

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur 12. Auflage	V
Abkürzungen	XIII
Zeichen und Symbole	XIX

Klassische quantitative Analytik

4	Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der quantitativen pharmazeutischen Analyse	3
4.1	Größen und Einheiten	3
4.1.1	Stoffmengen	3
4.1.2	Zusammensetzung von Mischphasen	4
4.1.3	Konzentrationsangaben des Arzneibuches	7
4.1.4	Maßlösungen	7
4.2	Stöchiometrische Grundlagen quantitativer Analysen	9
4.3	Chemisches Gleichgewicht, Aktivität	10
4.3.1	Massenwirkungsgesetz	11
4.3.2	Ionenstärke, Aktivitätskoeffizienten	12
4.4	Statistische Auswertung von Analysendaten	14
4.4.1	Grundbegriffe	14
4.4.2	Unsicherheiten, Fehler	15
4.4.3	Mittelwert, Standardabweichung, Varianz	17
4.4.4	Gauß-Verteilung von Messergebnissen	19
4.5	Validierung von Verfahren	20
4.6	Kalibrierung quantitativer Analysenverfahren	21
4.6.1	Kalibrierverfahren	21
4.6.2	Verwendung von Referenzsubstanzen	24
4.7	Maßanalyse	25
4.7.1	Begriffe, Methodik	25
4.7.2	Titrationsskurven	25
4.8	Standardadditionsverfahren	28
5	Gravimetrie	30
5.1	Grundlagen	31
5.1.1	Gravimetrische Grundoperationen	31
5.1.2	Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt	35
5.1.3	Berechnung der Analyse	41
5.2	Pharmazeutisch relevante gravimetrische Bestimmungen	44
5.2.1	Bestimmung von Kationen	44

5.2.2	Bestimmung von Anionen	48
5.2.3	Bestimmungen nach dem Arzneibuch	48
6	Säure-Base-Titrationen	52
6.1	Grundlagen	52
6.1.1	Aciditäts- und Basizitätskonstanten	52
6.1.2	pH-Wert	60
6.1.3	Titrationenmöglichkeiten	70
6.1.4	Titrationenkurven	73
6.1.5	Indizierungmöglichkeiten	84
6.1.6	Maßlösungen, insbesondere nach Arzneibuch	92
6.1.7	Urtitersubstanzen, insbesondere nach Arzneibuch	93
6.2	Titrationen von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen, insbesondere nach Arzneibuch	93
6.2.1	Titration von Säuren	93
6.2.2	Titration von Basen	109
6.2.3	Bestimmung von Carbonsäure-Derivaten	112
6.2.4	Spezielle Verfahren	118
6.3	Titrationen von Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen, insbesondere nach Arzneibuch	137
6.3.1	Physikalisch-chemische Grundlagen	137
6.3.2	Lösungsmittel	139
6.3.3	Titration von Säuren	141
6.3.4	Titration von Basen	146
7	Redox titrationen	171
7.1	Grundlagen	171
7.1.1	Redoxpotential, Redoxreaktionen	172
7.1.2	Titrationenkurven von Redox titrationen	180
7.1.3	Redoxindikatoren	183
7.1.4	Maßlösungen	187
7.1.5	Urtitersubstanzen	191
7.2	Methoden, pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	192
7.2.1	Permanganometrie	192
7.2.2	Cerimetrie	195
7.2.3	Iodometrie	199
7.2.4	Periodatometrie (Malaprade-Reaktion)	214
7.2.5	Bromometrie (Bromatometrie)	218
7.2.6	Chromatometrie	226
7.2.7	Nitritometrie (Diazotitration)	227
7.2.8	Ferrometrie (Reduktionen mit Eisen(II)-sulfat)	230

8	Fällungstitrationen	231
8.1	Grundlagen	231
8.1.1	Physikalisch-chemische Grundlagen	231
8.1.2	Indizierungsmöglichkeiten	233
8.1.3	Maßlösungen	238
8.1.4	Urtitersubstanzen	239
8.2	Methoden, pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	239
8.2.1	Argentometrie nach Volhard	239
8.2.2	Argentometrie nach Mohr	242
8.2.3	Argentometrie nach Fajans	242
8.2.4	Bestimmung organisch gebundenen Halogens	243
8.2.5	Argentometrie nach Budde	246
8.2.6	Simultantitration von Halogeniden	247
8.2.7	Bestimmung von Sulfaten und Molybdaten	247
9	Komplexometrische Titrationen	249
9.1	Grundlagen	249
9.1.1	Chelatbildung	249
9.1.2	Anwendungsmöglichkeiten von Natriumedetat	251
9.1.3	Komplexometrische Methodik	255
9.1.4	Titrationsskurven, Endpunkte	257
9.1.5	Indizierungsmöglichkeiten	258
9.1.6	Maßlösungen	261
9.1.7	Urtitersubstanzen	263
9.2	Pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	263
9.2.1	Bestimmung einzelner Kationen	263
9.2.2	Simultantitration von Kationen	267
9.2.3	Indirekte Bestimmung von Anionen und Kationen	268

