

Gravimetrie

- ist eine klassische analytische Methode
- der zu erfassende Stoff wird aus einer Lösung als schwer löslicher Niederschlag abgeschieden
- Fällung wird abgetrennt
- Weiterbehandlung der Fällung
- Ermittlung der Masse der Fällung
- Rückschluss auf den Gehalt des Analyten

Begründet von Klaproth (1743-1817) und Berzelius (1779-1848)
Berzelius verwendete die Gravimetrie u.a. zur Bestimmung der relativen Atommassen

22.10.2014

1

Gravimetrie

Vorteile:

- + Gravimetrie ist ein Absolutverfahren, keine Kalibrierung notwendig
- + Erreichbare Präzision der Analysen ist sehr hoch

Nachteile:

- sehr zeitaufwändiges Verfahren
- großer Bedarf an Fachwissen
- zahlreiche Störungen und Probleme
- bei komplexen Analysenmischungen sind häufig aufwändige Trennschritte notwendig
- Einzelelementmethode

22.10.2014

2

Gravimetrie

Eine für gravimetrische Bestimmungen geeignete Reaktion muss folgende Bedingungen erfüllen:

1. Der Niederschlag muss genügend schwer löslich sein.
2. Keine Mitfällung anderer Bestandteile der Lösung.
3. Keine Nebenreaktionen
4. Niederschlag muss schnell und vollständig filtrierbar sein.
5. Niederschlag muss einfach und reproduzierbar in eine stabile, definierte Verbindung überführbar sein → „Wägeform“
6. Niederschlag muss eine genaue Massebestimmung zulassen.

22.10.2014

3

Gravimetrie

Allgemeine Vorgehensweise

Bei der Gravimetrie ist die Einhaltung der Reaktionsbedingungen besonders wichtig!

Geräte:

- Bechergläser (hohe Form)
- Heizquelle (Brenner oder Heizplatte)
- Rührwerke
- Papierfilter-Glastrichter-Stativ oder Tiegel-Saugflasche-Vakuumpumpe
- Exsikkator
- Trockenschrank oder Muffelofen, Tiegelzange
- Analysenwaage

22.10.2014

4

Gravimetrie

Praxis der gravimetrischen Analyse

Schritt 1: Vorbehandlung der Tiegel oder Fritten

1. Reinigung (meist in Königswasser oder HCl_{konz} 1:1)
2. Waschen mit destilliertem Wasser, um alle löslichen Salze zu entfernen
3. Tiegel trocknen
4. Wägung bis zur Gewichtskonstanz (Unterschied von 0,1 – 0,2 mg tolerierbar)

Zeiten müssen exakt eingehalten werden

22.10.2014

5

Gravimetrie

Die richtige Benutzung der Analysenwaage

- Funktionsprinzip: elektromagnetische Kraftkompensation
- Anwärmzeit nach Verbindung mit Stromnetz beachten
- "ON" drücken und warten bis Anzeige 0,0000 g erscheint
- "T" drücken wobei "o" links im Anzeigefeld (Anzeige für arbeitenden Mikroprozessor) erlischt und "0,0000 g" angezeigt wird
- Symbol "g" erscheint erst bei ablesbarem Zustand der Waage
- Wägegut aufbringen

Substanzen dürfen nie direkt auf die Waagschale aufgebracht werden!

Das Abfüllen der Substanzen erfolgt außerhalb der Waage!

Zu wägenden Gegenstände werden nicht direkt mit den Fingern, sondern mittels Pinzette, Tiegelzange oder durch mit Filtrierpapier oder Gummi abgedeckten Fingern aufgelegt!

→ nach Stillstand der Anzeige ("g") wird die Masse des Wägegutes angezeigt

→ wird erneut "T" gedrückt, so erscheint wieder "0,0000 g" (Kompensation Masse des Wägeschiffchens).

22.10.2014

6

Gravimetrie

Praxis der gravimetrischen Analyse

Schritt 2: Vorbehandlung der Probe:

- Vorlegen der Probe in einem Reaktionsgefäß
(Becherglas)

- Vorbereitung der Analysenlösung
(Einstellung von Temperatur und pH-Wert, ev. Anfärben der Lösung)

22.10.2014

7

Gravimetrie

Praxis der gravimetrischen Analyse

Schritt 3: Fällern

Eine Fällung stellt thermodynamisch eine Phasenbildung dar!

