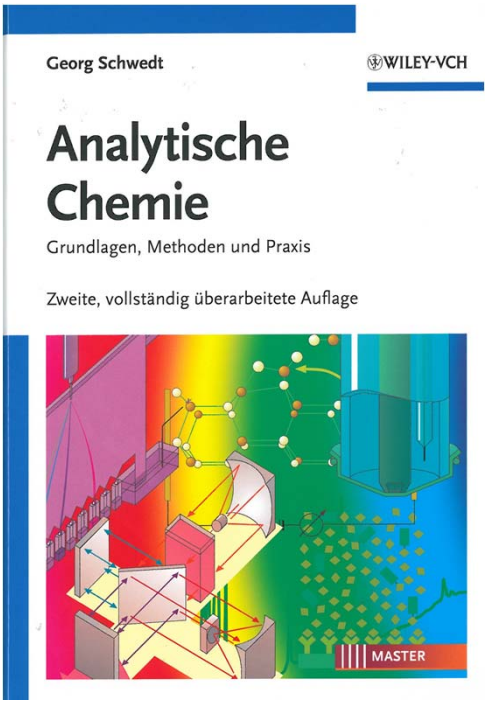
Beginn der Vorlesung

- **725101 Analytische Chemie I**
  - wöchentlich im Raum L.EG.220 (**Di** 11:00-12:00; **Mi** 11:00-12:15)
- Teil 1: Einführung und Gravimetrie
- Website (Skripten und Infos)
  http://www.uibk.ac.at/acrc/mitarbeiter/bonn/lehre.html
- Fragen bezgl. Vorlesung
  - Email → sabine.ruech@uibk.ac.at



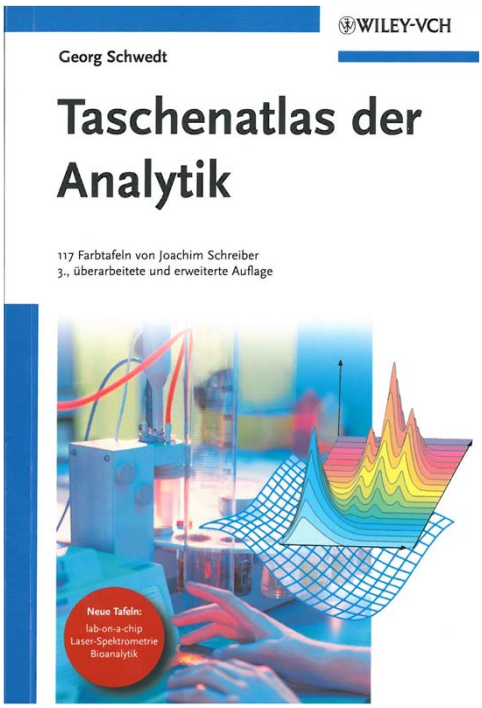
© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Printed in the Federal Republic of Germany
Gedruckt auf säurefreiem Papier

Satz primustype Robert Hurler GmbH, Notzingen
Druck betz-druck GmbH, Darmstadt
Bindung Litges & Dopf GmbH, Heppenheim

ISBN: 978-3-527-31206-1



© 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Printed in the Federal Republic of Germany
Gedruckt auf säurefreiem Papier.

Satz Kühn & Weyh, Satz und Medien, Freiburg
Druck Betz-Druck GmbH, Darmstadt
Bindung Litges & Dopf GmbH, Heppenheim

ISBN 978-3-527-31729-5

Analytische Grundvorlesung I

Quantitative Analyseverfahren

- Gravimetrie
  Fällung eines Niederschlages – Wägung und Berechnung

- Maßanalyse
  Säure-Base Titrationen, Komplexbildungstitrationen, Fällungstitrationen, Redoxtitrationen

- Optische Analyseverfahren - Spektroskopie

Lambert-Beersches Gesetz, Photometrie, Fluoreszenzspektroskopie,

UV, IR-Spektroskopie

- Trennoperationen

Fällung, Destillation, Verteilung, Ionenaustausch etc.

- Chromatographie

Theorie, Papierchromatographie, Dünnschichtschromatographie, Flüssigkeitschromatographie, Gaschromatographie, Apparaturen, Detektionssysteme

- Elektrophorese

Grundlagen, Gelelektrophorese, Kapillarelektrophorese

Was ist Analytische Chemie?

Chemische Analytik ist die Wissenschaft von der Gewinnung und verwertungsbezogenen Interpretation von Informationen über stoffliche Systeme mit Hilfe naturwissenschaftlicher Methoden. (IUPAC 1974)

Der analytische Prozess (1)

