

Schriftliche Prüfung  
**529-0058-00J Analytische Chemie I&II**  
**Sommer 2015**

---

Vorname: \_\_\_\_\_ Name: \_\_\_\_\_  
Legi-Nr.: \_\_\_\_\_

---

- Es sind alle Aufgaben zu lösen. Jede Aufgabe wird separat benotet.
- Zeit: 120 Min. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.
- Es sind alle Hilfsmittel mit Ausnahme von Computern und Telekommunikation erlaubt.
- Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. Bitte bemühen Sie sich um eine saubere Darstellung.
- Beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt und schreiben Sie jedes abzugebende Blatt einzeln mit Ihrem Namen und Vornamen an.
- **Notizen auf den Spektren werden nicht bewertet.**
- Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben. Die Aufgabenstellung ist ebenfalls einzureichen.
- Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!

## Prüfungsaufgabe 1: Spektrenaufgabe Vorwärtslösung

Im **separaten Handout** finden Sie die IR-, Massen,  $^{13}\text{C}$ -NMR und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung **B05**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen. Ziel: Ermittlung der Konstitution von **B05**.

### Zum IR-Spektrum (6 Punkte):

- A.** Welcher Schwingung/welchen Schwingungen ordnen Sie die folgenden Banden zu (**4P**):

Bandenposition	Schwingung
1590 $\text{cm}^{-1}$	
1680 $\text{cm}^{-1}$	
3020 $\text{cm}^{-1}$	
3440 $\text{cm}^{-1}$	

- B.** Geben die Wellenlänge des Peaks bei 3440  $\text{cm}^{-1}$  an (**2P**):

\_\_\_\_\_

**Zum MS (8 Punkte):**

- A.** Vermessen Sie die Signale bei 231 m/z, 232 m/z, 233 m/z und 234 m/z mit Hilfe des MS und geben sie die relativen Häufigkeiten der Peaks zum Moleküllion bei 231 m/z an. **(2P)**

m/z	Relative Häufigkeit in %
231	
232	
233	
234	

- B.** Welche Informationen über das gesuchte Molekül können Sie daraus ablesen?  
**(6P)**

**Zum  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (4 Punkte):**

- A. (I) Werten Sie aus den im Spektrum eingezeichneten Integralkurven das Verhältnis der Wasserstoffatome aus.  
(II) Im Bereich welcher Strukturelemente liegen diese Signale?

Verwenden Sie dabei in der unten stehenden Tabelle:

Signal	Integralverhältnis	Verschiebungsbereich
7.11 ppm		
7.36 ppm		
7.62 ppm		
7.77 ppm		
8.98 ppm		
10.31 ppm		

**Zum COSY-Spektrum (4 Punkte):**

- A. Gibt es Strukturelemente, welche Sie mithilfe des COSY mit hoher Sicherheit zuordnen können?

**Zum  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (8 Punkte):**

- A.** Welche Art Kohlenstoff verursacht das Signal bei 164.4 ppm?  
*Argumentieren Sie mit Hilfe von MS und IR-Spektrum und schlagen Sie daraus eine Verbindungsklasse vor!*

**Zum Gesamten (20 Punkte):**

- A.** Welche Strukturelemente können Sie mit **allen** bisher gesammelten Informationen ableiten?

*Beachten Sie auch die Informationen aus dem MS und dem IR-Spektrum.*

**(4P)**


- B.** Welche Summenformel leiten Sie unter Verwendung aller bisher gesammelten Informationen (inklusive Molekülionenneutralität!) ab?

**(2P)**

- C.** Wie viele Doppelbindungsäquivalente ergeben sich daraus?

