

Daniel C. Harris

Lehrbuch der Quantitativen Analyse

Aus dem Amerikanischen übersetzt von
Gerhard Werner, Carla Vogt und Uta Zeller

Mit einem Vorwort von Gerhard Werner

Inhaltsverzeichnis

Messungen	1
1.1 Schritte in einer chemischen Analyse	1
1.2 SI-Einheiten	3
1.3 Chemische Konzentrationen	10
1.4 Herstellung von Lösungen	14
Handwerkszeug des Analytikers	23
2.1 Sicherer und verantwortungsbewußter Umgang mit Chemikalien und Rückständen	23
2.2 Das Laborbuch	25
2.3 Die analytische Waage	26
2.4 Büretten	32
2.5 Meßkolben	35
2.6 Pipetten und Dosierspritzen	37
2.7 Filtration	40
2.8 Trocknen	42
2.9 Kalibrierung volumetrischer Glasgeräte	43
Experimenteller Fehler	51
3.1 Signifikante Ziffern	51
3.2 Signifikante Ziffern in der Arithmetik	52
3.3 Signifikante Ziffern und graphische Darstellungen	55
3.4 Fehlerarten	56
3.5 Fehlerfortpflanzung	60
Statistik	71
4.1 Gauss-Verteilung	71
4.2 Students f-Test	77
4.3 Kontrollkarten	85
4.4 g-Test für Ausreißer	87
4.5 Ermittlung der „besten“ Geraden	89
Chemisches Gleichgewicht	109
5.1 Die Gleichgewichtskonstante	109
5.2 Gleichgewicht und Thermodynamik	111
5.3 Löslichkeitsprodukt	115
5.4 Der gleichionige Zusatz	116
5.5 Trennung durch Fällung	120
5.6 Komplexbildung	121

5.7	Protische Säuren und Basen	126
5.8	pH-Wert	130
5.9	Die Stärke von Säuren und Basen	133
6	Ein erster Blick auf die Spektralphotometrie	153
6.1	Eigenschaften des Lichts	153
6.2	Lichtabsorption	155
6.3	Das Spektralphotometer	162
6.4	Das Lambert-Beersche Gesetz in der Chemischen Analyse	164
6.5	Kalibrationskurven	170
6.6	Standardzusatz und innerer Standard	173
7	Volumetrische Analyse	193
7.1	Prinzipien der volumetrischen Analyse	193
7.2	Volumetrische Verfahren und Berechnungen	195
7.3	Spektralphotometrische Titrationsen	199
7.4	Die Kurve der Fällungstitration	201
7.5	Titration eines Gemisches	208
7.6	Berechnung von Titrationskurven mit einem Tabellenkalkulationsprogramm	210
7.7	Endpunktbestimmung	214
8	Aktivität	227
8.1	Der Einfluß der Ionenstärke auf die Löslichkeit von Salzen	227
8.2	Aktivitätskoeffizienten	230
8.3	Die Verwendung von Aktivitätskoeffizienten	235
8.4	pH, noch einmal	238
9	Die systematische Behandlung von Gleichgewichten	245
9.1	Elektroneutralitätsbedingung	246
9.2	Massenbilanz	247
9.3	Systematische Behandlung von Gleichgewichtsproblemen	249
9.4	Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH	252
10	Einprotonige Säure-Base-Gleichgewichte	269
10.1	Starke Säuren und Basen	269
10.2	Schwache Säuren und Basen	272
10.3	Die Gleichgewichte schwacher Säuren	274
10.4	Die Gleichgewichte schwacher Basen	281
10.5	Puffer	284
11	Mehrprotonige Säure-Base-Gleichgewichte	307
11.1	Zweiprotonige Säuren und Basen	307
11.2	Zweiprotonige Puffer	318
11.3	Mehrprotonige Säuren und Basen	321
11.4	Was ist die hauptsächliche Spezies?	323

