



EUROPA-FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Tabellenbuch der analytischen Chemie

Stoffdaten, klassische und
instrumentelle Methoden

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsseldorfer Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 71552

Autoren:

Prof. Dr. rer.-nat. Peter Kurzweil Technische Hochschule Amberg
Dr. rer.-nat. Heinz Hug Wiesbaden

Bildbearbeitung:

Autoren
Zeichenbüro des Verlages Europa-Lehrmittel, 73760 Ostfildern

1. Auflage 2017

Druck 5 4 3 2 1

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Behebung von Druckfehlern untereinander unverändert sind.

ISBN 978-3-8085-7155-2

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2017 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
<http://www.europa-lehrmittel.de>

Satz:

Umschlaggestaltung: braunwerbeagentur, Radevormwald
unter Verwendung des Fotos © Zsolnai Gergely – fotolia.com

Druck:

Vorwort

Dieses Tabellenbuch wendet sich an alle, die in Ausbildung, Forschung, Industrie und öffentlichen Instituten analytische Aufgaben lösen müssen. Studierenden an Hochschulen und beruflichen Fachschulen voran soll es den schnellen Zugriff auf Daten und Fakten ermöglichen, die in der oftmals nicht frei zugänglichen Literatur mühevoll recherchiert werden müssen.

Neben der Instrumentellen Analytik finden sich umfangreiche Tabellen zur klassischen Analytik: vom qualitativ- und quantitativ-analytischen Praktikum bis zu pharmazeutischen Fragestellungen. Als Alleinstellungsmerkmal bietet dieses Werk: Tabellen zur Polymeranalytik, ausführliche Empfehlungen zur Auswahl stationärer und mobiler Phasen in der Chromatografie, praxiserprobte Tabellen zur Spektrenauswertung, Übersichten zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente sowie Tipps zur statistischen und grafischen Datenanalyse.

Weitere Inhalte sind: Stoffdaten anorganischer und organischer Verbindungen, Nomenklaturhinweise, Trennungsgänge und nasschemische Nachweise, Gravimetrie und Maßanalyse, Oberflächen- und Materialanalytik, Atom- und Molekülspektroskopie, Elektro- und Thermoanalytik.

Als besonderer didaktischer Ansatz werden knapp die chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Analysemethoden beschrieben. Damit kann die Datensammlung kein Lehrbuch ersetzen, doch wird erlerntes Wissen vor der praktischen Anwendung der Tabellen in Erinnerung gerufen.

Wir wünschen dem Buch eine weite Verbreitung und freuen uns über Anregungen aus der Leserschaft. M. Eng. Sebastian Chalupzok, M. Eng. Andreas Hildebrand, M. Eng. Helmut Hartmann, Dipl.-Phys. Christian Schell und M. Eng. Julia Schertl gilt Dank für analytische Messungen und Stoffdaten aus ihrer wissenschaftlichen Arbeit an der Technischen Hochschule Amberg-Weiden (OTH).

Im März 2017

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

I. Anorganische Chemie	11
1 Chemische Elemente	13
1.1 Physikalisch-chemische und technologische Daten	14
1.1.1 Atombau	14
1.1.2 Struktur	17
1.1.3 Mechanische Eigenschaften	17
1.1.4 Eigenschaften von Fluiden	18
1.1.5 Akustische Eigenschaften	18
1.1.6 Optische Eigenschaften	18
1.1.7 Elektrische Eigenschaften	19
1.1.8 Magnetismus	19
1.1.9 Thermische Eigenschaften	20
1.1.10 Wärme- und Stofftransport	22
1.1.11 Chemisches Gleichgewicht	23
1.1.12 Elektrochemie	25
1.2 Wasserstoff und Alkalimetalle	26
1.3 Erdalkalimetalle	32
1.4 Bor und Erdmetalle	37
1.5 Kohlenstoffgruppe	43
1.6 Stickstoffgruppe	51
1.7 Sauerstoffgruppe	59
1.8 Halogene	66
1.9 Edelgase	72
1.10 Kupfergruppe und Zinkgruppe	76
1.11 Scandiumgruppe, Seltenerdmetalle, Actinoide	83
1.11.1 Lanthanoide	86
1.11.2 Actinoide	90
1.12 Titangruppe und Vanadiumgruppe	94
1.13 Chromgruppe und Mangangruppe	99
1.14 Eisenmetalle	104
1.15 Platinmetalle	109
2 Stoffdaten anorganischer Verbindungen	114
3 Qualitative anorganische Analyse	144
3.1 Vorproben aus der Ursubstanz	144
3.2 Flammenfärbung und Spektrallinien	145
3.3 Aufschlussverfahren	146
3.3.1 Löseversuche	146
3.3.2 Aufschluss anorganischer Stoffe	146
3.3.3 Aufschluss organischer Stoffe	147

3.3.4	Druck- und Mikrowellenaufschluss	148
3.4	Trennungsgang der Anionen	149
3.4.1	Lösliche Probe	149
3.4.2	Anionennachweise: Vorproben	149
3.4.3	Anionennachweise im Trennungsgang	152
3.4.4	Trennungsgang der halogenhaltigen Anionen	153
3.4.5	Trennungsgang der schwefelhaltigen Anionen	153
3.5	Trennungsgang der Kationen	154
3.5.1	Kationennachweise	155
3.5.2	Chloridfällung: Salzsäuregruppe	160
3.5.3	Sulfidfällung in saurer Lösung: H ₂ S-Gruppe	161
3.5.4	Hydroxidfällung: Urotropingruppe	162
3.5.5	Sulfidfällung in alkalischer Lösung: Ammoniumsulfidgruppe	162
3.5.6	Carbonatfällung und lösliche Gruppe	163
3.5.7	Organische Reagenzien	164
4	Quantitative Analyse	166
4.1	Lösungen und Mischphasen	166
4.1.1	Gehaltsangaben in Lösungen und Gasmischungen	166
4.1.2	Mittlere Stoffwerte in Gemischen	167
4.1.3	Mischen und Verdünnen	168
4.2	Maßanalyse	169
4.2.1	Stöchiometrische Grundlagen der Volumetrie	169
4.2.2	Säure-Base-Titration	171
4.2.3	Redoxtitration	173
4.2.4	Komplexometrie	178
4.2.5	Fällungstitration (Argentometrie)	181
4.3	Gravimetrie	182
4.3.1	Stöchiometrische Grundlagen der Gravimetrie (Gewichtsanalyse)	182
4.3.2	Gravimetrische Bestimmungen	183
4.4	Summenparameter und spezielle Titrationsen	190
4.4.1	Wasserhärte	190
4.4.2	Säure-Base-Titration	190
4.4.3	Rücktitration	191
4.4.4	Redoxtitration	192
4.4.5	Gasvolumetrie	192
4.5	pH-Rechnung in wässriger Lösung	193
4.6	Titrationenkurven	194
4.7	Indikatoren	196
4.7.1	Indikationsmethoden	196
4.7.2	Säure-Base-Indikatoren	196
4.7.3	Redoxindikatoren	198
4.7.4	Indikatoren für die Komplexometrie (Metallionenindikatoren)	199
4.8	Standardreferenzsubstanzen (Urtitersubstanzen)	201

II. Organische Chemie	203
5 Stoffdaten organischer Verbindungen	204
5.1 Kohlenwasserstoffe	204
5.2 Halogenkohlenwasserstoffe	208
5.3 Alkohole, Thiole und Ether	209
5.3.1 Alkohole und Phenole	209
5.3.2 Ether, Peroxide, Thioether	211
5.4 Carbonylverbindungen	212
5.4.1 Aldehyde und Ketone	212
5.4.2 Carbonsäuren	214
5.4.3 Carbonsäureester und Anhydride	217
5.5 Sulfonsäuren und ihre Derivate	218
5.6 Organische Stickstoffverbindungen	218
5.6.1 Amine	218
5.6.2 Aminosäuren	219
5.6.3 Amide und Sulfonamide	221
5.6.4 Nitro- und Nitroverbindungen	222
5.6.5 Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen	222
5.7 Tenside	224
5.8 Alkaloid-Stammsysteme	225
5.9 Umweltanalytisch-toxikologisch relevante Substanzen	226
6 Nomenklatur	235
6.1 Organische Reste und Stoffklassen	235
6.2 Radikale, Ionen und Liganden	240
6.3 Ringsysteme	243
7 Organische Analyse	245
7.1 Vorproben und Farbreaktionen	245
7.1.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften	245
7.1.2 Brennprobe	245
7.1.3 Löslichkeit organischer Verbindungen	245
7.1.4 Qualitativer Nachweis der Elemente	246
7.1.5 Vorproben auf funktionelle Gruppen	247
7.1.6 Nachweise für Alkaloide, Steroide, Peptide	248
7.2 Trennungsgang organischer Verbindungen	250
7.2.1 Löslichkeitstrennungsgang	250
7.2.2 Ethertrennungsgang	250
7.3 Derivate und Nachweisreaktionen	251
7.3.1 Reaktionen	251
7.3.2 Schmelztemperatur von Derivaten	255
7.4 Elementaranalyse und Molmassenbestimmung	260
7.4.1 Verbrennungsanalyse	260
7.4.2 Aufstellen von Summenformeln	260
7.4.3 Klassische Bestimmung der molaren Masse	261
8 Polymere	262
8.1 Technische Kunststoffe	262

8.2	Löslichkeit, Dichte und Schmelzverhalten	267
8.3	Verbrennung von Polymeren	271
8.3.1	Brennprobe	271
8.3.2	Pyrolyseprodukte	273
8.4	Spektroskopische Identifizierung von Kunststoffen	276
8.4.1	UV/Vis-Absorption	276
8.4.2	IR-Spektren	276
8.5	Weichmacher	284
II. Instrumentelle Analytik und Strukturaufklärung		287
9 Methoden der instrumentellen Analytik		288
10 Oberflächen- und Materialanalytik		292
10.1	Metallografie	293
10.1.1	Optische Mikroskopie	293
10.1.2	Elektronenmikroskop	293
10.1.3	Elektronenstrahlmikrosonde	294
10.2	Oberflächenanalytik mit Bindungsinformation	294
10.3	Röntgenografische Methoden	295
10.3.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	295
10.3.2	Durchstrahlungsprüfung	296
10.3.3	Kristallstrukturanalyse	297
10.4	Radiochemische Methoden	298
10.4.1	Radioaktiver Zerfall	298
10.4.2	Stabilität der Nuklide	298
10.4.3	Radiochemische Analyse	299
11 Atomspektroskopie		302
11.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	302
11.1.1	Physikalische Grundlagen	302
11.1.2	Atomabsorptionsspektrometer	302
11.1.3	Strahlungsquellen in der AAS	304
11.1.4	Methoden und Betriebsgase	305
11.1.5	Störungen bei der AAS	306
11.1.6	Fehlersuche bei AAS-Messungen	308
11.2	Atomemissionspektroskopie	309
11.2.1	Flammenfotometrie	309
11.2.2	Plasma-Anregung	309
11.2.3	Störungen bei ICP-OES	309
11.2.4	Störungen bei ICP-MS	314
11.2.5	Nachweisgrenzen atomspektroskopischer Methoden	315
12 Molekülspektroskopie		317
12.1	UV/Vis-Spektroskopie	317
12.1.1	Absorptionsspektrum von Molekülen	317
12.1.2	Spektralfotometrie	319
12.1.3	UV-Vis-Spektrometer	320

12.1.4	Farbzahlbestimmung	322
12.1.5	Fotometrische Analyse von Gasen und Ionen	322
12.1.6	Optische Aktivität	323
12.2	Infrarotspektroskopie	324
12.2.1	Molekülschwingungen und Rotationen	324
12.2.2	FTIR-Spektroskopie	325
12.2.3	Quantitative IR-Spektroskopie	326
12.2.4	IR-Banden	327
12.2.5	NIR-Spektroskopie	332
12.2.6	RAMAN-Spektroskopie	333
12.3	Massenspektrometrie	335
12.3.1	Ionisation und Fragmentierung	335
12.3.2	Auswertung von Massenspektren	337
12.4	Kernspinresonanzspektroskopie	343
12.4.1	Kernspin und NMR-Signal	343
12.4.2	^1H -NMR	344
12.4.3	^{13}C -NMR	348
13	Elektroanalytik	351
13.1	Potentiometrie und Korrosionsmessung	351
13.1.1	Potenziale und Spannungen	351
13.1.2	Bezugspotenzial	355
13.1.3	Potentiometrische pH-Messung und Titration	355
13.1.4	Ionensensitive Elektroden	357
13.1.5	Kalibriermethoden	358
13.1.6	Korrosionsmessung	358
13.2	Amperometrie und Voltammetrie	359
13.2.1	Amperometrische Sensoren	359
13.2.2	Cyclovoltammetrie	360
13.2.3	Polarografie und Voltammetrie	360
13.2.4	Inversvoltammetrie (Stripping-Voltammetrie)	364
13.2.5	Chronopotentiometrie	365
13.3	Coulometrie	366
13.3.1	Elektrogravimetrie	366
13.3.2	Coulometrische Titration	368
13.4	Konduktometrie und Impedanzspektroskopie	368
13.4.1	Leitfähigkeitsmessung	368
13.4.2	Leitfähigkeitstitration	370
13.4.3	Elektrodenvorgänge	370
13.5	Reale Lösungen	371
14	Thermische Analyse	372
14.1	Thermowaage	372
14.1.1	Thermogravimetrische Analyse	372
14.1.2	Veraschung	373
14.2	Kalorimetrie	373
14.2.1	Heizwert und Brennwert	373
14.2.2	Klassische Kalorimetrie	374