*Geben Sie auch die Rechnung an! (2P)*

- D.** Zeichnen Sie die MS-Fragmente (inklusive Ladung!), welche die Signale bei 111 m/z und 139 m/z erklären.  
*Berücksichtigen Sie die bisher gefundenen Strukturelemente! (6P)*



- E.** Wie entstehen die Peaks bei 141 m/z und bei 113 m/z? (2P)



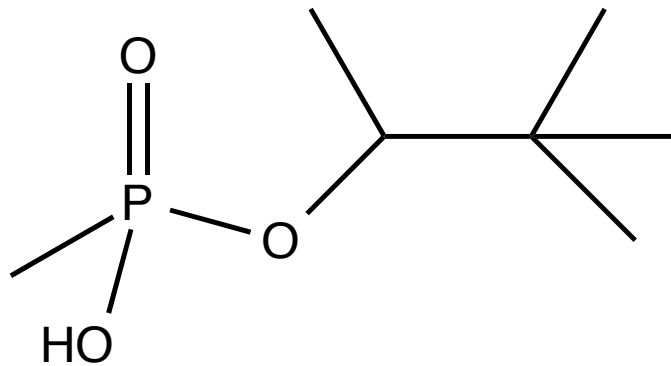
- F.** Schlagen Sie aus den gesammelten Informationen eine Konstitution für das gesuchte Molekül vor! (4P)



## Prüfungsaufgabe 2: Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

Im **separaten Handout B11** finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der **Verbindung B11**

**B11**

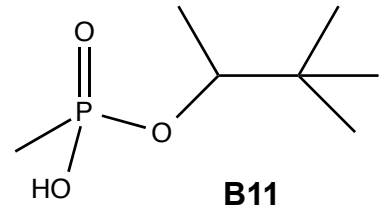


Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



**Zum Massenspektrum (8 Punkte) :**

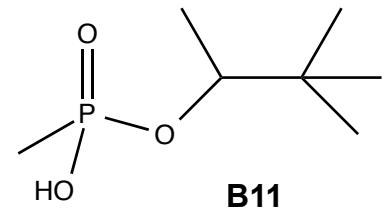
**A.** Identifizieren sie den **Molekülionenpeak** von **B11!** (2P)



**B.** Erklären Sie den Peak bei  $[M+1]$   $m/z!$  (4P)

**C.** Zeichnen Sie das Fragment-Ion, dass für den Basispeak verantwortlich ist! (2P)

**Zum  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum (17 Punkte):**

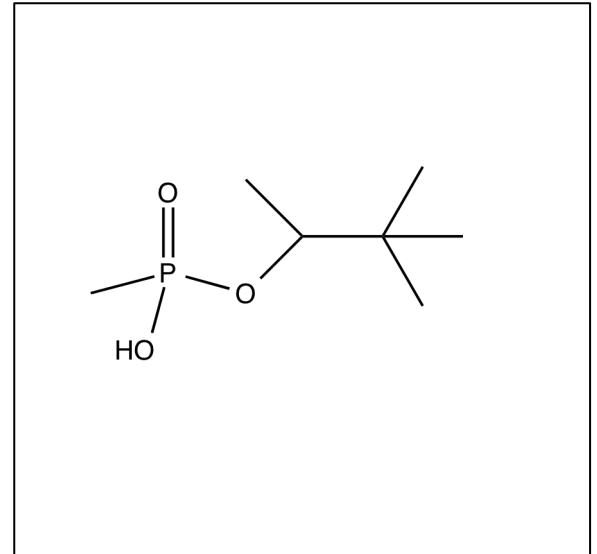


Ordnen sie die fünf Signale im  $^1\text{H-NMR}$  den Wasserstoffatomen im Molekül zu!

- A.** Vervollständigen Sie die Integrale in der untenstehenden Tabelle A! **(2P)**
- B.** Zeichnen sie alle Wasserstoff-Atome im Molekül (unten rechts) ein und versehen Sie diese mit dem korrekten Index aus Tabelle A des korrespondierenden NMR Signals! **(5P)**

**Tabelle A**

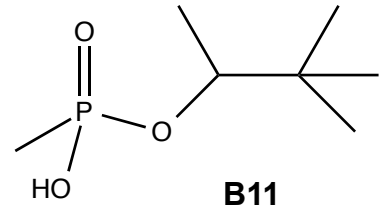
Index	Chemische Verschiebung	Integralverhältnis
1	0.92 ppm	
2	1.28/1.29 ppm	
3	1.50/1.46 ppm	
4	4.17-4.23 ppm	
5	7.98 ppm	