11.5	Gleichungen für die Berechnung der Anteile einzelner Formen	325
11.6	Isoelektrischer und isoionischer pH.	328
11.7	Mikro-Gleichgewichtskonstanten.	330
12	Säure-Base-Titrationen.	341
12.1	Titration einer starken Säure mit einer starken Base.	341
12.2	Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base.	345
12.3	Die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure.	352
12.4	Titrationskurven in zweiprotonigen Systemen.	353
12.5	Ermittlung des Endpunkts mit einer pH-Elektrode.	358
12.6	Endpunktbestimmung mit Indikatoren.	364
12.7	Praktische Hinweise.	368
12.8	Titrationskurven in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.	370
12.9	Berechnung von Titrationskurven mit Tabellenkalkulationsprogrammen . .	376
13	EDTA-Titrationskurven.	393
13.1	Metall-Chelatkomplexe.	393
13.2	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA).	396
13.3	Titrationskurven mit EDTA.	403
13.4	Versuchen Sie es mit einem Tabellenkalkulationsprogramm.	407
13.5	Hilfskomplexbildner.	409
13.6	Metallindikatoren.	413
13.7	Titrationsmethoden mit EDTA.	416
14	Grundlagen der Elektrochemie.	429
14.1	Grundkonzepte.	429
14.2	Galvanische Zellen.	433
14.3	Standardpotentiale.	438
14.4	Die Nernstsche Gleichung.	441
14.5	E° und die Gleichgewichtskonstante.	448
14.6	Galvanische Zellen als chemische Sonden.	451
14.7	Biochemiker verwenden E^{\prime}	455
15	Elektroden und Potentiometrie.	473
15.1	Referenzelektroden.	473
15.2	Indikatorelektroden.	478
15.3	Was ist ein Diffusionspotential?.	480
15.4	Wie arbeiten ionenselektive Elektroden?.	481
15.5	pH-Messung mit einer Glaselektrode.	486
15.6	Arten der ionenselektiven Elektroden.	494
15.7	Die Anwendung ionenselektiver Elektroden.	504
15.8	Chemische Festkörpersensoren.	506
16	Redox-Titrationskurven.	523
16.1	Die Form der Redox-Titrationskurve.	523
16.2	Allgemeine Behandlung der Redox-Titrationskurven.	530

16.3	Die Titration eines Gemisches.	537
16.4	Redoxindikatoren.	539
16.5	Einstellung des Oxidationszustands des Analyten.	541
16.6	Oxidation mit Kaliumpermanganat.	543
16.7	Oxidation mit Ce^{4+}	546
16.8	Oxidation mit Kaliumdichromat.	547
16.9	Methoden unter Verwendung von Iod.	548
17	Elektrogravimetrische und coulometrische Analyse.	565
17.1	Elektrolyse: Man läßt Elektronen arbeiten.	565
17.2	Warum sich die Spannung ändert, wenn ein Strom fließt.	567
17.3	Elektrogravimetrische Analyse.	577
17.4	Coulometrische Analyse.	584
17.5	Mediatoren.	590
18	Voltammetrie.	601
18.1	Warum wir in der Polarographie die Quecksilber-Tropfelektrode verwenden.	601
18.2	Das Polarogramm.	604
18.3	Polarographie in der chemischen Analyse.	614
18.4	Pulspolarographie.	617
18.5	Stripping-Analyse.	623
18.6	Zyklische Voltammetrie.	626
18.7	Amperometrische Titrationsen.	632
19	Anwendungen der Spektralphotometrie.	651
19.1	Analyse einer Mischung.	651
19.2	Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten: Die Scatchard-Methode . . .	657
19.3	Methode der kontinuierlichen Variation.	659
19.4	Vorgänge bei der Lichtabsorption.	661
19.5	Lumineszenz.	667
19.6	Immuno-Assay.	679
20	Spektralphotometer.	695
20.1	Wechselwirkung von Licht mit Stoff.	695
20.2	Das Spektralphotometer.	704
20.3	Lichtquellen: Lampen und Laser.	706
20.4	Probeküvetten für Flüssigkeiten.	710
20.5	Monochromatoren.	711
20.6	Detektoren.	717
20.7	Fehler in der Spektralphotometrie.	725
20.8	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR Spektroskopie) . .	728
20.9	Rauschen.	735
21	Atomspektroskopie.	747
21.1	Absorption, Emission und Fluoreszenz.	749