14.3 Analytische Anwendungen	375
14.3.1 Thermometrie	375
14.3.2 Differenzthermoanalyse (DTA)	375
14.3.3 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	376

IV. Trennmethoden 377

15 Chromatografie 378

15.1 Physikalisch-chemische Grundlagen	378
15.1.1 Absorptionskonstanten	379
15.1.2 Adsorptionskonstanten	380
15.1.3 Thermodynamik der Adsorptionschromatografie	382
15.1.4 Thermodynamik der Verteilungschromatografie	383
15.1.5 Methodenübergreifende Definitionen in der Chromatografie	384
15.2 Dünnschichtchromatografie (DC)	385
15.2.1 Trennverfahren und Phasen	385
15.2.2 Adsorptionswechselwirkungskräfte	385
15.2.3 DC-Platten: Beschichtung und Träger	385
15.2.4 Modelle zur Retention und Elutionsstärke von Lösemitteln	387
15.2.5 Trennung von Substanzen: stationäre Phasen und Laufmittel	390
15.2.6 Detektion in der Dünnschichtchromatografie	393
15.2.7 Sprühreagenzien	395
15.2.8 Korrigierte R_f -Werte	398
15.3 Gaschromatografie (GC)	400
15.3.1 Mobile Phase	400
15.3.2 Stationäre Phase	402
15.3.3 Polarität stationärer Phasen	405
15.3.4 Stationäre GC-Flüssigphasen nach Polarität	409
15.3.5 Kapillarsäulen	413
15.3.6 Auswahl stationärer GC-Phasen	415
15.3.7 Fehlerursachen	417
15.3.8 GC-Detektoren	422
15.4 Hochleistungsflüssigchromatografie (HPLC)	423
15.4.1 Druckabfall und Säulendruck	423
15.4.2 Elutionsmittel: reines Lösemittel als mobile Phase	424
15.4.3 Modifier: RP-HPLC	424
15.4.4 HPLC-Säulen: Hersteller und Auswahl	427
15.4.5 Struktur gebräuchlicher HPLC-Phasen	428
15.4.6 Spezielle stationäre HPLC-Phasen	429
15.4.7 HPLC-Säulen: Auswahl	431
15.4.8 Fehlersuche	437
15.4.9 Detektoren in der HPLC	440

V. Datenanalyse, Größen und Einheiten	441
16 Mathematischer Anhang	442
16.1 Fehlerrechnung	442
16.1.1 Messergebnis und statistische Messunsicherheit	442
16.1.2 Fehlerfortpflanzung	443
16.2 Numerische Verfahren	443
16.2.1 Lineare Regression	443
16.2.2 Interpolation und Nullstellen	443
16.2.3 Bestimmung von Wendepunkten	444
16.2.4 Numerische Intergration	444
16.2.5 LD50-Bestimmung	444
16.3 Statistische Auswertung	445
16.3.1 Mittelwerte	445
16.3.2 Partikelgrößenanalyse	445
16.3.3 Signifikanztests	446
16.3.4 Vierfeldertafel	446
16.3.5 Validierung analytischer Verfahren	447
16.3.6 Ausreißertests	448
17 Einheiten und Umrechnungsfaktoren	449
17.1 Internationales Einheitensystem (SI)	449
17.2 Umrechnung veralteter und unzulässiger Einheiten	451
17.3 Umrechnung von Einheiten aus der Chromatografie	451
17.4 Formelzeichen und Einheiten	453
17.5 Konstanten	456
Literatur und Internethinweise	457
18 Sachwortverzeichnis	459

	Fluor	Chlor	Brom	Iod	Astat
Atombau					
Atommasse	18,998 403 163	35,45 35,446 bis 35,457 wegen Isotopenge- winnung	79,904 79,901 bis 79,907	126,904 47	209,987 143 stabilstes Isotop $T_{1/2} = 8,3 \text{ h}$
Isotope (x_i in %)	^{19}F 100 Reinelement	^{35}Cl 75,5...76,1 ^{37}Cl 23,9...24,5	^{79}Br 50,5...50,8 ^{81}Br 49,2...49,5	^{127}I 100	^{215}At ^{217}At ^{219}At ^{216}At ^{218}At $\alpha \beta$
Elektronen- konfiguration	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
Oxidationsstufe	-1	-1, 1, 3, 5, 7	-1, 1, 3, 5, 7	-1, 1, 3, 5, 7	-1, 1, 3, 5, 7
Spektralterm	$^1\text{P}^0_{3/2}$	$^1\text{P}^0_{3/2}$	$^1\text{P}^0_{3/2}$	$^1\text{P}^0_{3/2}$	$^1\text{P}^0_{3/2}$
Ionisierungsenergie $X \rightarrow X^+ + e^-$ für 0 K (in eV) und 25 °C (in kJ/mol). Elektronenaffinität (EA) positiv für sehr stabile Anionen $X + e^- \rightarrow X^-$. EN = Elektronegativität					
E_i eV (kJ/mol)	17,4228 (1687)	12,9676 (1257)	11,8138 (1146)	10,4513 (1015)	—
EA (eV) (kJ/mol)	3,4012 334	3,6127 355	3,3636 331	3,0590 301	$\approx 2,8$ 276
$X_2 \rightarrow X_2^-$ (eV)	3,01	2,38	2,55	2,524; 4,226 I_3	—
EN M(-)	3,98	3,16	2,96	2,66	2,2
NMR	^{19}F	^{35}Cl	^{81}Br	^{127}I	—
γ ($s^{-1} T^{-1}$)	$25,1665 \cdot 10^7$	$2,6210 \cdot 10^7$	$7,2246 \cdot 10^7$	$5,3525 \cdot 10^7$	—
Empfindlich- keit vs. ^1H	0,83	0,004 70 Cl 0,003 55 ^{19}Cl	0,0985 Br 0,0487 ^{81}Br	0,0936 I	—
QM (m^2)	—	$-8,2 \cdot 10^{-30}$	$28 \cdot 10^{-30}$	$-79 \cdot 10^{-30}$	—
f (Hz)	94,077	9,798	27,006	20,007	—
Standard	CFCl_3	NaCl(aq)	NaBr(aq)	NaI(aq)	—
γ gyromagnetisches Verhältnis, QM = Quadrupolmoment, f NMR-Resonanzfrequenz gegen Standard, μ/ρ Massenschwächungskoeffizient für Röntgenstrahlung, XRD = Röntgendiffraktometrie					
Struktur					
(0 °C, 101 325 Pa)	Molekül	Molekül	Molekül	Molekülgitter	—
d (pm)	F-F 142	Cl-Cl 199	Br-Br 228	I-I 269 pm, KZ 1	—
Raumgruppe	—	—	—	Cmca , D_{2h}^{18} , $oC8$	—
Fester Zustand (gefroren)	Molekülgitter $\alpha < 45,6 \text{ K}$, 149 pm , C2/c ; $\beta > 45,6 \text{ K}$, $\text{Pm}3n$	Molekülgitter 198 pm, wie I_2	Molekülgitter 227 pm, wie I_2	$I_2(\text{II})$, Metall: >20,6 GPa, $\approx 321 \text{ pm}$	—
XRD					
μ/ρ (cm^2/g)					
Cu K_α / Mo K_α	16,4 / 180	106 / 11,4	96,6 / 95,8	294 / 37,1	—
Atomradius (pm)					
kovalent M-M	60	100	117	136	148
van-der-Waals	147	175	185	198	202
Ionenradius					
in Kristallen	-1 +5 +7	-1 +5 +7	-1 +5 +7	-1 +5 +7	+7
KZ 3 (pyramidal)	—	— 12 —	— 31 —	— 44 —	—
KZ 4	—	— — 8	— — 25	— — 42	—
KZ 6	133 — 8	181	196 — 39	220 95 53	62
Bindungslänge (pm)	F-H 92 F-F 142 F-O 142	Cl-H 128 Cl-Cl 199 Cl-F 163 Cl-O 170	Br-H 141 Br-Br 228 Br-F 176 Br-Cl 214	I-H 160 I-I 267 I-F 257 I-Cl 232 I-Br 247	—

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At		
Bindungs-enthalpie bei 25 °C (kJ/mol)	F–H 567 F–F 159 F–O 191	Cl–H 431 Cl–Cl 242 Cl–F 255 Cl–O 206	Br–H 366 Br–Br 193 Br–F 249 Br–Cl 219	I–H 298 I–I 151 I–F 280 I–Cl 211 I–Br 178	At–At ≈116		
IR/MW	Schwingungsspektrum: B_0 Rotationskonstante, $\tilde{\nu}$ Wellenzahl, $\chi\tilde{\nu}$ Anharmonizität, WW Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung, d Kernabstand, Θ Trägheitsmoment, D Dissoziationsenergie bei 0 K						
Grundzustand	F–F: $1\Sigma_g^+$	Cl–Cl: $1\Sigma_g^+$	—	—	—		
B_0 (cm ⁻¹)	0,8902	0,2441	0,0809	0,037 35	—		
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	916,6	564,9	323,2	214,57	—		
$\chi\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	—	4,0	—	—	—		
WW (cm ⁻¹)	—	0,007	—	—	—		
d (pm)	141,2	198,8	228,4	266,7	—		
k (N/m)	246,1	322,7	324,0	172,2	—		
Θ (kg m ²)	342,0·10 ⁻⁴⁷	114,84·10 ⁻⁴⁷	342,0·10 ⁻⁴⁷	749,74·10 ⁻⁴⁷	—		
Mechanik	V_m molares Volumen, ρ Dichte bei 101 325 Pa, κ Kompressibilität						
V_m (cm ³ /mol)	18,05	17,46	19,73	25,74	—		
ρ (g/cm ³)	1,686 (g)	3,214	3,186 Br ₂ (l) 3,1193 Br ₂ (l) 3,2023 Br ₂ (l)	4,930 (s)	—		
0 °C	—	—	—	—	—		
20 °C	—	—	—	—	—		
25 °C	—	—	—	—	—		
flüssig	1,513	1,565	—	—	—		
Sättigungs- zustand	1,638 (l) 65,8 K 1,578 (l) 74,9 K 1,532 (l) 81,7 K 1,505 (l) 85,7 K 1,484 (g) 88,5 K 1,434 (g) 94,73 K	—	3,0848 (l) 30 °C 3,0689 (l) 34 °C 3,0337 (l) 48 °C 3,0003 (l) 52 °C	—	—		
κ (MPa ⁻¹)	—	—	—	12,7·10 ⁻⁹	—		
Akustik	c Schallgeschwindigkeit longitudinal / transversal						
c (m/s)	336 (g)	206 (g)	149 (g) 118 °C	—	—		
Optik	n Brechzahl. Permittivität siehe Elektrik						
n 0 °C, 589 nm	1,000 206 (g)	1,000 773 (g)	1,001 132 (g)	—	—		
20 °C	—	1,3834	—	—	—		
flüssig	—	1,367 (-181 °C)	1,659 (15 °C)	—	—		
Thermo- dynamik	ΔH Enthalpieänderung, Umwandlungswärme, S Entropie, G Gibbs'sche Freie Enthalpie, p Druck, T Temperatur, c_p spezifische, $C_{m,p}$ molare Wärmekapazität, (s) fest, (l) flüssig, (g) gasförmig, (aq) wässrig						
Schmelzpunkt	-219,67 (53,48 K)	-101,5 (172 K)	-7,2	113,7	302		
Siedepunkt	-188,11	-34,04	58,8	184,4	333		
Tripelpunkt, kritischer Punkt, van-der-Waals- Konstante	ϑ_{tr} (°C)	p_{tr} (MPa)	ϑ_c (°C)	p_c (MPa)	ρ_c (kg m ⁻³)	a (Pa m ² /mol)	b (m ³ /mol)
	F ₂ -219,67	0,09	-128,74	5,1724	0,58	1,171	28,96
	HF -83,4	340·10 ⁻⁶	188	6,48	0,29	9,565	73,9
	Cl ₂ -103,1	1,19	143,8	7,991	0,573	6,594	56,224
	HCl -114,1	0,0135	51	8,31	0,45	3,726	40,813
	Br ₂ -7,25	0,0058	315	10,34	1,24	9,75	59,1
	HBr -88,0	0,0274	90	8,55	0,81	4,521	44,307
	I ₂ +113,6	0,012 11	546	11,7	1,64	—	—
	HI -50,8	49,3	151	8,2	1,05	6,309	53,03

Zentrifugat der H₂S- oder Urotropingruppe alkalisch machen mit 1 Spatel NH₄Cl + Ammoniakwasser. „Farbloses“ Ammoniumsulfid (NH₄)₂S oder festes Thioacetamid zugeben und erwärmen (ca. 60 °C, Wasserbad).