Ungünstig für gravimetrische Bestimmungen:

- Kolloidbildung: Teilchengröße 10^{-5} - 10^{-7} cm
(Ausfällung durch Zusatz leicht löslicher Salze, „Aussalzen“)
- Mitfällung und Nachfällung (Adsorption, Okklusion, Inklusion)
- Komplexbildung

Günstig für gravimetrische Bestimmungen:

- kristalline Formen mittlerer Partikelgröße (einfachere Abtrennung)
- Alterung (Rekristallisation, Temperung, chemische Alterung)

22.10.2014

8

Gravimetrie

Praxis der gravimetrischen Analyse

Fällung

- die Fällung erfolgt in warmen/heißen Lösungen (Löslichkeit erhöht sich mit der Temperatur, günstig für Morphologie des Niederschlages)
- Fällungsreagenz nur langsam und in geringem Überschuss zutropfen
- besonders günstig ist Fällung aus homogener Lösung (keine lokale Übersättigung)
- ständiges Rühren der Lösung
- Zugabe des Fällungsreagenz nach Auftreten der ersten Trübung kurz Unterbrechen (Keim- und Kristallwachstum)
- In Anwesenheit höherer Konzentrationen an Fremdionen → Umkristallisation
- Prüfen auf Vollständigkeit der Fällung

22.10.2014

9

Gravimetrie

Praxis der gravimetrischen Analyse

Schritt 4: Abtrennung des Niederschlages

Filtrieren oder Zentrifugieren

Filtration:

- Niederschlag absetzen lassen, überstehende Lösung über Filter abdekantieren,
- dem Niederschlag Waschlösung (kleine Mengen) zusetzen, absetzen lassen
- zwei- bis dreimal wiederholen
- Niederschlag quantitativ auf Filter übertragen
- Niederschlag sollte bis kurz vor dem Ende der Abtrennung immer mit Flüssigkeit bedeckt sein

22.10.2014

10

Gravimetrie

Praxis der gravimetrischen Analyse

Schritt 5: Nachbehandlung des Niederschlages

Niederschlag wird getrocknet oder durch stärkeres Erhitzen in eine andere Wägeform überführt (Glühen)

→ Organische Niederschläge werden getrocknet Glasfiltertiegel G4...G1 oder D4...D1

→ Anorganische Niederschläge werden meist geglüht, Wägeform ist häufig das Oxid (Porzellanfiltertiegel A4...A1, oder Porzellantiegel, aschefreies Filterpapier - Filterpapier ist vor dem Glühen zu veraschen)

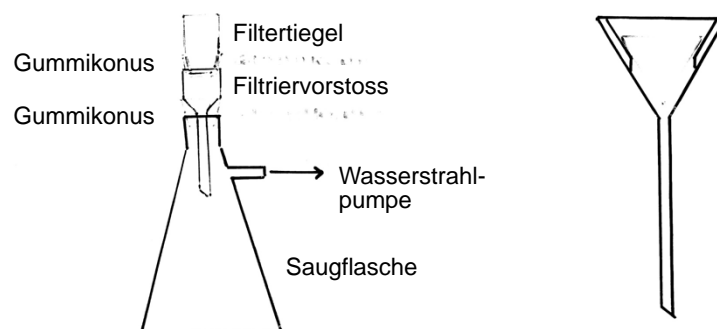
Achtung! –Sparflamme- Filterpapier soll sich langsam verfärben, es darf nicht brennen oder glühen

22.10.2014

11

Gravimetrie

Aufbau



22.10.2014

12

Gravimetrie

Aufbau

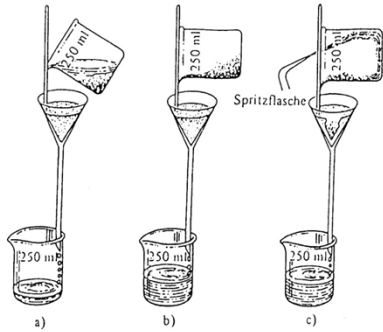


Bild 28-7 Dekantieren und Überführen eines Niederschlags in ein Filter.
 a) Dekantieren, Hauptmenge des Niederschlags verbleibt im Becherglas.
 b) Entlang eines Glasrührstabs wird die Hauptmenge des Niederschlags abgegossen.
 c) Mit der Spritzflasche wird restlicher Niederschlag in den Trichter gespült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

