließmitteln keine Austausch- sondern nur Adsorptionsvorgänge ab.

● Kieselgel

Kieselgele sind polare Sorbentien, an denen Substanzen in der Reihenfolge ihrer Polarität getrennt werden. Unpolare Stoffe werden weniger stark zurückgehalten als polare Substanzen. Zur Chromatographie polarer Substanzen an Kieselgel sind polare Fließmittel erforderlich, während für Stoffe mittlerer Polarität vor allem Fließmittelgemische aus polaren und unpolaren Lösungsmitteln geeignet sind [vgl. **MC-Fragen Nr. 1505, 1517, 1605, 1607**].

Im Allgemeinen handelt es sich um Polykieselsäure-Xerogele mit poröser Struktur und SiOH -Endgruppen an der Oberfläche. Durch Variation der Herstellungsbedingungen kann die Struktur der Gerüstsubstanz sowie das Hohlraumsystem beeinflusst werden. Die mittlere Korngröße von Kieselgelel beträgt je nach Anwendung zwischen 3–500 μm . Die nachfolgend genannten Kieselgele für die Dünnschichtchromatographie besitzen mittlere Korngrößen von 15 μm , für analytische Zwecke setzt das

Arzneibuch im Allgemeinen Kieselgele mit mittleren Korngrößen von 3-10 µm ein, während in der präparativen Chromatographie Kieselgele mit mittleren Korngrößen $\geq 30 \mu\text{m}$ Verwendung finden.

Die Kieselgel-Oberfläche enthält bei pH = 6-7 isolierte Silanol-Gruppen (Si-OH), bei pH = 4-5 geminale und bei pH = 2-3 durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziierte vicinale Silanol-Gruppen. Bei pH-Werten oberhalb pH = 3 liegen auch zunehmend dissozierte Si-O⁻-Gruppen vor. Genereller *Nachteil* aller Kieselgele ist ihre *geringe Alkalistabilität* [vgl. **MC-Frage Nr. 1606**].

Das *Arzneibuch* lässt das *Trennvermögen* von Kieselgele mit einem Gemisch langkettiger Fettsäuren [Laurinsäure (C₁₂), Myristinsäure (C₁₄), Palmitinsäure (C₁₆), Stearinäure (C₁₈)], die zuvor hydrolytisch aus ihren Methylestern hergestellt wurden, testen. Darüber hinaus lässt *Ph.Eur.* auch den *pH-Wert* einer 10%igen wässrigen Kieselgel-Suspension bestimmen. Er sollte bei pH ~ 7 liegen.

Die Typen **Kieselgel G** und **GF₂₅₄** enthalten, um eine bessere Haftfestigkeit auf Glasplatten zu gewährleisten, etwa 13 % *Gips* [Calciumsulfat-Hemihydrat (CaSO₄·½ H₂O)]. Das *Arzneibuch* lässt den Gipsgehalt durch komplexometrische Titration des Calciums bestimmen [vgl. **MC-Frage Nr. 1518**].

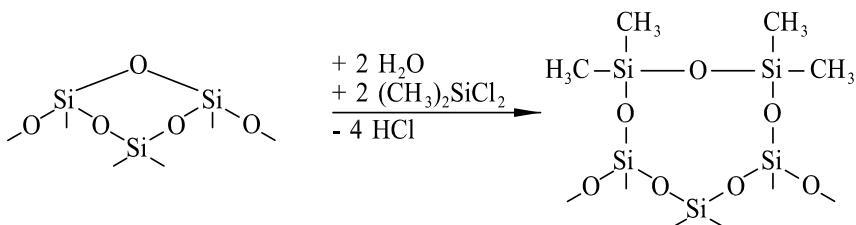
Die Typen **Kieselgel H** und **HF₂₅₄** enthalten keinen Gips als Bindemittel, sondern sehr fein verteiltes, amorphes SiO₂.

Kieselgel GF₂₅₄ und **HF₂₅₄** enthalten zur Detektion an der Oberfläche adsorbierte anorganische Leuchtpigmente (*Phosphoreszenzindikatoren*). Diese Stoffe haben keinen Einfluss auf die chromatographischen Eigenschaften des Sorbens, werden von den üblicherweise verwendeten Fließmitteln nicht abgelöst und sind inert gegenüber Sprühreagenzien und verdünnten Säuren. Bestrahlt man diese Phosphoreszenzindikatoren mit UV-Licht (254 nm), so phosphorisieren sie grün. Substanzen, die bei 254 nm absorbieren (z.B. Acetophenon, Benzaldehyd, Benzoesäure, Zimtsäure u.a.) bewirken eine *Phosphoreszenzminderung*, d.h. man erkennt ihre Anwesenheit als dunkle Flecken auf der sonst gleichmäßig grün phosphorisierenden Schicht. Das *Arzneibuch* lässt bei diesen Sorbentien eine Phosphoreszenzprüfung mit *Benzoesäure* als Testsubstanz durchführen [vgl. **MC-Fragen Nr. 1519, 1520, 1524**].