Schwemetallsulfide					Hydroxide	
Ni ₂ S ₃ /NiS	Co ₂ S ₃ /CoS	FeS	MnS	ZnS	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃

Lösen in kalter 2-molarer Salzsäure

Ni ₂ S ₃ /NiS	Co ₂ S ₃ /CoS	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
-------------------------------------	-------------------------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Lösen in Essigsäure/H₂O₂: Oxidation der Sulfide zu Sulfaten

Mit konz. HNO₃ oxidieren: Fe²⁺ → Fe³⁺, Mn²⁺ → Mn^{IV}, Cr³⁺ → Cr^{VI}, einengen. Alkalischer Sturz: Die Lösung auf 30%ige Natronlauge + 3%iges H₂O₂ gießen, zum Sieden erhitzen, zentrifugieren

Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe(OH) ₃	MnO ₂ -aq	[Zn(OH) ₃] ⁻	[Al(OH) ₄] ⁻	[CrO ₄] ²⁻
Nachweis:	1. Boraxperle 2. Thénards Blau 3. KSCN + Ether	Kochen in HCl 1. K ₄ [Fe(CN) ₆]: Berliner Blau 2. KSCN	Oxidations-schmelze	1. mit H ₂ S: ZnS 2. Rinmanns Grün	1. Fluoreszenz AlizarinS 2. Thénards Blau	1. Essigs./BaCl ₂ : BaCrO ₄ 2. H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + Ether: CrO(O ₂) ₂

3.5.6 Carbonatfällung und lösliche Gruppe

Bei Abwesenheit von CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, F⁻ und C₂O₄²⁻ verbleiben bei einer Vollanalyse im Zentrifugat der Urotropin- und (NH₄)₂S-Gruppe die Ionen der **Ammoniumcarbonatgruppe** der **löslichen Gruppe**.

Bei der Trennung der Erdalkalimetallionen wird überschüssiges Chromat entfernt durch Zutropfen von Na₂CO₃-Lösung, aufkochen, fällen mit (NH₄)₂CO₃-Lösung, chromatfrei waschen und lösen des Niederschlags in verdünnter Salzsäure.

Zentrifugat der Sulfidfällung mit konz. HCl ansäuern, H₂S verkochen, mit 2-molarer HCl aufnehmen. Ammoniakwasser (pH 8) + Ammoniumcarbonat. Kochen.

Ammoniumcarbonatgruppe			Lösliche Gruppe			
BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺

Lösen in Essigsäure, puffern mit festem Natriumacetat, fällen mit Kaliumdichromat

BaCrO ₄	Sr ²⁺	Ca ²⁺
Flammenfärbung		

+ Ammoniak + (NH₄)₂CO₃. Aufkochen.

SrCO ₃	CaCO ₃
-------------------	-------------------

Lösen: HCl (2 mol/L). Fällern: (NH₄)₂SO₄

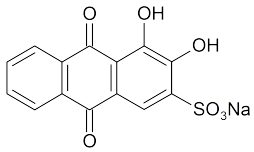
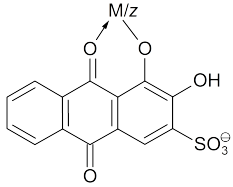
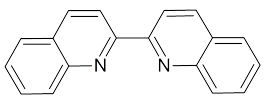
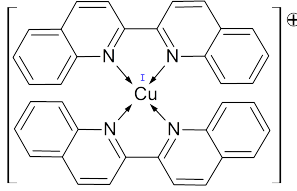
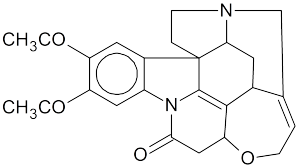
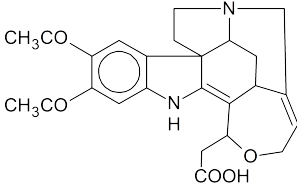
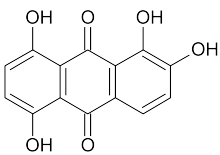
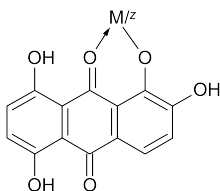
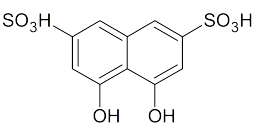
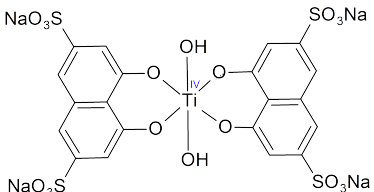
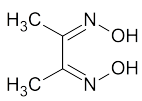
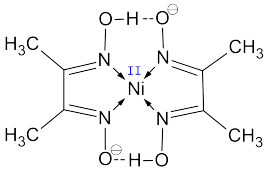
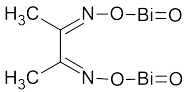
SrSO ₄	Ca ²⁺
Flammenfärbung	Flammenfärbung

Ammoniumsalze abrauchen. Mit Oxin fällen.

Mg(oxinat) ₂	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺
Lösen in HCl 1. + NH ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ : NH ₄ MgPO ₄ 2. Chinalizarin	Flammenfärbung		

3.5.7 Organische Reagenzien

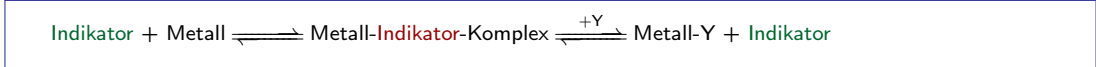
► 3.8. Gängige organische Reagenzien für die qualitative anorganische Analyse.

Name	Formel	Verbindung	Reagenzlösung	Ionen
Alizarin S			0,1 % in Wasser	M = Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , TiO ²⁺ , ZrO ²⁺
2,2'-Bichinolin (Cuproin)			eine Spatelspitze in DMF. Cu(I)-Komplex löslich in <i>n</i> -Butanol.	Cu ²⁺ vorher mit Ascorbin- säure reduzieren
Bruzin			geringe Menge Bruzin in konz. H ₂ SO ₄ gelöst. Tüpfelreaktion. <i>Kakothelin</i> : gelb bis rot.	Veraltet: NO ₃ ⁻
Chinalizarin			0,2 g/L in Ethanol. Essigsäure Proben- lösung + 1 mL Reagenzlösung + Natronlauge, bis Färbung entsteht.	M = Mg ²⁺ , Be ²⁺ , Ce ⁴⁺ , ZrO ²⁺ , La ³⁺
Chromotropsäure				M = TiO ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Cr ³⁺
Diacetyldioxim „Dimethylglyoxim“ <i>Tschugajeff</i> - Reagenz		 	Butan-2,3- diondioxim Natriumsalz a) gesättigte Lösung in Ethanol b) 0,1 mol/L in Wasser	M = Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Pt ²⁺ , Pb ²⁺ , Be ²⁺ , Pd ²⁺

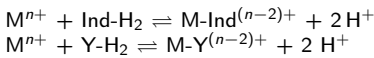
4.2.4 Komplexometrie

Die **komplexometrische Titration** nutzt Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und andere Komplexe zur Bildung von Chelatkomplexen mit verschiedenen Indikatoren.

Prinzip. Schwache Komplexbildner (Indikatorfarbstoffe = Ind) werden durch den Titrator (Komplexon Y) aus einem Metall-Indikator-Komplex verdrängt:



Die Gleichgewichte sind pH-abhängig, weshalb die Lösungen gepuffert werden müssen:



Unabhängig von ihrer Ladung verbinden sich Metallionen im Verhältnis 1 : 1 mit dem Indikator bzw. Titrator.

Stabilitätskonstanten

Indikatorkomplex $K_I = \frac{c(\text{M-Ind})}{c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{Ind}^{2-})}$

Titratorkomplex ($n = 2$) $K_{MY} = \frac{c(\text{M-Y})}{c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{Y}^{2-})}$

Dissoziationskonstante $K_D = \frac{1}{K_{MY}} \Rightarrow pK_{MY} = -pK_D$

Für eine Titration ist ein Komplex dann hinreichend stabil, wenn $pK_{MY} \geq 7$ ist.

Varianten der Komplexometrie

1. *Direkte Titration:* einfachste und genaueste Bestimmungsmethode
2. *Substitutions- oder Verdrängungstitration:* wenn kein geeigneter Indikator für den Analyt existiert. Die Probelösung wird mit Metallkomplexon (M-Y) versetzt, das freigesetzte Metallion anschließend titriert. Beispiel: $M^{2+} + \text{Mg-Y} \rightarrow \text{M-Y} + \text{Mg}^{2+}$. M ist Analyt, Mg wird titriert.
3. *Rücktitration:* Der Komplexbildner wird im Überschuss zugesetzt und mit einer Metallsalzmaßlösung (z. B. $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/L}$) zurücktitriert.

▷ **4.2. Maßanalytischer Faktor für 0,1-molare EDTA-Lösung.**

D = direkte Titration, S = Verdrängungstitration, R = Rücktitration. g/mol = mg/mmol

Analyt X	pK_{MY}	Art	pH (Medium)	Indikator, Farbumschlag	Bemerkung	F mg/mmol
Ag	7,3 16,5 Zn	S,R	ammoniakal.	Puffertablette	Ag^+ setzt aus zugegebenen Kalium-tetracyanonickolat Ni^{2+} frei, das mit EDTA reagiert; EDTA-Überschuss mit $c(\text{ZnSO}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$ zurücktitrieren.	21,574
Al	16,5 Zn	R	4,66	Dithizon		2,6982
	16,5 Zn	R	7,5	Eriochromschwarz T		2,6982
	16,5 Zn	R	5...6	Xylenolorange		2,698
As	—	—	—	—	Als $(\text{NH}_4)\text{MgAsO}_4$ ausgefällt, Mg-Überschuss wird zurücktitriert.	7,492
Au	18,4 Ni	S	10	Puffertablette	Zusatz von $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; Au setzt äquimolare Menge Ni^{2+} frei	19,697
Ba	7,8	D	ammoniakal.	Phthaleinpurpur		13,733
	7,8	D	10	Eriochromschwarz T		13,733
Bi	27,9	D	HNO_3 0,1...0,2 mol/L	Xylenolorange		20,898
	27,9	D	2...3	Pyrogallolrot		20,898
	27,9	D	2...3	Brenzcatechinviolett		20,898
Ca	10,7	D	8...10	Calcein		4,008
	10,7	D	12	Calconcarbonsäure		4,008
	10,7	D	10	Eriochromschwarz T		4,008
	10,7	D	12	Murexid		4,008

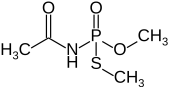
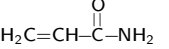
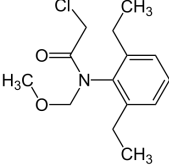
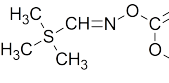
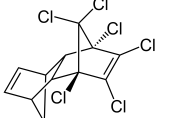
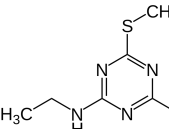
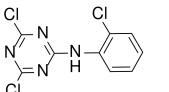
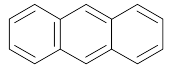
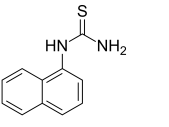
5.9 Umweltanalytisch-toxikologisch relevante Substanzen

Die Auswahl umweltanalytisch und toxikologisch relevanter organischer Verbindungen [28, 31, 92, 93] beschränkt sich auf zugelassene und nicht mehr zugelassene Pflanzenschutzmittel als auch auf toxische Verbindungen, die nicht mehr produziert oder unbeabsichtigt frei gesetzt werden.

Länder: **D** Deutschland (vor 1990: BRD), **A** Österreich, **CH** Schweiz, **EU** Europäische Union.

SVHC *Substances of Very High Concern*, besorgniserregende Stoffe der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA), die langfristig in der EU verboten werden sollen.