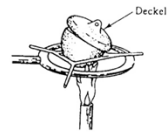


Bild 28-8 Veraschen eines Filters im Tiegel

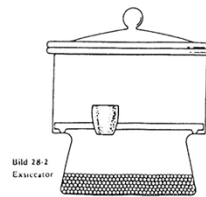
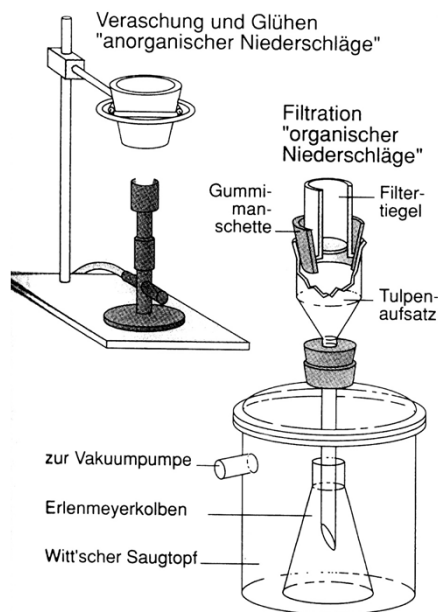


Bild 28-2 EXSICCATOR

22.10.2014

13



B. Filtrieren, Veraschen und Glühen

22.10.2014

14

FILTER							
ART	KENNUNG	POREN μm	GESCHW.	T	G	VERWENDUNG	BEISPIELE
P A P I E R	BLAU	2-3	langsam	-	+	feinteilige N.	BaSO_4 , TiO_2 .aq
	WEISS	6-7	mittel	-	+	krist., körnige N.	CaC_2O_4 .aq
	SCHWARZ	7-8	rasch	-	+	gelartige N.	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$
P O R Z E L L A N	P1, A1	5-6	langsam	+	+	feinstkörnig	BaSO_4
	P2, A2	7-8	mittel	+	+	universell	AgCl , $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$
	P3, A3	10	rasch	+	+	grobkristallin	PbSO_4
G L A S	(G, D) 0	230		+	-		
	1	110	rasch	+	-	grobkristallin	
	2	50		+	-		
	3	15-40	mittel	+	-	feinkristallin	$\text{Ni}(\text{DAD})_2$, $\text{Mg}(\text{Ox})_2$
	4	5-15	langsam	+	-	sehr feint.	
5	3-4						

22.10.2014

15

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

$$= f_g \cdot m(\text{Niederschlag})$$

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

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

m = Masse Gewicht f_g ... gravimetrischer Faktor

M = molare Masse g/mol

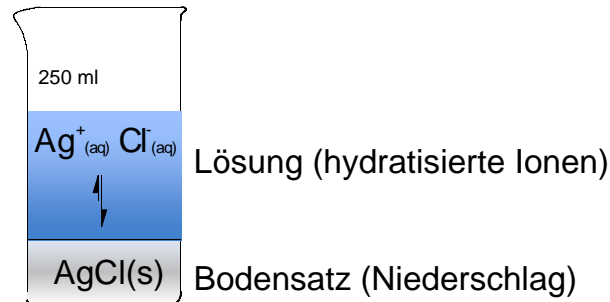
(Atomgewicht alt

Molgewicht)

22.10.2014

16

Versucht man eine schwerlösliche Substanz in Wasser aufzulösen, so stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, bei dem die Geschwindigkeit des Auflösendes gleich der des Wiederausscheidens der Substanz ist



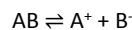
In einer gesättigten Lösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Festsubstanz und Lösung ein

22.10.2014

17

Löslichkeitsprodukt (K_L)

Das heterogene Gleichgewicht zwischen der gesättigten Lösung eines Salzes (AB) und seinem festen Bodenkörper wird durch das Löslichkeitsprodukt beschrieben. **Die Gleichgewichtsreaktion kann formuliert werden als**



Das dynamische **Gleichgewicht** ist dadurch gekennzeichnet, dass im Zeitmittel **ebenso viele Ionen in Lösung gehen wie an der Kristalloberfläche auskristallisieren**. Die Konzentration der gesättigten Lösung bleibt also konstant. Das **Massenwirkungsgesetz** lautet dann

$$K = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

→ der sich lösende Anteil
→ unlöslicher Anteil (konstant bei Sättigung)

In einer gesättigten Lösung ist die Konzentration von der Menge des Feststoffes unabhängig und kann als konstant betrachtet werden.

$$K \cdot [\text{AB}] = K_L$$

$$K_L = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-] \quad \rightarrow \text{abhängig von Temperatur (25°C)}$$

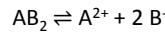
K_L = Löslichkeitsprodukt

22.10.2014

18

Löslichkeitsprodukt (K_L)