Kieselgel OC und **Kieselgel OD** werden als stationäre Phasen zu *chiralen Trennungen* eingesetzt. Hier ist das Kieselgel mit einem Cellulose-Carbamat als *chiralem Selektor* belegt. Die Hydroxylgruppen der Cellulose sind mit *N*-Phenylcarbaminsäure (Ph-NH-CO-O-Cellulose) bzw. mit *N*-(3,5-Dimethylphenyl)carbaminsäure verestert. **Kieselgel BC** zur Trennung chiraler Komponenten ist mit β -Cyclodextrin als *chiralem Selektor* belegt. Beim **Kieselgel AGP** handelt es sich um eine stationäre Phase, an die saures α_1 -Glykoprotein als *chiralem Selektor* gebunden ist [vgl. **MC-Fragen Nr. 1444, 1766**].

● Silanierte Kieselgele (Umkehrphasen)

Durch eine nachträgliche Oberflächenbehandlung des Kieselgels mit Organochlorsilanen (z. B. Dichlordimethylsilan) oder Alkoxychlorosilanen, die einen längeren Alkylrest tragen, kann die Polarität des Gels *umgekehrt* werden und man erhält stationäre Phasen mit *lipophilem* Charakter.



Die Belegung der Kieselgeloberfläche mit Methylsilyl-(C2), Butylsilyl- (C4), Hexylsilyl- (C6), Octylsilyl- (C8), Octadecylsilyl- (C18) oder Phenylsilyl-Gruppen führt zu einer dauerhaften *Hydrophobierung* des Trägers. Solche stationären Phasen, die vorzugsweise zur Verteilungschromatographie eingesetzt werden, halten unpolare Substanzen stark zurück, während polare Stoffe in polaren Fließmitteln [Wasser ggf. im Gemisch mit Solventien wie Methanol und Acetonitril] leichter wandern. Aus diesem Grund spricht man auch von **reversed phase-Materialien** bzw. einer **Umkehrphasen-Chromatographie** [vgl. **MC-Fragen Nr. 1605, 1607, 1616–1618**].

Der Abstand einzelner Gruppen von der Oberfläche des Trägers kann durch sogenannte *Spacer* (Abstandshalter) verlängert und damit die Eigenschaften des Sorbens variiert werden [siehe gemäß *Ph. Eur.*: Kieselgel, phenylsilyliert (*Phenylphase*) im Vergleich zu Kieselgel, phenylhexylsilyliert].

Darüber hinaus können solche Umkehrphasen an ihrer Oberfläche chemisch modifiziert werden, wie dies bei dihydropropylsilyliertem (*Diolphase*), cyanopropylsilyliertem (*Cyanphase* bzw. *Nitrilphase*) oder aminopropylsilyliertem Kieselgel (*Aminphase*) realisiert wurde.

Kieselgele, die cyanopropylsilyliert oder aminopropylsilyliert sind, besitzen sowohl polare wie hydrophobe Eigenschaften und werden daher in der Normalphasen- und der Umkehrphasenchromatographie als stationäre Phasen eingesetzt [vgl. **MC-Fragen Nr. 1605, 1607, 1608, 1610, 1614, 1616, 1807**].

Die bei der Modifizierung nicht umgesetzten HO-Gruppen der Kieselgel-Matrix werden häufig in einem nachfolgenden Reaktionsschritt mit Trimethylchlorsilan $[(CH_3)_3SiCl]$ noch blockiert. Dieses *Endcapping* führt zu einer stark lipophilen stationären Phase, die praktisch *keine polaren Eigenschaften* mehr besitzt. Nach *Ph. Eur.* wird das Endcapping auch als *Nachsilanisieren* bezeichnet. Durch das Nachsilanisieren verbliebener Silanol-Gruppen (Si-OH) kann z.B. bei basischen Arzneistoffen der unerwünschte Effekt des *Tailing* zurückgedrängt werden [vgl. **MC-Fragen Nr. 1619, 1761**].

In □Tab. 12.4 sind nochmals einige Kieselgel-Phasen des *Arzneibuches* summarisch aufgelistet, wobei für die reserved phase-Chromatographie (**RP-Chromatographie**) meistens eine C18-Phase (RP-18, octadecylsilyliertes Kieselgel, ODS-Kieselgel) verwendet wird [vgl. **MC-Frage Nr. 1618**].

Die wichtigste Einschränkung für die Verwendung modifizierter Kieselgele zur chromatographischen Trennung von Substanzgemischen ist deren *begrenzte Alkalistabilität*. Daher sollte der pH-Wert des Elutionsmittels zwischen pH = 2-8 liegen.

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

- 141* OH^-
- 142* HPO_4^{2-}
- 143* H_2O

Liste 2

- (A) H_2O
- (B) H_3O^+
- (C) OH^-
- (D) H_2PO_4^-
- (E) PO_4^{3-}

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

Liste 1

- 144 OH^-
- 145 H_2O

Liste 2

- (A) OH^-
- (B) H_3O^+
- (C) O^{2-}
- (D) H_2O
- (E) $\cdot\text{OOH}$

146* Welche der folgenden Verbindungen bzw. welches Ion stellt die korrespondierende Base zu HPO_4^{2-} dar?