Problem

↓

Hypothese

↓

Analyseverfahren

↓

Informationen

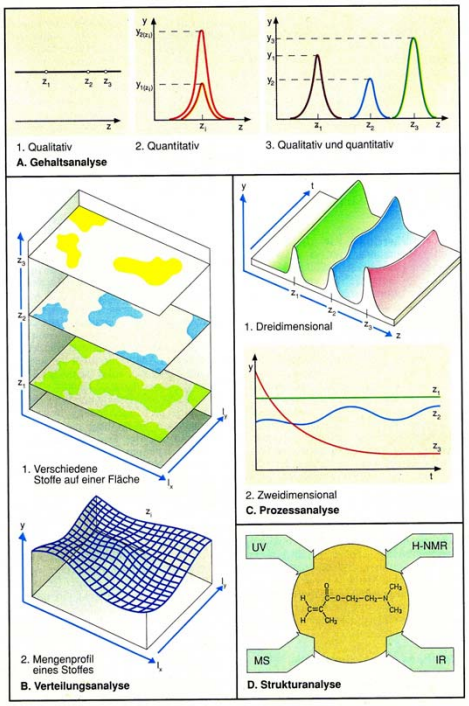
↓

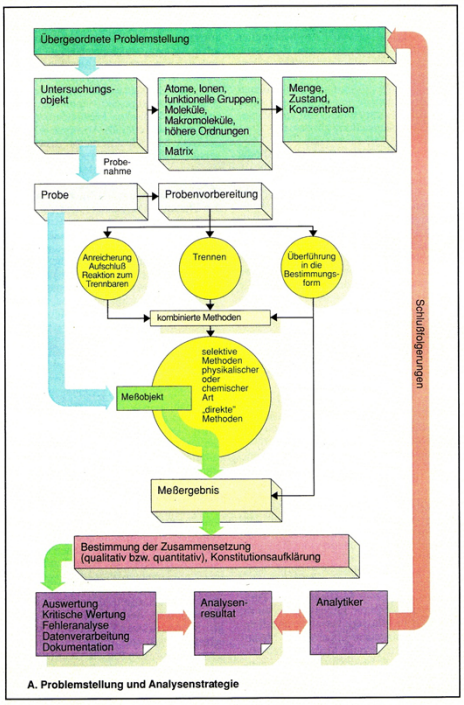
Verwertung

Grundoperationen („unit operations“)

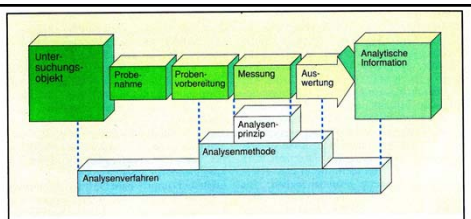
Jede Analyse besteht aus folgenden Teilschritten (Grundoperationen):

- Probenaufnahme (sampling)
- Probenvorbereitung (Trocknen, Lösen, Trennen)
- Messung (Messwert)
- Berechnung (Analysenwert) und Bewertung

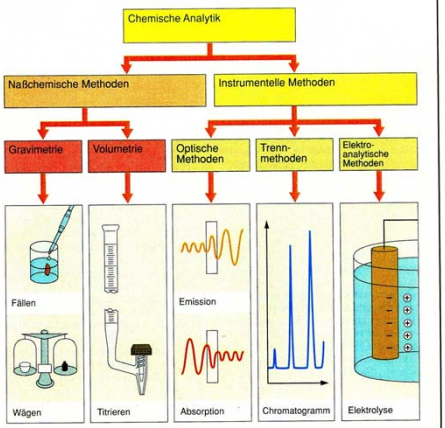




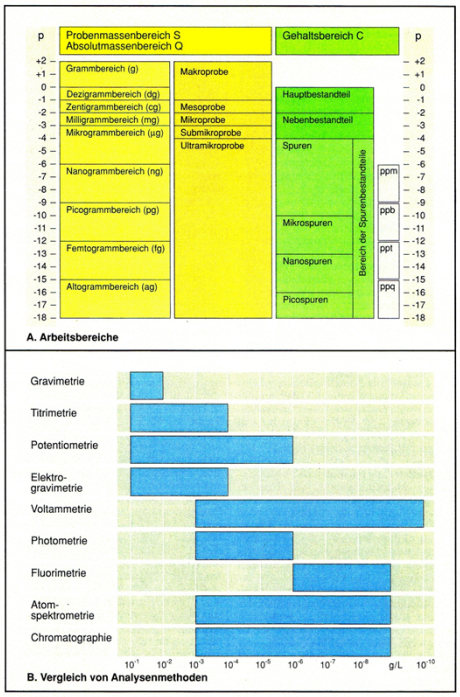
A. Problemstellung und Analysenstrategie



A. Analysenprinzip, Analysenmethode und Analysenverfahren



B. Systematik der Analysenmethoden



Arzneimittelanalysen

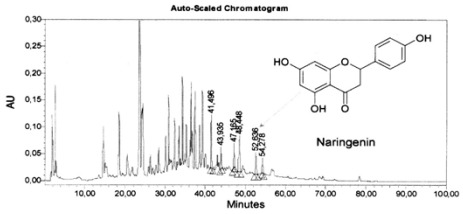
- Reinheit, Qualitätskontrolle
- Von Reinsubstanzen
- Von Gemischen in der Pharmazie
  Zunehmend von Bedeutung : Phytochemische Präparate

Current Date 13.03.2001

Sample Information

SampleName	Sinupret 00113011	Sample Type	Unknown
Vial	2	Date Acquired	21.02.2001 19:34:42
Injection	1	Acq Method Set	dwell 150 min
Injection Volume	20.00 ul	Processing Method	Naringenin
Channel	996	Date Processed	28.02.2001 15:21:10
Run Time	160.0 Minutes		

Channel Description PDA 190.0 to 400.0 nm at 1.2 nm



Holunder (*sambuci flos*)

Sinupret©

Medizinische Analysen – Diagnostik

- Pharmakologische Wirkung
  - Wirkstoffanalytik
  - Abbauprodukte, Blut
  - Kinetik der Wirksubstanz
- Blut, Harn
- Genomics, Proteomics, Metabolomics

Umweltanalysen

- Luft, Wasser, Boden
  Schadstoffanalytik, z.B. Dioxine

Lebensmittelanalytik

- Inhaltsstoffe in Lebensmitteln
- z.B. Wein – Resveratrol

Kriterien für die Wahl des Analysenverfahrens

- Geforderte Information
- Genauigkeit, Präzision
- Probemenge
- Voraussichtlicher Gehalt der Probe
- Empfindlichkeit
- Selektivität
- Qualitative Zusammensetzung
- Analytische Operationen
- Ausrüstung
- Zeit
- Kosten

