

Kap. 3.1: Exemplarische Prüfungsfragen

• Welche Information kann man aus der Farbe der Urprobe erhalten?

Kationen und Anionen können ausgeschlossen werden wenn sie farblos ist: CrO₄ (gelb), Cr₂O₇ (orange), Cr³⁺ (blassgrün), Fe²⁺ (grün), Fe³⁺ (gelbbraun), Cu²⁺ (blau), MnO₄, Mn²⁺(rosa)
Kationen: Co, Fe, Cu, Mn, Cr, Ni

• Welche Verbindungen können beim Erhitzen im Glühröhrchen sublimieren?

NH₄-Salze, Quecksilberhalogenide (weiß), As₂S₃, S, HgI (gelb), Hg, As, Cd, I₂ (grau)

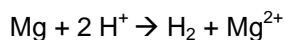
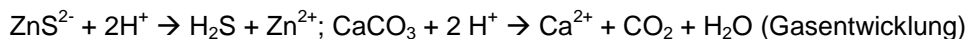
• Welche Elemente liefern eine charakteristische Flammenfärbung?

Natrium (gelb), Strontium (rot), Kalium (violett), Lithium (rot), Calcium (ziegelrot), Barium (grün)

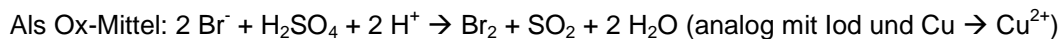
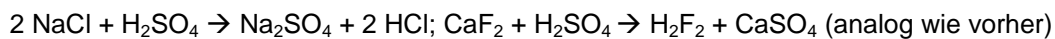
• Prinzip der Boraxperle?

Je nachdem ob die Boraxperle in die oxidierende oder reduzierende Flamme gehalten wird können verschiedene Farben auftreten und so ein sichererer Verdacht gefestigt werden.

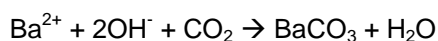
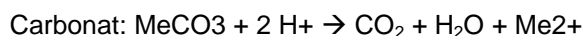
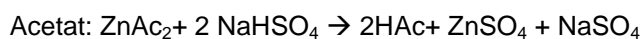
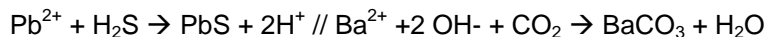
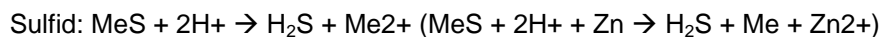
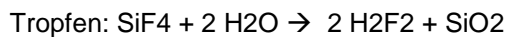
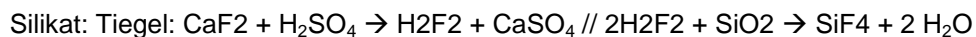
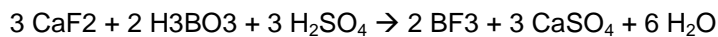
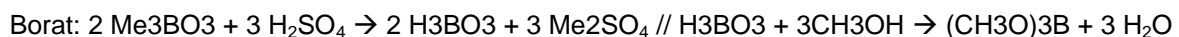
• Reaktionsgleichungen für den Nachweis von Sulfid, Carbonat und unedlen Metallen durch Gasentwicklung bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure?



• Reaktionen für Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Jodide, Bromide, Fluoride und Kupfer?



• Reaktionen für Nachweis von Borat, Silikat, Fluorid, Sulfid, Acetat und Carbonat aus der Urprobe.



Durch Zugabe starker Säuren können diese Anionen aus Ihren Salzen ausgetrieben werden. Die entweichenden sauren Gase werden anschließend nachgewiesen.

• **Prinzipielle Reaktionen bei Herstellung des Sodauszugs.**

100 mg (feste) Probe werden 3,5 ml 10%iger Sodalösung 5 Minuten gekocht. Abtrennung störender Kationen in Form unlöslicher Karbonate oder Hydroxide, wobei die zugehörigen Anionen in Lösung gehen. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ // $\text{MeX} \rightarrow \text{Me} + \text{X}$ // $\text{MeY} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_x + \text{Y}$ // $\text{MeZ} \rightarrow \text{MeCO}_3 + \text{Z}$

• **Welche Elemente und Verbindungen kann man im Sodauszug nachweisen (mit Reaktionsgleichungen)?**

Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Phosphat, Chromat, Arseni, Nitrat,

Halogenide mit Silber fallen: AgCl , AgBr , $\text{AgI} \rightarrow$ weiß, hellgelb, gelb \rightarrow lösl NH_3 , wenig, nicht

Bromid: $2\text{Br}^- + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fluorescein-Papier)

Iodid: $2\text{I}^- + 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ (mit CCl_4 ausschütteln)

Sulfat: $\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{Cl}^-$ (Fällung)

Nitrat: SA mit NaOH versetzen und NH_3 verkochen, kalte Lösung mit Devarda-Legierung versetzen, Ammoniak in den Dämpfen nachweisen. $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_2$

$8 \text{Al} + 3 \text{NO}_3^- + 18 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{OH}^- \rightarrow 3 \text{NH}_3 + 8 \text{Al}(\text{OH})_4^-$

Chromat: 3 Tropfen SA mit 4N H_2SO_4 ansäuern, kalte Lösung mit Diethylether versetzen, 1-2 Tropfen Wasserstoffperoxid zugeben

$2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ // $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CrO}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$

Arsenit: 3 Tropfen SA mit HCl gerade ansäuern, mit H_2S -Aceton versetzen und erwärmen.

$\text{AsO}_3^{3-} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$ // $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{As}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ // $2\text{As}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3$

Phosphatnachweis wegen störender Anionen nicht sicher \rightarrow nach Cu/Sn-Gruppe

• **Reaktionen für Nachweis von Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Chromat und Arsenit im Sodauszug.**

oben

Kap. 3.2: Exemplarische Prüfungsfragen

• **Gesamtschema des Kationentrennungsganges.**

- Fällung der Silbergruppe mittels Salzsäure: Ag, Pb, Hg

- Fällung der Kalziumgruppe mittels Schwefelsäure: Ca, Sr, Ba

- Fällung der Kupfer-Zinngruppe mittels H_2S im sauren Milieu: Hg, Bi, Cu, Cd, As, Sn, Sb mit anschließender Trennung der Kupfer- von der Zinngruppe

- Fällung der Eisengruppe mittels Ammoniak: Eisen, Aluminium, Chrom

- Fällung der Zinkgruppe mittels H_2S im alkalischen Milieu: Zink, Mangan, Cobalt, Nickel

- Fällung der Magnesiumgruppe in alkalischem Milieu: Magnesium, Lithium, Natrium

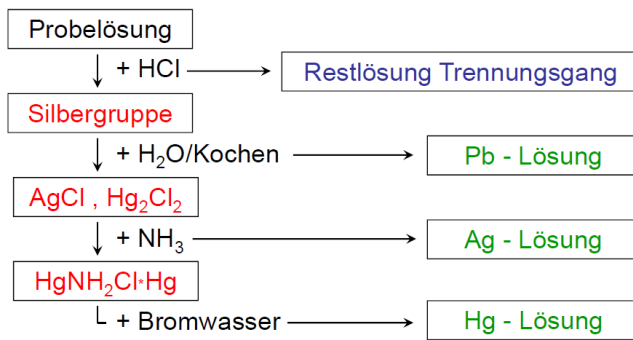
- Nachweis von Ammonium und Kalium in Restlösung

• **Fällung der Silbergruppe (mit Reaktionen).**

Mit 4N HCl versetzen, zentrifugieren, Niederschlag \rightarrow Silbergruppe: $\text{Ag} + \text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$

$\text{Pb} + 2 \text{Cl} \rightarrow \text{PbCl}_2$ // $\text{Hg}_2 + 2 \text{Cl} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$; Restlösung \rightarrow andere Gruppen.

• **Auftrennung der Silbergruppe (Trennschema).**



• **Spezifische Nachweisreaktionen (mit Gleichungen) für die Elemente der Silbergruppe.**

Blei: - Lösung mit Kaliumjodid versetzen es entsteht ein gelber Niederschlag der sich in der Hitze löst und beim Abkühlen wieder ausfällt. $\text{kalt PbJ}_2 + 2\text{J}^- \leftrightarrow [\text{PbJ}_4]^{2-} \text{ warm}$

Silber: zur ammonalkalischen Lösung einen Tropfen KJ-Lösung zugeben → gelber Niederschlag

Quecksilber: Rückstand wird mit Bromwasser gelöst: $\text{HgNH}_2\text{Cl} \cdot \text{Hg} + \text{Br}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 2\text{Br}^- + \text{Cl}^-$

b) Reduktion auf der Kupfermünze: $\text{Hg}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} + \text{Cu}^{2+}$

a) Reduktion mit Zinn(II)-chlorid: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{4+}$

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{Sn}^{4+} + 2\text{Cl}^-$

• **Fällung der Calciumgruppe (mit Reaktionen).**

Restlösung mit Ethanol versetzen, Lösung aufkochen und tropfenweise H_2SO_4 zugeben → Zentrifuge
 $\text{Ca, Sr, Ba: Me}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{MeSO}_4$, danach mit Überschuss Na_2CO_3 zu Carbonaten.

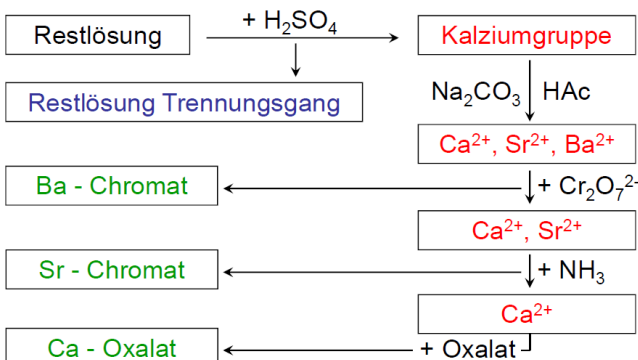
Ethanol setzt die Dielektrizitätskonstante herunter.

Barium: $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4$ (Mit K_2CrO_4 versetzen)

Strontium: Niederschlag analog zu Barium (vorher eindampfen, NH_4OH und Ethanol/Wasser)

Calcium: Chloressigsäure und Ammoniumoxalat: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ (kristalliner N.)

• **Auftrennung der Calciumgruppe (Trennschema).**



• **Spezifische Nachweisreaktionen (mit Gleichungen) für die Elemente der Calciumgruppe.**

Barium: $\text{BaCrO}_4 + 5\text{HCl} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Cr}^{3+} + 3/2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Flamme grün = Barium)

Strontium: $2\text{SrCrO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (Mit $\text{HAc}/\text{H}_2\text{O}$ Gemisch)

Strontium durch Ethanol/H₂SO₄-Zugabe als Sulfat fällen NS mit k. HCl befeuchten und Flammenfärbung testen → rote Färbung zeigt Strontium an.