- (A) H_2O
- (B) H_3O^+
- (C) OH^-
- (D) H_2PO_4^-
- (E) 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) H_2PO_4^-
 - (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - (3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 - (4) 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) 1–4 = alle sind richtig

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

- (A) $\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{O}^-$
- (B) $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- (C) $\text{Al}(\text{OH})_3$
- (D) HSO_4^-
- (E) PO_4^{3-}

pK_a-Werte**150** Welche Aussagen treffen zu?

Die Aciditätskonstante einer Säure ist

- die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion mit Wasser
 - abhängig von der Temperatur
 - identisch mit der Ionisationskonstanten
 - ein Maß für das Vermögen, Protonen auf Wasser zu übertragen
- nur 1 und 2 sind richtig
 - nur 1 und 3 sind richtig
 - nur 2 und 4 sind richtig
 - nur 1, 2 und 4 sind richtig
 - 1–4 = alle sind richtig

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

- 1,000
- 1,7404
- 1,7404 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 2
- 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**

- 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^+

Liste 2

- (A) 3
 (B) 5
 (C) 9
 (D) 12
 (E) 19

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

- 159* HSO_4^- (A) 2
 160* H_2PO_4^- (B) 5
 161* HPO_4^{2-} (C) 7
 (D) 9
 (E) 12

Liste 2Ordnen Sie bitte jeder der in Liste 1 aufgeführten Säuren den angenäherten pK_{a1} bzw. pK_{a2} -Wert (Liste 2) zu!**Liste 1**

- 162 $(\text{COOH})_2$
 163* CH_3COOH

Liste 2

- (A) 1,5
 (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**

- 164* H_3PO_4
 165* H_3BO_3
 166* H_2S

Liste 2

- (A) 2
 (B) 5
 (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**

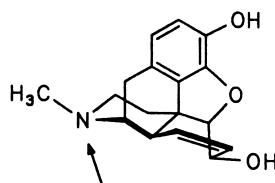
- 167 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$
 168* $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$

Liste 2

- (A) 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?

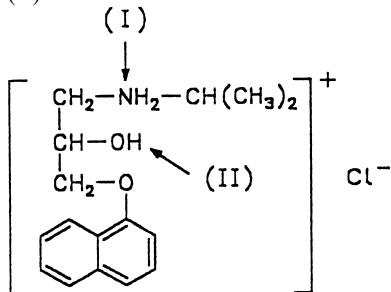
- (A) 4,5
 (B) 5
 (C) 9
 (D) 12
 (E) 19

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



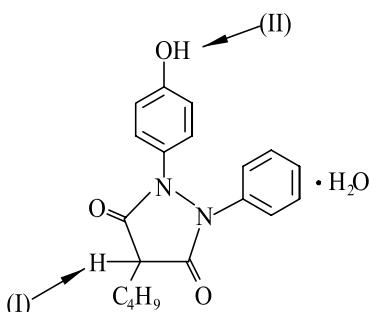
Ordnen Sie bitte den in obiger Formel gekennzeichneten funktionellen Gruppen (Liste 1) in Propranololhydrochlorid den pK_a -Wert (Liste 2) zu, der dem tatsächlichen Wert am nächsten kommt!

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!

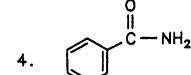
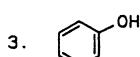
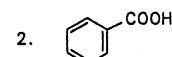
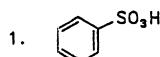
Liste 1

- 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 Bänder 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 Absorptionsen 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 Außen-Elektronen 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 Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$

(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

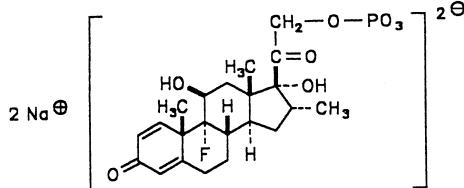
1367* Welches der folgenden Isotope ist NMR-Messungen **nicht** zugänglich?

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

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

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

1369



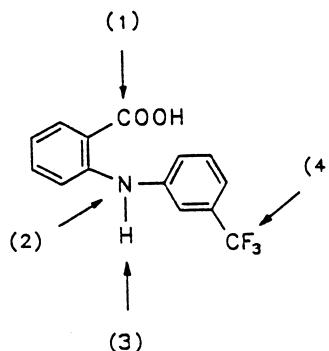
Von dem Arzneistoff „Dexamethasondihydrogenphosphat-Dinatrium“ (siehe obige Formel) werden NMR-Spektren mit einem PFT-Spektrometer aufgenommen.

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

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

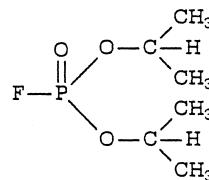
- (D) ^{17}O
 (E) ^{31}P

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

- (D) Prisma
 (E) Magnet

1373* 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

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

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

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

Lösmittel

1378 Welche Aussage trifft **nicht** zu?

Folgende Substanzen werden üblicherweise als **Lösmittel** in der ^1H -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 [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]

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

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

1379 In der ^1H -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 $^1\text{H-NMR}$ -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 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie üblicherweise für polare, hydrophile Stoffe?