POP *persistent organic pollutants*, Stockholmer Übereinkommen über das weltweite Verbot persistenter organischer Schadstoffe (POP-Konvention, 2004).

Verbindung	Struktur	Schmelzpunkt Zersetzung °C	Siedetemperatur <i>p/hPa</i> °C	Dichte g/cm ³	Dampfdruck 20 °C hPa	Octanol-Wasser-Koeffiz. lg <i>k_{ow}</i>	Anwendung Zulassung Verbot
Acephat O,S-Dimethyl(acetamid)thio- phosphat		82...89	—	1,35	²⁵ 2,3	—	Insektizid, 1984
Acrylamid		84...86	241	1,13	9·10 ⁻³	-0,78	carcinogen im Tierversuch
Agrothion ▷ Fenithrothion							
Alachlor 2-Chlor-N-(2,6-diethylphenyl)- N-(methoxymethyl)-acetamid		40...41	^{0,03} 100 z > 105	1,13	2,1·10 ⁻⁵	3,09	Herbizid, 1992
Aldicarb 2-Methyl-2-(methylthio)- propionaldehyd-O-(N-methyl- carbamoyl)-oxim		99...100	^{6,7} 225	1,195	0,013	1,14	Insektizid, Aka- rizid, Nematizid EU
Aldrin 1,2,3,4,10,10-Hexachlor- 1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4- endo-5,8-exo-dimethanonaph- thalin		105	^{2,7} 145	1,7	0,31	5,8	Bodeninsektizid, D 1981, POP 2001
Ametryn 2-Ethylamino-4-isopropyl- amino-6-methylthio-1,3,5- triazin, N-Ethyl-N'-isopropyl-6- (methylthio)-1,3,5-triazin-2,4- diamin		88...89	z 1,19	0,011 od. 0,1	2,98	Blattherbizid	
Anilazin 2-Chlor-N-(4,6-dichlor-1,3,5- triazin-2-yl)anilin		159...160	z 1,7	8,2·10 ⁻⁹	3,02	Fungizid	
Anthracen		217	340	1,24	0,8	4,5	PAK, Verbren- nungsprozesse, SVHC
ANTU 1-Naphthylthioharnstoff		198	378	1,067	> 0,1	1,66	Rodentizid, D 1981
Arochlor ▷ PCB							

8.3 Verbrennung von Polymeren

Der **Sauerstoffindex** (LOI, *Lowest Oxygen Index*) gibt gemäß DIN EN ISO 4589-1/2/3 den kleinsten Sauerstoffanteil eines N_2/O_2 -Gemisches (in %) an, ab dem ein Werkstoff brennt.

8.3.1 Brennpobe

Polymer	Flamme	Rußent- wicklung	Geruch	Brandverhalten [57, 50, 62, 55]	LOI (%)
Polyolefine					
PE	hell, blauer Kern	—	paraffinartig (Rückstand)	tropft brennend ab; brennt nach Entfernen der Zündquelle weiter.	17
PP	▷PE	—	▷PE	▷PE	18
NR	—	—	Gummi	klebrige, schwarze Masse; schwer entflammbar	17,2
Fluorpolymere					
FKM	—	—	—	nicht entflammbar.	—
PCTFE	—	—	—	An der Luft nicht entflammbar.	95
PTFE	blaugrüner Saum	—	—	Brennt nicht an Luft. Zersetzung $>400\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Rotglut wird HF freigesetzt. Fluornachweis nach Natriumaufschluss.	95
PVDF	—	—	—	nicht brennbar. Zersetzung: HF, CO, niedermolekulare Fluorkohlenstoff- verbindungen, COF_2 . Giftig!	44
Vinylpolymere					
PVC hart	gelb	rußend	stechend (HCl)	Verbrennungsgase färben Indikatorpapier rot. Flamme erlischt nach Entfernen der Zündquelle. <i>Beilstein</i> -Probe positiv; Chloridnachweis im Natriumaufschluss.	36...80,6
PVC weich	leuchtend gelb	rußend	stechend	wegen Weichmachergehalt erlischt Flamme nicht nach Entfernen der Zündquelle	20,6...36
Styrolpolymere					
ABS	gelb	stark	süßlich	brennt nach Entfernen der Zündquelle weiter	19
PS	gelb flackernd	stark	süßlich	brennt nach Entfernen der Zündquelle weiter	17,8
Polyether					
PEEK	—	—	phenolisch	schmilzt $> 340\text{ }^\circ\text{C}$, Zersetzung $> 575\text{ }^\circ\text{C}$ zu CO, CO_2 , 4-Phenoxyphenol, 1,4-Diphen- oxybenzol; $>750\text{ }^\circ\text{C}$: Phenol, Dibenzofuran, Benzol, Benzophenon, Diphenyl, Fluoren u. a.	35
POM	lebhaft	—	Formaldehyd	brennt nach Entzündung von selbst	< 15
Cellulose					
Baumwolle	hell	—	Papier	rasch; wenig Asche: zwischen den Finger leicht verreibbar	20
CA	gelb	—	Essigsäure	lebhaft, schnell; geschmolzene Anteile sind hart mit schwarzer Kruste am Rand.	19
CP	dunkelgelb, sprühend	—	Papier	brennt nach Entfernung der Zündquelle weiter	17
Zellwolle, Viskose	—	—	—	▷Baumwolle	20

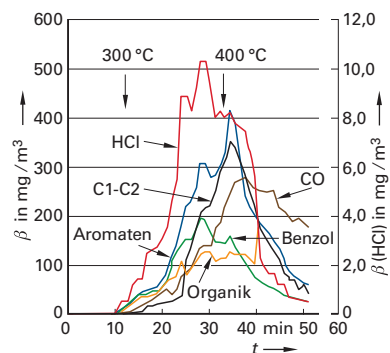
8.3.2 Pyrolyseprodukte

Das Polymer-Recycling und die chromatografische und thermoanalytische Untersuchung von Mehrkomponentensystemen nutzen die **Pyrolyse** (unter Luftabschluss) bzw. **Thermolyse** (unter Luftzutritt).

Zusammensetzung und Verteilung der Reaktionsprodukte hängen von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Luftzufuhr, Inertgas, Katalysator u. a.) ab.

Beispiel: Enthält ein technischer Kunststoff Polystyrol als Komponente, wird im Massenspektrum ein Peak bei $m/z = 104$ gefunden.

Hart-PVC spaltet beim gleichmäßigen Erwärmen von Raumtemperatur auf 400 °C große Mengen Chlorwasserstoff ab (▷ Abb. 8.2) [58]. Kettenbrüche führen zu Alkanen und *Diels-Alder*-Zyklisierung unter H_2 -Abspaltung zu Aromaten.



▷ 8.2. Thermolyse von Hart-PVC [58]

▷ **8.3. Polyethylen (PE-HD):** prozentuale Zusammensetzung des Pyrolyseprodukts bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen *unter Luftabschluss* [59]. Rückstand: Rest auf 100 %.

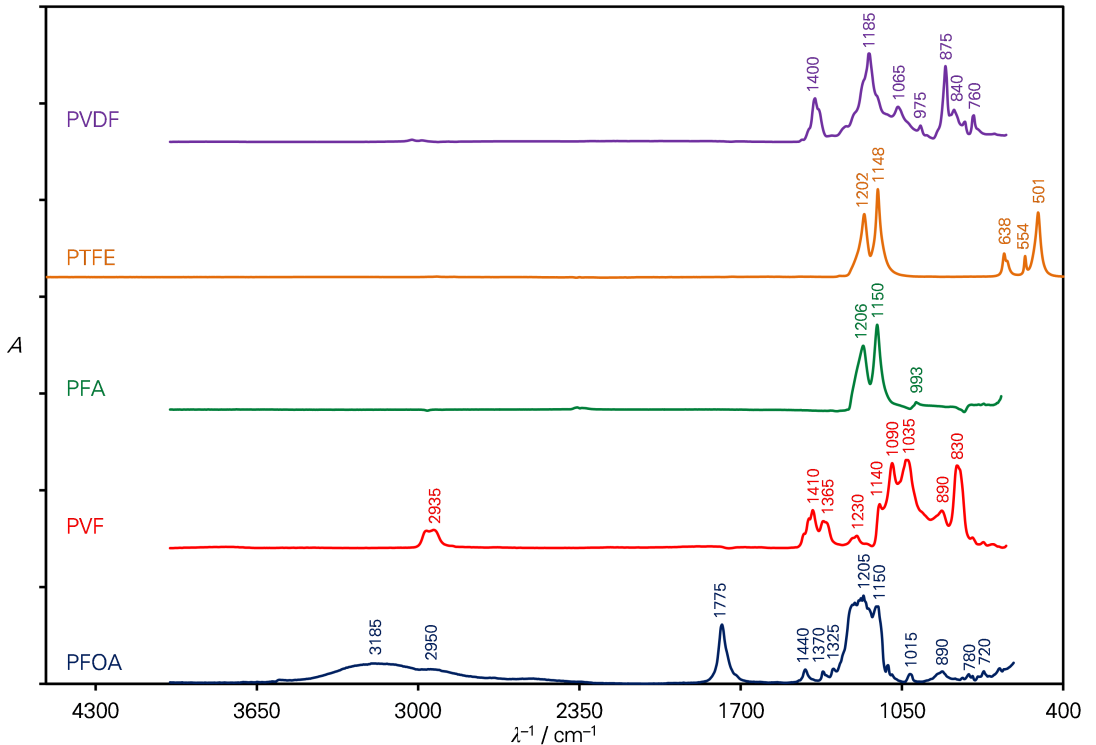
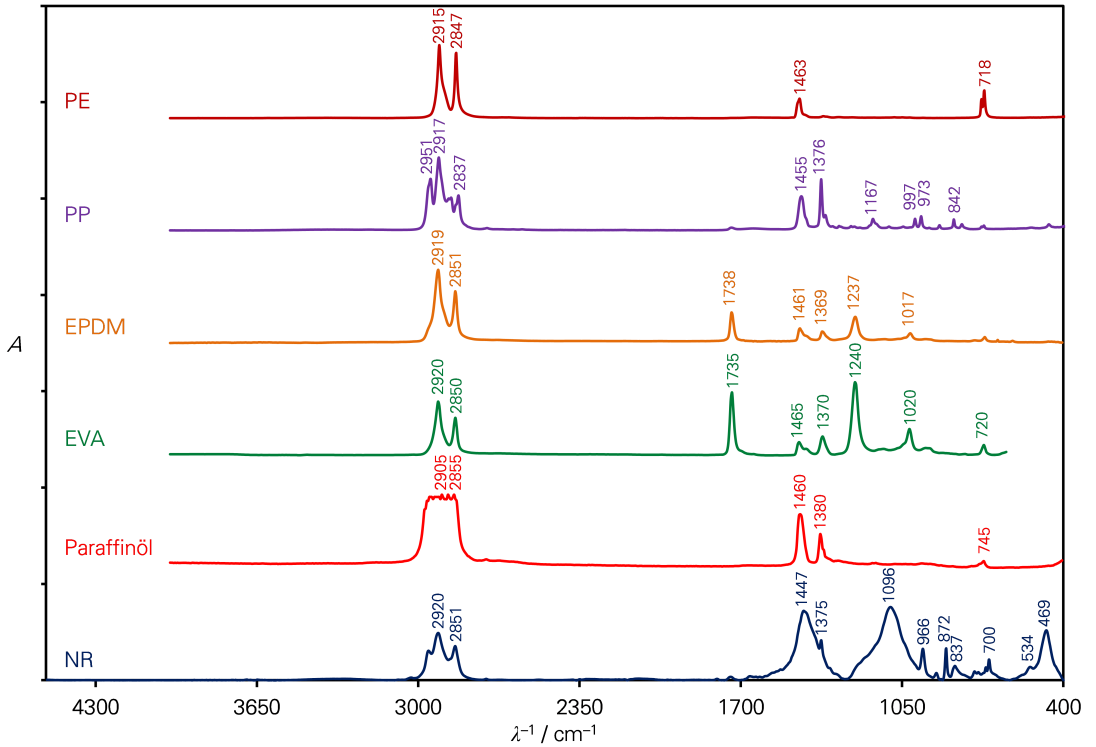
ϑ (°C)	t (min)	Öl	w (%) Wachs	Gas
400	680	31,3	7,7	45,4
450	175	52,5	8,9	34,7
500	80	44,3	29,0	25,4
550	50	8,8	52,0	38,5

▷ **8.4. PE-HD:** Pyrolyseprodukte (400 °C, 680 min, *unter Luftzutritt*) in der Gasphase. GC/MS-Befund [59].