Probemenge – Gehalt - Arbeitsbereich

- Probemenge, Probenbereich (sample size) **P** :

  Menge (meist der Masse) der Analysenprobe

  Makrobereich: m > 100 mg

  Halbmakrobereich: 100 mg > m > 10 mg

  Mirkobereich: m < 10 mg

- Gehalt, Gehaltsbereich (content) **G** :

  Gehalt der Probe an der bestimmten Komponente

  Hauptbestandteil : wi > 10%

  Nebenbestandteil: 10% > wi > 1%

  Spurenbestandteil: wi < 1%

- Arbeitsbereich **A**:

  Menge (Masse) der Komponente i, welche mit der Methode bestimmt werden kann

  $$A = G \times P$$

- Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze:

  Untergrenze des Arbeitsbereichs (3s – Regel!)

Größen und Einheiten – heutige und frühere Bezeichnungen

heutige Bezeichnungen	frühere Bezeichnungen
Masse m in kg oder g	Masse, Gewicht, Menge, Gewichtsmenge, Grammenge in kg oder g
Stoffmenge n (X), n (eq) in mol	Menge, Molmenge, Molzahl, Anzahl Mole als Grammatom, Grammion, Grammolekül (Mol), Grammäquivalent (Val)
Molare Masse M (X), M (eq) in g/mol	Atomgewicht, Atommasse, Molekulargewicht, Molgewicht, Molmasse, Äquivalentgewicht, Äquivalentmasse, Formelgewicht, Formelmasse in g, g/Mol, g/Val, als relative Größen ohne Einheit
Massenkonzentration β in g/l	Konzentration, Gehalt in g/l
Stoffmengenkonzentration c (X) in mol/l	Konzentration, Gehalt; molare Konzentration oder Molarität in Mol/l, Zeichen: M
Äquivalentkonzentration c (eq) in mol/l	normale Konzentration oder Normalität in Val/l, Zeichen: N
Massenanteil w in g/g	Gewichtsprozent (Gew.-%), Massenprozent, Massenbruch
Stoffmengenanteil x in mol/mol	Molprozent (Mol-%), Molenbruch, Molgehalt, Atomprozent

Trennung durch Fällung und Gravimetrie

Fällung

Ziel: Bildung einer neuen Phase

Parameter: Löslichkeit (KL, pH, Komplexbildung, Teilchengröße

Mitfällung, Adsorption

Filtration

Ziel: Phasentrennung

Anmerkung: gemeinsam mit Waschen

Waschen

Ziel: Entfernung der „Mutterlauge"

Parameter: Löslichkeit, Komplexbildung, Peptisation

Analytische Grundvorlesung I

Quantitative Analyseverfahren

- Gravimetrie
  Fällung eines Niederschlages – Wägung und Berechnung
- Maßanalyse
  Säure-Base Titrationen, Komplexbildungstitrationen, Fällungstitrationen, Redoxtitrationen

- Optische Analyseverfahren - Spektroskopie

Lambert-Beersches Gesetz, Photometrie, Fluoreszenzspektroskopie,

UV, IR-Spektroskopie

- Trennoperationen

Fällung, Destillation, Verteilung, Ionenaustausch etc.

- Chromatographie

Theorie, Papierchromatographie, Dünnschichtschromatographie, Flüssigkeitschromatographie, Gaschromatographie, Apparaturen, Detektionssysteme

- Elektrophorese

Grundlagen, Gelelektrophorese, Kapillarelektrophorese

Trocknen, Glühen

Ziel: stöchiometrische Zusammensetzung

Anmerkung: Analysenfunktion

Messung: Wägen

Ziel: Bestimmung des Messwertes

Anmerkung: Wägefehler

Berechnung und Bewertung

Ziel: Analysenwert,
Vertrauensbereich

Parameter: stöchiometrische
Faktoren

Gravimetrische Grundoperationen

- Lösen der Analysensubstanz
- Fällen eines Niederschlages
- Abtrennen des Niederschlages von der flüssigen Phase durch Filtrieren
- Auswaschen des Niedeschlages
- Trocknen und/oder Glühen bis zur Gewichtskonstanz
- Auswiegen der Wägeform des Niederschlages

Das Löslichkeitsprodukt

Kontakt von schwerlöslichen Verbindungen und H_2O

→Gleichgewicht ($v_{Auflösung} = v_{Wiederausscheidung}$)

→Gleichgewicht d. festen Stoffes und d. gesättigten Lösung des festen Stoffes

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

$$K = \frac{[Ag^{+}] \bullet [Cl^{-}]}{[AgCl]}$$

Berechnung von K_L : $K \cdot [AgCl] = [Ag^+].[Cl^-]$ [ ] ... c

$K_L = [Ag^+].[Cl^-]$ c ... Ionenkonzentration

K_L oder L_p

$$Ba^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}{}_{aq} \underset{c}{\overset{K_{rea}}{\rightleftarrows}} BaSO_{4\,aq}$$

$\Delta G_f^{\ominus}$ $BaSO_{4\,aq}$	-722,874842 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $Ba^{2+}{}_{aq}$	-25,166661 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $SO_4^{2-}{}_{aq}$	-697,670227 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $BaSO_{4\,aq}$ reac	-0,037954 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $BaSO_{4\,aq}$ reac	-23,82 kcal/mol
K_{reac}	$2{,}90 \cdot 10^{17}$

$$Ag^{+}_{aq} + Cl^{-}_{aq} \underset{c}{\overset{K_{rea}}{\rightleftarrows}} AgCl_{aq}$$