- (A) Hexadeuterobenzen
- (B) Deuterochloroform
- (C) D_2O
- (D) Kohlendisulfid
- (E) Tetrachlormethan

Innerer Standard

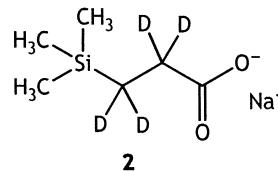
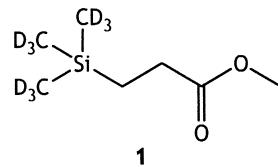
1381 Welche Aussage trifft zu?

Für die Festlegung des Nullpunktes der δ [ppm]-Skala bei der $^1\text{H-NMR}$ -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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie im Lösungsmittel Deuteriumoxid (D_2O) verglichen werden.



Welche Aussagen treffen zu?

- (1) Die Verbindung 1 trägt neun chemisch äquivalente ^2H -Kerne.
 - (2) Die Verbindung 1 ergibt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett der Intensität 9 H.
 - (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 $^1\text{H-NMR}$ -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 $^1\text{H-NMR}$ -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 Molekülionen 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 Äquivalenzzahl 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

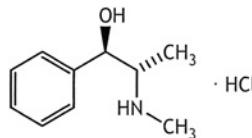
- (1) eines einfarbigen Indikators ist unabhängig von dessen Totalkonzentration
- (2) eines einfarbigen Indikators hängt von dessen subjektiv als farbig erkennbarer Grenzkonzentration ab

- (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
- (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

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

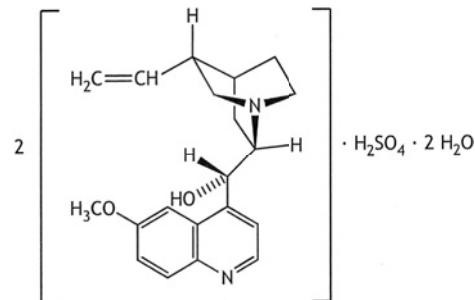
- (A) Er ist ein Maß für die Abweichung der tatsächlichen Stoffmengenkonzentration von der nominalen Stoffmengenkonzentration.
 (B) Er kann mittels einer Lösung eines primären Standards (Urtiter) bekannter Stoffmengenkonzentration ermittelt werden.
 (C) Besitzt eine Maßlösung einen Faktor $f > 1$, so 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

1865 Welche Aussagen treffen zu?



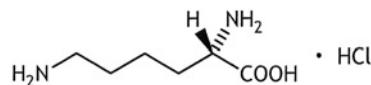
Chinidinsulfat lässt sich quantitativ bestimmen durch Titration

- (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 Redoxtitrationen 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 Rottfärbung 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?

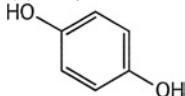
- (1) Der Komplex eines Metallions mit Eddat ist formal das Produkt der Reaktion einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base.
- (2) Die effektiven Stabilitätskonstanten (Konditionalkonstanten) der Komplexe von Erdalkali-Ionen mit Eddat sind unabhängig vom pH-Wert.
- (3) Die Chelatisierung im Zuge der Bildung von Metallion-Eddat-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?

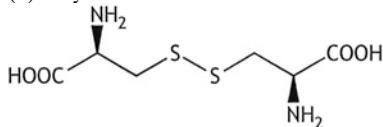
- Die Umsetzung der Ascorbinsäure findet im Kathodenraum statt.
 - Ascorbinsäure wird durch Iod oxidiert.
 - Die Bestimmung kann mit einer zusätzlichen Doppel-Pt-Elektrode im Anodenraum bivoltametrisch indiziert werden.
 - Je größer der konstante Strom zwischen den Generatorelektroden ist, desto schneller 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?

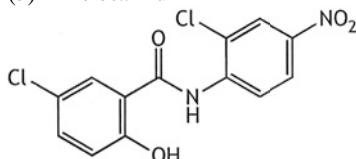
- (1) Hydrochinon



- (2) Cystin

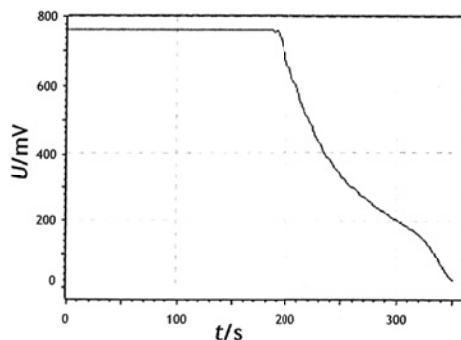


- (3) Niclosamid



- (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?