Die Form der Beziehung für das Löslichkeitsprodukt hängt von der Stöchiometrie des Salzes ab. So gilt für ein Salz vom Typ AB_2



und damit

$$K_L = [A^{2+}] \cdot [B^-]^2$$

- Ist das Produkt der Konzentrationen in der Lösung geringer als das Löslichkeitsprodukt, so liegt keine gesättigte Lösung vor.
- Überschreitet das Produkt der Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt, so muss Salz auskristallisieren bzw. es liegt eine übersättigte Lösung vor

$$\text{Fällung: } [A^+] \cdot [B^-] > K_L$$

22.10.2014

19

Löslichkeitsprodukte einiger schwerlöslicher Verbindungen in Wasser bei 25 °C

Verbindung	L	Verbindung	L
Halogenide		Sulfate	
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$	CaSO ₄	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgBr	$5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{l}^2$	BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
AgI	$8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$	PbSO ₄	$1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3/\text{l}^3$		
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$	Chromate	
BaF ₂	$2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{l}^3$	BrCrO ₄	$1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
		PbCrO ₄	$2 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Carbonate		Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$		
BaCO ₃	$2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$	Sulfide	
		HgS	$10^{-54} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Hydroxide		CuS	$10^{-36} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Mg(OH) ₂	$10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$	CdS	$10^{-28} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Al(OH) ₃	$10^{-33} \text{ mol}^4/\text{l}^4$	PbS	$10^{-28} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Fe(OH) ₂	$10^{-15} \text{ mol}^3/\text{l}^3$	ZnS	$10^{-22} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Fe(OH) ₃	$10^{-38} \text{ mol}^4/\text{l}^4$	FeS	$10^{-19} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
Cr(OH) ₃	$10^{-30} \text{ mol}^4/\text{l}^4$	NiS	$10^{-21} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
		MnS	$10^{-15} \text{ mol}^2/\text{l}^2$
		Ag ₂ S	$10^{-50} \text{ mol}^3/\text{l}^3$

22.10.2014

20

Löslichkeit (L)

Molare Löslichkeit L:

Sättigungskonzentration eines Stoffes bezogen auf die Formeleinheit

$$K_L = [A^+] \cdot [B^-] \quad \dots \text{Löslichkeitsprodukt}$$

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

$$K_L = [A^+]^2 = [B^-]^2$$

$$L = [A^+] = [B^-] = \sqrt{K_L} \quad \dots \text{Löslichkeit}$$

22.10.2014

21

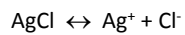
Löslichkeit (L)

Kennt man das Löslichkeitsprodukt eines Salzes, so kann man z.B. die Konzentration seiner gesättigten Lösung berechnen.

Beispiel:

Wie hoch ist die Konzentration einer gesättigten AgCl-Lösung, wenn

$$K_{L(\text{AgCl})} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \text{ ist?}$$



$$K_L = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$L = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$L = [\text{Ag}^+]^2$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die Stoffmengenkonzentration an Ag^{2+} beträgt demnach $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

→ Die Stoffmengenkonzentration an AgCl ist ebenfalls $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

22.10.2014

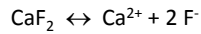
22

Löslichkeit (L)

Für AB-Salze errechnet sich die Löslichkeit also einfach als Wurzel aus dem Löslichkeitsprodukt. Für AB₂-Salze wird die Berechnung geringfügig komplizierter:

Beispiel:

Die Konzentration der gesättigten Lösung von Calciumfluorid soll berechnet werden. $K_L(\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$.



$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 \quad [\text{Ca}^{2+}] = L \quad [\text{F}^-] = 2L$$

$$K_L = L \cdot (2L)^2$$

$$K_L = 4 L^3$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{L}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3}{4 \cdot \text{l}^3}} = 2,14 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die Stoffmengenkonzentration an Ca²⁺ beträgt demnach 2,14 · 10⁻⁴ mol/l
→ die Konzentration von CaF₂ ist ebenso hoch ist wie die Konzentration an Ca²⁺

22.10.2014

23

Löslichkeit (L)

Molare Löslichkeit L:

Für unterschiedliche Stöchiometrie:

$$K_L = [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n$$

$$\frac{[\text{A}]}{m} = \frac{[\text{B}]}{n} = L$$

$$[\text{A}] = m \cdot L$$

$$[\text{B}] = n \cdot L$$

$$K_L = (m \cdot L)^m \cdot (n \cdot L)^n$$

$$L^{m+n} = \frac{K_L}{m^m \cdot n^n}$$

$$L = \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m \cdot n^n}}$$

$$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \quad K_L = 6 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^5 \cdot \text{l}^{-5}$$

$$K_L = [\text{Ba}]^3 \cdot [\text{PO}_4]^2$$

$$\frac{[\text{Ba}]}{3} = \frac{[\text{PO}_4]}{2} = L$$

$$[\text{Ba}] = 3 \cdot L$$

$$[\text{PO}_4] = 2 \cdot L$$

$$K_L = (3 \cdot L)^3 \cdot (2 \cdot L)^2$$

$$L^5 = \frac{6 \cdot 10^{-38}}{3^3 \cdot 2^2}$$

$$L = \sqrt[5]{\frac{6 \cdot 10^{-38}}{27 \cdot 4}}$$

22.10.2014

24

Löslichkeitsprodukt (K_L)