21.2	Atomisierung: Flammen, Öfen und Plasmen	750
21.3	Der Einfluß der Temperatur in der Atomspektroskopie	757
21.4	Apparatur	759
21.5	Interferenz	768
22	Einführung in Analytische Trennverfahren	777
22.1	Lösungsmittlextraktion	777
22.2	Was ist Chromatographie?	785
22.3	Chromatographie aus der Sicht eines Rohrlegers.	788
22.4	Effizienz einer Trennung	794
22.5	Warum Banden breiter werden.	802
23	Gas-und Flüssigkeitschromatographie.	821
23.1	Gaschromatographie (GC).	822
23.2	Klassische Flüssigkeitschromatographie.	840
23.3	Hochauflösende Flüssigkeitschromatographie (HPLC).	843
23.4	Praktische Hinweise zur klassischen Flüssigkeitschromatographie.	861
24	Chromatographische Methoden und Kapillarelektrophorese.	875
24.1	Ionenaustausch-Chromatographie.	875
24.2	Ionenchromatographie	883
24.3	Molekülausschluß-Chromatographie.	887
24.4	Affinitätschromatographie.	891
24.5	Kapillarelektrophorese.	892
25	Gravimetrie und Verbrennungsanalyse.	921
25.1	Ein Beispiel für gravimetrische Analyse.	921
25.2	Fällung	923
25.3	Beispiele für gravimetrische Berechnungen.	930
25.4	Verbrennungsanalyse.	934
26	Probenvorbereitung.	947
26.1	Statistik der Probenahme.	948
26.2	Probenvorbereitung für die Analyse.	954
26.3	Voranreicherung, Reinigung und Derivatisierung	964
27	Experimente.	978
27.1	Kalibration volumetrischer Glasgefäße.	978
27.2	Gravimetrische Bestimmung von Calcium als $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	980
27.3	Gravimetrische Eisenbestimmung als Fe_2O_3	982
27.4	Herstellung einer eingestellten Säure und Base.	984
27.5	Analyse eines Gemisches aus Carbonat und Bicarbonat.	986
27.6	Stickstoffanalyse nach Kjeldahl	988
27.7	Analyse einer Säure-Base-Titrationskurve: Die Gran-Methode.	990
27.8	EDTA-Titration von Ca^{2+} und Mg^{2+} in natürlichen Wässern.	993
27.9	Synthese und Analyse von Ammoniumdecavanadat	994

27.10	Iodometrische Titration von Vitamin C	997
27.11	Herstellung und iodometrische Analyse eines Hochtemperatursupraleiters.	998
27.12	Potentiometrische Halogenidtitration mit Ag^+	1003
27.13	Elektrogravimetrische Analyse von Kupfer.	1004
27.14	Polarographische Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten.	1006
27.15	Coulometrische Titration von Cyclohexen mit Brom.	1007
27.16	Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen in Vitamintabletten	1009
27.17	Spektralphotometrische Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten	1011
27.18	Eigenschaften eines Ionenaustauscherharzes.	1013
27.19	Quantitative Analyse mit GC oder HPLC.	1015
Anhänge.		1021
A	Logarithmen und Exponenten.	1021
B	Graphische Darstellungen von Geraden.	1023
C	Fehlerfortpflanzung	1025
D	Oxidationszahlen und Ausgleich von Redoxgleichungen.	1027
E	Normalität	1035
F	Löslichkeitsprodukte.	1038
G	Säuredissoziationskonstanten	1042
H	Standardreduktionspotentiale.	1053
I	Stufenweise Komplexstabilitätskonstanten.	1063
Lösungen zu den Übungen.		1065
Lösungen zu den Aufgaben.		1104
Glossar.		1117
Sachwortverzeichnis.		1153