- Titration mit KMnO_4 -Maßlösung unter potentiometrischer Indikation
- Titration mit KMnO_4 -Maßlösung unter photometrischer Indikation (U ist proportional zur Transmission.)
- Titration mit NaOH -Maßlösung unter potentiometrischer Indikation
- Titration mit HClO_4 -Maßlösung in Aceton unter potentiometrischer Indikation
- Titration mit Iod-Maßlösung unter bivoltametrischer Indikation

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

- Als Bezugselektrode zur Einstellung des Potentials der Arbeitselektrode dient eine Silberelektrode.
 - An der Anode findet die folgende Reaktion statt: $\text{Ag} + \text{Cl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{e}^-$
 - An der Kathode findet summarisch die folgende Reaktion statt: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$
 - 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

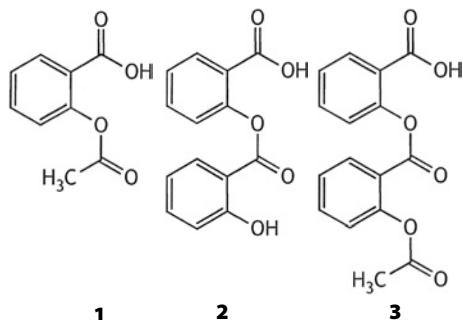
- (1) kann die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt zunehmen
 (2) nimmt die Leitfähigkeit nach dem Äquivalenzpunkt zu
 (3) hat die Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt ein Maximum
 (4) besteht die Titrationskurve aus zwei annähernd linearen Bereichen
 (A) nur 1 ist richtig
 (B) nur 2 ist richtig
 (C) nur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

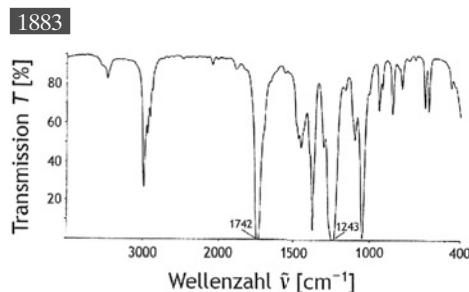
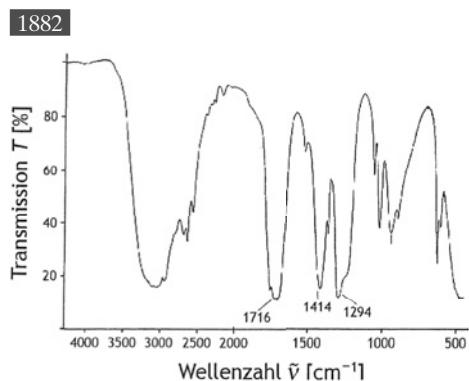
- (A) In einem Fluoreszenzspektrum ist die Absorption des Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen.
 (B) Unter der Fluoreszenzquantenausbeute versteht man den Bruchteil der Anregungslightenergie, der in Fluoreszenzlicht umgewandelt wird.
 (C) Die Fluoreszenzintensität ist der Wellenlänge 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 Molekülschwingerung 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

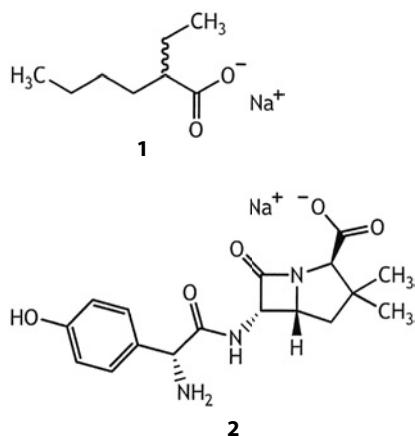
- (A) Acetonitril
 (B) Ethen
 (C) Essigsäure
 (D) Ethanol
 (E) Essigsäureethylester

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.

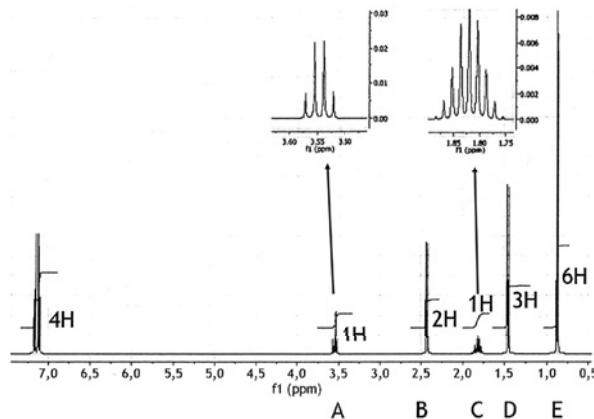
1885 Durch Umsetzung des Natriumsalzes **1** der 2-Ethylhexansäure (racemisch) mit Carbonsäuren lassen sich diese bei Bedarf in ihre jeweiligen Natriumcarboxylate überführen. Das auf diese Weise aus dem Penicillin Amoxicillin gewonnene Natriumsalz **2** kann demnach – herstellungsbedingt – mit **1** 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.

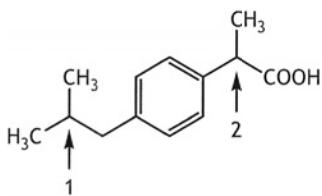
Abgebildet ist ein bei 600 MHz aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum des Arzneistoffs Ibuprofen.



- (B) Im ^1H -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}C -NMR-Spektroskopie als Lösungsmittel eingesetzt.
- (B) Flüssiges Helium wird zur Kühlung des supraleitenden Kryomagneten benötigt.
- (C) Flüssiger Stickstoff wird ^1H -NMR-Proben zur Quantifizierung als interner Standard zugesetzt.
- (D) Flüssiges Helium wird ^1H -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}C -NMR-Spektren.



