

Inhalt

Einleitung	1
1. Methoden zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	3
1.1. Gravimetrische CH-Bestimmung	3
1.1.1. Nach einer modifizierten PREGL-Methode	3
1.1.1.1. Allgemeines Verfahren	3
1.1.1.2. Verbrennung organischer Substanzen, die Metalle und Metalloide enthalten	30
1.1.1.3. Analyse von fluororganischen Substanzen	33
1.1.2. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff unter Verwendung von Kupfer zur Zerlegung der Stickoxide	33
1.1.3. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem „Coleman Carbon and Hydrogen Analyzer“	35
1.1.4. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Verbrennung im „leeren“ Rohr	37
1.1.4.1. Verbrennung im strömenden System	37
1.1.4.2. Verbrennung im stationären System	38
1.2. Anwendung physikalischer Meßprinzipien zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff	40
1.2.1. Konduktometrische Bestimmung des Kohlenstoffs	40
1.2.2. Coulometrische Bestimmung des Wasserstoffs mit der KEIDEL-Zelle	41
1.2.3. Mikroanalytische CH-Bestimmung in organischen Substanzen durch Kombination der konduktometrischen C-Bestimmung mit der coulometrischen H-Bestimmung	44
1.2.4. Ultramikroanalytische CH- und N-Bestimmung auf manometrischem Wege	48
1.2.5. Coulometrische und potentiometrische Bestimmung des Kohlendioxids	50
1.2.5.1. Die coulometrische Bestimmung mit dem Titriraumat CTA 5C und dem Ströhlein-Coulomat	51
1.2.5.2. Die potentiometrische Bestimmung mit dem Kohlendioxid-Titrator GE 1000	52
1.2.6. CH-Bestimmung durch Titration des Kohlendioxids in nichtwäßriger Phase mit dem photoelektrischen Kohlendioxid-Titrator	59
1.2.7. Bestimmung von C, H und N durch Verwendung gaschromatographischer Prinzipien	64
1.3. Andere CH-Bestimmungsmethoden	89
Literatur	90

2.	Die Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen	95
2.1.	Die Bestimmung des Sauerstoffs über Kohlendioxid	98
2.1.1.	Gravimetrische Sauerstoffbestimmung	99
2.1.2.	Die potentiometrisch-automatische Endbestimmung mit dem Kohlendioxid-Titrator GE 1000	104
2.1.3.	Die Bestimmung des Sauerstoffs mit relativ-konduktometrischer Endpunktanzeige	110
2.1.4.	Bestimmung des Sauerstoffs durch maßanalytische Bestimmung des Kohlendioxids mit dem photoelektrischen Kohlendioxid-Titrator	118
2.2.	Die jodometrische Sauerstoffbestimmung	120
2.2.1.	Jodometrische Sauerstoffbestimmung mit Titration des Jods	120
2.2.2.	Jodometrische Sauerstoffbestimmung mit potentiometrischer Endpunktanzeige	129
2.3.	Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen durch Wärmeleitfähigkeitsmessung und integrale Auswertung der Katharometersignale	130
2.3.1.	Bestimmung als Kohlenmonoxid mit dem HERAEUS-CHN-O-Ultramat	131
2.3.2.	Bestimmung als Kohlendioxid	138
2.3.2.1.	Bestimmung als Kohlendioxid mit dem PERKIN-ELMER-CHN-O-Elemental Analyzer Model 240	138
2.3.2.2.	Bestimmung als Kohlendioxid mit dem TECHNICON-CHN-O-Analyzer	140
2.4.	IR-spektroskopische Bestimmung des Sauerstoffs in anorganischen und organischen Feststoffen mit dem BALZER-Exhalograph-EAO-202	144
	Literatur	146
3.	Die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen	149
3.1.	Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs	149
3.1.1.	Umsetzung in reiner CO ₂ -Atmosphäre. Methode nach DUMAS-PREGL	150
3.1.2.	Methode nach ZIMMERMANN	162
3.1.3.	Bestimmung des Stickstoffs mit dem Coleman N-Analyzer	165
3.1.4.	Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Verbrennung im Sauerstoffstrom	168
3.1.5.	Automatische Schnellmethode der Stickstoffbestimmung nach Verbrennung im Sauerstoffstrom	174
3.2.	Bestimmung des Stickstoffs durch Wärmeleitfähigkeitsmessung	178
3.3.	Bestimmung des Stickstoffs auf manometrischem Wege	178
3.4.	Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen durch Naßaufschluß	178
3.4.1.	KJELDAHL-Methode	178
3.4.2.	Reduktive Aufschlußmethode nach FRIEDRICH	187
3.4.3.	Aufschluß von Acrylnitrilpolymerisaten	188
3.4.4.	Aufschluß zur Bestimmung von Spuren-Stickstoff	188