$\Delta G_f^{\ominus}$ $AgCl_{aq}$	-606,030719 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $Ag^{+}{}_{aq}$	-146,329850 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $Cl^{-}{}_{aq}$	-459,659021 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $AgCl_{aq}$ reac	-0,041848 E_h
$\Delta G_f^{\ominus}$ $AgCl_{aq}$ reac	-26,26 kcal/mol
K_{reac}	$1{,}79 \cdot 10^{19}$

Programm: Gaussian 09 C.01

Methode: Møller-Plesset Ströungstheorie (MP/2)

Basissatz: Karlsruhe double-ζ mit Polarisationsfunktionen
Small Core ECPs für Ag und Ba

Solvatisierung: Polarisierbares Kontinuumsmodell (PCM)

E_h: 627,5095 kcal/mol

R: 8,3145 J/mol K

T: 298,15 K

ACRC

Oliver Lutz
17.10.2013

Fällungsreaktionen

Ionenprodukt:

- Ionenprodukt < K_L : Lösung nicht gesättigt
  → weitere Substanz kann gelöst werden
- Ionenprodukt = K_L : Lösung gesättigt
  Lösung im Gleichgewicht mit ungelöster Substanz
- Ionenprodukt > K_L : Lösung übersättigt
  → Fällung bis L erreicht ist

Löslichkeitsprodukte[a]

		pK_L			pK_L
Ag	AgBr	12,4	Cu	CuBr	7,4
	AgCl	10,0		CuCl	6,0
	$AgCN^b$	11,4		CuI	11,3
	Ag_2CO_3	11,3		$Cu(OH)_2$	19,8
	Ag_2CrO_4	11,7		Cu_2S	46,7
	AgI	16		CuS	37–44
	AgOH	7,7		CuSCN	10,8
	AgSCN	12	Fe	$Fe(OH)_2$	13,5
	Ag_2S	49		$Fe(OH)_3$	37,4
Al	$Al(OH)_3$	32,7		FeS	18–21
Ba	$BaCO_3$	8,16	Hg	Hg_2Cl_2	17,5
	BaC_2O_4	6,77		HgS	52
	$BaCrO_4$	9,70	K	$KClO_4$	2,05
	$BaSO_4$	10		$K_2[PtCl_6]$	5,85
Ca	$CaCO_3$	7,92			
	CaC_2O_4	8,07			
	CaF_2	10,46			
	$CaSO_4$	4,32			

[a] aus [1]. Leider fehlt die Temperaturangabe; vermutlich beziehen sich die Werte auf 18–25 °C.
[b] $2\,[AgCN]_f \rightleftharpoons Ag^+ + [Ag(CN)_2]^-$

212 Anhang

Löslichkeitsprodukte (Fortsetzung)

Mg	$MgCO_3$	3,7		$Pb(OH)_2$	15,6
	MgC_2O_4	4,1		$PbSO_4$	8,0
	MgF_2	8,2		PbS	28–29
	$Mg(OH)_2$	10,9	Sn	$Sn(OH)_2$	15,3[a]
	$MgNH_4PO_4$	12,6		$Sn(OH)_4$	56
Na	$NaHCO_3$	2,1		SnS	28
Pb	$PbCl_2$	4,8	Zn	$ZnCO_3$	10,2
	$PbCO_3$	13,5		$Zn(OH)_2$	16,8
	$PbCrO_4$	13,8		ZnS	23–25
	PbF_2	7,5			

[a] Originalangabe 25,3 [1], wahrscheinlich Druckfehler (vgl. [2]).

Löslichkeit L

- Löslichkeit nennt man die maximale Menge eines Stoffes, die ein Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann.
- Angabe der Löslichkeit:

  Mol/l (Molarität, molare Löslichkeit)

  Md/ 1000g Lösemittel (Molalität)

Literatur: Analytische Chemie

Latscha, Klein

Springer Verlag

Tabelle 11. Löslichkeit einiger Salze in Abhängigkeit von der Temperatur in g/100 g Lösung

Verbindung	0°C	20°C	30°C	40°C	100°C
NaCl	26,28	26,39	26,51	26,68	28,15
Na_2SO_4	4,5	16,1	28,8	32,5	29,9
Na_2CO_3	6,0	17,8	29,0	33,2	31,1
$MgSO_4$	20,5	26,2	29,0	31,3	40,6
KNO_3	11,6	24,1	31,5	46,2	71,1
$AgNO_3$	53,5	68,3	73,8	77,0	90,1
AgCl		$1,5 \cdot 10^{-4}$			$2,2 \cdot 10^{-3}$
AgBr		$1,3 \cdot 10^{-5}$			$3,7 \cdot 10^{-3}$
$Ca(OH)_2$		$1,2 \cdot 10^{-1}$			$6,0 \cdot 10^{-3}$
$Mg(OH)_2$		$8,5 \cdot 10^{-4}$			$4,0 \cdot 10^{-3}$
$CaSO_4$		$2,0 \cdot 10^{-1}$			$6,5 \cdot 10^{-2}$
$SrSO_4$		$1,2 \cdot 10^{-2}$			$1,8 \cdot 10^{-2}$
$BaSO_4$		$2,4 \cdot 10^{-4}$			$3,9 \cdot 10^{-4}$
$PbSO_4$		$4,4 \cdot 10^{-4}$			$6,0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 10. (aus dem Europäischen Arzneibuch EuAB)

