

Hans Peter Latscha
Gerald Walter Linti
Helmut Alfons Klein

Analytische Chemie

Chemie - Basiswissen III

Vierte, vollständig überarbeitete Auflage

Mit 177 Abbildungen und 51 Tabellen



Springer

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung.....	1
1	Analytische Chemie.....	1
2	Vorsichtsmaßnahmen und Unfallverhütung im chemischen Labor.....	1
2.1	Wichtige Laborregeln beim Umgang mit chemischen Stoffen.....	2
2.2	Gesetzliche Vorschriften (Auszug).....	3
2.3	Sicherheitsmaßnahmen.....	5
2.4	Erste Hilfe bei Unfällen.....	6
3	Leitfaden zur Verwendung von Kapitel II durch Studierende mit Chemie als Nebenfach.	8
II.	Qualitative Analyse anorganischer Verbindungen.....	9
1	Allgemeine Einführung.....	9
1.1	Trennungsgänge.....	10
1.2	Empfindlichkeit einer Nachweisreaktion.....	10
1.3	Die qualitative Analyse.....	11
1.4	Gang einer qualitativen Analyse.....	12
1.5	Muster eines Analysenprotokolls.....	12
1.6	Arbeitsgeräte für die Halbmikro-Analyse.....	14
2	Vorproben.....	15
2.1	Flammenfärbung und Spektralanalyse.....	16
2.2	Lötrohrprobe.....	17
2.3	Borax-und Phosphorsalzperle.....	18
2.4	Hepar-Probe (s. S. 28) Hempel-Probe (s. S. 29)	20
2.5	Lösen der Analysesubstanz.....	20
2.6	Aufschlussmethoden für schwerlösliche Substanzen.....	21
2.6.1	Soda-Pottasche-Aufschluss (basischer Aufschluss, Alkalicarbonat-Aufschluss)...	22
2.6.2	Aufschlussverfahren für Oxide.....	23
2.6.3	Aufschluss komplexer Cyanide.....	26

2.6.4	Fluoride.....	26
2.6.5	Halogenide von Ag, Pb, Hg ₂ I ₂ und Hgl ₂	26
2.7	Erkennen organischer Stoffe und komplexer Cyanide.....	26
3	Nachweis wichtiger Elementar-Substanzen	28
3.1	Schwefel.....	28
3.2	Kohlenstoff.....	29
4	Schnelltests.....	29
5	Untersuchung von Anionen	31
5.1	Allgemeine Einführung.....	31
5.1.1	Anionen-Nachweis aus der Ursubstanz..	31
5.1.2	Soda-Auszug (S.A.).....	31
5.2	Gruppen-Reaktionen.....	32
5.3	Trennungsgänge.....	34
5.4	Nachweisreaktionen (Identitätsreaktionen)....	35
5.4.1	Liste der erfaßten Anionen.....	35
5.4.2	Einzelnachweise und Trennungsgänge...	35
6	Untersuchung von Kationen	58
6.1	Allgemeine Einführung.....	58
6.1.1	Liste der erfassten Kationen.....	58
6.1.2	Gruppenreaktionen und Trennungsgänge	5 8
6.2	Lösliche Gruppe.....	59
6.2.1	Einzelnachweis der Ionen.....	60
6.3	Ammoniumcarbonat-Gruppe [(NH ₄) ₂ CO ₃ -Gruppe].....	64
6.3.1	Einzelnachweise der Ionen.....	67
6.4	Ammoniumsulfid-Gruppe ((NH ₄) ₂ S-Gruppe)	68
6.4.1	Durchführung des (NH ₄) ₂ S-Trennungs- gangs <i>ohne</i> seltenere Elemente.....	70
6.4.2	Durchführung des (NH ₄) ₂ S-Trennungs- gangs <i>mit</i> selteneren Elementen.....	71
6.4.3	Hydrolysentrennung (Urotropin-Gruppe)	72
6.4.4	Einzelnachweis der Ionen.....	81
6.5	Schwefelwasserstoff-Gruppe (H ₂ S-Gruppe)...	91
6.5.1	Salzsäure-Gruppe (HCl-Gruppe): Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Pb ²⁺ , (Tl ⁺).....	92
6.5.2	Einzelnachweise der Ionen.....	93
6.5.3	Reduktionsgruppe:..... Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Se ⁴⁺ , Te ⁴⁺	95
6.5.4	Einzelnachweise der Ionen.....	97
6.5.5	Kupfergruppe: Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺	99
6.5.6	Einzelnachweise der Ionen.....	103
6.5.7	Arsengruppe <i>ohne</i> seltenere Elemente: As ³⁺ /As ⁵⁺ , Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺	105