3.4.5.	Die Destillation des Ammoniaks	189
3.4.6.	Abtrennen des Ammoniaks durch Mikrodiffusion	190
3.4.7.	Die Ammoniaktitration	191
3.4.8.	Photometrische Ammoniakbestimmung mit NESSLER-Reagens	191
3.4.9.	Photometrische Ammoniakbestimmung über die Indophenolblaureaktion	194
3.4.10.	Photometrische Ammoniakbestimmung über die Ninhydrin-Reaktion	196
3.5.	Stickstoffbestimmung durch Hydrierung	197
	Literatur	198
4.	Methoden der Halogen (Chlor, Brom, Jod)- und Schwefelanalyse	201
4.1.	Substanzaufschluß durch Rohrverbrennung im strömenden Sauerstoff ohne Hilfsflamme	202
4.1.1.	Allgemeines	202
4.1.2.	Spezielle Methoden zur Bestimmung der Halogene (Cl, Br, J) und des Schwefels	210
4.1.2.1.	Mercurimetrische Titration der Halogene	210
4.1.2.2.	Mercurimetrische Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander	211
4.1.2.3.	Die Bestimmung von Chlor und Brom nach der Quecksilberoxycyanid- Methode	212
4.1.2.4.	Jodometrische Brombestimmung nach Oxidation zu Bromat	214
4.1.2.5.	Bestimmung von Jod nach LEIPERT	216
4.1.2.6.	Argentometrische Titration der Halogene mit Jod-Stärke-Endpunkt	218
4.1.2.7.	Bestimmung von Chlorid und Bromid durch potentiometrische Titration	220
4.1.2.8.	Direkte Titration der Schwefelsäure mit Bariumperchlorat gegen Thorin	223
4.1.2.9.	Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels nach ZINNEKE	225
4.2.	Rohrverbrennung mit Hilfsflamme (Knallgasverbrennung)	229
4.2.1.	Durchführung der Knallgasverbrennung	229
4.2.1.1.	Substanz-Aufschluß mit der Mikro-Knallgasverbrennungs- Apparatur SK 480-A	229
4.2.1.2.	Substanzaufschluß mit der „kontinuierlichen“ Knallgas- verbrennungsapparatur WICKBOLD III	233
4.2.2.	Spurenanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels nach Aufschluß in der Knallgasflamme	238
4.2.2.1.	Allgemeines	238
4.2.2.2.	Bestimmung von Sulfat-Spuren durch Titration mit Bariumperchlorat gegen Thorin	243
4.2.2.3.	Titration des Sulfat-Schwefels mit Bleinitrat gegen Dithizon	243
4.2.2.4.	Bestimmung von Sulfat-Spuren durch Trübungstitration	246

4.2.2.5.	Photometrische Bestimmung des Sulfat-Schwefels nach Reduktion zu Schwefelwasserstoff und Umsetzung zu Methylenblau	248
4.2.2.6.	Bestimmung von Spuren Sulfat nach Reduktion zu Schwefelwasserstoff und Titration der Sulfid-Ionen mit Hg^{2+} gegen Dithizon	252
4.2.2.7.	Bestimmung von Sulfid mit einer gegen Sulfid-Ionen empfindlichen Elektrode	254
4.2.2.8.	Bestimmung von Spuren-Chlorid durch Trübungsmessung und -Titration	257
4.2.2.9.	Photometrische Bestimmung von Chlorid-Spuren nach der Eisenrhodanid-Methode	262
4.2.2.10.	Bestimmung von Spuren-Chlorid und -Bromid durch potentiometrische Titration in nichtwäßrigem Medium	264
4.2.2.11.	Bestimmung von Spuren-Chlorid (Bromid) durch Nullpotentiometrie	265
4.3.	Der Substanzaufschluß in der „Sauerstoffflasche“ nach SCHÖNIGER	270
4.4.	Der Substanzaufschluß mit Natriumperoxid in der Nickelbombe	274
4.4.1.	Methoden zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels nach Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxid in der Nickelbombe	281
4.4.1.1.	Chlorbestimmung nach dem Peroxidaufschluß	281
4.4.1.2.	Brombestimmung	282
4.4.1.3.	Bestimmung von Chlor und Brom	282
4.4.1.4.	Die Bestimmung von Brom durch Röntgenfluoreszenzanalyse	282
4.4.1.5.	Jodbestimmung	283
4.4.1.6.	Fluorbestimmung	284
4.4.1.7.	Gravimetrische Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat	285
4.5.	Naßaufschlußmethoden	287
4.5.1.	Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nach Chromsäureoxidation	287
4.5.1.1.	Mikroanalytische Bestimmung von Chlor und Brom nach Chromsäureoxidation (ZACHERL-KRAINICK)	288
4.5.1.2.	Makroanalytische Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nach Chromsäureoxidation (BAUBIGNY-CHAVANNE)	290
4.5.1.3.	Abtrennen von Spuren-Chlor und -Brom mit Hilfe des Chromsäureaufschlusses	292
4.5.1.4.	Die Halogentitration nach VOLHARD	293
4.5.2.	Mikroanalytische Bestimmung von Chlor, Brom, Jod und Schwefel nach Aufschluß im Bombenrohr (CARIUS)	294
4.5.2.1.	Mikrogravimetrische Bestimmung der Halogene (und des Schwefels)	298
4.5.2.2.	Gravimetrische Bestimmung der Halogene durch indirekte Analyse	302
4.5.2.3.	Selektive Bestimmung von Brom und Jod nach CARIUS-Aufschluß	302
4.5.2.4.	Die mikrogravimetrische Schwefelbestimmung	303
4.5.3.	Bestimmung von verseifbarem Chlor (Seitenkettenchlor) in organischen Substanzen	306