Bezeichnung	Ungefähre Anzahl Volumenteile Lösemittel für 1 Massenteil Substanz			
sehr leicht löslich	weniger als	1 Teil		
leicht löslich	von	1 Teil	bis	10 Teile
löslich	über	10 Teile	bis	30 Teile
wenig löslich	über	30 Teile	bis	100 Teile
schwer löslich	über	100 Teile	bis	1 000 Teile
sehr schwer löslich	über	1 000 Teile	bis	10 000 Teile
praktisch unlöslich	mehr als	10 000 Teile		

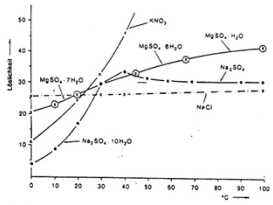


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Salze. L = g/100 g Lösung

Anmerkung: Ca-Citrat ist ausnahmsweise in kaltem Wasser leicht löslich, aber in heißem schwer löslich

22 Gravimetrie

Tab. 1 Wichtige gravimetrische Verfahren [2, 5]

Ion	Fällungsform	Wägeform	Störungen
K^+	$K[B(C_6H_5)_4]$ [a]	$K[B(C_6H_5)_4]$	NH_4^+, Rb^+, Cs^+
Ag^+	AgCl	AgCl	Hg_2^{2+}
$M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$	$MNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$M_2P_2O_7$	alle Metalle außer Na
	$M(\text{oxinat})_2 \cdot 2H_2O$	$M(\text{oxinat})_2$	viele Metalle
Ca^{2+}	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaCO_3$ (CaO)	alle Metalle außer Na Mg
$M = Ba^{2+}, Pb^{2+}$	MSO_4, $MCrO_4$	MSO_4, $MCrO_4$	(Ca, Sr)
Ni^{2+}	$Ni(\text{diacetyldioximat})_2$	$Ni(\text{diacetyldioximat})_2$	—
$M = Al^{3+}, Fe^{3+}$	$M(OH)_3 \cdot aq$	M_2O_3	Schwermetalle
Si (IV)	$SiO_2 \cdot aq$	SiO_2	Sn
Sn (IV)	$SnO_2 \cdot aq$	SnO_2	Si, Sb
F^-	PbClF	PbClF	SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
Cl^-	AgCl	AgCl	Br^-, I^-, CN^-, SCN^-
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	$BaSO_4$	NO_3^-, ClO_3^-, PO_4^{3-}
PO_4^{3-}	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$	CO_3^{2-}
	$(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})] \cdot aq$ [b]	$(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})]$ (300 °C) (AsO_4^{3-})	

[a] Die Kaliumbestimmung als $KClO_4$ ($K_L = 10^{-2}$) ist viel zu ungenau und sollte endlich aus den Lehrbüchern verschwinden.

[b] Statt NH_3 wird auch Oxin als Base empfohlen [19].

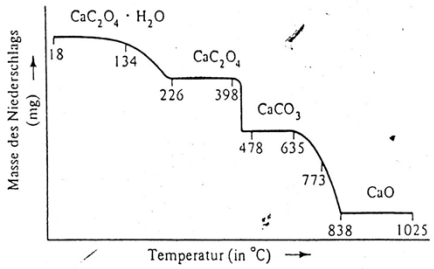


Bild 4-3 Thermogravimetrische Messung: Gewichtsverlust von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ beim Erhitzen.
[Nach Cl. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis* (Elsevier, Amsterdam 1953) S. 36]

Gleichioniger Zusatz L_c

$$A + B \rightleftarrows C$$

Anteil Dissoziationsprodukte gering

Löslichkeit richtet sich nach dem Ion mit der geringeren Konzentration

$$[A^+] > [B^-]$$

$$L_c = [B^-] = \frac{K_L}{[A^+]} = \frac{K_L}{C^0{}_{A^+} + [A^+]} \sim \frac{K_L}{C^0 A^+}$$

$$K_L = [A^+] \bullet [B^-]$$

$$[B^-] = \frac{K_L}{[A^+]}$$

$C^0{}_A+$ ... Zugesetzte Menge A^+

$[A^+]'$ ... der durch Dissoziation entstandene Anteil

$(C^0{}_A+) >> [A^+]'$

$L_c < L$; Die Löslichkeit bei gleichionigem Zusatz nimmt ab

Beispiel: AgCl

$$C^0 Ag^+ = 10^{-2} mol/l$$

$$L_c = \frac{K_L}{C^0 Ag} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} mol/l$$

Fremdioner Zusatz L_a

Aktivitätskoeffizient = f (Ionenstärke)

⇨ Änderung der Löslichkeit eines Stoffes bei Fremdsalzzusatz

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

a = c.f

f = 1

a ... Aktivität

c... Konzentration

f ... Aktivitätskoeff.

Löslichkeit bezieht sich auf stöchiometrische Konzentrationen

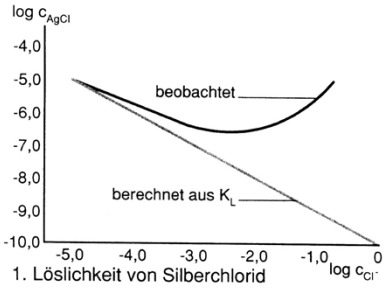
$$\rightarrow \quad K_L = L_a^2 \bullet f_{A^+} \bullet F_{B^-}$$

