

Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse

Udo R. Kunze
Georg Schwedt

4., erweiterte und überarbeitete Auflage

85 Abbildungen
25 Tabellen



1996
Georg Thieme Verlag Stuttgart • New York

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	XVI
Kapitel 1	
Qualitative Analyse.	1
1. Geschichte und Grundlagen.	1
Historische Entwicklungen.	1
Reaktionstypen der qualitativen Analyse.	3
Systematisierung chemischer Stoffeigenschaften.	7
2. Lösen und Aufschließen.	9
Lösungsschritte.	9
Klassische Aufschlußverfahren.	10
3. Vorproben.	11
Phosphorsalz- und Boraxperle.	11
Oxidationsschmelze (Nachweis von Mn bzw. Cr).	12
Flammenfärbung.	12
Leuchtprobe (Sn).	12
Heparprobe (schwefelhaltige Verbindungen).	13
Marshsche Probe (As und Sb).	13
Wassertropfenprobe (F und Si).	13
4. Anionen-Analytik.	13
Sodauszug.	13
Vorproben auf Anionen-Gruppen.	14
Halogenhaltige Anionen (Nachweis von Chlorid, Bromid und Iodid).	15
Schwefelhaltige Anionen (Sulfid, Sulfat, Sulfit und Thiosulfat).	15
5. Systematik der Kationen-Trennungsgänge.	16
Schwefelwasserstoff-Gruppe.	16
Urotropin-Gruppe.	17
Ammoniumsulfid-Gruppe.	18
Ammoniumcarbonat-Gruppe.	18
Lösliche Gruppe (Mg^{2+} , NH^+ , Na^+ , K^+ , Li^+).	19
Seltene Elemente.	19
Kapitel 2	
Einführung.	21
1. Der analytische Prozeß.	21
2. Probennahme und Probenvorbereitung.	22

3. Messung und Auswertung	24
4. Fehlerbetrachtung	25
Zufälliger und systematischer Fehler	25
Standardabweichung	27
Nachweis- und Erfassungsgrenze	28
5. Umgang mit Dezimalstellen	29
Signifikante Ziffern	29
Rechnen mit Dezimalzahlen	30
Anwendungsbeispiele	31

Kapitel 3

Chemisches Gleichgewicht 32

1. Homogene Systeme	32
Kinetische Betrachtung	32
Thermodynamische Betrachtung	34
2. Heterogene Systeme	37
Gleichgewicht Lösung I/Lösung II	37
Gleichgewicht Gasphase/Lösung	38
Gleichgewicht Feststoff/Lösung	39
3. Schwache Elektrolyte	40
Einstufige Dissoziation	40
Mehrstufige Dissoziation	42
Experimentelle Bestimmung des Dissoziationsgrads	43
4. Starke Elektrolyte	44
Aktivitätsbegriff	44
Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	46
Experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten	48

Kapitel 4

Gravimetrie 49

1. Fällungsform und Wägeform	49
2. Stöchiometrische Berechnungen	49
3. Lösen	52
Löslichkeitsprodukt	52
Löslichkeit	52
Fällungsgrad	54
4. Fälln	55
Keimbildung und Kristallwachstum	55
Kolloidbildung	56
Alterung	56
Mitfällung und Nachfällung	57
Komplexbildung	58
Fällung aus homogener Lösung	58

X Inhaltsverzeichnis

5. Anwendungsbeispiele	59
Chlorid-Fällung	59
Sulfat-Fällung	59
Hydroxid-Fällung	60
Phosphat-Fällung	60
Kalium-Bestimmung	60
Blei-Bestimmung	61
6. Organische Fällungsreagenzien	61
7. Praktische Hinweise	61
Filtern und Trocknen	61
Wägen	64

Kapitel 5

Maßanalyse (Volumetrie)	66
1. Mengen-, Gehalts- und Konzentrationsangaben	66
Das Mol	66
Molare Masse	69
Gehalt und Konzentration	70
Mischungsaufgaben	74
2. Grundbegriffe der Maßanalyse	75
Volumenmessung	75
Titration	78
Indikation	79
Maßlösung	80
Probelösung	83
Titrationskurven	84