- C.** Begründen Sie ihre Zuordnung der Indizes für die beiden Signale bei 1.28/1.29 ppm und 1.50/1.46 ppm quantitativ, d.h. mit Hilfe der berechneten Kopplungskonstanten! **(6P)**

- D.** Wie entsteht das Aufspaltungsmuster bei 4.17-4.23 ppm? Identifizieren Sie die Kopplungspartner! **(4P)**

Zum  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (12 Punkte):



- A. Welchen Spin besitzt  $^{31}\text{P}$ ? (1P)  
B. Weshalb ist  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie empfindlicher als  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie? (2P)

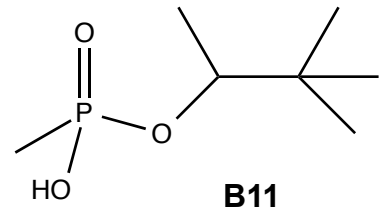
- C. Wieso entstehen in einem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum negative chemische Verschiebungen? (2P)

- D. Weshalb sind die Kopplungen mit  $^{13}\text{C}$ -Kernen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht sichtbar? (4P)

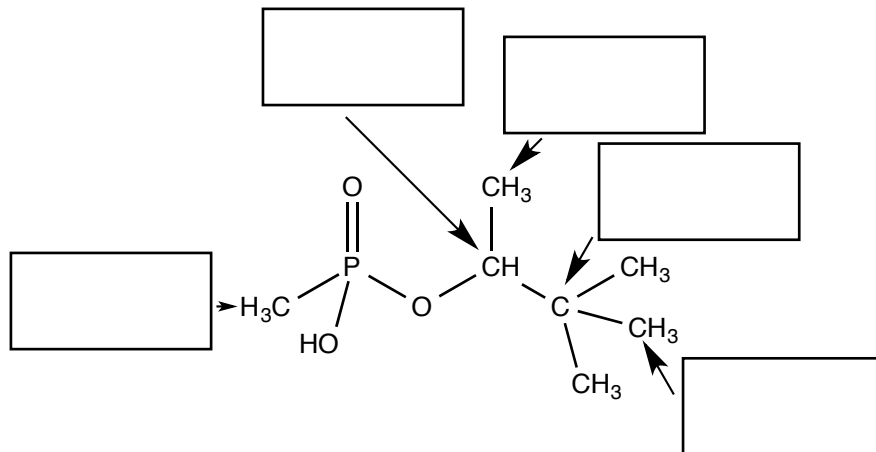
- E. Erklären Sie die Aufspaltung des Phosphorsignals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum und identifizieren Sie die Kopplungspartner! (3P)

Zum  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (8 Punkte) :

- A. Weshalb sind viele der  $^{13}\text{C}$ -Signale aufgespalten?  
(2P)



- B. Ordnen Sie die chemischen Verschiebungen der Signale den Kohlenstoffatomen im Molekül zu! (6P)