$$L_a = \sqrt{\frac{K_L}{f_{A^+} \bullet f_{B^-}}}$$

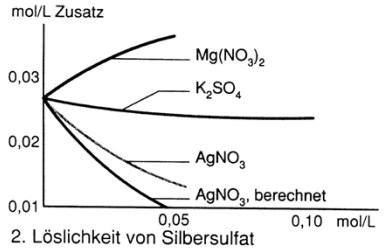
$$f < 1$$

$$L_a > L$$

→ Löslichkeit nimmt bei Anwesenheit von Fremdionen zu → Alkaliaufschluss



1. Löslichkeit von Silberchlorid



2. Löslichkeit von Silbersulfat

C. Beeinflußung der Löslichkeit

NIEDERSCHLAGSBILDUNG – MECHANISMUS

FÄLLEN

THERMODYNAMISCH = FÄLLUNG

PHASENBILDUNG

FÄLLUNG

INDUKTIONSPERIODE

(KRISTALLKEIME $10^9 - 10^{12}$ KEIME pro Mol

KEIMBILDNER

(IMPFKRISTALL, VERUNREINIGUNG, GLASWAND)

WIRKUNG: - VERRINGERUNG DER GRENZFLÄCHENSPANNUNG

- VERGRÖßERUNG DES TEILCHENRADIUS

KOLLOIDBILDUNG

$As_2O_3 + H_2S \not\rightarrow$ kein Niederschlag

trübe, gelbe Lösung As_2S_3

	TEILCHENGRÖßE [cm]
SUSPENSION	$\gg 10^{-5}$
KOLLOID	$10^{-5} - 10^{-7}$
LÖSUNG	$\leq 10^{-7}$

ABTRENNUNG: ZENTRIFUGIEREN

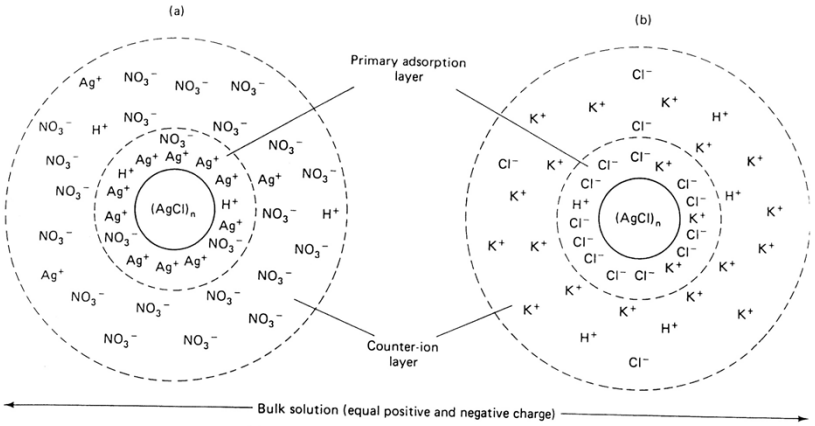
DIALYSE (Diffusion durch Membranen)

NICHT DURCH FILTER!

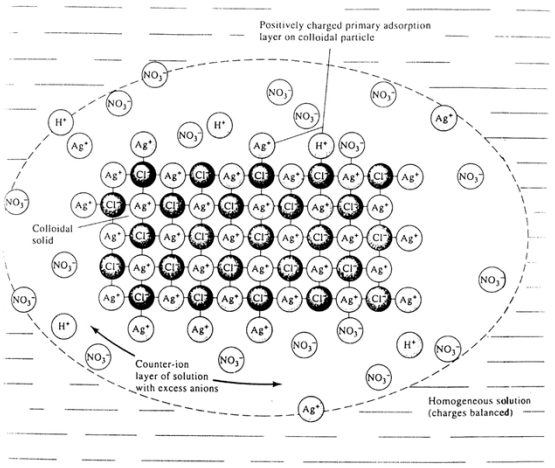
FÄLLUNG ODER KOAGULATION

DURCH SALZZUSATZ („AUSSALZEN")

$$\underset{\text{sol}}{\text{KOLLOID}} \underset{\text{Peptisation}}{\overset{\text{Koagulation}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{gel}}{\text{Niederschlag}}$$



5B Properties of Precipitates and Precipitating Age



MITFÄLLUNG

- EIGENIONEN
- FREMDIONEN

- ADSORPTION
  bei Niederschlägen mit aktiver Oberfläche

- OKKLUSION
  Einschluß von Fremdteilchen im Inneren des Kristalls

- INKLUSION (Mischkristallbildung)
  Fremdionen werden direkt in das Kristallgitter eingebaut

KOMPLEXBILDUNG

Niederschläge können durch Komplexbildung ganz oder teilweise wieder in Lösung gehen

$$[AgCl]_f + Cl^- \rightarrow [AgCl_2]^-_{gel}$$

ALTERUNG - REIFUNG

physikalisch - chemische Veränderung nach Fällung als Niederschlag

o REKRISTALLISATION

instabile Kristallbezirke gehen in Lösung

o TEMPERUNG (bei höherer Temp.)