Kapitel 6

Säure-Base-Gleichgewichte	86
1. Säure-Base-Theorien	86
Arrhenius-Ostwald-Theorie	86
Brönsted-Theorie	88
Lewis-Theorie	89
Bjerrum-Theorie	90
2. Protolyse in wäßriger Lösung	91
Eigendissoziation des Wassers	91
Säure-Base-Reaktion mit Wasser	92
3. Protolyse in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	93
4. Der pH-Wert	96
5. pH-Wert verschiedener Säure- und Basesysteme	98
Starke Protolyte	98
Schwache Protolyte	99
Mehrwertige Protolyte	100

Gemische starker Protolyte 101
 Gemische schwacher Protolyte. 101
 Gemische aus starken und schwachen Protolyten. 102
 6. pH-Wert von Salzlösungen. 103

Kapitel 7

Säure-Base-Titration. 106

1. Titration starker Protolyte. 106
 2. Titration schwacher Protolyte. 106
 Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base . . . 109
 Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure . . . 111
 Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base . . 112
 3. Säure-Base-Indikatoren. 112
 Zweifarbige Indikatoren. 113
 Einfarbige Indikatoren. 115
 Mischindikatoren. V 117
 4. Titrationsfehler. 117
 Systematischer Fehler. 117
 Zufälliger Fehler. 119
 5. Anwendungsbeispiele. 120
 Titration von Carbonat. 120
 Titration von Borsäure. 120
 Titration von Ammonium. 121
 Kjeldahl-Aufschluß. 121
 Wasserhärte-Bestimmung. 122
 6. Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. 123
 Wahl des Lösungsmittels. 123
 Titration von Basen. 124
 Titration von Säuren. 124
 7. Hägg-Diagramme. 125
 Mathematische Ableitung. 125
 Geometrische Konstruktion. 126
 Hägg-Diagramm einer schwachen Säure. 128
 Indikation des Titrationsendpunkts. 129
 Hägg-Diagramm einer schwachen Base. 131
 Hägg-Diagramm einer zweiwertigen Säure. 132
 Hägg-Diagramm von Salzen schwacher Protolyte. 133
 8. Titration mehrwertiger Protolyte. 134
 Titrationsdiagramm. 135
 Berechnung der stöchiometrischen Punkte. 136
 Verschiebung des Titrationsendpunktes bei hoher Ionenstärke . . 138
 9. Titration mehrerer Protolyte. 139
 10. Pufferlösungen. 141
 Pufferbereich. 141

XII Inhaltsverzeichnis

pH-Wert von Pufferlösungen142
Pufferkapazität143
Graphische Darstellung der Pufferfunktion.146
Anwendung von Pufferlösungen147

Kapitel 8

Fällungsanalyse.148
1. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt.148
2. Schwerlösliche Säuren und Basen.149
3. Schwerlösliche Salze.151
pH-Abhängigkeit der Löslichkeit.151
Löslichkeitsdiagramm.152
Gekoppelte Salzauflösung und Salzfällung.156
4. Sulfidfällung.156
5. Hydroxidfällung.158
6. Fällung und Komplexbildung.	*. 161
7. Fällungstiteration.162
Titrationskurve.162
Fraktionierte Fällung.164
Hägg-Diagramm zur Fällungstiteration.166
8. Fällungsindikation.168
Titration ohne Indikator.168
Indikation durch farbigen Niederschlag.168
Indikation durch Anfärben des Fällungsprodukts.169
Indikation durch farbige Lösung.171
Fluorid-Bestimmung.171

Kapitel 9

Komplexometrie.172
1. Komplexbildung172
2. Analytische Anwendung174
Mehrzählige Liganden.174
Titrationskurve.177
Konditionalkonstante.179
3. Titrationsverfahren.181
4. Indikation.183