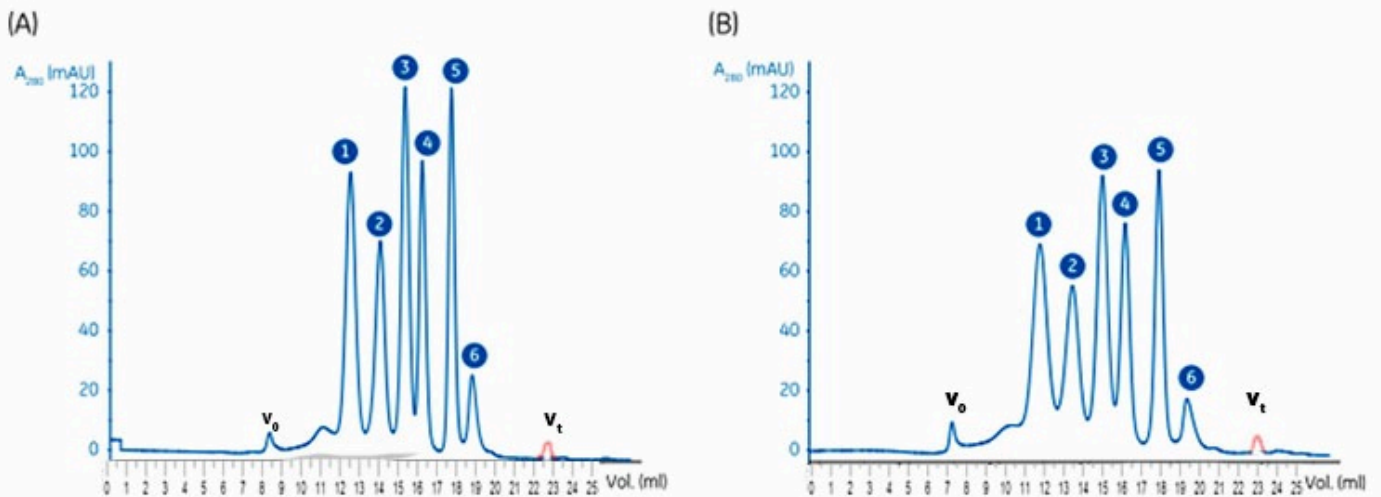
### Prüfungsaufgabe 3: Trennmethode

In der untenstehenden Abbildung ist eine Trennung von Proteinen gezeigt. Für die beiden Trennungen wurde das gleiche Packungsmaterial benutzt. Der Säulendurchmesser betrug 10 mm, das Säulenvolumen je 24.0 ml.

Fragen (begründen Sie jeweils ihre Antworten):

- Um was für eine Trennmethode handelt es sich hier? Erklären Sie kurz das Trennprinzip.
- Was für ein Packungsmaterial könnte hier verwendet worden sein und was für Eigenschaften muss es für diese Art der Trennung haben?
- Welche der beiden Säulen hat das kleinere Skelettvolumen (Volumen des festen Anteils der Packungspartikel)? Was sind die Vor- und Nachteile eines kleineren Skelettvolumens bei dieser Art von Trennung?
- Berechnen und vergleichen Sie die Bodenzahl von Peak 1 für die beiden Trennungen. Mit welchen Massnahmen könnte die bessere Effizienz der einen Säule erreicht worden sein?
- Dem Elutionspuffer wurden 140 mM NaCl zugesetzt. Wenn man dieses Salz weglässt, eluiert die Ribonuklease ( $pI=9.0$ ) bei 25.4 ml (Säule A) resp. 25.9 ml (Säule B). Was ist hier passiert und was für einen Effekt hat das Salz?
- Kennen Sie andere Trennmethode, welche die gleichen Eigenschaften der Analyten zur Trennung ausnutzen?

Columns: Superose 6 Increase 10/300 GL and Superose 6 10/300 GL  
 Sample: 1. Thyroglobulin ( $M_r$  669 000), 3 mg/ml  
 2. Ferritin ( $M_r$  440 000), 0.3 mg/ml  
 3. Aldolase ( $M_r$  158 000), 3 mg/ml  
 4. Ovalbumin ( $M_r$  44 000), 3 mg/ml  
 5. Ribonuclease A ( $M_r$  13 700), 3 mg/ml  
 6. Aprotinin ( $M_r$  6500), 1 mg/ml  
 Sample volume: 100  $\mu$ l  
 Buffer: PBS (10 mM phosphate buffer, 140 mM sodium chloride, pH 7.4)  
 Flow rate: 0.5 ml/min  
 System: ÄKTAmicro



## Prüfungsfrage 4 : Anorganisch-analytische Chemie

### 1. Multiple Choice

(a) bis (c): Jede davon ist zu beurteilen, ob die Aussagen richtig oder falsch ist, und entsprechend mit [RICHTIG] oder [FALSCH] zu kennzeichnen.

Alle Antworten richtig beantwortet: 1 Punkt, 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte, sonst 0 Punkte.

#### a) Methoden der Elementanalytik

- [       ] Die Empfindlichkeit einer Methode gibt die Signalintensität pro Konzentrationseinheit an.
- [       ] Quantifizierungen mittels ICP-OES basieren auf dem Lambert-Beer'schen-Gesetz.
- [       ] ETV(Graphitrohr)-AAS eignet sich zur schnellen Analyse vieler Proben besser als Flammen-AAS.
- [       ] Die Matrixzusammensetzung hat einen signifikanten Einfluss auf die Bildung von Interferenzen bei ICP-MS-Analysen.