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 ^1H -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 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) liegt gegenüber dem olefinischer H-Atome (wie z. B. in $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 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

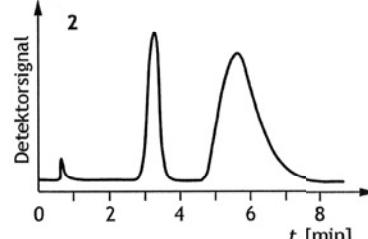
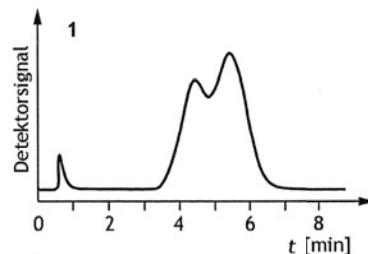
- (3) UV/VIS-Spektroskopie
(4) thermische Analysenverfahren

- (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 chromatographisc 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.

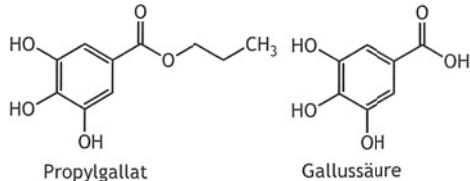


Welche Aussage trifft zu?

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.



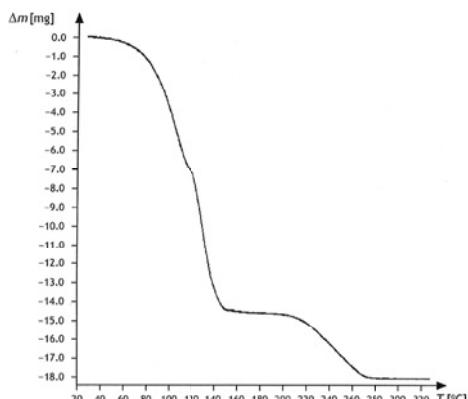
Welche Aussage zur Reinheitsprüfung von Propylgallat trifft zu?

- (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 dünnssichtchromatographischer 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 CuSO₄ vor.
- (D) CuSO₄·5 H₂O schmilzt zwischen 140 °C und 220 °C.
- (E) Bis 320 °C hat noch keine Zersetzung zu CuO und SO₃ stattgefunden.

Außer den Fragen Nr. 1856–1895 waren noch folgende Aufgaben aus voran stehenden Abschnitten Bestandteil der **Prüfung**

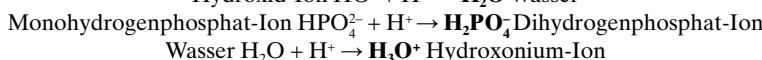
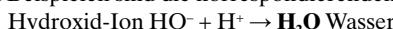
vom Herbst 2013: Nr. 78 – 113 – 137 – 453 – 553 – 675 – 696 – 831 – 843 – 952 – 955 – 1005 – 1044 – 1143 – 1166 – 1228 – 1366 – 1420 – 1428 – 1436 – 1487 – 1624

6 Säure-Base-Titrationen

6.1 Grundlagen

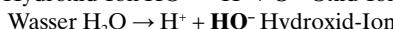
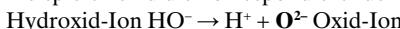
141 A **142** D **143** B

■ 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.

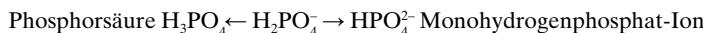
■ Das Acetacidium-Ion $[CH_3-COOH_2^+]$ ist ein zweibasige Säure, die über Essigsäure $[CH_3-COOH]$ schließlich zu Acetat $[CH_3-COO^-]$ deprotoniert werden kann.

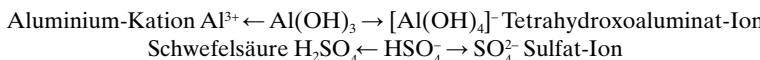
■ Pyridin $[C_5H_5N]$ ist eine einsäurige Base, die zum Pyridinium-Ionen $[C_5H_5NH^+]$ protoniert wird.

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

148 D **149** E

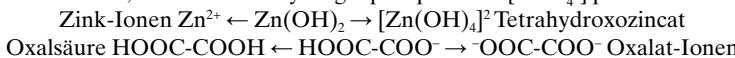
■ Dihydrogenphosphat-Ionen $[H_2PO_4^-]$, Aluminiumhydroxid $[Al(OH)_3]$ und das Hydrogensulfat-Ion $[HSO_4^-]$ sind *amphotere Substanzen*, die sowohl protoniert als auch deprotoniert werden können. Eisen(III)-hydroxid $[Fe(OH)_3]$ ist ein *nicht* amphoteres Hydroxid.