4.6.	Reduktive Aufschlußmethoden zur Halogen- und Schwefelbestimmung	306
4.6.1.	Mikroanalytische Bestimmung des Schwefels durch reduktiven Aufschluß mit Kalium nach BÜRGER-ZIMMERMANN	307
4.6.2.	Jodbestimmung mittels Kaliumaufschluß	313
	Literatur	315
5.	Methoden der Fluoranalyse	319
5.1.	Gravimetrische und maßanalytische Bestimmung des Fluors nach der Bleihalogenidfluorid-Methode	320
5.2.	Maßanalytische Bestimmung des Fluorid-Ions	324
5.2.1.	Die Titration mit Thoriumnitrat	325
5.2.2.	Die Titration des Fluorid-Ions mit Lanthannitrat gegen Hämatoxylin	329
5.3.	Photometrische Methoden der Fluorbestimmung	330
5.3.1.	Bestimmung des Fluors nach der Zirkon-Eriochromcyanin-Methode	331
5.3.2.	Abtrennung der Fluorid-Ionen durch Wasserdampfdestillation und Bestimmung nach der Aluminium-Chromazurol-Methode	332
5.3.3.	Die Fluordestillation nach WILLARD und WINTER	336
5.3.4.	Direkte photometrische Bestimmung von Fluorid-Ionen mit Lanthan-Alizarin-Komplexan	341
5.3.5.	Bestimmung in biologischem Material nach Abtrennen der Fluorid-Ionen durch Mikrodiffusion	344
5.4.	Fluorbestimmung nach physikalischen Methoden	351
5.4.1.	Bestimmung durch Null-Potentiometrie	351
5.4.2.	Bestimmung von Fluorid mit einer Fluoridionen-empfindlichen Elektrode (Orion Ionanalyzer Fluoride Electrode Modell 94-09)	352
	Literatur	357
6.	Die Bestimmung des Phosphors	359
6.1.	Aufschlußmethoden	359
6.1.1.	Der naßchemische Phosphoraufschluß	359
6.1.2.	Aufschluß mit Soda und Salpeter nach PREGL-LIEB	360
6.1.3.	Aufschluß mit Natriumperoxid in der Nickelbombe	361
6.1.4.	Aufschluß im „SCHÖNIGER-KOLBEN“ mit Ammoniumpersulfat als Zuschlag	362
6.2.	Bestimmungsmethoden	362
6.2.1.	Mikrogravimetrische Phosphorbestimmung nach LIEB und WINTERSTEINER	362
6.2.2.	Maßanalytische Bestimmung des Phosphors nach der Chinolin-Phosphormolybdat-Methode	365
6.2.3.	Maßanalytische Bestimmung des Phosphors durch Titration mit Cer(III)-Lösung gegen Eriochromschwarz T	367
6.2.4.	Photometrische Bestimmung des Phosphors nach der Vanadat-Molybdat-Methode	369