Calcium: mit HCl: $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Flamme rot = Calcium)

• Fällung der Kupfer-Zinngruppe (mit Reaktionen)

Lösung bis zur Gelbfärbung mit Bromwasser versetzen; Br-Überschuss verkochen und Säurekonzentration einstellen; H₂S-Aceton zusetzen: Fällung als Sulfide:

CuS, Bi₂S₃, CdS, As₂S₃, Sb₂S₃, Sn₂S₃.

• Reaktionen der Ionen mit Bromwasser (mit Gleichungen).

- Oxidation von Zinn: $\text{Sn}^{2+} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Br}^-$

- Oxidation von Arsen und Eisen: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^-$

$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$

• Reaktionen der Ionen mit Ammoniumjodid (mit Gleichungen).

$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{J}^- \rightarrow 2\text{CuJ} + \text{J}_2 // \text{Hg}^{2+} + 4\text{J}^- \rightarrow [\text{HgJ}_4]^{2-}$

• Auftrennung der Kupfer-Zinngruppe in Kupfergruppe und Zinngruppe (Trennschema).

As-, Sb-, und Sn-Sulfid bilden in alkalischem Milieu lösliche Thiosalze, während die übrigen Sulfide ungelöst bleiben. Niederschlag mit KOH versetzen erwärmen und schütteln:

Lösung = Zinn-Gruppe, Rückstand = Kupfer-Gruppe

• Reaktionen der Sulfide der Zinngruppe mit KOH (mit Gleichungen).

⇒ $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$

⇒ $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SbO}_3^{3-} + \text{SbS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$

⇒ $3\text{SnS}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SnO}_3^{2-} + 2\text{SnS}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

• Reaktionen der Sulfide der Kupfergruppe mit Salpetersäure (mit Gleichungen).

⇒ $3\text{CuS} + 2\text{NO}_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

⇒ $3\text{CdS} + 2\text{NO}_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cd}^{2+} + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

⇒ $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{NO}_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Bi}^{3+} + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

• Aufarbeitung der Kupfergruppe (mit Gleichungen).

NS mit Wasser chloridfrei waschen; 1 ml 4N HNO₃ zugeben → zum Sieden erhitzen

HgS bleibt als Rückstand. $\text{HgS} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{S} + 2\text{Br}^-$ (mit Bromwasser lösen)

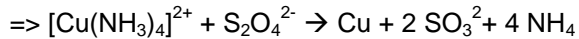
Dann bis zur alkalischen Reaktion konz. Ammoniak zugeben, zum Sieden erhitzen, nach dem Abkühlen zentrifugieren. BiOOH-Niederschlag.

$\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{BiOOH} + \text{H}_2\text{O}$... weißer NS

$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$... tiefblauer Komplex

$\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$... farbloser Komplex

Lösung: mit festem Na₂S₂O₄ versetzen und aufkochen



Cd: in der abgetrennten Lösung nachweisen

Cu: im abzentrifugierten NS nachweisen

• Spezifische Nachweisreaktionen (mit Gleichungen) für die Elemente der Cu-Gruppe.

Cadmium:

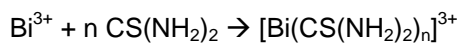
- ammonalkalische Lösung mit H₂S-Aceton versetzen => gelber Niederschlag zeigt Cadmium
- Lösung mit HAc ansäuern und 4-5 Tropfen Eisenbipyridinjodidreagens zusetzen => ein seidiger roter NS zeigt Cadmium an

Kupfer: NS in 4N HNO₃ lösen

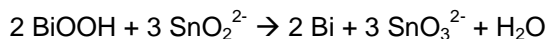
- Zur Lösung tropfenweise 4N NH₄OH zugeben => tiefblauer Amminkomplex zeigt Kupfer an
- Zugabe von HAc bis zur Entfärbung des Tetraammin-Komplexes, dann [Fe(CN)₆]²⁻-reagens zugeben => ein rotbrauner NS zeigt Kupfer an

Wismut:

a) Teil des NS in HNO₃ lösen, Thioharnstoff zusetzen => gelber Färbung zeigt Wismut an



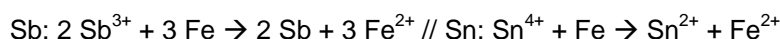
b) Teil des NS in geringst möglicher Menge 4N HCl lösen, mit frisch bereiteter Natriumstannitlösung versetzen => ein schwarzer NS zeigt Wismut an



• Aufarbeitung der Zinngruppe (mit Gleichungen).

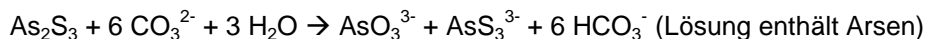
Kalilaugeextrakt mit HCl ansäuern; erneute Fällung der Sulfide durch Zugabe von H₂S-Aceton; gebildeten NS mit 6N HCl kochen.

Rückstand ist As₂S₃, in Lösung Sn⁴⁺ und Sb³⁺. Lösung: mit metallischem Eisen versetzen, eventuell vorsichtig erwärmen (H₂-Entwicklung) => NS von elementarem Sb, Sn bleibt in Lösung



Der Arsenrückstand kann Hg enthalten welches den NS schwarz färbt:

Trennung mit ges. (NH₄)₂CO₃-Lösung



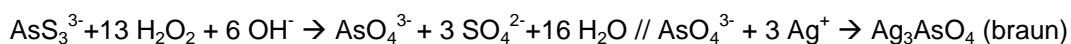
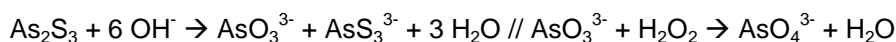
Lösung: Extrakt mit HCl ansäuern, durch Zugabe von H₂S-Aceton erneut As₂S₃ fällen, nach dem Abtrennen NS waschen => As-Nachweise

• Spezifische Nachweisreaktionen (mit Gleichungen) für die Elemente der Zinngruppe.

Arsen:

a) Teil des NS wird mit konz. HNO₃ gekocht, das Arsenat wird mit Phosphatreagens A und B zu einem gelben NS von Arsenmolybdensäure umgesetzt. b)

Teil des NS in NH₃ lösen, mit Wasserstoffperoxid oxidieren und mit Silber als braunes Ag₃AsO₄ fällen:



Antimon: a) Schwarzes Sb-Pulver mit Königswasser lösen, wie in der Cu/Sn-Gruppe als oranges Sulfid fällen. b) Sb_2S_3 in 6N HCl lösen, H_2S verkochen, mit NaNO_2 oxidieren, und mit Rhodamin-B-Lösung versetzen

Zinn: a) Einem Teil der Lösung tropfenweise HgCl_2 zugeben => weißer NS zeigt Zinn (umgekehrter Hg-Nachweis) b) Magnesiastäbchen mit Lösung benetzen und in der Flamme trocknen. Mit HCl befeuchten und in nichtleuchtende Flamme halten => blaue Lumineszenz

• **Welche störenden Anionen können vorkommen?**

Die folgenden Anionen: Borat, Fluorid, Silikat, Phosphat stören im Kationentrennungsgang bei der Eisen-, Zink und Magnesiumgruppe durch Bildung löslicher Komplexe oder unerwünschter Niederschläge. Die Abtrennung dieser störenden Anionen erfolgt durch Abrauchen mit konz. HCl, um Verluste an As und Hg zu vermeiden allerdings erst nach der Cu/Sn-Gruppe.

• **Nachweis von Phosphat (mit Reaktion)**

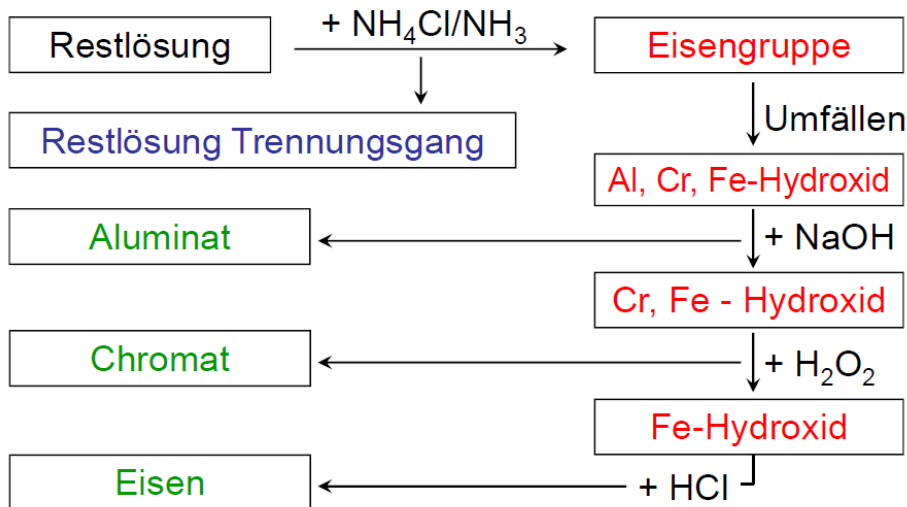
2 Tropfen Phosphatreagens A mit 6 Tropfen Phosphatreagens B versetzen → Lösung sofort schütteln Probelösung (Cu/Sn-Gruppe und störende Anionen sind bereits abgetrennt) zugeben geringfügig erwärmen => gelber NS → $12 \text{ MoO}_3 + \text{PO}_4^{3-} + 3 \text{ NH}_4^+ \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$

• **Fällung der Eisengruppe (mit Reaktionen).**

konz. HNO_3 zugeben (oxidiert Eisen auf), aufkochen; Ammonchlorid zugeben, tropfenweise NH_4OH zusetzen sofort abzentrifugieren. Niederschlag → Eisengruppe. $\text{Fe, Al, Cr: Me}^{3+} + 3 \text{ OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3$
 Fe-NS = rotbraun, Al-NS = weiß, Cr-NS = grünlich.

Pufferung durch Ammoniumchlorid/ NH_4OH da kleinerer pH-Wert Zn-Gruppe fällt und höherer pH-Wert Magnesium fällt, genaue Einstellung des pH mit einem Puffer.

• **Auftrennung der Eisengruppe (Trennschema).**

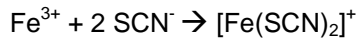


• **Spezifische Nachweisreaktionen (mit Gleichungen) für die Elemente der Eisengruppe.**

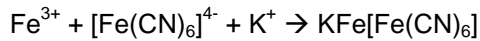
Eisen:

Fe(OH)₃-Niederschlag in einigen Tropfen 4N HCl lösen.

a) Lösung mit Kaliumthiocyanat versetzen => blutrote Färbung zeigt Eisen an



b) Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat (II) versetzen => intensiv dunkelblauer NS (Berlinerblau)

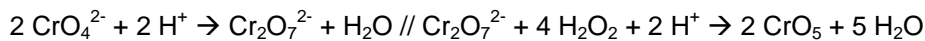


Aluminium:

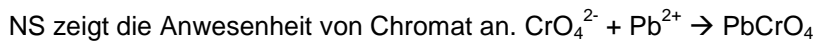
Ob nennenswerten Mengen an Aluminium vorliegen, erkennt man indem die Probelösung mit HCl angesäuert und das weiße Al(OH)₃ erneut mit NH₃/NH₄Cl gefällt wird. Den gewaschenen NS mit 4N NaOH lösen. Aluminium gibt mit Alizarin S in essigsaurer Lösung einen roten NS, während das in NaOH violett gefärbte Reagens durch Essigsäure entfärbt wird.