Gasphase	w (%)	Pyrolyseöl	w (%)		
Methan	22,7	Dec-1-en	1,24	Hexadec-1-en	5,36
Ethan	27,4	Decan	1,12	n-Octadecan	5,60
Ethen	1,4	Undec-1-en	2,04	Cyclohexadecan	0,51
C ₃ H ₈ -Isomere	26,6	n-Undecan	1,78	Eicosa-1,19-dien	0,49
C ₄ H ₁₀ -Isomere	11,0	Dodecan-1-ol	3,50	Nonadec-1-en	5,09
C ₅ H ₁₂ -Isomere	6,9	n-Dodecan	3,19	n-Heptadecan	5,52
C ₆ H ₁₄ -Isomere	2,1	Tridec-1-en	4,62	Heptadec-1-en	0,51
		Tetradec-1-en	5,30	Octadec-1-en	4,43
		Tetradecan	4,82	Octadecan	5,47
		Tetradec-7-en	0,65	Octadec-1-en	0,69
		Pentadec-1-en	5,40	Nonadec-1-en	3,26
		Pentadecan	5,13	Nonadecan	4,67
		Eicosa-1,19-dien	0,48		

▷ **8.5. Polystyrol (PS):** prozentuale Zusammensetzung des Pyrolyseprodukts (Gasphase) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nach [60]. Beispiel zur Volatilität: Bei 362 °C verflüchtigen sich 83 % der Masse.

ϑ (°C)	Flüchtiger Anteil (%)	Styrol	Toluol	Stoffmengenanteil in %			
				Benzol	Propadien	Ethen	Ethan
362 (1 h, Vakuum)	83	94,4	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0
850 (35 s, Vakuum)	100	34,0	5,5	58,2	1,3	0,0	0,0
362 (1 h, He 1 bar)	83	50,5	5,6	43,9	0,0	0,0	0,0
850 (35 s, He)	98	12,9	14,1	18,5	1,1	49,2	4,2



▷ 8.15. Oben: Polyolefine. Unten: Fluorpolymere. Zum Vergleich: Paraffinöl, Perfluorooctansäure (PFOA) [102].

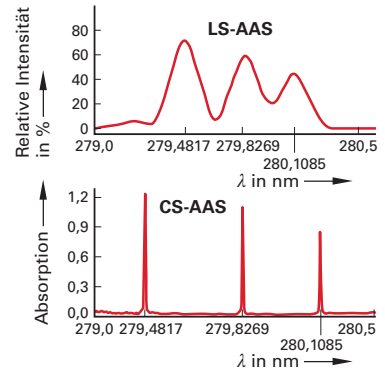
■ **Elektrodenlose Entladungslampe (EDL):** elementgebunden

■ **Xenon-Kurzbogenlampe (XKBL)**
 Multielementmethode; 10- bis 55-fache spektrale Strahllichte („Intensität“) einer herkömmlichen HKL.
 ▷ Abb. 11.6

Spektralbereich: 190...800 nm
 $p(\text{Xe}) = 5 \dots 20$ bar, kalt
 $p(\text{Xe}) = 15 \dots 60$ bar, in Betrieb
 Farbtemperatur: 5500...6000 K



▷ 11.6. Xenon-Kurzbogenlampe (CS-AAS). *Analytik Jena* [106]



▷ 11.7. Mangan-Triplett im Linien- und Kontinuumstrahler

11.1.4 Methoden und Betriebsgase

Gasreinheit. Die Ziffer vor dem Punkt gibt die Anzahl der 9er an und die nach dem Punkt die letzte Stelle. Die Angabe 5.0 bedeutet eine Reinheit von 99,999 %; 4.8 von 99,998 %.

Methode	Betriebsgase a) Oxidans, b) Brenngas	Reinheit	Volumenstrom (mL/min)	Brenngeschwindigkeit (cm/s)	Temperatur (°C)
Emissionspektroskopie					
AES (Flammenfotometrie)	a) synth. Luft b) Propan	4.5 2.5	8 0,3...0,45	43	1925
ICP-OES	Argon (Plasma)	5.0	10 000...19 000	7200...8200	
Absorptionsspektroskopie					
F-AAS (Flammen~)	a) synth. Luft, b) Wasserstoff für Alkali-/Erdalkalimetalle	4.5 5.0	8 6	324...440	2045
	a) synth. Luft, b) Acetylen	4.5 2.6	8 1,2...2,2	160...266	2400
	a) Lachgas N ₂ O, b) Propan	2.5 2.5	10 4	250	2630
	a) Lachgas, b) Wasserstoff	2.5 5.0	10 10	390	2690
	a) Lachgas, b) Acetylen	2.5 2.6	10 3,5...4,5	2600	2800
	a) Sauerstoff, b) Acetylen	5,5 2,6	—	1100...2480	3100
	a) Sauerstoff, b) Dicyan	—	—	140	4640
GF-AAS (Grafitohr~)	Argon (Schutzgas)	besser 4.8	Trocknung: ≈ 200; Messung: 0...70; Ausheizen: ≈ 300	—	2550 ...3000
HG-AAS	Hydridtechnik: Reduktion von As, Bi, Sn, Sb, Se, Te, (Ge, Pb) mit NaBH ₄ zu flüchtigen Hydriden, die mit Argon in eine beheizte Quarzküvette (850...1000 °C) überführt, dort zersetzt und atomisiert werden.				
CV-AAS	Kaltdampftechnik für Quecksilber: Gebundenes Hg mit SnCl ₂ oder NaBH ₄ reduzieren, mit Argon in eine auf 100 °C beheizte Küvette überführen. Anreicherung von Hg durch Amalgambildung mit Gold. Hg-Freisetzung durch rasches Erhitzen des Amalgams.				

11.1.6 Fehlersuche bei AAS-Messungen

Störung	mögliche Ursache	Abhilfe
geringe oder keine Absorption	Zerstäuberkapillare (<i>Nebulizer</i>) oder Probenansaugschlauch verstopft	Ansaugschlauch überprüfen, Stellschraube des Nebulizers demontieren und Kapillare reinigen. Seewasser, Fruchtsäfte, klinische Proben u. ä. filtrieren.
	falsche Lampe montiert oder falsche Wellenlänge gewählt	Die dem zu messenden Element entsprechende Lampe einbauen, Wellenlänge dem Konzentrationsbereich angepasst einstellen.
	Brenner falsch justiert	Brenner vertikal verschieben, dass seine Öffnung sich ca. 0,5 cm unterhalb des Lichtgangs befindet. Gegebenenfalls Brenner drehen.
	zu geringe Druckluftzufuhr	Druckluft erhöhen, bis 4...6 mL/min angesaugt werden. Die optimale Ansaugmenge kann je nach Hersteller variieren. Zur Überprüfung Messzylinder mit dest. Wasser verwenden.
	Nebulizer nicht optimiert	Versprühte Probenmenge durch Herein- oder Herausdrehen der Nebulizer-Stellschraube auf maximale Absorption einstellen.
	Spaltbreite zu klein	auf empfohlenen Wert (Betriebsanweisung) einstellen.
	Lampe nicht warm genug	Hohlkathodenlampe mindestens 30 min vorwärmen.
	Lampenstrom zu niedrig.	Hohlkathodenlampenstrom auf den empfohlenen Wert einstellen.
	Probenlösung und Kalibrierlösung	Lösungen aufkonzentrieren, event. Ansäuern und auf Niederschlagsbildung prüfen
	Flammenstöchiometrie	Das Brenngas/Oxidationsgas-Verhältnis muss für etliche Elemente optimiert werden. Ba, Mo, Si erfordern einen höheren Brenngasanteil, während für Cd, Cu und Ni ein höherer Anteil an Oxidationsgas vorteilhaft ist.
stark schwankende Messwerte	Lösung nicht stabil	Sehr verdünnte Lösungen ändern oftmals ihre Konzentration. Täglich aus einer Stammlösung frisch ansetzen und durch Säurezugabe auf pH 1...2 halten.
	Leicht ionisierbare Analyte	hinreichende Zugabe von Ionisationspuffer
	zu hoher Lampenstrom oder D ₂ -Lampe regelt nicht nach	empfohlene Werte einstellen.
Brenner zündet nicht.	Lampe defekt.	Lampe wechseln
	Nebulizerkapillare oder Ansaugschlauch verstopft	Überprüfen, reinigen, Lösungen filtrieren.
	Brenngas-/Oxidationsgasstrom zu gering	auf empfohlene Werte erhöhen
	Undichtigkeiten	Dichtheit überprüfen (Seifenlösung, Blasenbildung)
Ständiges <i>Re-Zero</i> während der Messung	Nebulizer nicht installiert	Nebulizer einbauen
	Zu geringe Flüssigkeitsmenge in der Flüssigkeitsfalle	Nach Öffnen des Verschlusses der Falle Wasser auffüllen, bis der Abflussschlauch überläuft
	Elektronik, Rechner, Geräteplatine	Rechner austauschen oder Service anfordern.

▷ **11.12. ICP-OES.** Empfohlene Messwellenlängen λ und interferierende Elemente nach DIN EN ISO 11 885 gemäß ihrer Nähe zur Messwellenlänge. Die Intensitäten sind als schwach, stark oder sehr stark gekennzeichnet.

Analyt	λ (nm)	Interferierende Elemente (störende Wellenlänge), nach DIN EN ISO 11 885, (—) ohne λ -Angabe
Ag	328,068	Fe (328,026 schwach), Mn (326,471 und 329,688), Zr (327,926 stark), Ba (328,150 schwach), Dy (328,009), Er (328,022), Rh (328,055), Sm (328,084), Tb (328,031), Y (328,091)
	338,289	Cr (338,268), Fe (338,398), Zr (338,787 stark, 338,830 stark), Mn (—), Sb (338,315), Mo (338,248), Pt (338,270), Sm (338,240), Tb (338,280), Yb (338,254 schwach), Er (338,206)
Al	167,079	Fe (167,074), Pb (167,133)
	308,215	Fe (307,572 und 309,158), Mn (308,205), V (308,211), OH (—)
As	396,152	Cu (—), Fe (396,114), Mo (3496,151), Zr (395,822; 396,666; 396,826 alle stark)
	188,979	Al (186,231 sehr stark), Cr (188,937; in der Nähe sehr stark 205,552), Fe (—), Ti (—)
	189,042	Cr (188,992 und 189,054; in der Nähe sehr starke 205,552)
	193,696	Al (193,691), Co (193,658 stark), Fe (193,663 und 193,727), W (—), V (—)
Au	197,197	Al (—), Co (197,071 sehr stark; 197,116 stark ; 197,252 stark), Fe (—), Pb (197,244 schwach), Ti (—)
	228,812	Cd (228,802)
	242,795	Mn (242,772), Os (242,790), evtl. Th (241,341), Ta (242,764), Pt (242,804), Co (242,493 stark und 243,221), F (—)
	267,595	Nb (267,594), Ta (267,590), evtl. U (266,917), Cr (267,716 stark), Th (—), Rh (267,434 stark), Ru (267,876)
B	208,209	Os (208,254), Ir (208,322), Re (208,392 stark; 208,559 sehr stark)
	182,528	S (182,625)
	208,957	Al (207,401 und 209,426), Mo (208,952)
	249,678	Fe (249,653), Cr (249,631), Co (249,882)
Ba	249,772	Co (249,882), Fe (249,782)
	239,425	—
	233,527	Fe (233,280), V (234,861)
Be	455,403	Cs (455,531), Ru (455,451), Sm (455,445), Zr (455,301 und 455,513)
	493,409	—, Er (493,411), Ho (493,489), La (493,483), Sc (493,425)
	313,042	Fe (233,280), V (313,027), Ce (313,087), Eu (313,073), Gd (313,081), Ho (313,099), Nb (313,079)
	243,861	Fe (243,818)
Bi	313,107	V (313,027)
	223,061	Co (225,673), Cu (223,008), Ti (—), V (—)
	306,772	Fe (306,724), Mo (306,973), Rh (306,740) Rh (306,730) Sm (306,754), Tb (306,720), Th (306,773), V (306,712)
Ca	315,887	Co (317,993), Mo (315,816)
	317,933	Fe (317,545), V (318,341)
	393,366	V (393,401), Zr (392,953 sehr stark; 393,412), Ce (393,373), Cu (393,327), Dy 393,300, Ru (393,355) Sc (393,338)
	396,847	Al (396,152)
Cd	422,673	V (422,776 sehr stark), Mo (422,773), Zr (422,776 sehr stark)
	214,441	As (214,408), Cr (—), Fe (214,445), Sc (—), Sb (214,486), Al (214,539), Pt (214,423)
	226,502	As (228,812), Co (226,487), Fe (226,505 und 226,439), Ni (226,446), Ti (226,512)
	228,802	As (228,812), Co (228,781), Sc (—)
	361,051	Diese Cd-Linie ist nicht sehr scharf, daher viele spektrale Interferenzen. Hauptinterferenzen: Fe (361,016), Ti (361,016), Mn (361,030), Ni (361,046)
Ce	394,275	Eu (394,221), Gd (394,263), Mo (394,304) K (394,253, schwach), Rh (394,272), Sm (394,324), Ag (394,297)
	413,380	Sb (413,363), Dy (413,385), Gd (413,416), In (413,415), Nd (413,336), Pr (413,361), Rh (413,342)
Co	228,616	Ti (228,618 schwach), Cr (228,627), Cu (228,665), Li (228,682), Ni (228,615), Rb (228,682), Ta (226,659), Sn (228,668)
	230,786	Mo (230,798), Ni (230,779)
	236,380	Fe (236,387 Hauptinterferenz), Cr (236,401)
	238,892	Fe (238,863 und 238,895 Hauptinterferenz), V (238,892)
Cr	205,552	Be (205,590 schwach), Cu (205,498), Fe (205,498), Mo (204,538 sehr stark), Ni (—), Ti (—)
	267,716	Mn (267,725), P (—), V (267,730 und 267,780), Dy (267,734 schwach), Ir (267,683), Mo (267,699) Pt (267,715), Te (267,713)
	283,563	Fe (283,595; 283,812; 283,246 stark), Mo (283,535 und 283,553), V (284,657), W (283,564)
	284,325	Fe (284,324; 284,359 und 284,363), Eu (284,396), Mo (284,373 schwach), Nb (284,265), Pr 284,298 (schwach), Rh (284,300), Ta (284,282), Zr (284,352)