149 E **148** D

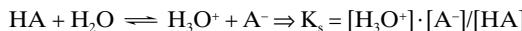
■ Monohydrogenoxalat $[\text{HOOC-COO}^-]$, Zinkhydroxid $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, Aluminiumhydroxid $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ und das Hydrogensulfat-Ion $[\text{HSO}_4^-]$ sind *amphotere Substanzen*, die sowohl protoniert als auch deprotoniert werden können. Das Phosphat-Ion $[\text{PO}_4^{3-}]$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



150 D

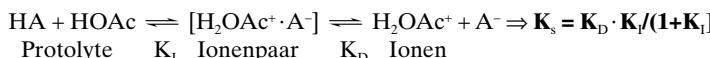
■ Über die **Aciditätskonstante** (K_a bzw. K_s) einer Säure (HA) lassen sich folgende Aussagen machen:

- 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:



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 Elementsauerstoffsäure mit $\text{pK}_s = -9$.

158 E

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

159 A

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

160 C

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

161 E

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

162 A

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

163 B

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

164 A

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

165 D

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

166 C

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

167 D

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

168 A

■ Das *Hydrogensulfat-Ion* (HSO_4^-) hat den Wert $\text{pK}_s = 1,92$ 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.

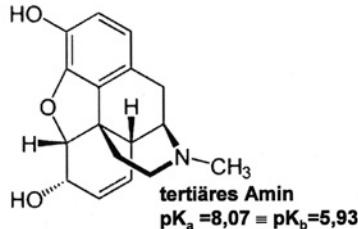
$$K_s \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_w = 10^{-14} \Rightarrow pK_s + pK_b = pH + pOH = pK_w = 14$$

Eine Base mit der Basizitätskonstanten $K_b = 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ($pK_b = -\log K_b = 2$) 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 $pK_a = 8,07$].

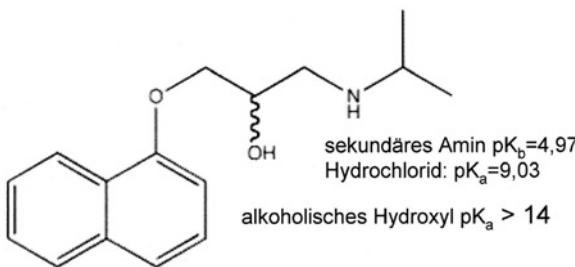
phenolisches Hydroxyl
 $pK_a = 9,85$



171 C

172 E

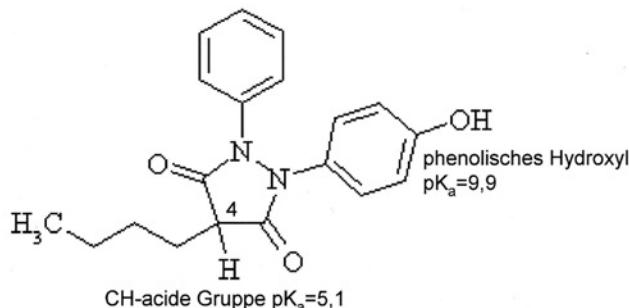
Der Betablocker **Propranolol** enthält das Strukturelement eines sekundären Amins ($pK_b = 4,97$), sodass das korrespondierende Hydrochlorid ($R_2NH_2^+Cl^-$) einen pK_a -Wert von **9,03** hat. Das alkoholische Hydroxyl ($pK_a > 14$) spielt beim Säure-Base-Verhalten des Wirkstoffs keine Rolle.



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] ($C_6H_5CONH_2$) [$pK_a = 23,35$ in DMSO] < **Phenol** [3] (C_6H_5OH) [$pK_a = 9,91$] < **Benzoesäure** [2] (C_6H_5COOH) [$pK_a = 4,12$] < **Benzensulfonsäure** [1] ($C_6H_5SO_3H$) [$pK_a = 0,7$]
(4 < 3 < 2 < 1).

176 A

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

Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) [$pK_a = 2,22$] < **Benzoesäure** (C_6H_5COOH) [$pK_a = 4,21$] < **Essigsäure** (CH_3COOH) [$pK_a = 4,76$] < **Kaliumdihydrogenphosphat** (KH_2PO_4) [$pK_a = 7,21$]

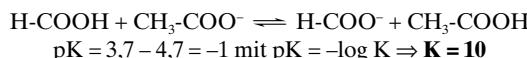
177 D

178 D

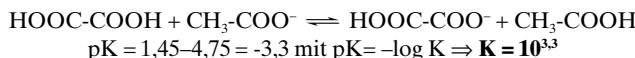
Für Säure-Base-Gleichgewichte $[HA + B \rightleftharpoons A^- + BH^+]$, an denen zwei korrespondierende Säure-Base-Paare beteiligt sind, berechnet sich der pK -Wert wie folgt:

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

Für die Umsetzung von Acetat (CH_3COO^-) [$pK_b = 9,3$] – entsprechend einem $pK_a = 4,7$ für die korrespondierende Essigsäure (CH_3COOH) – mit Ameisensäure ($HCOOH$) [$pK_a = 3,7$] gilt:



Für die Umsetzung von Acetat (CH_3COO^-) [$pK_b = 9,25$] – entsprechend einem $pK_a = 4,75$ für die korrespondierende Essigsäure (CH_3COOH) – 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: $E = h \cdot \bar{v} = h \cdot c/\lambda = h \cdot c \cdot \bar{v}$. Die Lichtenergie ist der Wellenzahl des Lichts direkt proportional. Daher besitzt Strahlung im nahen IR-Bereich ($\bar{v} = 12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) eine höhere Energie als Strahlung im mittleren (normalen) IR-Bereich ($\bar{v} = 4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$).
- 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 magnetisches Moment (μ), dessen Ursache der Kernspin ist.
- eine *Kernspinquantenzahl* $I = 1/2$ [^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. 1,11 %) 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 **Dexamethasonidhydrogenphosphat-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_o) 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: $\nu = \gamma \cdot B_o / 2\pi$. 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: $\Delta E = \gamma \cdot B_o \cdot h / 2\pi = h \cdot c / \lambda$. 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 Atomkern 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 (v_i) eines Peaks und der Frequenz (v_{TMS}) des internen Standards [beide in Hertz] zur Messfrequenz (v_o) [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: $\delta = [v_i(\text{Hz}) - v_{\text{TMS}}(\text{Hz})]/v_o(\text{MHz})$ [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)tetra(deuteropropionat** $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CD}_2-\text{CD}_2-\text{COO}^-\text{Na}^+]$ 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

- Kapillarelektropherese wird mit **CE** (capillary 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 Äquivalentzahl 1 eingesetzt, wie die Verwendung der Schwefelsäure-Maßlösung mit der Äquivalentzahl 2 belegt.
- Der Verlauf der *Titrationskurve* 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 [$\text{pK}_s(\text{HCl}) = -3$] und der weniger starken Kationsäure Hydroxylaminhydrochlorid [$\text{pK}_s(\text{HONH}_3^+) = 5,82$] 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 *zweifarbig*er Indikator.

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

■ Der **Umschlagsbereich** eines *zweifarbig*en *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** ($\text{pK}_s = 9,68$) kann quantitativ bestimmt werden:

- *alkalimetrisch* mit NaOH-Maßlösung in Ethanol unter potentiometrischer Indizierung des Äquivalenzpunktes (*Verdrängungstitration* 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 *Verdrängungstitration* wird die Kationsäure deprotoniert.
- wässriger Lösung mit Blei(II)-nitrat-Maßlösung unter potentiometrischer Indizierung des Endpunktes. Bei dieser *Füllungstitration* 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 $[E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V}]$ zum Kupferblech $[E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,35 \text{ V}]$. 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 Diacetylídioxim 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 *Bivoltammetrie* 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
898 C

892 E
899 E

893 D
1828 B

894 A

895 E

896 E

897 E

■ *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* (HOOC-CH(NH2)-CH2SH) 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 **Sauerstoffsensor** nach *Clark* besteht aus einer Edelmetallkathode (Pt, Au) als Arbeitselektrode und einer Silberanode als Bezugselektrode 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 **Fällungstitration**:

- kann die Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt zunehmen. Dies ist der Fall, wenn im Titratorsystem Ionen mit höherer Äquivalentleitfähigkeit enthalten sind [$(\text{Ag}^+\text{NO}_3^-) + (\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + (\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-)$].
- 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 [X = O, 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

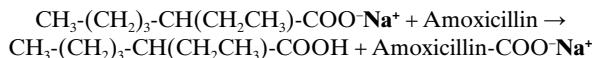
- Dargestellt ist das IR-Spektrum von **Essigsäureethylester** ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_3$). Typisch hierfür ist Absorption bei etwa 3000 cm^{-1} für die (C-H)-Valenzschwingungen sowie die intensive Absorptionsbande bei 1742 cm^{-1} für die (C=O)-Valenzschwingung.

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 Grundschwingungen.
- 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 Natriumsalz 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 $\delta = 3,54$ 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) [$\delta = 1,8\text{--}3,1$] liegt gegenüber dem olefinischer H-Atome (R-CH=CH₂) [$\delta = 4,6\text{--}5,0$] 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*) [$R_s = 1,18 (t_R + t_d)/2b_{0,5} + b_{0,5}]$] 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 ¹t_R = 4,2 min – Gesamtretentionszeit Komponente 2 ²t_R = 5,3 min. Daraus berechnen sich die Nettoretentionszeiten zu: ¹t_r = 3,6 min und ²t_r = 4,7 min

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

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

Der *Trennfaktor* (*a*) [*relative Retention*] ist definiert: $a = {}^2t_r/{}^1t_r$, worin *t_r* die Nettoretentionszeit der beiden Komponenten bedeutet mit ²t_r > ¹t_r.

Setzt man obige Zahlenwerte ein, so ergibt sich für Chromatogramm 1 ein *Trennfaktor* von: $a_1 = 4,7/3,6 \sim 1,3$. Für Chromatogramm 2 berechnet sich der *Trennfaktor* zu: $a_2 = 5,0/2,6 \sim 1,9$. Chromatogramm 2 unterscheidet sich daher von Chromatogramm 1 durch eine *Verbesserung* des *Trennfaktors*.

1893 E **1524** D **1525** D

- Nach dünnsschichtchromatographischer 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 $[\text{CuSO}_4]$ 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 $[\text{CuO}]$ und Schwefeltrioxid $[\text{SO}_3]$ stattgefunden.