Chromat:

a) Probelösung mit 4N H₂SO₄ ansäuern, kalte Lösung mit Diethylether versetzen H₂O₂ zugeben.



b) Probelösung mit Essigsäure ansäuern, mit 2 Tropfen Bleiacetatlösung versetzen. Ein gelber NS zeigt die Anwesenheit von Chromat an.

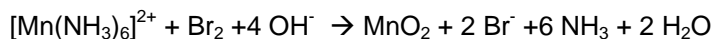


• **Aufarbeitung der Zinkgruppe (mit Reaktionen).**

Niederschlag mit Wasser waschen; konz. HCl + konz. HNO₃ zusetzen; erwärmen um NS zu lösen; zur Trockene eindampfen; Rückstand in Essigsäure lösen; in Zentrifugenröhrchen mit H₂S-Aceton versetzen → abzentrifugieren. Niederschlag: ZnS, Lösung: Co, Ni, Mn

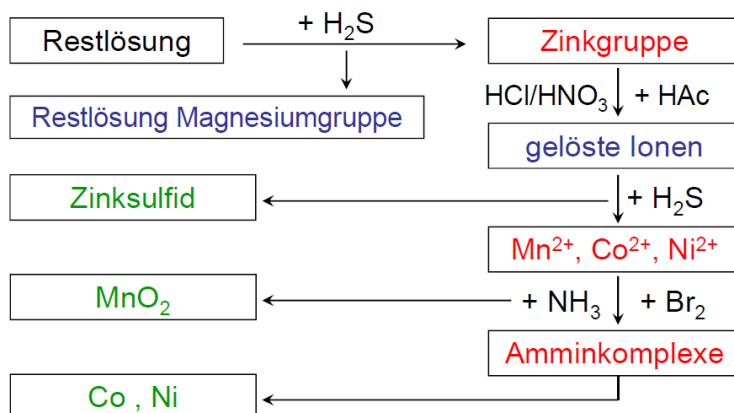
Dann H₂S verkochen, Lösung mit Ammoniak alkalisch machen und Tropfen Bromwasser hinzugeben.

Dann aufkochen und abzentrifugieren → Rückstand = MnO₂, Lösung = Ni und Co NH₃₆ Komplexe.



Der Sulfidniederschlag am Anfang wird durch das Cl₂-Gas des Königswassers gelöst.

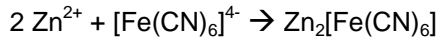
• **Auftrennung der Zinkgruppe (Trennschema).**



• **Spezifische Nachweisreaktionen (mit Gleichungen) für die Elemente der Zn-Gruppe.**

Zink: gewaschener NS mit 4N H₂SO₄ lösen, H₂S verkochen und mit Wasser auf 0.5 ml verdünnen

a) Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat (II) versetzen => weißer NS zeigt Zink an

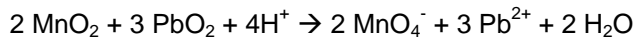


b) Zink gibt in schwach saurer Lösung mit Kupfersulfat und Quecksilber(II)-thiocyanat einen violetten NS.

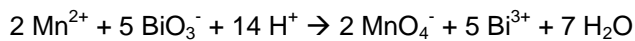
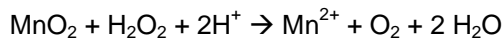
Beide Nachweise gelten auch für *Cadmium*. Eine Unterscheidung zwischen Zink und Cadmium ist nur aufgrund der pH-abhängigen Fällbarkeit, der Farbe des NS, sowie der Reaktion mit Eisenbipyridinjodid möglich.

Mangan: alle Nachweise beruhen auf der Oxidation des Mangans zum gefärbten MnO₄

a) Rückstand mit konz HNO und PbO versetzen:

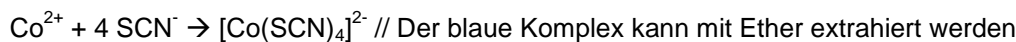


b) Rückstand in 4N HNO₃ mit H₂O₂ lösen, nach dem Verkochen des Peroxids NaBiO₃ zugeben:



Kobalt:

a) Lösung mit Ammoniumthiocyanat versetzen => tiefblaue Färbung zeigt Kobalt an



b) Lösung mit Nitroso-R-Salz versetzen => rote Färbung

Nickel: Diacetyldioxim gibt in alkalischer Lösung mit Nickel einen roten Niederschlag (eventuell geringfügig erwärmen)

• **Auftrennung der Magnesiumgruppe.**

Einengen, Ammoniak zugeben, Oxinlösung in Chloroform → Mg-Oxinat ausschütteln.

Organische Phase im Porzellantiegel eindampfen. Rückstand mit 4N HCl aufnehmen → Mg

Wässrige Phase: Extraktion wiederholen → Nachweise.

• **Nachweisreaktionen für Magnesium, Natrium und Lithium.**

Magnesium - Nachweise:

a) Salzsäure Lösung mit Titangelb und NaOH versetzen => roter Niederschlag zeigt Mg an

b) Salzsäure Lösung mit Chinalizarin und NaOH versetzen => blauer Niederschlag zeigt Mg an

Natrium - Nachweise:

a) Probelösung zur Trockene eindampfen, Rückstand in Essigsäure aufnehmen und mit Kupferuranylacetat versetzen => blassgelber NS zeigt Natrium an

b) Intensiv gelbe Flammenfärbung zeigt Natrium an

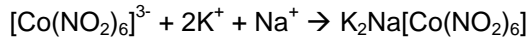
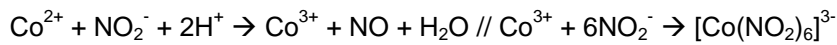
Lithium - Nachweise:

a) Fällung mit Kaliumeisen(III)-perjodat ergibt in salzsaurer Lösung einen weißen Niederschlag

b) Kaminrote Färbung der Flamme zeigt Lithium an

• **Nachweis von Kalium (mit Reaktionen).**

Für den Nachweis werden einige Tropfen Soda-Auszug mit Essigsäure angesäuert. Anschließend wird frisch bereitete Reagens-Lösung (Hexanitrokobaltat) zugesetzt, geschüttelt und nach etwa einer Stunde zentrifugiert => gelber Niederschlag zeigt Kalium an.



• **Erklären Sie an Hand der Gleichgewichtsreaktionen die Fällung der Elemente der Kupfer-Zinngruppe und der Zinkgruppe als Sulfide bei unterschiedlichen pH-Werten.**

Fällung der Metallsulfide tritt ein sobald das Löslichkeitsprodukt überschritten wird: $c(\text{Me}) \cdot c(\text{S}) > \text{KL}$

Cu-Gruppe (pH 0.5): $\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MeS}$ // Zn-Gruppe (pH 9.0): $\text{Me}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{MeS}$

Der nötige pH-Wert hängt von dem KL-Wert ab. Bei höherem pH-Wert dissoziiert H_2S stärker, dadurch sind mehr Sulfidionen in Lösung und das Löslichkeitsprodukt von leichter löslichen Sulfiden wie bei der Zinkgruppe wird trotzdem erreicht.

Kap. 4.1: Exemplarische Prüfungsfragen

.) **Geben Sie die Bedingungen an unter denen Fällungsreaktionen zur quantitativen Analyse herangezogen werden können.**

Bildung eines schwerlöslichen Niederschlags. Schnelle und vollständige Abtrennung des Niederschlags von der Lösungsphase Gültigkeit der stöchiometrischen Gesetze. Streng definierte Zusammensetzung des Niederschlags (Fällungsform), bzw. Umwandlung in geeignete Wägeform. Niedriger Fehler: 0,01 bis 0.1 %. Wägeform soll möglichst kleinen gravimetrischen Faktor besitzen.

.) **Erklären Sie den Unterschied zwischen Fällungsform und Wägeform.**

Die Fällungsform ist nur die Form in der der gesuchte Stoff gefällt wird, wenn diese jedoch instabil oder nicht stöchiometrisch ist, muss der Stoff in eine andere Form (Wägeform) überführt werden die diese Qualifikationen erfüllt.

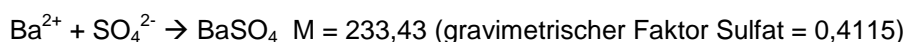
.) **Beschreiben Sie die gravimetrische Bestimmung von Eisen mittels NaOH und berechnen Sie den gravimetrischen Faktor.**

Fe wird mit NaOH als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt, da dies nicht stöchiometrisch und instabil ist wird es durch Ausglühen zu Fe_2O_3 . $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \uparrow$

Gravimetrischer Faktor = $2 \cdot M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$

.) **Reaktionen der gravimetrischen Bestimmung von Barium, Blei, Sulfat, Chromat und berechnen Sie den jeweiligen gravimetrischen Faktor.**

Sulfat: Reaktionen laufen im HCl-sauren Milieu ab. Bariumchlorid:

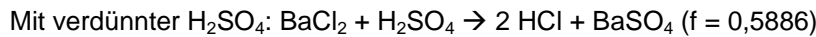


Chromat:

HAc/Ac⁻-Pufferlösung: auch Bariumchlorid:



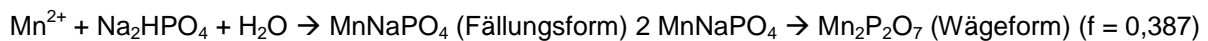
Barium und Blei:



Achtung: Querempfindlichkeit: Fe³⁺, ClO₃, NO₃, werden mitgefällt.

.) Reaktionen der Bestimmung von Magnesium und Mangan mittels Natriumhydrogenphosphat mit Berechnung des jeweiligen gravimetrischen Faktors.

Mangan:



Magnesium:

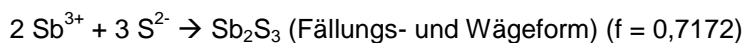
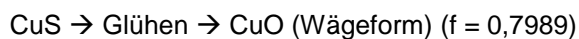
Äquivalent zu oben: setze für Mn = Mg. Querempfindlichkeit: alle Kationen außer Alkali. (f = 0,2185)

.) Reaktionen der Bestimmung von Mangan, Nickel, Kupfer, Antimon mit Schwefelwasserstoff mit Berechnung des jeweiligen gravimetrischen Faktors.



NiS → Essigsäure lösen mit 1% alkoholischer Diacetyldioxim versetzen gibt einen Komplex

f = 58,71 / 116*2 + 58,71 = 0,2019 (Querempfindlichkeit: Pd in HCl)



.) Reaktion der Bestimmung von Aluminium mit Oxin als Aluminium-Oxinat mit Berechnung des jeweiligen gravimetrischen Faktors.