Instrumentelle Analytik

10	Elektrochemische Analysenverfahren	273
10.1	Grundlagen der Elektrochemie	273
10.1.1	Ladungstransport in Elektrolytlösungen	273
10.1.2	Vorgänge an Elektroden	279
10.1.3	Arten von Elektroden	283
10.1.4	Galvanische und elektrolytische Zellen	288
10.2	Potentiometrie	291
10.2.1	Grundlagen der Direktpotentiometrie	291

10.2.2	Direktpotentiometrische Messungen	293
10.2.3	Potentiometrische Titrationsen	298
10.3	Elektrogravimetrie	300
10.3.1	Grundlagen der Elektrolyse	300
10.3.2	Metallabscheidung	302
10.3.3	Elektrolytische Trennungen	304
10.4	Coulometrie	304
10.4.1	Grundlagen der Coulometrie	304
10.4.2	Coulometrische Titrationsen	306
10.5	Voltammetrie (Polarographie)	307
10.5.1	Grundlagen der Polarographie	308
10.5.2	Instrumentelle Anordnung	317
10.5.3	Anwendungen der Polarographie	320
10.6	Amperometrie und Voltammetrie	324
10.6.1	Amperometrische Titrationsen mit einer Indikatorelektrode (Monoamperometrie)	324
10.6.2	Amperometrische Titrationsen mit zwei Indikatorelektroden, Dead-stop-Titrationsen (Biamperometrie)	327
10.6.3	Instrumentelle Anordnung	329
10.6.4	Pharmazeutische Anwendungen	330
10.6.5	Grundlagen der Voltammetrie	333
10.7	Konduktometrie	335
10.7.1	Grundlagen der Konduktometrie	335
10.7.2	Instrumentelle Anordnung	335
10.7.3	Konduktometrische Titrationsen	336
10.8	Elektrophorese	343
10.8.1	Grundlagen der Elektrophorese	343
10.8.2	Elektrophoretische Verfahren	345
10.8.3	Pharmazeutische Anwendungen	352
11	Optische und spektroskopische Verfahren	354
11.1	Grundlagen	354
11.1.1	Elektromagnetische Strahlung	354
11.2	Grundlagen der Refraktometrie	358
11.2.1	Brechzahl, Messung	358
11.2.2	Pharmazeutische Anwendungen	361
11.3	Grundlagen der Polarimetrie	362
11.3.1	Optische Drehung, Messung	362
11.3.2	Pharmazeutische Anwendungen	368
11.4	Grundlagen der Atomemissionsspektroskopie (AES)	369
11.4.1	Lichtemission von Atomen	369
11.4.2	Messmethodik und instrumentelle Anordnung	374
11.4.3	Pharmazeutische Anwendungen	375
11.5	Grundlagen der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	376
11.5.1	Lichtabsorption von Atomen	376

11.5.2	Messmethodik und instrumentelle Anordnung	378
11.5.3	Pharmazeutische Anwendungen	379
11.6	Grundlagen der Molekülspektroskopie im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich	381
11.6.1	Grundlagen der Lichtabsorption durch Moleküle im UV- und VIS-Bereich.	381
11.6.2	Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Lichtabsorption.	388
11.6.3	Gesetz der Lichtabsorption	399
11.6.4	Messmethodik und instrumentelle Anordnung	406
11.6.5	Zirkulardichroismus	411
11.6.6	Pharmazeutische Anwendungen	413
11.7	Grundlagen der Fluorimetrie	424
11.7.1	Prinzip der Methode	424
11.7.2	Messmethodik und instrumentelle Anordnung	431
11.7.3	Pharmazeutische Anwendungen	432
11.8	Grundlagen der Absorptionsspektroskopie im infraroten Spektralbereich (IR-Spektroskopie)	434
11.8.1	Grundlagen der Lichtabsorption im IR-Bereich	434
11.8.2	Beziehungen zwischen Molekülstruktur und absorbiertem Licht	442
11.8.3	Messmethodik und instrumentelle Anordnung	446
11.8.4	Pharmazeutische Anwendungen	449
11.8.5	Spektroskopie im nahen IR-Bereich (NIR-Spektroskopie)	450
11.9	Raman-Spektroskopie	452
11.9.1	Raman-Effekt	452
11.9.2	Raman-Spektrum.	453
11.10	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	454
11.10.1	Grundlagen der NMR-Spektroskopie	454
11.10.2	Instrumentelle Anordnung	459
11.10.3	NMR-Spektrum	461
11.10.4	¹³ C-NMR-Spektroskopie	476
11.11	Massenspektrometrie (MS)	477
11.11.1	Grundlagen der Methode.	478
11.11.2	Aufbau eines Massenspektrometers	479
11.11.3	Fragmentierungsreaktionen	484
11.12	Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR).	486
12	Chromatographische Analysenverfahren	488
12.1	Grundlagen	488
12.1.1	Chromatographische Trennmechanismen	489
12.1.2	Wahl des chromatographischen Milieus, chromatographische Phasen. . .	493
12.1.3	Chromatographische Größen	500
12.2	Dünnschichtchromatographie (DC)	506
12.2.1	Prinzip und Durchführung der Dünnschichtchromatographie.	506
12.2.2	Auswertung des Dünnschichtchromatogramms.	508