#### b) Probennahme und Probenvorbereitung

- [       ] Eine zufällige Probennahme ist immer repräsentativ.
- [       ] Chemikalien zur Probenvorbereitung können eine signifikante Quelle von Kontaminationen sein.
- [       ] Die mehrfache Analyse derselben Probe erhöht die Richtigkeit der Analyse.
- [       ] Zur Beurteilung der Toxizität von Fischfiletproben aufgrund von organischen Schwermetallverbindungen wird ein Aufschluss mit Wasserstoffperoxid durchgeführt.

#### c) Messung und Auswertung

- [       ] Standardaddition macht spektrale Interferenzen vernachlässigbar.
- [       ] Der Meinhard-Zerstäuber eignet ist ideal zum Erreichung niedriger Nachweisgrenzen und für stark matrixbelastete Proben.
- [       ] Zur Analyse von vollständig aufgeschlossenem Silikatgestein eignen sich Probenzuführungssysteme aus Glas/Quarz nicht.
- [       ] Zur Analyse von Fluor eignen sich ein Heliumplasma besser als ein Argonplasma.

d) Geben Sie für die Analytotope jeweils eine mögliche spektrale Interferenz an und achten Sie auf die Angabe der Nukleonen- und Ladungszahl. Bei mehreren Interferenzangaben wird nur die erste gewertet.

Analytion:  $^{54}\text{Fe}^+$  polyatomare Interferenz: \_\_\_\_\_

Analytion:  $^{31}\text{P}^+$  Interferenz einer doppeltgeladenen Spezies: \_\_\_\_\_

Analytion  $^{110}\text{Cd}^+$  isobare Interferenz: \_\_\_\_\_

Analytion:  $^{182}\text{W}^{16}\text{O}^+$  Interferenz: \_\_\_\_\_

## 2. XRF

Typische für Gemälde verwendete Pigmente sind unter anderem: Cadmiumgelb (CdS), Zinnober (HgS), Chromgrün ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Bleiweiss ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), Chromgelb ( $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ ) Zinkweiss (ZnO). Zahlreiche Gemälde von bedeutenden Kunstgalerien wurden bereits mittels Röntgenfluoreszenz (XRF) untersucht.

- a) Die Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich zur Untersuchung von Gemälden. Geben Sie zwei Gründe an, die diese Aussage unterstützen.

- b) Geben Sie an worin jeweils die Provokation, Reaktion und Detektion bei der Röntgenfluoreszenzanalyse besteht und geben sie an, wodurch die Elementspezifität der Röntgenfluoreszenzanalyse, also die Möglichkeit der Unterscheidung der Elemente, begründet ist.