Al(Ox)₃ ist Fällungsform - (relativ) stabil, definierte Stöchiometrie, daher auch Wägeform.

(f = 0,05872) (Trocknen bei 105° notwendig)

.) Reaktion der Bestimmung von Nickel mit Diacetyldioxim mit Berechnung des jeweiligen gravimetrischen Faktors.

Siehe oben.

.) Berechnen Sie die Analytkonzentration in der Ausgangsprobe für 250 mg Bodenprobe gelöst in 20 ml Salpetersäure für folgende Fällungsprodukte (Atom- bzw. Molekulargewichte werden angegeben):

- 10 mg Fe₂O₃ (f = 0,6994 * 10 = 6,994mg reines Fe, c = 0,00626 mol/l)

- 20 mg Al-Oxinat (f = 0,05872 * 20 = 1,174mg reines Al, c = 0,002174 mol/l)

- 30 mg Nickeldiacetyldioxim-Niederschlag (f = 0,2019 * 30 = 6,057mg Nickel, c = 0,005158 mol/l)

- 30 mg Bleisulfat (f = 0,6834 * 30 = 20,502mg Blei, c = 0,0049476 mol/l)

- 25 mg Mn₂P₂O₇ (f = 0,387 * 25 = 9,675mg Mn, c = 0,008795 mol/l)

- 10 mg CuO (f = 0,7989 * 10 = 7,989mg Cu, c = 0,0062925 mol/l)

- 5 mg Bariumchromat ($f = 0,5421 \cdot 5 = 2,7105 \text{ mg Ba}$, $c = 0,000987 \text{ mol/l}$)

.) **Berechne die Stoffmenge der Niederschläge für die Fällung folgender Elemente (Atom- bzw. Molekulargewichte werden angegeben):**

- 25 ml 0,02 mol/l Fe^{3+} Fällung mit NaOH ($\text{Fe}(\text{OH})_3 = 0,0005 \cdot M(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 0,0534 \text{ g}$)
- 25 ml 0,02 mol/l Ni_2^+ Fällung mit Diacetyldioxim ($0,0005 \cdot (116 \cdot 2 + 58,71) = 0,1454 \text{ g}$)
- 25 ml 0,02 mol/l Al_3^+ Fällung mit Oxin ($0,0005 \cdot ((12 \cdot 9 + 6 + 30) \cdot 3) + 27) = 0,2295 \text{ g}$)

25ml 0,02M = 0,0005 mol Stoff

Kap. 4.2: Exemplarische Prüfungsfragen

• **Indikatoren für Säure-Basetitration: Farbumschlag und pH-Umschlagsbereich für Phenolphthalein, Methylorange und Methylrot.**

Alle Säure-Base-Indikatoren sind organische Säuren die durch Aufnahme/Abgabe von H^+ Ionen ihre Farbe ändern: Azofarbstoffe: Methylorange: 3,1 – 4,4; Methylrot: 4,4 – 6,2, Phenolphthalein: 8 – 9,6

• **Verlauf der Titrationskurve einer starken Säure mit starker Base.**

Zuerst linear fast unmerklich, dann um Titrationsgrad 1 herum plötzlicher Anstieg dann wieder linear. In der Mitte dieses Anstiegs (genau $\tau = 1$) liegt der Äquivalenzpunkt der erreicht werden soll.

• **Berechnen Sie Titrationsgrad und pH für folgenden Punkt einer Titration und geben Sie den pH-Wert für die Ausgangslösung an:**

- 10 ml 0,02 M HCl + 3 ml 0,02 M NaOH

$\tau = 3/10 = 0,3$; $\text{pH}_A = 1,698$; $\text{pH}_2 = -\log(0,010769) = 1,9678$

- 5 ml 0,2 M HNO_3 + 1 ml 0,5 M NaOH

$\tau = 0,2$; $\text{pH}_A = 0,7$; $\text{pH}_2 = -\log(0,08333) = 1,079$

• **Verlauf der Titrationskurve einer schwachen Säure mit einer starken Base: schematische Darstellung der Titrationskurve, Gleichungen für Berechnung von pH-Werten der Titrationskurve, des Halbneutralisationspunktes und des Äquivalenzpunktes.**

Zuerst geht es mit einer leichten Steigung bergab, das ist der Pufferbereich, in der Mitte dieser Steigung befindet sich der Halbneutralisationspunkt ($\text{pH} = \text{pK}_s$) dann geht es wieder steil hinunter, durch die Verschiebung befindet sich jedoch jetzt der Äquivalenzpunkt im alkalischen Bereich. (pH des Äq = pH des Salzes = $14 - \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_B - \log(\text{Salz}))$)

• **Berechnen Sie Titrationsgrad und pH für folgenden Punkt einer Titration und geben Sie die pH-Werte für die Ausgangslösung, den Halbneutralisationspunkt und den Äquivalenzpunkt an:**

- 10 ml 0,1 M HAc + 2 ml 0,05 M NaOH

$\tau = 0,1$; 2ml 0,05 neutralisiert 1ml 0,1 M HAc $\rightarrow c(\text{Ac}) = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ $c(\text{HAc}) = 0,1 - 0,01 = 0,09$

$\text{pH} = \text{pK}_s + \log(\text{Ac}/\text{HAc}) = 4,75 + \log(0,01/0,09) = 4,75 - 0,95 = \text{pH} = 3,80$.

$\text{pH}_1 = 4,75$; $\text{pH}_2 = 14 - \frac{1}{2} \cdot (9,25 - \log(0,1)) = 14 - 5,125 = 8,88$ (Achtung: c_0 nicht $c(\text{Salz})$)

- 5 ml 0,2 M HAc + 2 ml 0,4 M NaOH

$\tau = 0,8$; $c(\text{Ac}) = 0,8 * 0,2 = 0,16$. $c(\text{HAc}) = 0,2 - 0,16 = 0,04$. $\text{pH} = 4,75 + \log(0,16/0,04) = 5,35$
 $\text{pH}_1 = \text{pK}_s = 4,75$; $\text{pH}_2 = 14 - \frac{1}{2} * (9,25 - \log(0,16)) = 14 - 5,023 = 8,98$

• **Verlauf der Titrationskurve einer schwachen Base mit einer starken Säure: schematische Darstellung der Titrationskurve, Gleichungen für Berechnung von pH-Werten der Titrationskurve, des Halbneutralisationspunktes und des Äquivalenzpunktes.**

Umgekehrt wie oben.

• **Berechnen Sie Titrationsgrad und pH für folgenden Punkt einer Titration und geben Sie die pH-Werte für die Ausgangslösung, den Halbneutralisationspunkt und den Äquivalenzpunkt an:**

- 5 ml 0,2 M NH_4OH + 2 ml 0,1 M HNO_3

$\tau = 0,2$; $\text{pH} = 14 - (\text{pK}_B + \log(c(\text{NH}_4\text{NO}_3)/c(\text{NH}_4\text{OH}))) = 14 - (4,75 + \log(0,2 * 0,2 / 0,2 - 0,04)) = 9,8$

$\text{pH}_1 = \text{pK}_A = 9,25$; $\text{pH}_2 = 1/2 * (9,25 - \log(0,2)) =$

- 5 ml 0,2 M NH_4OH + 1 ml 0,6 M HNO_3

• **Verlauf der Titrationskurve von 0,1 M H_3PO_4 mit 0,1 M NaOH und Berechnung der pH-Werte der Neutralisations- und Äquivalenzpunkte:**

Berechnung ist schwieriger weil es mehrere Gleichgewichte gibt, die Säuren/Basen werden jedoch nach ihrer Stärke neutralisiert: H_3PO_4 $\text{pK}_{s1} = 1,96$; H_2PO_4 $\text{pK}_{s2} = 7,21$; HPO_4 $\text{pK}_{s3} = 12,32$;

Graphisch ist ersichtlich, dass es nun mehrere Äquivalenzpunkte gibt. Der erste

Halbneutralisationspunkt ist erreicht wenn $\text{pH} = \text{pK}_{s1}$ ist, hier ist die $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Dann wird der erste Äq ($\text{pH} = 1/2 * (\text{pK}_{s1} + \text{pK}_{s2})$) erreicht: der Punkt an dem das ganze H_3PO_4 zu H_2PO_4 umgesetzt wurde (10 ml $\text{H}_3\text{PO}_4 = 10$ ml NaOH ; $\tau = 1$) zweiter Halbneutralisationspunkt:

Pufferpunkt: $\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{HPO}_4$, $\text{pH} = \text{pK}_{s2}$; dann der 2te Äq: $\text{pH} = 1/2 \text{pK}_{s2} + 1/2 \text{pK}_{s3}$. Bei $\tau = 2$

• **Berechnen Sie Titrationsgrad und pH für folgenden Punkt einer Titration: 5 ml 0,1 M H_3PO_4 + 2 ml 0,05 M NaOH ($\text{pK}_{s1} = 1,96$; $\text{pK}_{s2} = 7,21$; $\text{pK}_{s3} = 12,32$)**

$\text{H}_2\text{PO}_4 = 0,1 * 0,2 = 0,02$, $\tau = 0,2$; $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,08$. $\text{pH} = \text{pK}_{s1} + \log(0,02/0,08) = 1,357$

• **Berechnen Sie den Gehalt einer Schwefelsäure bzw. NaOH (Angaben: Einwaage, Flüssigkeitsvolumen, Konzentration und Verbrauch des Titranten).**

$\text{Vol}(\text{Titrant}) * c(\text{Titrant}) / \text{Vol}(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ von der Konzentration auf die Masse umrechnen dann den Anteil der Masse an der Einwaage berechnen.

• **Prinzip der Komplexometrie mit EDTA: Formel des Reagens, mögliche Komplexe, Gleichgewichte:**

EDTA = Ethylen-diamin-Tetraessigsäure: $(\text{CH}_2\text{-COO})_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}(\text{CH}_2\text{-COO})_2$

Komplex möglich mit Calcium/Aluminium: meist im 1:1 Verhältnis, Das Reagens das Verwendet wird ist $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Komplexon, Titriplex III: $M = 372,24$

$\text{H}_2\text{Y} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \leftarrow \text{CaY}^{2-} + 2 \text{H}^+$; $\text{H}_2\text{Y} + \text{Al}^{3+} \rightarrow \leftarrow \text{AlY}^- + 3 \text{H}^+$ ($K = 10^{10,7}$; $10^{16,1}$)

• **Schematische Darstellung der Titrationskurve von Ca^{2+} mit EDTA, Indikator (ohne Formel) und Farbumschlag.**

Ganz normale Titrationskurve, vor dem Äq = bei Murexid rot, nach Äq: violett. (Äq bei $\tau = 1$)

• **Bestimmung der Gesamthärte von Wasser mittels komplexometrischer Titration.**

Titration von Mg^{2+} und Ca^{2+} Ionen mit EDTA, Pufferung mit $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ unter NH_3 Überschuss notwendig: bei $\text{pH} = 10$: $[\text{EDTA-Ca}]^{2-}$ und $[\text{EDTA-Mg}]^{2-}$; Teilhärte wird bestimmt bei $\text{pH} = 12$

• **Beschreibung der Titrationskurve einer Fällungstitration (mit Formeln).**

Bsp.: AgCl : Niederschlag wenn KL überschritten wird: $1,1 \cdot 10^{-10}$

Äq: $\text{Ag}^+ = \text{Cl}^- = 10^{-5}$ (unabhängig von c_0) $c(\text{Ag}^+)$ vor Äq = $c_0 - c(\text{Cl}^-)$

Danach: $c(\text{Ag}^+) = \text{KL} / c(\text{Cl}^-)$

• **Schematische Darstellung der Titrationskurven von Ag^+ bei Fällung mit HCl , HBr und HJ .**

Je kleiner das KL umso steiler ist die Kurve rund um den Äq. Bei allen drei Kurven ist der Anfang gleich jedoch ist Cl nach dem Äq am tiefsten, dann Br, dann J. (wegen dem KL)

• **Berechnen Sie die Konzentration von Ag^+ in einer Lösung, wenn Titration eines Volumens von 20 mL bei Erreichen des Äquivalenzpunktes 1 mL einer 0,02 molaren NaJ -Lösung verbraucht wurde (Angabe in g/L). $A_{\text{Ag}} = 107,9$:**

$c(\text{Ag}^+) = c(\text{J})$ am Äquivalenzpunkt.