12.2 Infrarotspektroskopie

12.2.1 Molekülschwingungen und Rotationen

Wärmebildkameras registrieren infrarotes Licht als Wärmestrahlung (▷Abb. 12.22, ▷Tab. 12.23). IR regt die Atome in chemischen Bindungen zu Schwingungen und Drehungen an, ohne Elektronenübergänge auszulösen.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hf = hc\tilde{\nu} \quad \text{und} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

E	Energie des Schwingungszustands	J
h	Planck-Konstante:	$6,626 \cdot 10^{-24}$ Js
f	Frequenz der Schwingung	Hz
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum:	$299\,792\,458$ m s ⁻¹
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	m ⁻¹

■ IR-Spektren sind gegen die **Wellenzahl** (in cm⁻¹) aufgetragen, d. h. die Zahl der Wellenberge und Täler je Längeneinheit in Ausbreitungsrichtung.

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96\,485 \text{ J mol}^{-1} = 8065,54 \text{ cm}^{-1}$$

$$\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}} = \frac{10\,000}{\lambda/\mu\text{m}} = \frac{10^7}{\lambda/\text{nm}}$$

■ **Schwingungsspektrum.** Die chemische Bindung verhält sich wie ein *anharmonischer Oszillator*. Die rücktreibende Kraft ist bei Stauchung wegen Abstoßung der Atome größer als bei Dehnung um dieselbe Distanz (▷Abb. 12.24). Bei starker Energiezufuhr dissoziiert das Molekül.

Morse-Funktion (empirisch)

$$E_{\text{pot}}(r) = E_{\text{diss}} [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2; \quad a = \sqrt{\frac{N_A k}{E_{\text{diss}}}}$$

Die Schwingung kann nur diskrete Zustände (Energierterme) einnehmen, die waagrechten Linien in ▷Abb. 12.24 und 12.3.

$$E_{\text{vib}} = hf = hf_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 f_0^2}{4E_{\text{diss}}} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

E	Energie: diss = Dissoziation vib = Schwingung, pot = potentiell	J
f_0	Grundschiwingung, Lichtfrequenz: $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{red}}}}$	Hz
k	Federkonstante	kg s ⁻²
m_{red}	reduzierte Masse: fiktiv im ruhenden Schwerpunkt $m_{\text{red}} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$	kg
r	Bindungslänge, Kernabstand	m
v	Schwingungsquantenzahl: $v = 0, 1, 2, 3, \dots$	
λ	Wellenlänge: $\lambda = c/f_0$	m

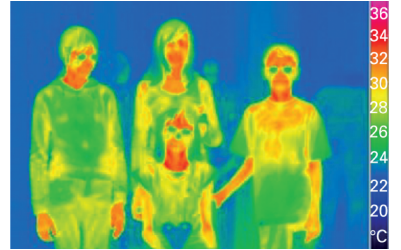
Auswahlregel: Bei Schwingungsübergängen muss sich die Schwingungsquantenzahl ändern: $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

- $v: 0 \rightarrow 1$: 1. Harmonische, Grundschiwingung
- $v: 0 \rightarrow 2$: 2. Harmonische, Oberschiwingung
- $v: 0 \rightarrow 3$: 3. Harmonische

■ **Rotationsfeinstruktur.** Jeder Schwingungsübergang ist von Rotationsübergängen begleitet. Die Feinstruktur ist nur bei Gasen sichtbar; Flüssigkeiten und Festkörper zeigen unstrukturierte Schwingungsbanden. Rotationslinien verdichten sich an der kurz- und langwelligen Schwingungsteilbande zu *Bandenkanten*, weil der mittlere Atomkernabstand im angeregten Schwingungszustand wächst bzw. abnimmt.

R-Zweig	$\Delta J = +1$	$\tilde{\nu}$ groß; Anregung > Schwingungsenergie
Trennlinie:	$\Delta J = 0$	Rotation verboten! (J Rotationsquantenzahl)
P-Zweig	$\Delta J = -1$	$\tilde{\nu}$ klein; Anregung < Schwingungsenergie

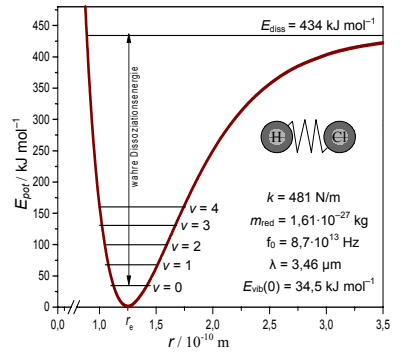
■ **Freiheitsgrade.** Ein N -atomiges Molekül besitzt $3N$ Bewegungsmöglichkeiten (Freiheitsgrade): Translation (Verschiebung) in die drei Raumrichtungen, Drehungen (Rotation) um drei Achsen im Raum und $3N - 6$ Normal- oder Eigenschwingungen an den chemischen Bindungen. ▷Tab. 12.25



▷ 12.22. Wärmebild [102]

▷ 12.23. Spektralbereiche

Bereich	Wellenlänge (μm)	Wellenzahl (cm ⁻¹)
NIR	0,8 ... 2,5	≤ 12500
MIR	2,5 ... 16,7	≤ 4000
FIR	16,7 ... 330	30 ... 600
IRA	0,78 ... 1,4	
IRB	1,4 ... 3	
IRC	3 ... 1000	



▷ 12.24. Anharmonischer Schwinger [102]

▷ 12.25. Freiheitsgrade

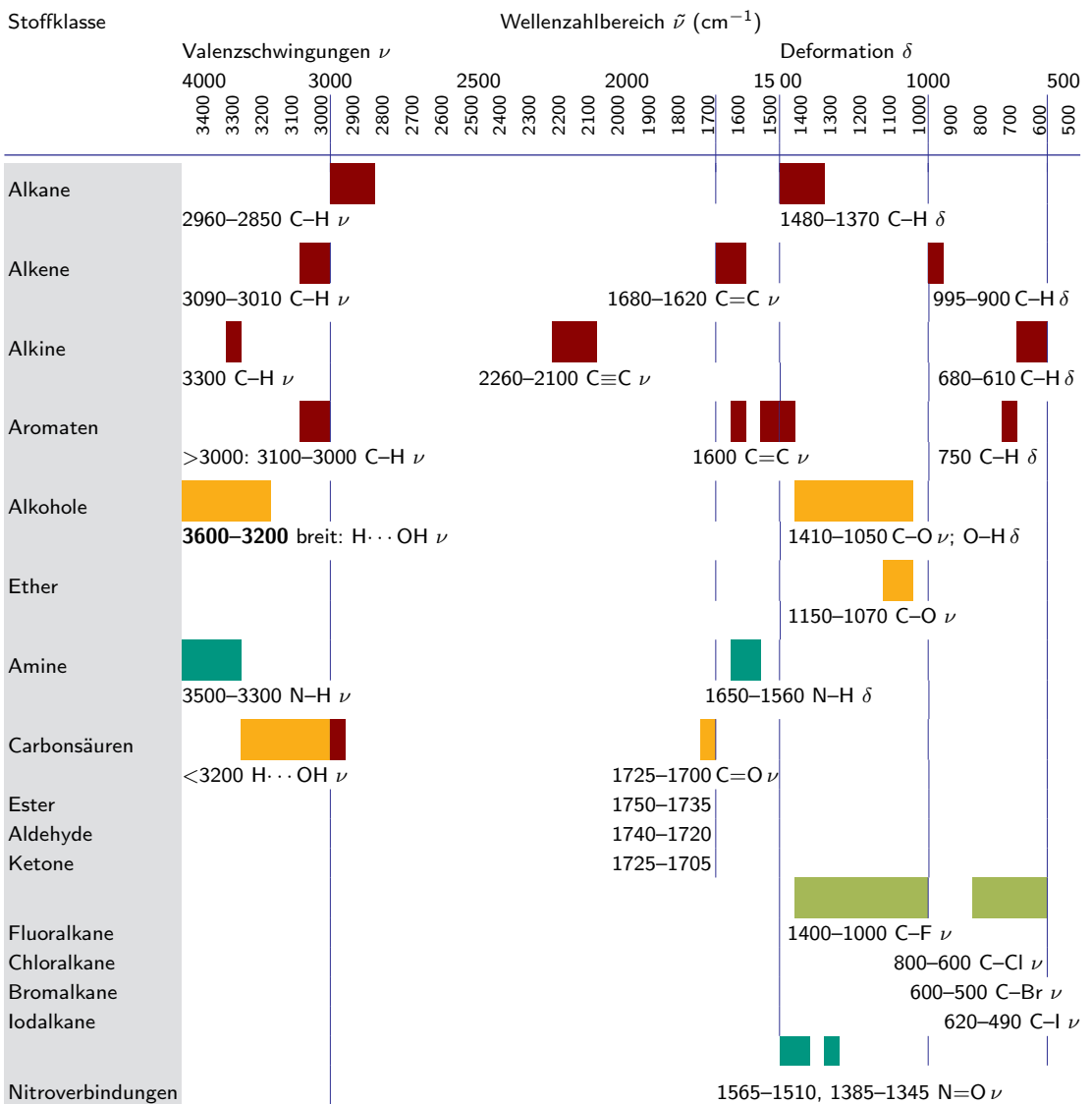
Bewegung	Molekülbau		
	gewinkelt	linear	ringförmig
Translation	3	3	3
Rotation	3	2	3
Schwingung	$3N-6$	$3N-5$	$3N-6$
Valenz	$N-1$	$N-1$	N
Deformation	$2N-5$	$2N-4$	$2N-6$

12.2.4 IR-Banden

Interpretation von IR-Spektren. Moderne Geräte unterstützen die Substanzzuordnung durch umfangreiche Spektren-datenbanken. Für den Bibliotheksvergleich eignet sich besonders der Fingerprint-Bereich bei kleinen Wellenzahlen, der dem „Fingerabdruck“ des Moleküls gleicht. Die manuelle Auswertung des IR-Spektrums verrät die **Stoffklasse** und ist unverzichtbar bei der Analyse von Stoffgemischen, wenn die Datenbanksuche unsinnige Strukturen vorschlägt.

1. Die Spektreninterpretation beginnt bei hohen Wellenzahlen links im Spektrum. Mit ▶ Tab. 12.35 wird das Kohlenstoffgerüst ermittelt, dann die funktionellen Gruppen. Die tabellierten Wellenzahlen sind nur ungefähre Angaben.
2. Links bzw. rechts von 3000 cm^{-1} liegen aromatische bzw. aliphatische Verbindungen. Benzolähnliche Stoffe zeigen eine Dreifinger-Bande oberhalb 3000 cm^{-1} und Kontrollbanden bei 1600, 1500 und 1450 cm^{-1} ; der Fingerprintbereich bei 700–800 cm^{-1} codiert das Substitutionsmuster *mono*, *ortho*, *meta*, *para* oder eine Trisubstitution.
3. Auffällig ist die breite OH-Bande bei grob 3400 cm^{-1} . Besteht sie aus 2–3 schmalen Teilbanden, lautet die Interpretation: NH_2 -Gruppe. Bei etwa 1700 cm^{-1} zeigen sich CO-Gruppen von Carbonylverbindungen.