= Ordnungsprozeß durch Diffusion innerhalb eines Kristalls
⇒ Fehlstellen werden beseitigt

o CHEMISCHE ALTERUNG

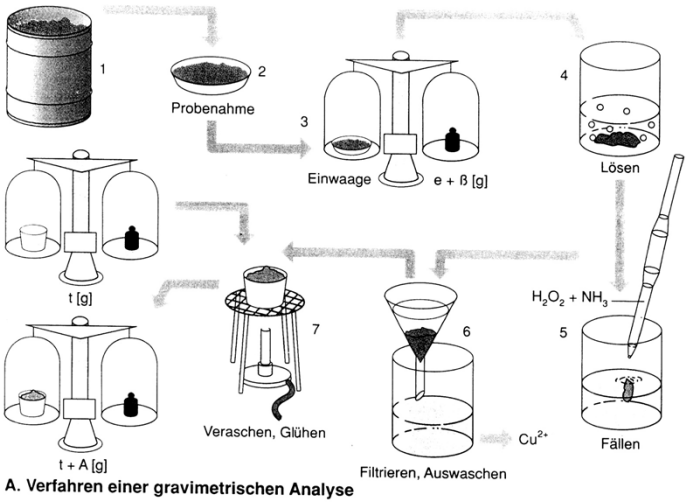
Modifikationsänderung d. Niederschlags

$$\underset{\text{SCHWARZ}}{[HgS]} \rightarrow \underset{\text{ROT}}{[HgS]}$$

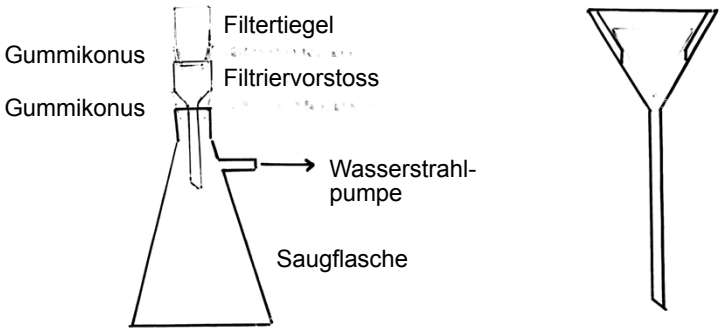
NACHFÄLLUNG

VORGÄNGE, DIE ZUR ÄNDERUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DES NIEDERSCHLAGS FÜHREN

MgC_2O_4 / CaC_2O_4



A. Verfahren einer gravimetrischen Analyse



Gravimetrische Verfahren

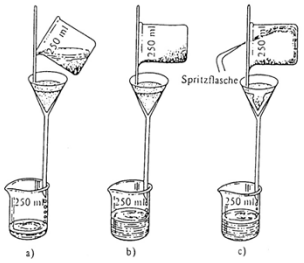


Bild 28-7 Dekantieren und Überführen eines Niederschlags in ein Filter.
a) Dekantieren, Hauptmenge des Niederschlags verbleibt im Becherglas.
b) Entlang eines Glasführstabs wird die Hauptmenge des Niederschlags abgegossen.
c) Mit der Spritzflasche wird restlicher Niederschlag in den Trichter gespült (dazu kann auch ein Gummiwischer, oft scherzhaft „Atomwischer" genannt, erforderlich sein).

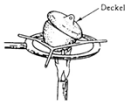


Bild 28-8
Veraschen eines Filters im Tiegel

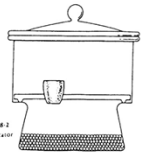
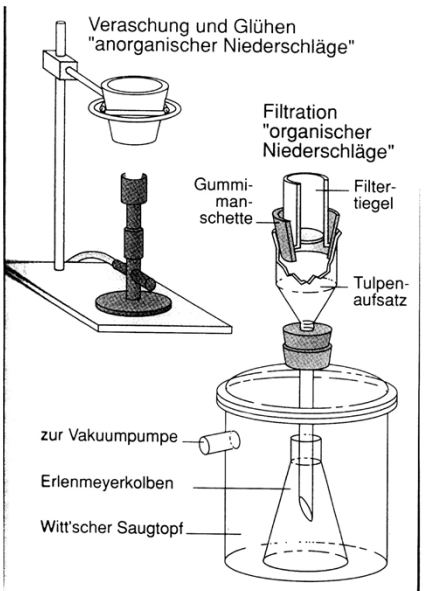


Bild 28-2
Exsiccator



B. Filtrieren, Veraschen und Glühen

Spezifikation von Papierfiltern und Filtertiegeln

Papierfilter Art	Typenbez.	Anwendung, Eigenschaft	Filtertiegel Glas	Porzellan
weich	Schwarzband	großporig grobkrist. Niederschlag	D 1	A 5
mittel	Weißband		D 3	A 3
hart	Blauband, Rotband	feinporig feinkrist. Niederschlag	D 5	A 1

Gebräuchliche Trockenmittel (nach [18])

Trockenmittel	Partialdruck[a] (mbar)	Anwendbar für	Nicht geeignet für
$CaCl_2$ gekörnt	0,20	Neutrale und saure Feststoffe (Gase)	NH_3, Br_2, HBr, HF; Alkohole, Amine
BaO	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	Anorg. und organ. Basen (NH_3, Amine), Alkohole	F_2, NO, Säuren
MgO	0,11		
$Al_2O_3 \cdot aq$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$		
NaOH geschmolzen	0,21	NH_3, Alkohole, organ. Basen	O_3, F_2, Säuren
KOH geschmolzen	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$		
H_2SO_4 konz.	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	Neutrale und saure Verbindungen; O_2, N_2, CO, CH_4, Halogene, HCl, SO_2	HBr, HI, HF, NH_3, H_2S, PH_3, NO, NO_2, C_2H_2
P_4O_{10}	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	O_2, CO, C_2H_2, CS_2, CCl_4, Stickoxide	Halogene, HHal, NH_3, H_2S, Ether
Silicagel	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	universell	NH_3, HF, Halogene

[a] Wasserdampf-Partialdruck bei 25 °C (Reines Wasser: 31,3 mbar)