12.2.3	Pharmazeutische Anwendungen	509
12.3	Papierchromatographie (PC)	511
12.3.1	Prinzip und Durchführung der Papierchromatographie	511
12.3.2	Auswertung des Papierchromatogramms	512
12.3.3	Pharmazeutische Anwendungen	512
12.4	Gaschromatographie (GC)	512
12.4.1	Prinzip und Durchführung der Gaschromatographie	512
12.4.2	Gaschromatographische Apparatur	513
12.4.3	Auswertung eines Gaschromatogramms	518
12.4.4	Pharmazeutische Anwendungen	527
12.5	Flüssigchromatographie (LC)	531
12.5.1	Prinzip und Durchführung der Säulenchromatographie (SC)	531
12.5.2	Methoden der Flüssigchromatographie	533
12.5.3	Pharmazeutische Anwendungen	539
12.6	Ausschlusschromatographie (SEC)	540
12.6.1	Pharmazeutische Anwendungen	545
13	Thermische Analysenverfahren (TA)	546
13.1	Thermogravimetrie	547
13.2	Differenzthermoanalyse	548
13.3	Differenzkalorimetrie	548
13.4	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse	548
13.5	Thermomikroskopie	548
	Anhang	549
14.1	Löslichkeitsprodukte (pK_L -Werte)	549
14.2	Säuredissoziationskonstanten (pK_s -Werte)	550
14.3	Normalpotentiale (E° -Werte) bei 25 °C (in Volt)	551
14.4	Rechenhilfen	552
	Sachregister	553
	Der Autor	619

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
----------------------	---

Klassische quantitative Analytik

4 Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der quantitativen pharmazeutischen Analyse	3
4.1 Größen und Einheiten	3
4.2 Stöchiometrische Grundlagen quantitativer Analysen	7
4.3 Chemisches Gleichgewicht, Aktivität	7
4.4 Statistische Auswertung von Analysendaten	9
4.5 Validierung von Verfahren	12
4.6 Kalibrierung quantitativer Analysenverfahren	14
4.7 Maßanalyse	15
4.8 Standardadditionsverfahren	17
5 Gravimetrie	18
5.1 Grundlagen	18
5.2 Pharmazeutisch relevante gravimetrische Bestimmungen	22
6 Säure-Base-Titrationen	26
6.1 Grundlagen	26
6.2 Titrationen von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen, insbesondere nach Arzneibuch	56
6.3 Titrationen von Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen, insbesondere nach Arzneibuch	73

7	Redoxtitrationen	81
7.1	Grundlagen	81
7.2	Methoden, pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	94
8	Fällungstitrationen	109
8.1	Grundlagen	109
8.2	Methoden, pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	112
9	Komplexometrische Titrationsen	117
9.1	Grundlagen	117
9.2	Pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	123

Instrumentelle Analytik

10	Elektrochemische Analysenverfahren	129
10.1	Grundlagen der Elektrochemie	129
10.2	Potentiometrie	139
10.3	Elektrogravimetrie	146
10.4	Coulometrie	148
10.5	Voltammetrie (Polarographie)	151
10.6	Amperometrie/Voltammetrie	158
10.7	Konduktometrie	163
10.8	Elektrophorese	165
11	Optische und spektroskopische Verfahren	173
11.1	Grundlagen	173
11.2	Grundlagen der Refraktometrie	175
11.3	Grundlagen der Polarimetrie	180
11.4	Grundlagen der Atomemissionsspektroskopie (AES)	189
11.5	Grundlagen der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	191
11.6	Grundlagen der Molekülspektroskopie im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich	195
11.7	Grundlagen der Fluorimetrie	217
11.8	Grundlagen der Absorptionsspektroskopie im infraroten Spektralbereich (IR-Spektroskopie)	226
11.9	Raman-Spektroskopie	244
11.10	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	244
11.11	Massenspektrometrie (MS)	258