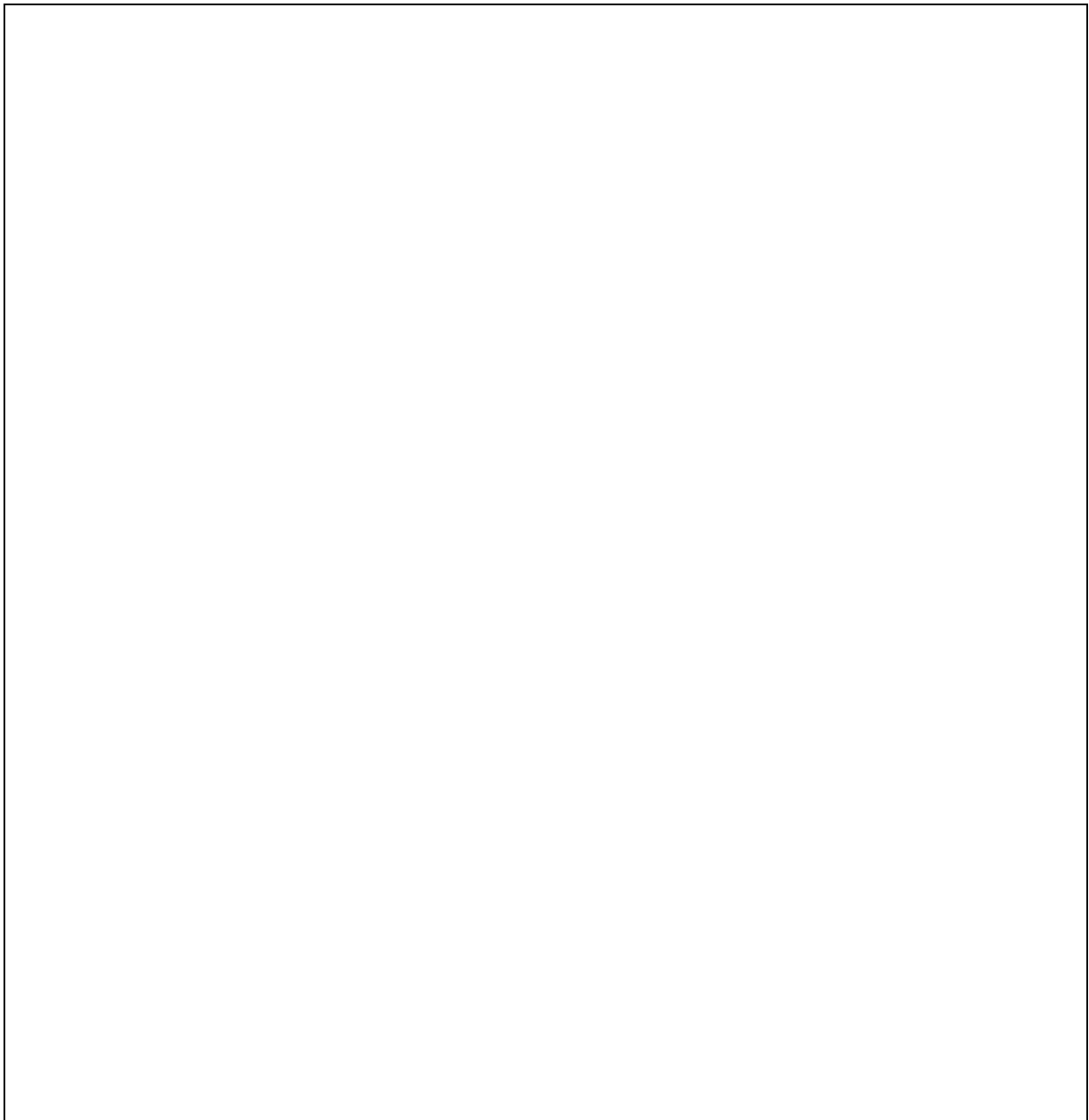
- c) Einige Gemälde werden von den Künstlern übermalt. Erläutern Sie in diesem Zusammenhang kurz den Begriff der (chemischen) Informationstiefe für die Röntgenfluoreszenz. Je nach analysiertem Element sind unterschiedliche Informationstiefen zu erwarten. Begründen Sie kurz.

- d) Auf einem Gemälde werden in einer Farbschicht Fluoreszenzlinien bei  $69.4^\circ$ ,  $33.9^\circ$  und  $28.3^\circ$   $2\theta$  (LiF200-Kristall) registriert. Um welche Farbe handelt es sich dabei vermutlich? Was könnte es alternativ sein? Zusatzfrage: Wie würden Sie dies überprüfen?

### 3. Analysenstrategie

In der Werbung für einen Fruchtquark wird behauptet, dass eine Portion davon (hier: 100 g) „so viel Kalzium wie ein Glas Milch“ enthält (ca. 1200 mg/kg).<sup>1</sup> Entwerfen Sie eine Analysenstrategie, um diese Behauptung zu überprüfen. Gehen Sie dazu kurz auf die Probennahme, Probenvorbereitung, Analysenmethode sowie die Quantifizierung/Kalibrierung ein. Milch hat einen signifikanten Phosphatgehalt (etwa 180 mg/Glas). Geben sie kurz an ob, beziehungsweise warum und wie Sie dies berücksichtigen.

Gehen Sie kurz darauf ein (1-2 Sätze), was Sie an der Analysenstrategie ändern würden, um zusätzlich noch die Gehalte von Magnesium, Natrium und Eisen zu vergleichen.



---

<sup>1</sup> Ein Glas Milch (200 mL) enthält etwa 240 mg Calcium.