▶ 12.35. IR-Banden



Charakteristische Massen und Differenzen

▷ 12.55. Ionen und Differenzen in Massenspektren: Sauerstoffspezies, Stickstoffspezies, Schwefelspezies
 Abkürzungen: Ph = C₆H₅, Et = CH₃CH₂, CO = Carbonyl, ar. = aromatisch, D. = Derivat, subst. = substituiert

Masse	Fragment	Massendifferenz	Hinweise auf Stoffklassen (Kontrollpeak)
15	CH ₃ ⁺	Methyl CH ₃ ·	unspezifisch; +14: Methylierung, Umesterung
17	OH ⁺ , NH ₃ ⁺	·OH	unspezifisch
18	H ₂ O ⁺	H ₂ O	unspezifisch, Luft
19	F ⁺ , H ₃ O ⁺		Fluorderivat; Hydrolyse von Nitrilen
20	HF ⁺		Fluorderivat
26	C ₂ H ₂ ⁺ CN ⁺	CH≡CH, ·CN	unspezifisch Nitril
27	C ₂ H ₃ ⁺ HCN ⁺	Vinyl ·CH=CH ₂ HCN	unspezifisch aromatisches Amin, N-Heterocyclus od. Nitril (92, 65)
28	C ₂ H ₄ ⁺ CO ⁺ N ₂ ⁺	Ethen CH ₂ =CH ₂ CO N ₂	Ethylester (<i>McLafferty</i>), O- oder N-Ethylderivat (Onium); Aldehyd, Chinon, O-Heterozyklus, Lacton, Phenol; Diazoverbindung, Luft
29	C ₂ H ₅ ⁺ CHO ⁺	Ethyl CH ₃ CH ₂ · ·CHO	Ethylderivat Aldehyd, ar. Methylether
30	C ₂ H ₆ ⁺ CH ₂ =NH ₂ ⁺ , NO ⁺	CH ₂ O·	unspezifisch cyclischer Ether, aromatischer Methylether; 16: O ⁺ sek. Acylamid, Amin; Nitrosamin; Nitroverbindung; 46: NO ₂ ⁺
31	CH ₂ =OH ⁺		prim. Alkohol, Methylester, Ether. 32: Methanol
32	CH ₄ O ⁺ O ₂ ⁺ S ⁺		Methanol Peroxid; Luftsauerstoff Schwefelverbindung
33	CH ₂ F ⁺ HS ⁺		Fluoraliphat Schwefelderivat
34	H ₂ S ⁺		Schwefelverbindung
35/37	³⁵ Cl ⁺ , ³⁷ Cl ⁺	Chlor	Chlorderivat, Hydrochlorid, Ammoniumchlorid
36/38	HCl ⁺	HCl	Chlorderivat, Hydrochlorid, Ammoniumchlorid
39	C ₃ H ₃ ⁺		Alkin, Aromat
40	Ar ⁺		Argon aus Luft
41	C ₃ H ₅ ⁺ CH ₃ CN ⁺ CH ₂ =C=NH ⁺		Allylderivat H ₂ C=CH-CH ₂ R C-Methyl-N-heterozyklus; Acetonitril Oxim
42	C ₃ H ₆ ⁺ C ₂ H ₂ O ⁺ [CH ₂ =N=CH ₂] ⁺	Propen	unspezifisch Acetylderivat cyclisches Amin
43	C ₃ H ₇ ⁺ C ₂ H ₃ O ⁺ [CH ₂ =NH=CH] ⁺ HN=C=O ⁺	Propyl CH ₃ CH ₂ CH ₂ · Acetyl CH ₃ CO·	Propyl-, Isopropylderivat Acetylderivat, Methylketon zyklisches Amin Urethan
44	CH ₂ =CHOH ⁺ CO ₂ ⁺ CH ₂ =NHCH ₃ ⁺ [NH ₂ =C=O] ⁺	C ₂ H ₄ O CO ₂	Aldehyd (<i>McLafferty</i>), Vinylether, Cyclobutanol-D. Luft, Carbonat, Carbonsäure Carbonsäureamid, Amin prim. Carbonsäureamid

12.4.2 ¹H-NMR

■ **Auswahlregel.** Es gibt $(2I + 1)$ Einstellmöglichkeiten für μ_i zwischen $-I$ und $+I$. Kerne mit $I = 1/2$ stellen sich in und gegen die Magnetfeldrichtung ein, wobei der β -Zustand in Feldrichtung energieärmer ist als der α -Zustand. Es sind nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt. Die Energiedifferenz ΔE zwischen den Zuständen hängt vom äußeren Magnetfeld ab.

$$\Delta E = hf = \gamma_N \hbar B \quad | \quad \Delta m_l = \pm 1$$

■ **NMR-Signal, Nuclear Magnetic Resonance.** Bei konstanter Frequenz f (60. . 900 MHz) und zunehmendem Magnetfeld B werden immer mehr Kerne angeregt. Die Verteilung der Kerne ist nicht 50 : 50; der energieärmere α -Zustand ist geringfügig stärker besetzt.

Boltzmann-Verteilung:
$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\Delta E/(kT)} = e^{h\gamma B/(2\pi kT)}$$

E Energie (J); N Zahl der Zustände; k Boltzmann-Konstante: $1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K
Für ¹H beträgt das Verhältnis $N_\beta/N_\alpha = 0,999\,9903$ bei einem äußeren Magnetfeld von $B_0 = 1,41$ T (60 MHz-Spektrometer). Das bedeutet:

Den 10 000 000 Protonen im β -Zustand stehen 10 000 097 Protonen im α -Zustand gegenüber. Im Resonanzfall werden die 97 „Überschussprotonen“ angeregt, die dabei in den β -Zustand wechseln. Die Kreisfrequenz ω , bei der dies geschieht, beträgt $\omega = \gamma B$. Dies entspricht einer Frequenz von $f = \frac{\gamma}{2\pi} B$. Da jeder NMR-aktive Kern ein anderes gyromagnetisches Verhältnis γ hat, absorbieren die Kerne bei unterschiedlichen Frequenzen.

Bei der **Relaxation** beschreiben die Spitzen der Kern-Magnetfeldvektoren eine Rotationsbewegung auf einer gedachten Kugeloberfläche. Unterschiedlich sind: die *longitudinale Relaxationszeit* T_1 (Spin-Gitter-Relaxationszeit), bei der die Spins wieder „von Nord nach Süd“ umklappen, und die *transversale Relaxationszeit* T_2 (Spin-Spin-Relaxationszeit), bei der die gebündelt orientierten Spins unter Maximierung der Entropie wieder auseinanderlaufen. Das Umklappen der Präzessionsrichtung erzeugt einen messbaren *Kerninduktionsstrom* (NMR-Signal). Als Antwort auf einen Radiofrequenzimpuls wird ein zeitlich exponentiell abklingendes Signal (Impulsinterferogramm) $y(t)$ registriert und das NMR-Spektrum $Y(f)$ durch *Fourier-Transformation* berechnet.

■ **Abschirmeffekt.** Die Elektronenhülle („chemische Umgebung“) schwächt das Magnetfeld am Ort des Atomkerns, sodass Bindungszustände durch die Resonanzfrequenz unterscheidbar sind.

$$H_{\text{eff}} = H - \sigma H = H(1 - \sigma)$$

■ **Chemische Verschiebung, chemical shift.** Auf den Tetramethylsilan-Standard $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS bei 0 ppm) bezogene Resonanzfeldstärke. δ ist groß bei „tiefem Feld“, d. h. entschirmtem Atomkern durch elektronenziehende Gruppen an Alkylresten (*induktiver Effekt*) oder konjugierten Systemen (*mesomerer Effekt*).

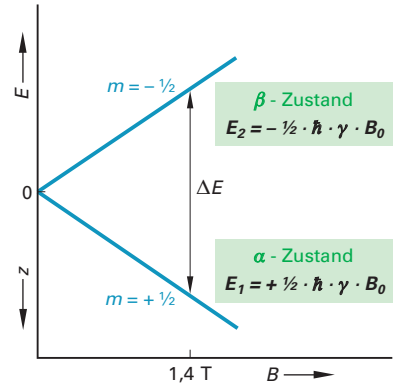
$$\delta = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{H - H_{\text{TMS}}}{H_{\text{TMS}}}$$

■ **Integral der NMR-Signale.** Je mehr gleichartig gebundene Kerne, umso stärker das Signal. **Beispiel:** $\text{COOH} : \text{C}_6\text{H}_5 : \text{CH}_2 = 1 : 5 : 2$.

■ **Aufspaltung der NMR-Signale** in „Multipletts“ durch die Spin-Spin-Kopplung: N benachbarte Kerne mit Kernspin I spalten $(2NI + 1)$ -fach auf.

- Beispiel:** ¹H-NMR: Das Nachbar-C-Atom hat
- kein H-Atom: Singulett
 - ein H-Atom: Dublett (1 : 1)
 - 2 H-Atome: Triplett (1 : 2 : 1)
 - 3 H-Atome: Quartett, Quadruplett (1 : 3 : 3 : 1)
 - OH oder NH₂: Singulett

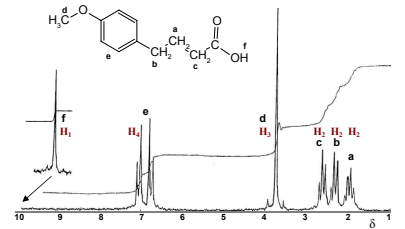
■ Langlebige **dynamische Molekülzustände** $A \rightleftharpoons B$ sind durch zwei Linien unterscheidbar. Bei kurzlebigen Zuständen ist die gemessene mittlere Linie umso schärfer, je instabiler der Zustand ist.



▷ **12.58.** Aufspaltung der Wechselwirkungsenergie des magnetischen Moments des Protons mit dem äußeren Magnetfeld

H	lokale magnetische Feldstärke (A/m)
H_{eff}	Feldstärke am Kernort (A/m)
σ	Abschirmkonstante (—)

Δf	Resonanzfrequenz gegen TMS (Hz)
f_0	Betriebsfrequenz (MHz)
δ	chemische Verschiebung; Maß für die Stärke des Abschirmfeldes: 1 ppm = 10^{-6} = 1 Hz/MHz
τ	Alternative Skala: $\tau = \delta + 10$ ppm



▷ **12.59.** ¹H-NMR-Spektrum von C₁₁H₁₄O₃: Multipletts und Integral.

▷ 12.61. ¹H-NMR: chemische Verschiebung gegen TMS

Substituent X	Methyl- CH ₃ -X	Methylen- -CH ₂ -X	Methin-)CH-X	X	CH ₃ -X	-CH ₂ -X)CH-X
-C-CH ₂	0,95	1,20	1,55	-Br	2,70	3,40	4,10
-C-NR ₂	1,05	1,45	1,70	-NR ₃ ⁺	2,95	3,10	3,60
-C-C=C	1,00	1,35	1,70		2,95	3,35	3,85
-C-C=O	1,05	1,55	1,95	-SO ₃ R	2,95	—	—
-C-NR ₂	1,10	1,50	1,80	-Cl	3,05	3,45	4,05
-CH-CO-R	1,10	1,50	1,90	-OH; -OR	3,20	3,40	3,60
-C-CONR ₂	1,10	1,50	1,80	-PAR ₃	3,20	3,40	—
-C-COAr	1,15	1,55	1,90	-NH ₂	3,50	3,75	4,05
-C-COOR	1,15	1,70	1,90		3,65	4,10	4,95
-C-Ar	1,15	1,55	1,80	-OAr	3,80	4,00	4,60
-C-OH	1,20	1,50	1,75		3,80	4,20	5,05
-C-OR	1,20	1,50	1,75		3,95	4,30	—
-C-C≡CR	1,20	1,50	1,80	-F	4,25	4,50	4,80
-C-C≡N	1,25	1,65	2,00	-NO ₂	4,30	4,35	4,60
-C-SR	1,25	1,60	1,90	Cyclopropan	—	0,20	0,40
-C-OAr	1,30	1,55	2,00	Cyclobutan	—	2,45	—
-C-O-CO-R	1,30	1,60	1,80	Cyclopentan	—	1,65	—
-C-SH	1,30	1,60	1,65	Cyclohexan	—	1,50	1,80
-C-SO-R und -C-SO ₂ R	1,35	1,70	—	Cycloheptan	—	1,25	—
-C-NR ₃ ⁺	1,40	1,75	2,05	Funktionelle Gruppen			δ(H)
-C-O-N=O	1,40	—	—	H-C≡CH	2,35		
-C-O-CO-CF ₃	1,40	1,65	—	H-C≡C-C=C	2,75		
-C-Cl	1,55	1,80	1,95	H-C≡CAr	2,90		
-C-F	1,55	1,85	2,15	HS-R	1...2		
-C-NO ₂	1,60	2,05	2,50	HS-Ar	2,8...3,6		
-C-O-CO-Ar	1,65	1,75	1,85	HN-R	0,5...5		
-C-I	1,75	1,80	2,10	HN-Ar	3...6		
-C-Br	1,80	1,85	1,90	HO-R	0,5...4,5		
-CH ₂	0,90	1,30	1,50	HO-Ar	4,5...6,5		
-C=C	1,60	2,05	—	HAr	7,20		
-C≡C	1,70	2,20	2,80		8,1		
	2,00	2,25	2,50		9,4...10,0		
	2,00	2,25	2,40		9,7...10,5		
-SR	2,05	2,55	3,00	HO-N=C (Oxim)	9...12		
-O-O	2,10	2,30	2,55		10...12		
	2,10	2,35	2,65		11...12		
-C≡N	2,15	2,45	2,90	Ringsystem			
-I	2,15	3,15	4,25	δ(H) _α	δ(H) _β	δ(H) _γ	
	2,20	2,40	—	Tetrahydrofuran	3,7	1,8	
-Ar	2,25	2,45	2,85	Pyrrolidin	2,7	1,6	
-NR ₂	2,25	2,40	2,80	Tetrahydrothiophen	2,8	1,9	
-S-S-R	2,35	2,70	—	Oxan	3,6	1,6	
	2,40	2,70	3,40				
-SAr	2,40	—	—				
-NR ₂	2,60	3,10	3,60				
	2,60	3,05	—				