• **Beschreiben Sie die Bestimmung des Silbergehaltes einer wässrigen Lösung durch Fällungstitration mit Thiocyanat nach Volhard.**

Ag^+ wird mit SCN^- im salpetersauren Milieu gefällt, dabei wird als Indikator Fe^{3+} gewählt, diese Ionen gehen mit SCN^- einen Komplex ein: FeSCN_4^- . $\text{KL} = 10^{-12}$, die Konzentration der Fe-Ionen wird so gewählt, dass die Färbung bei $\text{SCN}^- = 10^{-5}$ auftritt, das ist kurz nach dem Äq.

• **Reaktionsgleichung für Bestimmung des Permanganatgehaltes einer Lösung durch Titration mit einer Fe^{2+} -Lösung.**

$5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+}$ (Am Äq wird Lösung von lila zu farblos)

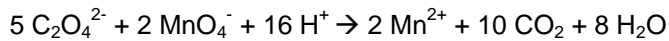
• **Reaktionsgleichung für Bestimmung des Wasserstoffperoxidgehaltes einer Lösung durch Titration mit einer Permanganat-Lösung.**

$2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

• **Berechnen Sie die Stoffmenge an KMnO_4 , welche durch Zugabe von 25 ml einer 0,5 M Fe^{2+} -Lösung reduziert werden (in mol/L).**

$0,5 / 40 = 0,0125 / 5 = m(\text{KMnO}_4) = 0,0025 \cdot M(\text{KMnO}_4) = 0,3953 \text{ g}$ werden reduziert.

• Berechnen Sie die Konzentration an Natriumoxalat in 100 ml einer Lösung, wenn am Äquivalenzpunkt 20 ml einer 0,5 M KMnO_4 -Lösung verbraucht wurden (mit Angabe der Reaktionsgleichung). Angabe in mol/L.



$$0,5 / 50 = 0,01 \text{ mol KMnO}_4 / 2 * 5 = 0,025 \text{ mol Oxalat in 100 ml. } * 10 = 0,25 \text{ mol/L}$$

• Berechnen Sie die Konzentration an Wasserstoffperoxid in 100 ml einer Lösung, wenn am Äquivalenzpunkt 2 ml einer 5 M KMnO_4 -Lösung verbraucht wurden. Angabe in mol/L.

• Prinzip der iodometrischen Bestimmung von Reduktionsmitteln (mit einer Reaktionsgleichung):



• Chromatgehalt einer Lösung (mol/L), wenn bei jodometrischer Titration von 250 mL dieser Lösung 20 mL einer 0,2 molaren Na-Dithionitlösung verbraucht werden (mit Reaktionsgleichungen)?

Chromat = Oxidationsmittel: Kaliumiodid ist das Reagens: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = 20 \text{ ml}, 0,2\text{M} = 0,004 \text{ mol}$ verbraucht. = 0,002 mol Iodid. * 4 = Chromatkonzentration: 0,008 mol/L

Kap. 4.3: Exemplarische Prüfungsfragen

• Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} * \ln(\text{Ox/Red}) \text{ oder } E = E^\circ + 0,0591/n * \log(\text{Ox/Red})$$

• Schema der galvanischen Zelle Cu/Zn mit Angabe der Elektrodenreaktionen und Potentiale.

Zwei Lösungen die durch eine KNO_3 -Salzbrücke und durch Cu und Zn Elektroden mit einem Voltmeter in der Mitte das die Differenz angibt verbunden sind. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Es bildet sich Potentialdifferenz von 1,103 Volt aus. Diese führt zum Auflösen der Zinkelektrode und zur Abscheidung der Kupferionen, wenn der Stromfluss nicht behindert wird. System liefert Strom.

• Messanordnung einer potentiometrischen Titration, gezeigt am Beispiel der Bestimmung von Fe^{2+} durch Titration mit Ce^{4+} .

Potential eines Analyten (z.B. Fe^{2+}) wird während der Zugabe eines Reagens (z.B: Ce^{4+}) gemessen. Dieses verändert sich entsprechend dem Nernst'schen Gesetz. Das an einer Messelektrode ausgebildete Potential wird gegen eine geeignete Bezugselektrode gemessen. Wieder zwei Gefäße eine Referenzelektrode (Wasserstoffelektrode = 0) ein hochohmiges Voltmeter und eine Platin Indikatorelektrode. Das Potential ändert sich durch die Zugabe von Ce^{4+} also durch die Konzentrationsänderung von Fe^{2+} und Ce^{4+} .

• Berechnung der Potentialänderung bei Titration von Fe^{2+} mit Ce^{4+} , Potential am Äquivalenzpunkt und schematische Darstellung der Titrationskurve.

Am Beginn ist das Potential durch Redoxpaar 2 bestimmt: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

$E = 0,74 + 0,0591/1 \cdot \log[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}]$ am Halbneutralisationspunkt: $\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} = 0,74$

Am Äq: $2E = E_1 + E_2$ ($E_1 = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}$, $E_2 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$) $\text{Fe}^{3+} = \text{Ce}^{3+}$ und $\text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{4+}$

$2E = E^\circ + E^\circ + 0,0591 \log[\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}] + 0,0591 \log[\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}] \rightarrow$

$2E = 2,18 + 0,0591 \log[\text{Ce}^{4+} \cdot \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \cdot \text{Ce}^{3+}]$ dieser log ist im Äq = 1

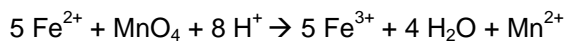
E im Äq ist also 1,09 | $E = z_1 \cdot E_1^\circ + z_2 \cdot E_2^\circ / z_1 + z_2$

- **Berechnung des Potentials bei Titration einer Lösung mit 0,1 mol/L Fe^{2+} mit Ce^{4+} (0,1 mol/L) für einen Titrationsgrad von 0,2 und 1,5. $E_0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$, $E_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 0,74 \text{ V}$**

$E = 0,74 + 0,0591 \cdot \log(0,02/0,08) = 0,19 \text{ V}$

Bei 1,5 ist der Halbäquivalenzpunkt erreicht. $E = E_2^\circ = 1,44 \text{ V}$

- **Reaktionsgleichung für die manganometrische Titration von Fe^{2+} .**



- **Schematische Darstellung der Wasserstoff-Bezugselektrode (mit Grundgleichung für Potentialausbildung).**

$E = E^\circ = 0 \text{ V}$, $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/L}$; $E = E^\circ + 0,0591 \cdot \log(1/1)$

Röhrchen; unten kommt H_2 hinein, Platinelektrode; oben H_2 hinaus

- **Schematische Darstellung der Kalomel-Bezugselektrode (mit Grundgleichung für Potentialausbildung).**

Ähnliches Röhrchen unten Asbestfasern, eine gesättigte KCl-Lösung (3,5 mol/L) und eine Hg/Hg₂Cl₂-Paste in der Mitte. $E_K = 0,803 + 0,0591/2 \cdot \log(K_{\text{sp}}) - 0,0591/2 \cdot \log(a^2(\text{Cl}^-))$

- **Schematische Darstellung der Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode (mit Grundgleichung für Potentialausbildung).**

Längliches Röhrchen dünner als die anderen mit dünner Ag-Schnur in der Mitte. Auf der AgCl sich auf der Seite ablagert. $E = E^\circ + 0,0591 \cdot \log(a(\text{Ag}^+))$; $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$

- **Prinzip und Messanordnung einer Fällungstitration von Ag^+ mit potentiometrischer Indikation.**

2 Halbzellen die räumlich nicht getrennt sind. Referenzelektrode darf

Potentialausbildung nicht stören, wenn ja dann räumliche Trennung von Indikator und

Bezugselektrode. Bezugselektrode: Kalomelektrode oder Ag/AgCl-Elektrode.

Die Messelektrode ist ein Silberstab also eine $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ Elektrode. Potentialsprung durch Anstieg der Silberkonzentration am Äq.

- **Berechnen Sie das Potential von Ag/Ag^+ , welches sich bei Titration von 0,2M HCl bei einem Titrationsgrad von 0,5, 1 und 1,5 einstellt. $E_0 = 0,80 \text{ V}$**

$\tau = 0,5 \rightarrow K_L = 10^{-10}$, $0,5 \cdot 0,2 = 0,1 = [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+] = 10^{-9}$; $E = 0,80 - 0,53 = 0,2681$

$\tau = 1 \rightarrow \text{Cl}^- = 10^{-5}$ und $\text{Ag}^+ = 10^{-5} \rightarrow E = 0,80 - 0,30 = 0,50$

$\tau = 1,5 \rightarrow \text{Cl}^- = 1,5 \cdot 0,2 = \text{Ag}^+$; $\text{Cl}^- =$

- **Prinzip einer Neutralisationstiteration mit potentiometrischer Indikation.**

Bestimmung von Säuren/Basen erfolgt immer durch den pH-Wert. In diesem Fall wird eine Glaselektrode eingesetzt um die pH-Wert Änderung zu messen. Die Titrationskurve ist umso steiler umso stärker die Base/Säure ist. Die Glaselektrode misst das Potential der Reaktion: $H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$
 $E = P([H^+])$, Lösungen dürfen allerdings keine Ox-Mittel enthalten da sonst die Reaktion $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ ablaufen könnte.