11.12	Themenübergreifende Fragen zu optischen und spektroskopischen Analyseverfahren	262
12	Chromatographische Analyseverfahren	268
12.1	Grundlagen	268
12.2	Dünnschichtchromatographie (DC)	274
12.3	Papierchromatographie (PC)	278
12.4	Gaschromatographie (GC)	279
12.5	Flüssigchromatographie (LC)	290
12.6	Ausschlusschromatographie (SEC)	299
13	Thermische Analyseverfahren (TA)	300
14	Themenübergreifende Fragen	302
14.1	Anorganische Substanzen	302
14.2	Organische Substanzen	304
14.3	Prüfung Frühjahr 2012	316
14.4	Prüfung Herbst 2012	325
14.5	Prüfung Frühjahr 2013	335
14.6	Prüfung Herbst 2013	343

Kommentare

Klassische quantitative Analytik

4	Grundlagen und allgemeine Arbeitsweisen der quantitativen pharmazeutischen Analyse	355
4.1	Größen und Einheiten	355
4.2	Stöchiometrische Grundlagen quantitativer Analysen	360
4.3	Chemisches Gleichgewicht, Aktivität	360
4.4	Statistische Auswertung von Analysendaten	362
4.5	Validierung von Verfahren	365
4.6	Kalibrierung quantitativer Analyseverfahren	367
4.7	Maßanalyse	368
4.8	Standardadditionsverfahren	371

5	Gravimetrie	372
5.1	Grundlagen	372
5.2	Pharmazeutisch relevante gravimetrische Bestimmungen	377
6	Säure-Base-Titrationen	380
6.1	Grundlagen	380
6.2	Titrationen von Säuren und Basen in wässrigen Lösungen, insbesondere nach Arzneibuch	410
6.3	Titrationen von Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen, insbesondere nach Arzneibuch	425
7	Redoxtitrationen	430
7.1	Grundlagen	430
7.2	Methoden, pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	441
8	Fällungstitrationen	454
8.1	Grundlagen	454
8.2	Methoden, pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	456
9	Komplexometrische Titrationen	460
9.1	Grundlagen	460
9.2	Pharmazeutische Anwendungen, insbesondere nach Arzneibuch	466

Instrumentelle Analytik

10	Elektrochemische Analysenverfahren	469
10.1	Grundlagen der Elektrochemie	469
10.2	Potentiometrie	478
10.3	Elektrogravimetrie	484
10.4	Coulometrie	486
10.5	Voltammetrie (Polarographie)	490
10.6	Amperometrie/Voltammetrie	498
10.7	Konduktometrie	503
10.8	Elektrophorese	505
11	Optische und spektroskopische Verfahren	510
11.1	Grundlagen	510
11.2	Grundlagen der Refraktometrie	513
11.3	Grundlagen der Polarimetrie	517

11.4	Grundlagen der Atomemissionsspektroskopie (AES)	523
11.5	Grundlagen der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	525
11.6	Grundlagen der Molekülspektroskopie im ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich	528
11.7	Grundlagen der Fluorimetrie	545
11.8	Grundlagen der Absorptionsspektroskopie im infraroten Spektralbereich (IR-Spektroskopie)	552
11.9	Raman-Spektroskopie	562
11.10	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	563
11.11	Massenspektrometrie (MS)	570
11.12	Themenübergreifende Fragen zu optischen und spektroskopischen Analyseverfahren	575
12	Chromatographische Analyseverfahren	580
12.1	Grundlagen	580
12.2	Dünnschichtchromatographie (DC)	584
12.3	Papierchromatographie (PC)	587
12.4	Gaschromatographie (GC)	588
12.5	Flüssigchromatographie (LC)	597
12.6	Ausschlusschromatographie (SEC)	603
13	Thermische Analyseverfahren (TA)	604
14	Themenübergreifende Fragen	606
14.1	Anorganische Substanzen	606
14.2	Organische Substanzen	609
14.3	Prüfung Frühjahr 2012	619
14.4	Prüfung Herbst 2012	626
14.5	Prüfung Frühjahr 2013	635
14.6	Prüfung Herbst 2013	641

Beiheft

Erklärung der Aufgabentypen	1
Grundsätzliche Hinweise	2
Lösungen der MC-Fragen	3
Anmerkungen zu einzelnen MC-Fragen	13
Rechenhilfen	15