Kapitel 10

Redoxvorgänge.185
1. Oxidation und Reduktion.185
2. Elektrodenpotential.188
3. Allgemeine Form des Redoxpotentials.192
4. Wasserstoff- und Sauerstoff-Elektrode.194

5. Normalpotential und Spannungsreihe.	195
6. Redoxamphoterie.	199
Luthersche Regel.	199
Redox-Disproportionierung und -Komproportionierung	200
Gleichgewichtspotential.	201
Anwendungsbeispiele.	202
7. Gleichgewichtskonstante von Redoxreaktionen.	203
8. Redoxtitration.	205
Äquivalenzpotential.	205
Titrationskurve.	207
9. Redoxindikatoren.	209
Zweifarbige Indikatoren.	210
Einfarbige Indikatoren.	210
10. Kinetik von Redoxreaktionen.	212
Reaktionshemmung	212
Induktion. «.	213

Kapitel 11

Redoxtitration.	214
1. Manganometrie.	215
Grundgleichungen.	215
Manganometrische Eisen-Bestimmung.	216
Oxalat-, Peroxid- und Nitrit-Bestimmung.	217
Manganbestimmung nach Volhard-Wolff.	218
2. Dichromatometrie.	218
3. Bromatometrie.	219
4. Iodometrie.	220
Oxidimetrische Bestimmungen.	222
Reduktometrische Bestimmungen.	224
5. Cerimetrie.	227

Kapitel 12

Trennungen.	228
1. Aufschluß und Trennung.	228
2. Stöchiometrische Berechnungen.	229
3. Naßchemische Trennmethoden.	231
Gruppentrennungen.	231
Spezifische Fällung.	232
Komplexbildung.	232
Redoxreaktionen.	233
4. Physikalisch-chemische Methoden.	234
Destillation.	234
Extraktion.	234

Ionenaustausch	235
Elektrolyse	236
5. Aufschlüsse	236
Die Schmelze als Reaktionsmedium	236
Sulfid-Aufschluß	238
Silicat-Aufschluß	239
Aufschluß von organischen Verbindungen	241
Moderne Aufschlußverfahren	243
6. Ionenaustauscher	244
Charakterisierung von Ionenaustauschern	247
7. Chromatographie	247
Verteilungsgleichgewicht	247
Flüssigkeits-Chromatographie (LC)	248
Gas-Chromatographie (GC)	250
Grundgleichungen der Chromatographie	253
Kapitel 13	
Elektrochemische Methoden	254
1. Elektrolyse	254
Grundbegriffe	254
Zersetzungsspannung	257
Elektrogravimetrie	258
Coulometrie	261
2. Konduktometrie	264
Theorie der Leitfähigkeit	265
Durchführung der Messung	270
Konduktometrische Titration	271
Hochfrequenztitration	275
3. Potentiometrie	276
Grundlagen	276
Durchführung	278
Indikatorelektroden zur pH-Messung	280
Ionenselektive Elektroden	283
4. Polarisationsmethoden	285
Polarographie	286
Voltammetrische Titration	290
Dead-Stop-Titration	293
Kapitel 14	
Optische Methoden	296
1. Das elektromagnetische Spektrum	296
2. Brechungs- und Beugungsmethoden	298
Refraktometrie	298
Polarimetrie	299

3. Absorptionsmethoden	301
Lambert-Beersches Gesetz	301
Spektralphotometer	302
Kolorimetrie	303
Photometrie	304
Atomabsorption	307
4. Emissionsspektrometrie	308
Übersicht	308
Flammenphotometrie	309
Kapitel 15	
Thermische Methoden.	312
1. Thermogravimetrie	312
2. Thermoanalyse	313
3. Thermometrische Titration	314
Anhang.	315
1. Physikalische Größen, Einheiten und Konstanten	315
2. Aktivitätskoeffizienten und analytische Konstanten	320
Die chemischen Elemente	331
Literatur.	334
Sachverzeichnis.	339