- **pH Messung mit Glaselektrode: potentialbildender Vorgang an Innen und Außenseite der Glasmembran mit Gleichung für EMK.**

Verfahren: Potentialvergleich von der Probelösung und einer Lösung mit bekanntem pH-Wert. Sowohl an der Innenseite wie auch an der Außenseite der Elektrode setzen sich H_3O^+ Ionen an die Stellen der Na^+ Ionen, die elektrische Leitfähigkeit hängt jedoch von den Natriumionen ab und sinkt daher bei niedrigerem pH. Durch unterschiedliche Stärke der Prozesse entsteht ein Gleichgewicht. Pufferlösung und Probelösung bilden eine Konzentrationszelle. $EMK = \Delta E = E_A - E_i = 0,0591(pH_i - pH_A)$
 pH_i ist bekannt, pH_A ist daher dann direkt bestimmbar.

- **Genauer schematischer Aufbau einer Einstab-Glaselektrode mit Angabe der Potentialkette.**

Gesamte Potentialkette: $Ag | AgCl | KCl(ges) | \text{Innenlösung} || \text{Meßlösung} | KCl(ges) | AgCl | Ag$
Die Referenzelektrode ist bei modernen Einstabglaselektroden konzentrisch um die Arbeitselektrode angeordnet und steht über eine Fritte mit der der Meßlösung in Verbindung. Diese Anordnung ermöglicht die genaue Messung von sehr kleinen Spannungen. Eine pH-Differenz von 1 zwischen Innenlösung und Meßlösung entspricht nur einer Potentialdifferenz (Spannung) von 0,059 V.

- **Vorteile und Limitierungen des Einsatzes der Glaselektrode.**

Alkalifehler von Glasmembran-Elektroden: abweichende Response aufgrund der im stark alkalischen Bereich nicht ausreichenden Selektivität des Glases für H^+ gegenüber anderen Kationen wie zum Beispiel: $Na^+ | H^+ \rightarrow NaOH$ wenn $pH \sim 14$
Säurefehler: bei $pH < 0,5$
Vorteile: unbeeinflusst von oxidierenden und reduzierenden Substanzen, Schwermetallen
Verwendbar in nichtwäßrigen, trüben und viskosen Lösungen

Kap. 4.4: Exemplarische Prüfungsfragen

- **Zusammenhang zwischen Frequenz, Wellenlänge und Wellenzahl einer elektromagnetischen Strahlung.**

$\lambda * \nu = c_0 * n$ (λ = Wellenlänge, ν = Frequenz, ν = Wellenzahl)

$$\nu = 1 / \lambda = \nu * n / c_0 [cm^{-1}]$$

Frequenz: in allen Medien konstant c und λ : abhängig vom Brechungsindex

- **Gleichung für Berechnung der Energie eines Photons aus der Frequenz bzw. Wellenlänge.**

Teilchen-Eigenschaften des Lichtes: Energie eines Photons gegeben durch:

$$E = h * \nu = (h * c) / \lambda // h = 6,62 * 10^{-34} J*s$$

Intensität proportional zur Anzahl der Photonen = unabhängig von deren Energie

- **Wichtigste Bereiche des elektromagnetischen Spektrums mit größenordnungsmäßiger Angabe der zugehörigen Wellenlängenbereiche.**

Ultraviolett: $\lambda = 10^{-9}\text{m}$ bis 390nm; sichtbar: 390 bis 760nm; IR = 760nm bis 10^{-4}m

- **Signalerzeugungsprozess durch Absorption von Licht mit Resonanzgleichung.**

Signalerzeugungsprozess: $A + h\nu \rightarrow A^*$ // Resonanzbedingung: $\Delta E = h\nu$

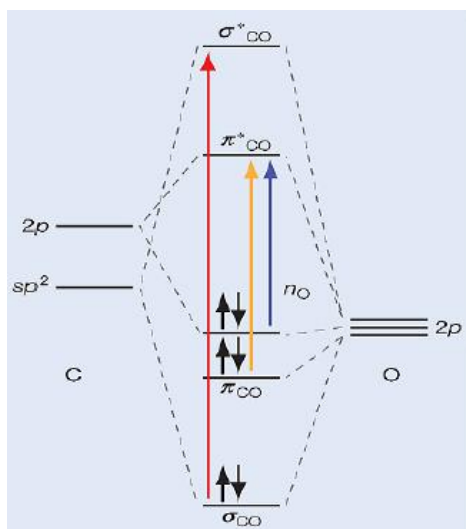
- **Elektronische Struktur eines Atoms (mit Lage der Orbitale) und Angabe eines Grund- und angeregten Zustandes (Basis der AAS).**

Elektronische Anregung von Atomen - Auswahlregeln: $\Delta l = \pm 1$ („Nebenquantenzahl“ =

Orbitaldrehimpuls: s, p, d, ...) $\Delta j = 0$ oder ± 1 (Gesamtdrehimpuls: $j = l+s$)

Grundzustand: $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow$ angeregter Zustand: $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$

- **Vereinfachtes MO-Energieniveaudiagramm der C-O-Bindung von Formaldehyd und mögliche Elektronenübergänge bei Anregung mit Photonen mit Angabe der Grundzustände, angeregten Zustände und der möglichen Übergänge (Basis der UV-VIS-Photometrie).**



- **Schematische Darstellung der Absorptionsspektren für ein Atom und ein zweiatomiges Molekül (AAS), sowie für ein mehratomiges Molekül (UVVIS-Photometrie).**

Ein Atom: ein bestimmter sehr hoher Peak, zwei Atome: mehrere, aufsteigende Peaks die nah beieinander liegen, mehrere Atome: fast schon eine Kurve.

- **Gleichung für Lambert-Beer'sches Gesetz.**

$A = \log(P_0/P) = a * b * c$ (a = Proportionalitätskonstante, b = Schichtdicke, c = Konzentration)

- **Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes.**

Eingestrahktes Licht muss streng monochromatisch sein. Die absorbierenden Moleküle sind unabhängig voneinander und werden nicht photochem. Verändert. Brechungsindex unabh. Von der Konzentration. Homogene Analytmolekülverteilung $< 0,01\text{M}$, $A = 0,7 - 0,2$

- **Schematische Darstellung der Dispersion elektromagnetischer Strahlung an einem Prisma.**

Nichtlinear, abhängig: wird bei Eintritt gebrochen und verbreitert bei Austritt wieder.

- **Schematische Darstellung der Dispersion elektromagnetischer Strahlung an einem Gitter.**

Zackenförmiges Gitter: von einer Zacke ein bunter, breiter werdender gerader Strahl.

- **Prinzip der Photometrie.**

Messung des Absorptionsspektrums im UV/VIS-Bereich bei Anregung von elektronischen Zuständen (Valenzelektronen) durch polychromatische Strahlung $A + h\nu \rightarrow A$

- **Analytische Charakteristika der photometrischen Bestimmung von anorganischen Verbindungen.**

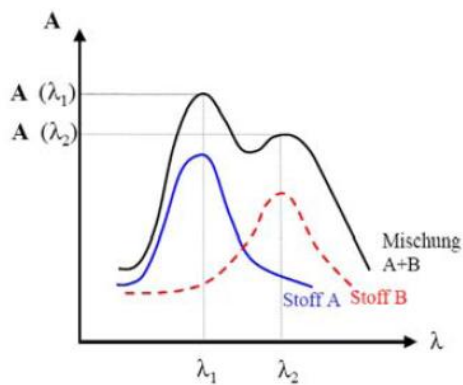
Einsatz in moderner analytischer Chemie:

Quantitative Bestimmung von Elementen in Lösungen nach Farbreaktion

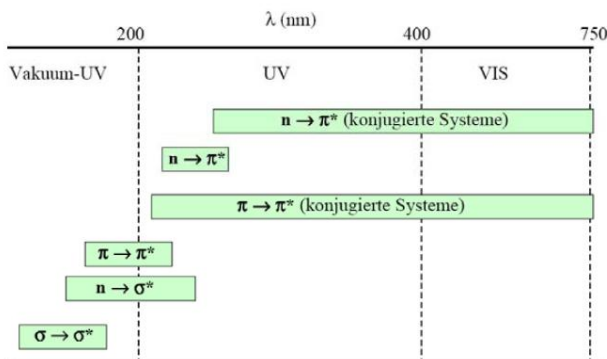
Quantitative Bestimmungen von im UV oder VIS absorbierenden anorganischen und organischen Verbindungen; Detektor in der HPLC;

Besitzt eine hohe Richtigkeit bei Einsatz optimierter Verfahren, eine gute Empfindlichkeit und ist zu einer Routineanalyse geworden (billig).

- **Schematische Darstellung der UV-VIS-Absorptionsspektren eines Gemisches von 2 absorbierenden Verbindungen**



- **Wichtigste Elektronenübergänge bei der photometrischen Bestimmung organischer Verbindungen und deren Lage im Spektrum.**



sigma \rightarrow sigma*, n \rightarrow sigma*, pi \rightarrow pi*, n \rightarrow pi*

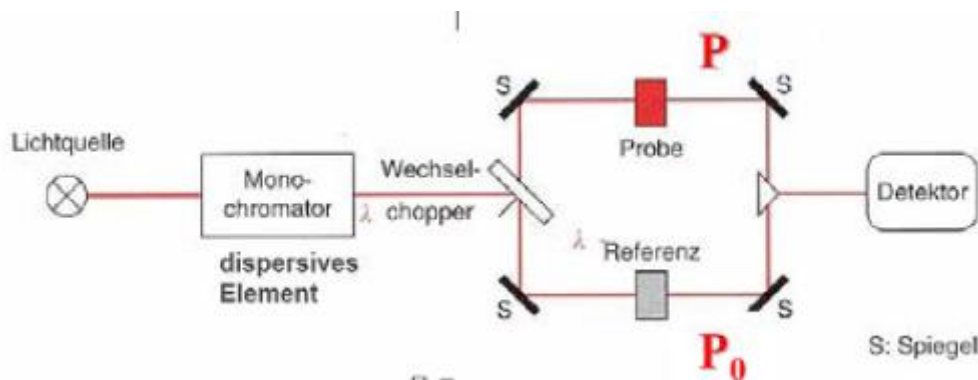
- Geben Sie 3 wichtige Chromophore mit dem dazugehörigen Elektronenübergängen organischer Verbindungen an.

Tryptophan, Phenylalanin, Histidin, Tyrosin:

- Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsmaxima und der elektronischen Molekülstruktur bei organischen Verbindungen.

Längere konjugierte Strukturen haben höhere Absorptionsmaxima. Bsp.: Beta-Carotin: 490nm
Das liegt daran, dass der HOMO-LUMO Abstand kleiner wird.

- Blockschema eines Zweistrahl-Absorptionsspektrometers.

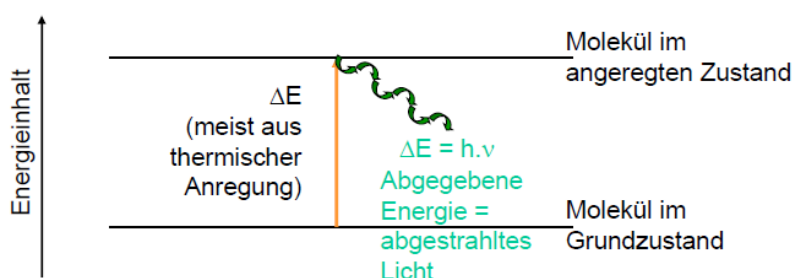


- Prinzip der Detektion von Photonen mit einem Photomultiplier.