6.5.8	Arsengruppe <i>mit</i> selteneren Elementen: As, Sb, Sn, Mo, Se, Te, (Ge).....	107
6.5.9	Arsengruppe mit Mo, Pt, Au, Se, Te	108
6.5.10	Einzelnachweis der Ionen.....	110
III.	Qualitative Analyse	
	organischer Verbindungen.....	115
1	Nachweis der Elemente in organischen Verbindungen	115
2	Ausgewählte Nachweis- und Identitätsreaktionen für funktionelle Gruppen	119
2.1	Alkene.....	120
2.2	Alkine.....	121
2.3	Aromaten.....	121
2.4	Halogenalkane (Alkylhalogenide).....	123
2.5	Alkohole.....	124
2.6	Enole.....	126
2.7	Phenole.....	126
2.8	Ether.....	128
2.9	Peroxide.....	128
2.10	Amine.....	129
2.11	Aldehyde und Ketone.....	132
2.12	Carbonsäuren und Derivate.....	134
2.13	Aminosäuren.....	137
2.14	Sulfonsäuren und Derivate.....	138
IV.	Grundlagen der quantitativen Analyse..	139
1	Analytische Geräte	139
1.1	Waagen.....	139
1.2	Volumenmessgeräte für Flüssigkeiten	142
2	Konzentrationsmaße	146
2.1	Konzentrationsangaben des SI-Systems.	146
2.2	Berechnung der Stoffmengen bei chemischen Umsetzungen (stöchiometrische Rechnungen)	154
2.3	Aktivität.....	157
3	Statistische Auswertung von Analysendaten	160
V.	Klassische quantitative Analyse.....	165
1	Grundlagen der Gravimetrie	165
1.1	Gravimetrische Grundoperationen.....	166
1.2	Löslichkeit.....	171

1.3	Komplexbildung.....	179
1.4	Betrachtungen zur Niederschlagsbildung	181
1.5	Berechnung der Analysenwerte.....	183
2	Gravimetrische Analysen mit anorganischen Fällungsreagenzien.....	185
3	Gravimetrische Analysen mit organischen Fällungsreagenzien.....	186
4	Grundlagen der Maßanalyse.....	191
4.1	Maßlösungen, Urtitersubstanzen.....	192
4.2	Berechnung der Analysen.....	196
4.3	Indikatoren.....	198
5	Säure-Base-Titrationen (Neutralisations-titrationen, Acidimetrie/Alkalimetrie).....	204
5.1	Theorie der Säuren und Basen.....	204
5.2	Aciditäts- und Basizitätskonstante (Säure- und Basekonstante).....	207
5.3	Ionenprodukt des Wassers.....	210
5.4	pH-Wert.....	212
5.4.1	Berechnung von pH-Werten.....	214
5.4.2	Isoelektrischer Punkt (LP.).....	218
5.4.3	Messung von pH-Werten.....	218
5.5	Säure-Base-Reaktionen.....	218
5.6	Protolyse („Hydrolyse“) von Salzen.....	219
5.7	Puffer.....	220
6	Titrationen von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen.....	226
6.1	Titrationsskurven.....	226
6.2	Hägg-Diagramme.....	232
6.3	Endpunkte der Titrationen.....	233
6.4	Titrationmöglichkeiten.....	234
6.5	Anwendungsbeispiele.....	235
6.5.1	Titration starker Säuren.....	235
6.5.2	Titration schwacher Säuren.....	237
6.5.3	Titration starker Basen.....	239
6.5.4	Titration schwacher Basen.....	240
6.5.5	Simultantitrationen.....	243
6.5.6	Bestimmung von Carbonsäurederivaten.....	244
7	Titrationen von Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen.....	244
7.1	Physikalisch-chemische Grundlagen.....	244
7.2	Lösemittel und ihre Einflüsse.....	248
7.3	Titration schwacher Basen.....	252
7.4	Titration schwacher Säuren.....	255