Substanzgruppe	stationäre Phase	Laufmittel
Nucleotide	Cellulose	Ammoniumsulfat (ges.), 1 mol/L Natriumacetat, <i>i</i> -Propanol (80:18:2)
	HPTLC (Nano-SIL NH ₂) Polyamid 6 (POLYGRAM®)	Ethanol/Wasser mit 2 mol/L LiCl (60:40) zweidimensional; Laufrichtung A: 74 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄ , 0,4 g/L (NH ₄)HSO ₄ in Wasser; Laufrichtung B: 74 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄ , 0,4 g/L (NH ₄)HSO ₄ , 4 g/L Na-EDTA in Wasser
	HPTLC (Nano-SIL C18-50)	Essigsäure/Methanol/Wasser (10:20:70) oder <i>w</i> (KBr) = 1 % wässrig/Methanol (80:20) oder 0,05 mol/L(NH ₄ Br)/Methanol (80:20)
	polyethylenimprägnierte Cellulose (CEL 300 PEI)	zweidimensional; Laufrichtung A: 0,75 mol/L Tris(hydroxymethyl)aminoethan + 0,5 mol/L HCl; Laufrichtung B): 0,75 mol/L Tris(hydroxymethyl)aminoethan + 0,5 mol/L HCl + 0,5 mol/L LiCl
cyclische	HPTLC (Nano-SIL C18-50)	<i>w</i> (MgSO ₄) = 2,5 % wässrig/Methanol (90:10) oder Essigsäure/Methanol/Wasser (10:20:70) oder <i>w</i> (KBr) = 0,5 % wässrig/Methanol (80:20)
Oxime Peptide	Kieselgel G	Benzol/Ethylacetat oder Benzol/Methanol (1:1)
	Sephadex G-25	Wasser oder <i>c</i> (NH ₃) = 0,05 mol/L
	Kieselgel G	Trichlormethan/Methanol (9:1) od. Trichlormethan/Aceton (9:1)
	HPTLC (Nano-SIL C18-50)	1 mol/L CH ₃ COOH)/1 mol/L(HCl)/ <i>w</i> (CH ₃ OH) = 20 % (1:1:1)
	Silicagel (HPTLC ProteoChrom®)	zweidimensional, Laufrichtung A (Fließmittel 1): Butan-2-ol/Pyridin/Essigsäure/Wasser (30/20/6/24); Laufrichtung B (Fließmittel 2): Butan-2-ol/Pyridin/Ammoniak 25 % /Wasser (39/34/10/26)
Permethrine	Kieselgel 60	Hexan/Dichlormethan/Ethylacetat/Ameisensäure (8:1.5:0.4:0.1)
Pestizide Phenole	Kieselgel (HPTLC LiChrosphere®)	Petrolether/Aceton (70:80)
	Aluminiumoxid HPTLC RP-18 HPTLC (Nano-SIL C18-50)	Wasser/Ethanol/Trichlormethan (1:1:1) Toluol oder Methanol/Wasser (50:50) 1 mol/ Ammoniak in 40 % Methanol oder 1 mol/L Ammoniak + 1 mol/L Ammoniumchlorid in 40 % Methanol
	HPTLC (Nano-SIL NH ₂) Kieselgel 60	Aceton/Trichlormethan (50:50) Hexan/Aceton (6:4)
Phosphate		
Amidophosphat, Oligophosphat	IONEX-25 SB-AC (Kieselgel/stark saurer Ionenaustauscher)	Puffer pH 5 (20 mL/L Pyridin + 13,4 mL/L Essigsäure in Wasser). Zur Trennung der Oligophosphate 0,25 mol NaCl beifügen.
Phosphorsäureester	Cellulose (POLYGRAM® CEL)	<i>i</i> -Butanol/THF/Wasser/Aceton/ <i>p</i> -Toluolsulfonsäure (80:60:50:10:3)
Amidomethylester	Aluminiumoxid	Hexan/Benzol/Methanol
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Aluminiumoxid Aluminiumoxid Kieselgel Nano-Kieselgel mit Imprägnierung für PAK-Analytik (Nano-SIL-PAH)	Tetrachlormethan Benzol/Cyclohexan (15:85) Hexan oder 1,1-Dichlorethan oder Tetrachlormethan Dichlormethan (gekühlt)
Purine, Purinbasen, Pyridinbasen	Silicagel	Aceton/Trichlormethan/Butanol/Ammoniak 25 % (3:3:4:1)
Steroide	HPTLC (Nano-SIL C18-50®)	1 mol/L CH ₃ COOH + 0,5 mol/L HCl in Methanol (80:20)
	Kieselgel G	Ethylacetat/abs. Ethanol; Ethylacetat/Cyclohexan od. Trichlormethan/abs. Ethanol
	Kieselgel G Kieselgel-CN (Nano-SIL CN) Kieselgel 60 (DURASIL-25®) HPTLC (Nano-SIL NH ₂) Kieselgel (SIL G-25)	Trichlormethan/Methanol (97:3) Petrolether/Ethanol (80:20) Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) Petrolether/Aceton (80:20) Trichlormethan/Ethanol/Wasser (87:13:1)
Sulfonamide	HPTLC (Nano-SIL C18-50)	zweidimensional; Laufrichtung A: Toluol/Ethylacetat/Essigsäure (80:12:2); Laufrichtung B: 1 mol/L CH ₃ COOH in <i>w</i> (CH ₃ OH) = 20 % Ammoniak 25 %
	Kieselgel Silicagel G	<i>n</i> -Butanol/Methanol/Aceton/Diethylamin (9:1:1:1)

15.3.6 Auswahl stationärer GC-Phasen

▷ 15.64. Auswahlregeln

1. Chromatografie ist ein empirisches Verfahren. Es gibt keinen theoretischen Ansatz, der direkt zur idealen Säule für ein gegebenes Trennproblem führt.
2. Ist mehr mechanische Robustheit und eine höhere Beladung gefragt, kommen **gepackte Säulen** in Betracht. Wenn möglich werden dann mikrogepackte Säulen (ID 0,75 mm ... 1,00 mm) verwendet. Sollen niedermolekulare bzw. hochflüchtige Substanzen getrennt werden, sind **PLOT-Kapillarsäulen** gegenüber gepackten Adsorptionsgaschromatografiesäulen im Vorteil.
3. Damit die Säule nicht durch äußerst schwerflüchtige oder korrosive Substanzen geschädigt oder zerstört wird, muss die Vorgeschichte und Zusammensetzung der Probe bekannt sein.
4. Bei der Suche nach einer geeigneten Kapillarsäule sollte man zunächst mit einer Länge von 30 m beginnen und die am wenigsten polare Phase wählen, die noch eine zufriedenstellende Auflösung und Analysezeit ergibt.
5. Hat man keine Angaben über die zu verwendende **stationäre Phase**, beginnt man am besten mit einer Dimethylsiloxanphase oder einer Phenylmethyldimethylsiloxanphase, die einem Anteil von 5 % Phenylmethylsiloxan und 95 % Dimethylsiloxan besitzt.
6. Die stationäre Phase sollte eine ähnliche Polarität wie die Analyte haben. Zur Auswahl können die *McReynolds*-Konstanten (*X*, *Y*, *Z*, *U* und *S*) herangezogen werden.
7. Die Selektivität (α) wird durch die physikalisch-chemische Wechselwirkung zweier zu trennenden Analyte mit der stationären Phase bestimmt. Aus diesem Grund ist die **Polarität**, wie sie durch die *McReynolds*-Konstanten gegeben ist, eine Entscheidungshilfe. Beispielsweise haben Benzol und Butanol annähernd den gleichen Siedepunkt. Wird durch die ausgewählte Säule eine aromatische Verbindung und ein Alkohol schlecht getrennt, kann eine Säule mit weiter auseinanderliegenden *X*- und *Y*-*McReynolds*-Konstanten Abhilfe verschaffen.
8. Analyte, die sich aufgrund unterschiedlich ausgeprägter Neigung zu Dipol- und Wasserstoffbrückenbindungen nicht befriedigend trennen lassen, können eventuell durch eine andere stationäre Phase mit geringerer oder stärkerer Tendenz zur Ausbildung solcher Wechselwirkungen getrennt werden.
9. Bei der sukzessiven Suche deckt man den breitesten **Trennbereich** mit folgenden stationären Phasen ab:
 - a) Dimethylsiloxan (Polarität 222, z. B. OV-1, DB-1 usw.),
 - b) 5 % Phenylmethylsiloxan-95 % Dimethylsiloxan (Polarität 312 ... 337, z. B. DB-5, AT-5, Rtx-5, SE 54 usw.),
 - c) 14 % Cyanopropylphenyl-86 % Dimethylsiloxan (Polarität 789, z. B. AT-1701, DB-1701, OV-1701 usw.)
 - d) Phenylmethylsiloxan (Polarität 884, z. B. DB-17, RTx-50, AT-50)
 - e) PEG 2000 (Polarität 2546, z. B. AT-1000, DB-Wax, HP-FFAP usw.)
10. Kapillarsäulen mit kleinerem **Innendurchmesser** (ID) haben eine höhere Effizienz (Trennstufen pro Meter).

Empfohlene Filmdicke (μm)	Innendurchmesser (mm)	Probenkapazität
0,18 ... 0,25	0,18 ... 0,32	hoch
0,8 ... 1,5	0,45 ... 0,53	gering

▷ 15.65. Säulenvorschläge für bestimmte Analytgruppen

Stoffgruppe	mögliche stationäre Phasen	Herstellerbezeichnungen
Aldehyde und Ketone	PEG, mit Nitroterephthalsäure modifiziertes Polyethylenglycol	Carbowax 20M, OV-351, SP-1000, Stabilwax-DA, 007-FFAP, DB-FFAP, HP-FFAB, ZB-FFAP, Rtx-Wax, AT-1000, SPB-1000, Stabilwax-DB, Nukol, BP 21
	Apiezon Trifluorpropylmethylsiloxan	Apiezon L, Apiezon M VF-200ms
Alkaloide	Dimethylsiloxan	OV-1, AT [®] -1, BP-1, CP-Sil 5 CB, DB-1, HP-1, MDN-1, Optima-1, PERMABOND [®] SE-30, Rtx [®] -1, SPB-1, ZB-1, 007-1
Alkohole	5 % -Phenyl-95 % Dimethylpolysiloxan	DB-5 CB, SE-54, CP- Sil 8 CB, OV-5, Rtx-5, SPB-5
	6 % Cyanopropylphenyl-94 % Dimethylpolysiloxan	OV-1301, CP-1301, DB-1301, HP-1301, Rtx-1301, Mtx-1301, CS-624, DB-624, Rtx-624, CP-624, BP-624
C ₁ ...C ₅	verschiedene	Apiezon L, Apiezon M, Carbowax 400, 600, 750, 1000, DEGS, Bis-(2-ethylhexyl)-sebacat
C ₅ ...C ₁₈	verschiedene	Carbowax 1500, 1540, 4000, Igepal CO-630, Igepal CO-880, UCON [®] 50, Versamid [®] 930,
Amide	Diethylenglycolsuccinat	DEGS
	Polyethylenglycolsuccinat	EGS