Die Photonen treffen auf die Photokathode und schießen so Elektronen aus deren Oberfläche. Die freigesetzten Photoelektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und treffen auf weitere Elektroden (sogenannte Dynoden), aus deren Oberfläche jedes auftreffende Elektron mehrere Sekundärelektronen herausschlägt ($n=3..10$). Somit nimmt die Anzahl der Elektronen von Dynode zu Dynode kaskadenartig zu. Zum Schluss treffen die Elektronen auf eine Anode und fließen zur Masse ab. Dabei erzeugen sie einen Spannungsabfall über einen Widerstand (in der Zeichnung R a). Diese Spannung ist das Ausgangssignal. Der Verstärkungsfaktor wächst exponentiell mit der Anzahl der Dynoden. Man kann bei genügend geringem Dunkelstrom sogar einzelne Photonen zählen und mit gewissen Einschränkungen deren Energie messen, indem man die Höhe der Pulse bestimmt.

- Schematische Darstellung des Signalerzeugungsprozesses bei der Emissionsspektroskopie (mit Gleichungen).

Signalerzeugungsprozess: $A^* \rightarrow A + h \cdot \nu$ // Resonanzbedingung: $\Delta E = h \cdot \nu$



• **Prinzip der Atomemissionsspektroskopie (Anregungsprozesse und – techniken, Methodenbezeichnungen, quantitative Information).**

Atomisierung und Anregung durch: Flamme, Plasma; Flüssige Proben: Zerstäubung + Einführung in die Flamme; Flammen-Emissionsspektroskopie (F-OES)

Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES); thermische Anregung → nicht selektiv

→ extremer Linienreichtum

• **Elektronische Übergänge, welche zur Emission der p- (s-, d-) Serie des Na Atoms führen und Auswahlregeln**

Auswahlregeln: $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$;

Emissionsübergänge der p-Serie:

- $3p_{1/2}, 3p_{3/2} \rightarrow 3s$
- $4p_{1/2}, 4p_{3/2} \rightarrow 3s$
- $5p_{1/2}, 5p_{3/2} \rightarrow 3s$ (auch: $\rightarrow 4s$)

Emissionsübergänge der s-Serie:

- $4s \rightarrow 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$
- $5s \rightarrow 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$ (auch: $4p_{1/2}, 4p_{3/2}$)

Emissionsübergänge der d-Serie:

- $3d_{5/2}, 3d_{3/2} \rightarrow 3p_{3/2}$
- $3d_{3/2} \rightarrow 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$
- $4d_{3/2} \rightarrow 3p_{1/2}, 3p_{3/2}$
- $4d_{5/2}, 4d_{3/2} \rightarrow 3p_{3/2}$

• **Hauptserien der Atomemissionsspektrometrie.**

Serie	Symbol	Übergang	Art
Hauptserie	P (<i>principal</i>)	$P_{1/2,3/2} \rightarrow S$	Singulett
Scharfe Serie	S (<i>sharp</i>)	$S_{1/2} \rightarrow P_{1/2,3/2}$	Singulett
Diffuse Serie	D (<i>diffuse</i>)	$D_{3/2,5/2} \rightarrow P_{1/2,3/2}$	Triplet
Fundamentale Serie	F (<i>fundamental</i>)	$F_{5/2,7/2} \rightarrow D_{3/2,5/2}$	Triplet

SERIE \Rightarrow Elektronenübergänge aus einem best. Orbital

für 2-Elektronenatom (z.B. Erdalkali): gepaarte Elektronen \rightarrow Singulett-Zustand

ungepaarte Elektronen \rightarrow Triplet-Zustand

• **Thermischer Anregungsgrad der Atome und Gleichung für Emissionsintensität.**

- thermische Anregung (Boltzmann-Gesetz) (OES, Flammenspektroskopie)

k = Boltzmann-Konstante

N = Häufigkeit der Moleküle, g = Anzahl

Realisierungsmöglichkeiten

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}}$$

$4p_{3/2} \rightarrow 3s: g_i/g_0 = 2$
 $4p_{1/2} \rightarrow 3s: g_i/g_0 = 1$

Emissionsintensität: $I_i = k \cdot P_i \cdot N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k \cdot T}}$

- Berechnen Sie den thermischen Anregungsgrad von Na (Anregungsenergie 2,105 eV, $g/g_0 = 2$) für eine Temperatur von 1500 und 2500 K. Angabe in %.

$$\Delta E = 2,105 \text{ eV}; g/g_0 = 2 \rightarrow 2 \cdot e^{-(2,105)/1500K} \cdot (8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}) = N \cdot 100 = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$2 \cdot e^{-(2,105)/2500K} \cdot (8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}) = N \cdot 100 = 1,1 \cdot 10^{-2}$$

- Berechnen Sie den thermischen Anregungsgrad von Ca (Anregungsenergie 2,933 eV, $g/g_0 = 3$) für eine Temperatur von 2500 und 4000 K. Angabe in %.

$$3 \cdot e^{-(2,933/2500 \cdot 8,617 \cdot 10^{-5})} = N \cdot 100 = 3,7 \cdot 10^{-4}$$

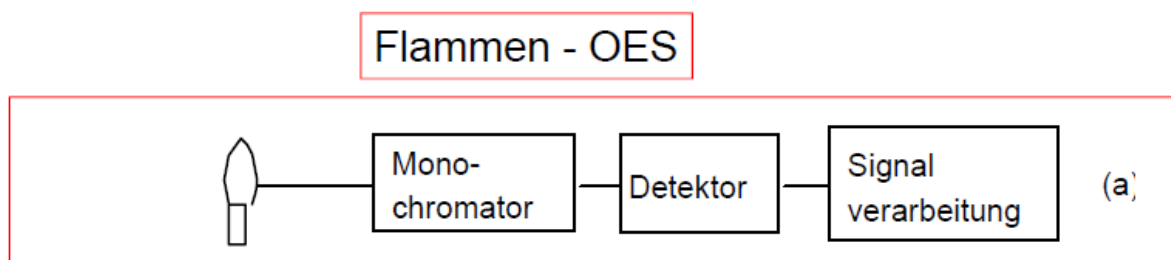
$$3 \cdot e^{-(2,933/4000 \cdot 8,617 \cdot 10^{-5})} = N \cdot 100 = 6,0 \cdot 10^{-2}$$

- Berechnen Sie den thermischen Anregungsgrad von Zn (Anregungsenergie 5,797 eV, $g/g_0 = 3$) für eine Temperatur von 3000 und 6000 K. Angabe in %.

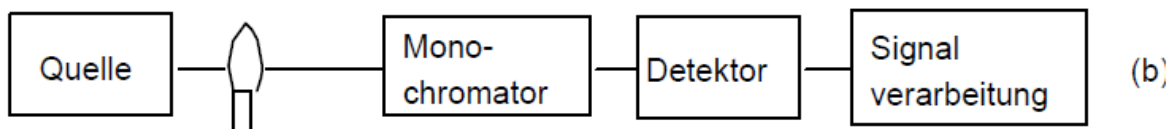
$$3000K = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$6000K = 4 \cdot 10^{-3}$$

- Schematischer Aufbau einer F-OES.



- Schematischer Aufbau einer F-AAS.



Brenner

Flammen - AAS

Kap. 5: Exemplarische Prüfungsfragen

- Welche prinzipiellen Kalibrierverfahren kennen Sie?

Externe Kalibration: Einpunktkalibration: $\text{MesswertProbe}/\text{MesswertStandard} = c_{\text{Probe}}/c_{\text{Standard}}$

Mehrpunktkalibration: Eichkurve

Interne Kalibration: ("Kalibration in der Matrix" = Standardaddition)

Kalibration unter Verwendung eines (oder mehrerer) zertifizierter Referenzmaterialien

Kalibration aufgrund theoretischer Überlegungen

- Kenndaten einer linearen Kalibrierfunktion (mit Formeln).

Ermittlung der linearen Kalibrationskurve, $\hat{y} = a + b \cdot x$ durch lineare Regression:

Ermittlung jener Geraden um den Mittelpunkt aller Meßwerte (x, y), für die $\sum(\hat{y}_i - y_i)^2 \rightarrow \text{Min}!$

\hat{y}_i ... Funktionswert der Regressionsgeraden an der Stelle x_i .

$\bar{x} = 1/N \cdot \sum x_i$ und $\bar{y} = 1/N \cdot \sum y_i$

Steigung = b (Empfindlichkeit) = $\frac{\sum(x_i - \bar{x}) \cdot \sum(y_i - \bar{y})}{\sum(x_i - \bar{x})^2}$

Weitere wichtige **Kennndaten** zur Beurteilung der linearen Kalibrierfunktion:

Reststandardabweichung s_y :

(beschreibt die Streuung der Meßwerte um die Regressionsgerade)

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}}$$

Verfahrensstandardabweichung s_{x0} :

(über die Steigung der Kalibrationsgeraden in Konzentrationseinheiten „übersetzte“ Reststandardabweichung; beschreibt die Qualität des Analysenverfahrens)

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$$

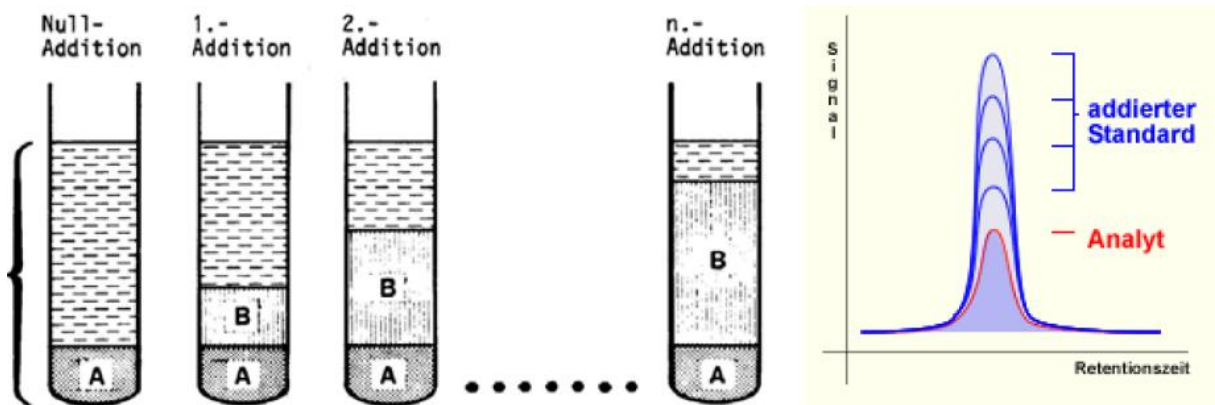
• **Schematische Darstellung der Kalibration mit externen Standards.**

Wird bevorzugt angewendet, wenn: viele Proben mit ähnlicher Matrix gemessen werden sollen, Standardmischungen mit Eigenschaften ähnlich der Probenmatrix vorhanden sind.