6.2.4.1.	Extraktion der Molybdänvanadinphosphorsäure mit 1-Pentanol und photometrische Messung	373
6.2.5.	Photometrische Bestimmung des Phosphors über die Phosphormolybdänsäure	374
6.2.5.1.	Photometrische Phosphorbestimmung durch Messung der gelben Eigenfarbe der Phosphormolybdänsäure	374
6.2.5.2.	Indirekte photometrische Phosphorbestimmung über das Molybdänrhodanid	375
6.2.5.3.	Photometrische Bestimmung des Phosphors nach der Phosphor-Molybdänblau-Methode	377
6.2.5.4.	Bestimmung des Phosphors bei Anwesenheit von Arsen, Silicium und Germanium	386
6.2.5.5.	Praktische Anwendungen der Phosphor-Molybdänblau-Methode	389
	Literatur	393
7.	Sonderkapitel	395
7.1.	Organische Elementaranalyse im Mikrogrammbereich	395
7.2.	Auswertung der Analysenergebnisse und Aufstellen einer Summenformel	398
	Literatur	399
8.	Die statistische Beurteilung von Analysenergebnissen	401
8.1.	Einführung	401
8.2.	Der Fehler	401
8.2.1.	Der Zufallsfehler	401
8.2.2.	Der systematische Fehler	401
8.3.	Die Erklärung der Begriffe Mittelwert und Standardabweichung	402
8.4.	Die Normalverteilung	404
8.5.	Das Schätzen der Standardabweichung	406
8.5.1.	Das Abschätzen der maximalen Standardabweichung aus der Spannweite	406
8.5.1.1.	Das Schätzen von s aus Mehrfachbestimmungen einer Probe, wenn über die Form der Verteilung keine Kenntnis besteht	407
8.5.1.2.	Das Schätzen von s , wenn angenäherte Normalverteilung der Meßwerte vorausgesetzt wird	407
8.5.2.	Abschätzen der Standardabweichungen aus den quadrierten Abweichungen vom Mittelwert \bar{x}	409
8.5.2.1.	Die Abschätzung von s aus Mehrfachbestimmungen von einer Probe	409
8.5.2.2.	Die Abschätzung von s aus Mehrfachbestimmungen an mehreren Proben	411
8.6.	Das Aussondern abgelegener Ergebnisse und die zulässige Differenz zweier Parallelbestimmungen	411

8.6.1.	Die $4s$ Schranke	412
8.6.2.	Die Prüfvorschrift nach DIXON	412
8.7.	Über die Sicherheit (S) statistischer Aussagen	413
8.8.	Der Vertrauensbereich	414
8.8.1.	Abschätzung des Vertrauensbereiches mit Hilfe des t -Testes	414
8.8.2.	Berechnung des Vertrauensbereiches aus der Spannweite	416
8.9.	Vergleich von Standardabweichungen	416
8.10.	Der Vergleich von Mittelwerten	417
8.10.1.	Vergleich von Mittelwerten mit Hilfe des t -Testes	418
8.10.2.	Vergleiche von Mittelwerten nach LORD	419
8.11.	Vergleich eines Mittelwertes einer Meßreihe μ_0 mit einem vorgegebenen Wert	419
8.11.1.	Vergleich eines Mittelwertes mit einem vorgegebenen Wert mit Hilfe des t -Testes	420
8.12.	Zum Problem der Nachweisgrenzen in der Spurenanalyse	420
8.13.	Über die Beurteilung von Analyseergebnissen in der täglichen Praxis	423
	Literatur	428
9.	Waage und Wägung	429
9.1.	Einführung	429
9.2.	Terminologie an Waagen	429
9.2.1.	Empfindlichkeit	430
9.2.2.	Der Skalenwert	430
9.2.3.	Anzeigenbereich	430
9.2.4.	Streuung	430
9.2.5.	Unsicherheit	430
9.2.6.	Fehlergrenzen	430
9.2.7.	Relativer Wägefehler	431
9.3.	Einteilung der Waagen	431
9.3.1.	Einteilung nach der Waagengüte	431
9.3.2.	Einteilung nach der Waagenbauart	431
9.3.2.1.	Gleicharmige Hebelwaagen mit drei Schneiden	431
9.3.2.2.	Ungleicharmige Hebelwaage mit zwei Schneiden	434
9.3.2.3.	Waagen mit elastischen und elektrischen Meßgliedern	435
9.4.	Wägeverfahren	439
9.4.1.	Proportionalwägung	439
9.4.2.	Substitutionswägung	439
9.5.	Die Gewichte	440
9.5.1.	Form und Material	440
9.5.2.	Die Fehlergrenzen	440
9.5.3.	Prüfung und Eichung	441

9.6.	Wägefehler	442
9.6.1.	Einflüsse, die durch Wärmeeinwirkung erfolgen	442
9.6.2.	Einflüsse durch geometrische Unvollkommenheiten der Waage und durch Abnutzung	443
9.6.2.1.	Empfindlichkeitsänderungen	443
9.6.2.2.	Änderungen der Nullpunktlage des Balkenausschlages	443
9.6.2.3.	Änderungen der Reproduzierbarkeit der Wägung	443
9.6.3.	Einflüsse durch Stöße und Schwingungen	443
	Literatur	444
	Allgemeine Literatur	445
	Register	447