8	Grundlagen der Oxidations- und Reduktionsanalysen	257
8.1	Oxidation und Reduktion	257
8.2	Redoxreaktionen	258
8.3	Redoxpotentiale (Standardpotentiale und Normalpotentiale)	259
8.4	Elektroden	266
8.4.1	Bezugselektroden	266
8.4.2	Messelektroden (Indikatorelektroden)...	268
9	Redoxtitrationen (Oxidimetrie)	270
9.1	Titrationsskurven	270
9.1.1	Das Potential am Äquivalenzpunkt	271
9.1.2	Das Potential vor dem Äquivalenzpunkt	272
9.1.3	Das Potential nach dem Äquivalenzpunkt	272
9.2	Endpunkte der Titration	273
9.3	Anwendungsbeispiele	274
9.3.1	Manganometrie	274
9.3.2	Cerimetrie	279
9.3.3	Iodometrie	281
9.3.4	Bromometrie	285
9.3.5	Chromatometrie	288
9.3.6	Kaliumbromat	288
9.3.7	Periodat	289
9.3.8	Hypoiodid	290
10	Fällungtitrationen	291
10.1	Titrationsskurven	291
10.2	Endpunkte der Titrationen	293
10.3	Anwendungsbeispiele	293
11	Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie)	298
11.1	Chelatbildner	299
11.2	Titrationssmöglichkeiten mit Dinatriummethylenediamintetraacetat (EDTA)...	302
11.3	Titrationssendpunkte	306
11.4	Komplexometrische Arbeitsweisen	308
11.5	Titrationsskurven	309
11.6	Anwendungsbeispiele mit EDTA	312
11.6.1	Bestimmung einzelner Kationen	312
11.6.2	Simultantitration von Kationen	314
11.6.3	Indirekte Titration von Kationen und Anionen	315

VI. Elektroanalytische Verfahren.....317

1	Grundlagen der Potentiometrie	317
1.1	Allgemeines	317

1.2	Messanordnung (für die Wendepunktmethode) und Messelektroden.....	318
1.3	Anwendungsbereiche.....	320
1.4	Anwendungsbeispiele.....	320
2	Grundlagen der Elektrogravimetrie	330
2.1	Allgemeines.....	330
2.2	Trennungen durch Elektrolyse.....	335
2.3	Instrumentelle Anordnung.....	337
2.4	Anwendungen.....	338
3	Grundlagen der Coulometrie	339
3.1	Allgemeines.....	339
3.2	Durchführung coulometrischer Messungen....	340
3.3	Anwendungsbeispiele coulometrischer Titrationen.....	347
4	Grundlagen der Polarographie	349
4.1	Allgemeines und instrumentelle Anordnung..	349
5	Grundlagen der Konduktometrie	363
5.1	Allgemeines.....	363
5.2	Prinzipielle Anwendung.....	369
6	Grundlagen der Voltametrie	373
6.1	Allgemeines.....	373
6.2	Prinzipielle Anwendung.....	375
7	Grundlagen der Amperometrie	375
7.1	Allgemeines.....	375
7.2	Amperometrische Titration mit einer polarisierbaren Elektrode.....	376
7.3	Amperometrie mit zwei polarisierbaren Elektroden, biamperometrische Titration, Dead-stop-Titration.....	378