FILTER

ART	KENNUNG	POREN µm	GESCHW.	T	G	VERWENDUNG	BEISPIELE
PAPIER	BLAU	2-3	langsam	-	+	feinteilige N.	$BaSO_4$, $TiO_2 \cdot aq$
	WEISS	6-7	mittel	-	+	krist., körnige N.	$CaC_2O_4 \cdot aq$
	SCHWARZ	7-8	rasch	-	+	gelartige N.	$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$
PORZELLAN	P1, A1	5-6	langsam	+	+	feinstkörnig	$BaSO_4$
	P2, A2	7-8	mittel	+	+	universell	AgCl, $Mg(NH_4)PO_4$
	P3, A3	10	rasch	+	+	grobkristallin	$PbSO_4$
GLAS	(G, D) 0	230		+	-		
	1	110	rasch	+	-	grobkristallin	
	2	50		+	-		
	3	15-40	mittel	+	-	feinkristallin	$Ni(DAD)_2$, $Mg(Ox)_2$
	4	5-15	langsam	+	-	sehr feint.	
	5	3-4					

Waagen

Waagentyp	Maximalgewicht	Auflösung
Analytische Waagen	150-200g	± 0,1mg
Semimicrowaagen	75-100g	± 0,01mg
Microwaagen	10-30g	± 0,001mg

- Empfindlichkeit

Ausschlag bei einer Auflage von 0,1mg. Die Empfindlichkeit sinkt mit zunehmendem Gewicht. Die Grenze der Auflage ist erreicht, wenn die Waage nur mehr 40 % der Maximalempfindlichkeit hat.

- Referenz

Urkilogramm in Paris aus Pt/Ir (1887)

- Bauarten von Waagen

Oberschalige-, Unterschalige-, Elektronische, Digitalwaagen

- Dämpfung

Luft-, magnetische Dämpfung

Fällungsreaktionen in der analytischen Chemie

- Sulfatfällung

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows [BaSO_4)_f$ (Mitfällung!)

- Chloridfällung

$Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows [AgCl]_f$

lichtempfindlich (Ag!)

rasch filtrieren, trocknen

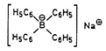
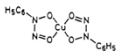
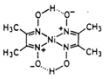
- Hydroxidfällung

$M^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows [M(OH)_3]_f \xrightarrow{?T} M_2O_3$

- Phosphatfällung

$M^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightleftarrows [MNH_4PO_4]_f$

Organische Fällungsreagenzien

Organische Verbindung	Komplex	Anwendung
8-Hydroxychinolin (Oxin)	M(II)-oxinat	Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Sb^{3+} u.a.
 Natriumtetraphenylborat (Kalignost)		K^+ (NH_4^+, Rb^+, Cs^+)
N-Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron)		außer Cu noch für zahlreiche andere Metalle verwendbar
Salicylaldoxim	M(II)-Komplex	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+} u.a.
α-Nitroso-β-naphthol	Co(III)-Komplex	spezifisches Reagenz für Co(III)
Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim)	 Ni(II)-Komplex	spezifisches Reagenz für Ni(II)

Anwendungsbereich - Gravimetrie

mg-Bereich

Vorteile:

Geringer app. Aufwand

Hohe Präzision

Nachteil:

Hoher Zeitaufwand

Keine Serienanalysen

Kaum automatisierbar

$$m(\text{gesuchte Substanz}) = \frac{M(\text{gesuchte Substanz})}{M(\text{Wägeform})} \cdot m(\text{Niederschlag}) = f_g \cdot m(\text{Niederschlag})$$

$$\text{Prozentgehalt}(\text{gesuchte Substanz}) = \frac{m(\text{gesuchte Substanz})}{m(\text{Probe})} \cdot 100$$

$$\text{Prozentgehalt}(\text{gesuchte Substanz}) = \frac{100 \cdot f_g \cdot m(\text{Auswaage})}{m(\text{Probe})}$$

m = Masse Gewicht f_g.... gravimetrischer Faktor

M = molare Masse g/ml

(Atomgewicht alt

Molgewicht)

64 Tafel 3

3.1. Analytische und stöchiometrische

Gesucht	Gegeben	Faktor	%
K_2O	K	1,2046	08 084
	$K(C_6H_5)_4B$	0.1314	11 874
	KCl	0,6317	80 056
	$KClO_3$	0.3399	53 142
	K_2PtCl_6 empirisch	0,1931	28 570
	K_2SO_4	0,5406	73 285
	$BaSO_4$	0,4036	60 597
	Pt empirisch	0,4820	68 227
	Pt empirisch [1]	0,4809	68 203
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$	Al_2O_3	5.460	73 717
	KCl	3.733	57 210
	K_2O	5,910	77 153
	K_2SO_4	3.194	50 440
K_2SO_4	$K(C_6H_5)_4B$	0,2432	38 588
	$BaSO_4$	0,7466	87 311
	KCl	1,1687	06 770
	K_2O	1,850	26 713
La	La_2O_3	0,8527	93 079

[1] Bei Gegenwart von Sulfat nach Fishmann's Methode

Der Bariumgehalt einer Substanzprobe ergibt sich aus dem Verhältnis des gefundenen Wertes und der Einwaage.

Einwaage: 0,8450 g

$$w_{Ba} = \frac{0,2034\ g}{0,8450\ g} = 0,241 \triangleq 24,1\ \%$$

b. Auswaage an Fe_2O_3: 0,2345 g. Gesucht: m_{Fe}

$$m_{Fe} = \frac{2\,M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} \cdot m(Fe_2O_3) = 0,6994 \cdot 0,2345\ g = 0,1640\ g$$

In einigen Fällen wird statt des exakten gravimetrischen Faktors ein *empirischer* Faktor verwendet, wenn der Niederschlag signifikant von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweicht. Solche empirischen Werte sind allerdings mit gewisser Vorsicht zu betrachten.