Dabei werden z.B. Vergleichslösungen mit zunehmender Konzentration erstellt und auf einem Graphen verbunden, die Konz. der unbekanntes Lösung kann durch diese Linie bestimmt werden.

• **Schematische Darstellung der Kalibration durch Standardaddition.**

Der zu untersuchenden realen Probe wird eine definierte Menge derselben Substanz wie der Analyt einfach bzw. (besser) auch mehrfach zugesetzt. Dann sinnvoll, wenn das analytische Signal der Probe beeinflusst wird durch eine unbekannte oder sehr komplexe oder wechselnde Probenmatrix.



• **Warum müssen für die Auswertung und Bewertung von analytischen Meßergebnissen statistische Methoden angewendet werden?**

Bei wiederholten Messungen einer Probe werden immer (mehr oder weniger) unterschiedliche einzelne Meßwerte (oder Ergebnisse) erhalten. Die Meßwerte (Analysenwerte) einer Serie weisen eine gewisse Variabilität auf. „Erkennbarkeit“ der Unterschiede hängt von der Auflösung des Messverfahrens ab. Solche Datenserien müssen einer statistischen Aufarbeitung unterzogen werden.

Diese statistische Behandlung liefert die analytischen Endergebnisse (wie Gehalt eines Elementes in einer Probe) und die dazugehörigen Qualitätskenngrößen (wie Vertrauensbereich für die Gehaltsaussage).

• **Möglichkeiten der Darstellung von Häufigkeitsverteilungen.**

Histogramm: geeignet zur Beschreibung der Variabilität

1. Einteilung des Ergebnisbereiches in Klassen definierter (konstanter) Breite
2. Zählen der Auftrittshäufigkeit in jeder einzelnen Klasse
3. Zeichnen eines Boxplots der Auftrittshäufigkeit

Verteilung: Für eine größer werdende Anzahl von Beobachtungen und für eine gegen Null gehende Klassenbreite wird aus dem diskontinuierlichen Histogramm eine kontinuierliche Verteilung (Kurve):

Kumulative Verteilung: wird durch Aufsummierung der Auftrittshäufigkeiten bis zur jeweiligen Klassenobergrenze erhalten. Kann benutzt werden, um den Anteil der Werte unterhalb/oberhalb eines bestimmten Wertes zu ermitteln. Für Verteilungen (Histogramme) mit einem Maximum zeigt sie die typische s-förmige Gestalt (Kurve)

• **Maße für die Beschreibung von Häufigkeitsverteilungen.**

Lagemaß = Maximum, Dispersionsmaß (Breite), Schiefe, Krümmung

• **Wie sind arithmetischer Mittelwert und Medianwert definiert?**

$X = \sum x_i / n$ == arithmetischer Mittelwert

Werte in aufsteigender Reihenfolge anordnen. Der Median ist der mittlere Wert der Reihe. Der Median ist ein robustes Lagemaß, d.h. er wird nicht beeinflusst von extremen Beobachtungen oder Ausreißern

• **Mathematische Beschreibung der Varianz und Standardabweichung einer Stichprobe (Formeln angeben).**

$s^2 = \sum (x_i - X)^2 / n - 1$ == Varianz

Standardabweichung == die Wurzel daraus. ist ein Maß für die Streuung der einzelnen Meßwerte um den Mittelwert, bezogen auf diesen Mittelwert:

• **Begriffsbestimmung für Präzision, Richtigkeit und Genauigkeit einer Analyse.**

Genauigkeit = Richtigkeit + Präzision: Aussage über Richtigkeit und Präzision der Meßergebnisse (beschreibt gesamte Abweichungen)

Präzision (Englisch: precision):

Streuung um den Mittelwert, ausgedrückt durch die Standardabweichung. Erfasst zufällige Fehler.

Richtigkeit (Englisch: accuracy of the mean):

Aussage über die Abweichung des Mittelwertes vom wahren Wert. Erfasst systematische Fehler.

• **Flächenanteile der Standardnormalverteilung für 1 s, 2 s und 3 s.**

1s = 68,3%, 2s = 95,4%, 3s = 99,7%

• **Mathematische Formulierung der Präzision (Standardabweichung, relative Standardabweichung)?**

Der Streubereich S (Maß für das Intervall, in dem die Analyseergebnisse bei Wiederholbestimmungen aufgrund des zufälligen Fehlers um den Mittelwert streuen.) ist bei kleiner Zahl von Meßwerten nicht nur durch die Standardabweichung s der Wiederholbestimmungen bestimmt, sondern auch durch die Zahl der Messungen n, i.d. Regel ausgedrückt durch die Freiheitsgrade f (f =n-1), und die dadurch gegebene statistische Sicherheit P (Konfidenzniveau). Je geringer die Zahl der Messungen, desto geringer die statistische Sicherheit der Standardabweichung: $S = s \cdot t(f, P)$ t = Student-Faktor

• **Geben Sie das Resultat für eine Bestimmung von Co in Stahl mit 4 Wiederholbestimmungen (einzelne Analyseergebnisse: 6,62%; 6,91%, 7,25%; 7,40%) mit einem Konfidenzniveau von 95% und den Streubereich der Analysenwerte an.**

Mittelwert = $\frac{1}{4} \cdot (6,62+6,91+7,25+7,40) = 7,045$
 $s^2 = 0,181 + 0,018225 + 0,042025 + 0,126 / 3 = 0,12241$
 $s = 0,3498$; $S_{95} = 0,3498 \cdot 3,182 = 1,11\%$
 $7,045 \pm 1,11\%$, $1,11/7,045 = sr = 15,7\%$

• **Wie berechnen Sie die Standardabweichung aus unterschiedlichen Meßserien?**

Voraussetzungen: gleiches Analysenverfahren, gleiche Probenart, s muß im Meßbereich konstant sein

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_{i2} - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum(x_{iM} - \bar{x}_M)^2}{N - M}}$$

• **Ausreissertest nach Grubbs.**

Vorgehensweise:

- Aus einer Stichprobe werden der Mittelwert x und die Standardabweichung s berechnet.
- Berechnung des Prüfwerts PW für den ausreißerverdächtigen Analysenwert x* mit der größten Differenz vom Mittelwert \bar{x} .

$$PW = \frac{|x^* - \bar{x}|}{s}$$

Entscheidung:

- $PW \leq rM(f, P=95\%) \Rightarrow$ kein Ausreißer
 - $PW > rM(f, P=95\%) \Rightarrow$ Ausreißer liegt vor
- rM...tabellierter Schrankenwert für den Grubbs-Test

• **Identifizierung eines Ausreißers in einer Meßserie.**

Oben.

• **Wie vergleichen Sie Standardabweichungen von unterschiedlichen Testserien in Hinblick darauf, ob sich diese signifikant unterscheiden?**

F-Test: Berechnung des F-Werts = $PW = s_a^2/s_b^2$, wobei $s_a > s_b$

kritischer Wert von F: hängt von der Anzahl der Freiheitsgrade $f_A = n_A - 1$ und $f_B = n_B - 1$ ab; kann in entsprechenden Tabellen gefunden werden.

Falls PW kleiner als der Wert der Tabelle unterscheiden sie sich NICHT.

• **Wie ermitteln Sie, ob sich ein Analysenresultat (Mittelwert) von einem Sollwert signifikant unterscheidet?**

t-Test: $t = \bar{x} - m_y / s \cdot n^{1/2}$... Wobei m_y = Sollwert, \bar{x} = Mittelwert, s = Standardabweichung

Vergleich des berechneten Wertes t mit dem Tabellenwert für f Freiheitsgrade und Konfidenzniveau P

- wenn $t < \text{Tabellenwert}(f, P=95\%)$: zufälliger Unterschied

- wenn $t > \text{Tabellenwert}(f, P=95\%)$: signifikanter Unterschied

• **Wie ermitteln Sie, ob sich zwei Analysenresultate (Mittelwerte aus 2 verschiedenen Testserien) signifikant unterscheiden?**

Erweiterter t-Test:

$$t = \frac{|x_1 - x_2|}{s_d} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

x_1, x_2 = Mittelwerte
Daz. Serie 1 und 2

Hierbei bedeuten: n_1, n_2 ... Anzahl der Parallelbestimmungen für x_1 und x_2

s_d , ... Gewichtete Durchschnittsstandardabweichung mit: $f = n_1 + n_2 - 2$

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Beachte:

die Standardabweichungen s_1 und s_2 müssen statistisch vergleichbar (= nicht signifikant verschieden sein) \Rightarrow Überprüfung mit F-Test

35

• **Vergleich von Mittelwerten:**

– Ein misstrauischer Auftraggeber sendet eine Erzprobe, deren Urangehalt er bestimmen lassen möchte, an zwei verschiedene Labors zur Analyse. Es werden ihm folgende

Analysenergebnisse übermittelt:

– Labor 1: Gehalt = 0,232 Gew.% mit $s_1 = 0,017$ Gew.% ($n = 5$ Messungen)

– Labor 2: Gehalt = 0,217 Gew.% mit $s_2 = 0,0293$ Gew.% ($n = 3$ Messungen)

– 1.1 Unterscheiden sich die Analysenergebnisse signifikant

F-Test und dann erweiterter t-Test:

Varianz1: 0,000289 Varianz2: 0,00085849

Erweiterter t-Test: $0,232 - 0,217 / s_d \cdot (n_1 n_2 / (n_1 + n_2))^{1/2}$

$S_d = \sqrt{5 - 1 \cdot 0,017^2 + 3 - 1 \cdot 0,0293^2 / 5 + 3 - 2} = 0,1231$

$0,015 \cdot (15/8)^{1/2} / 0,1231 = 0,16685 < t_{krit} \rightarrow$ unterscheiden sich nicht signifikant

– 1.2 Unterscheiden sich die Varianzen der zwei Analysenserien signifikant ?

F-Test aus 1.1: $2,97 = PW$, Tabelle: 6,9 \rightarrow unterscheiden sich nicht signifikant.

- Bitte mit Formeln und Rechengang. Konfidenzniveau 95 %.

• **Ausreissertest:**

- Bei der Bestimmung von Nickel in einer Legierung werden folgende Werte erhalten:

- 18,2 %, 17,5 %, 19,6 %, 17,9 %, 17,8 %, 18,0 %, 17,7 %

- Ist bei Anwendung des Tests nach Grubbs einer der Werte als Ausreißer zu klassifizieren ?

$$18,2+17,5+19,6+17,9+17,8+18,0+17,7/7 = \bar{x} = 18,1$$

$$s = \sqrt{(0,01+0,36+2,25+0,04+0,09+0,01+0,16)/6)} = \sqrt{0,48666} = 0,6976$$

$$19,6-18,1/0,6976 = PW = 2,15 \quad r_{M95} = 1,938$$

19,6 ist ein Ausreißer. $17,5-18,1/0,6976 = 0,8 \rightarrow$ Kein Ausreißer.