VII. Optische und spektroskopische Analysenverfahren.....381

1	Einfache optische Analysenmethoden	381
1.1	Refraktometrie.....	381
1.2	Polarimetrie.....	383
1.3	Nephelometrie.....	386
2	Gemeinsame Grundlagen von Atom- und Molekülspektren	386
2.1	Das elektromagnetische Spektrum.....	386
2.2	Emission von Energie.....	387
2.3	Absorption von Energie.....	389
2.4	Gesetz der Lichtabsorption.....	390

3	Molekülspektroskopische Methoden	391
3.1	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich	391
3.1.1	Molekülanregung	391
3.1.2	Molekülstruktur und absorbiertes Licht..	392
3.1.3	Messmethodik	394
3.1.4	Darstellung der Messwerte	395
3.1.5	Auswertung und Anwendung	396
3.2	Absorptionsphotometrie	398
3.3	Kolorimetrie	399
3.4	Fluoreszenz- und Phosphoreszenzanalyse	401
3.5	Infrarot-Absorptionsspektroskopie und Raman-Spektroskopie	403
3.5.1	Molekülanregung	403
3.5.2	Absorptionsbereich	404
3.5.3	Messmethodik	406
3.5.4	Anwendungen und Auswertung	409
3.6	Raman-Spektroskopie	409
3.7	Kernresonanzspektroskopie - NMR	411
3.7.1	Grundlagen	411
3.7.2	Chemische Verschiebung	415
3.7.3	Interpretation der Signale	417
3.7.4	Zuordnung der Signale	419
3.7.5	Intensität der Signale	419
3.7.6	Spin-Spin-Kopplung	419
3.7.7	Interpretation der Spin-Spin-Aufspaltung	422
3.7.8	Messung und Anwendung	424
3.8	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR)	425
4	Atom-spektroskopie	426
4.1	Flammenphotometrie	426
4.2	Emissions-Spektroskopie	427
4.3	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	428
5	Röntgen- und Elektronenspektroskopie	429
5.1	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA)	429
5.2	Elektronenstrahl-Mikroanalyse (Mikrosonde)	430
5.3	Photoelektronenspektroskopie (PS und ESCA)	430
6	Massenspektrometrie (MS)	432
7	Röntgenstrukturanalyse	435
8	Strukturbestimmung mit spektroskopischen Methoden	436
8.1	Aufgabenstellung und Analysenplanung	436
8.2	Auswertung der Spektren	437
8.3	Praktische Anwendungen	439

VIII. Grundlagen der chromatographischen Analysenverfahren.....	445
1 Prinzip und Mechanismen der Chromatographie; Kenngrößen	445
1.1 Arten der Trennwirkung	445
1.2 Auswertung der Daten über Kenngrößen.	448
1.3 Charakterisierung der Trennleistung bei der Säulen-Chromatographie.....	450
1.4 Zonenbildung.....	452
2 Papierchromatographie (PC)	453
3 Dünnschichtchromatographie (DC)	456
4 Säulenchromatographie (SC)	458
5 Gaschromatographie (GC)	462
6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	466
7 Ionenaustauschchromatographie(IEC)	467
8 Gelchromatographie (Gelpermeationschromatographie)	474
9 Affinitätschromatographie	477
IX. Reinigung und Trennung von Verbindungen.....	481
1 Charakterisierung von Verbindungen durch Schmelz- und Siedepunkt	481
1.1 Schmelztemperatur.....	481
1.2 Siedetemperatur.....	481
2 Trennung und Reinigung von Lösungen	482
2.1 Destillation.....	482
2.2 Rektifikation.....	483
2.3 Azeotrope Destillation; Wasserdampfdestillation.....	485
3 Reinigung von festen Stoffen	486
3.1 Kristallisation.....	486
3.2 Sublimation.....	487
4 Extraktion	487
5 Trennung aufgrund kinetischer Effekte	489
5.1 Dialyse.....	489
5.2 Ultrazentrifugation (Sedimentation).....	490
5.3 Elektrophorese.....	491

Literaturnachweis	
und weiterführende Literatur.....	495
Abbildungsnachweis.....	501
Sachverzeichnis.....	503