→ Das Löslichkeitsprodukt kann auch auf **unstöchiometrische Reaktionsansätzen** angewandt werden:

Auf willkürliche Konzentrationserhöhungen der beteiligten Ionen reagieren gesättigte Salzlösungen entsprechend den Le-Chatelierschen Gesetzmäßigkeiten:

Gleichionige Zusätze vermindern die Löslichkeit und ermöglichen Bildung von zusätzlichem festen Salz als Niederschlag.

Man nutzt die verminderte Löslichkeit durch gleichionige Zusätze aus indem man bei gravimetrischen Bestimmungen **Niederschläge nach Möglichkeit nicht mit Wasser, sondern mit Waschlösungen wäscht**, die gleichartige Ionen enthalten (BaSO_4 mit verdünnter H_2SO_4 oder $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit NH_4NO_3 -Lösung) um den Substanzverlust beim Waschen zu minimieren.

22.10.2014

25

Löslichkeitsprodukt (K_L)

Gleichionige Zusätze:

Löslichkeit richtet sich nach dem Ion mit der geringeren Konzentration

$$[\text{A}^+] > [\text{B}^-]$$

$$L = [\text{B}^-] = \frac{K_L}{[\text{A}^+]} = \frac{K_L}{c_A + [\text{A}^+]} \sim \frac{K_L}{c_A} \quad K_L = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]$$

c_A ... zugesetzte Menge A^+

Nenner vergrößert sich → die Löslichkeit nimmt bei gleichionigem Zusatz ab!

Beispiel: AgCl

c_{Ag} ... zugesetzte Menge Ag^+ : 10^{-2} mol/l

AgCl : $K_L = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$

$$L = \frac{K_L}{c_{\text{Ag}}} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = \underline{10^{-8} \text{ mol/l}}$$

$$L_{\text{AgCl}} = \underline{10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

22.10.2014

26

Löslichkeitsprodukt (K_L)

Verringerung der Löslichkeit durch Komplexbildung

→ Es gibt jedoch auch Fälle, in denen gleichionige Zusätze die Löslichkeit zunächst erwartungsgemäß verringern, weiterer Zusatz aber zur Auflösung des Niederschlags führt (infolge Komplexbildung). Dies gilt z.B. für den Zusatz von Chloridionen zur gesättigten Lösung von AgCl: durch den Chloridüberschuss wird ein löslicher Komplex gebildet.

22.10.2014

27

Löslichkeitsprodukt (K_L)

→ Derartige Berechnungen führen **nur** dann zu brauchbaren (d.h. mit Experimenten gut übereinstimmenden) Ergebnissen, wenn man die Lösungen **schwerlöslicher Salze** betrachtet, in denen die **Ionenkonzentrationen niedrig** sind.

Für konzentriertere Lösungen muss man statt der Konzentrationen die Aktivitäten (a) der beteiligten Ionen einsetzen, weil die Wirksamkeit der Ionen durch interionische Wechselwirkungen vermindert wird.

Wenn man also die Konzentration eines Ions in der Form $[A^+]$ schreibt, muss man sich stets der Tatsache bewusst sein, dass die eckige Klammer nur dann "Konzentration von" bedeutet, wenn die Lösungen stark verdünnt sind, die Aktivitätskoeffizienten f der Ionen also annähernd den Wert 1 besitzen.

$$a = f \cdot c \quad \text{mit } f < 1$$

22.10.2014

28

Löslichkeitsprodukt (K_L)

Fremdionige Zusätze:

Fremdsalze, die keine Ionen des zu lösenden bzw. zu fällenden Salzes enthalten, fördern die Löslichkeit.

Einsetzen der Aktivität a anstelle der Konzentration c :

$$a = f \cdot c \quad \text{mit } f < 1$$

Aktivitätskoeffizient, Korrekturgröße, die den Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in realen Lösungen berücksichtigt

$$K_L = a_{A^+} \cdot a_{B^-}$$

$$c_A = [A^+] \quad \text{und} \quad c_B = [B^-]$$

$$K_L = f_A \cdot [A^+] \cdot f_B \cdot [B^-]$$

$$L = [A^+] = [B^-] \rightarrow [A^+] \cdot [B^-] = L^2$$

$$[A^+] \cdot [B^-] = \frac{K_L}{f_A \cdot f_B} = L^2$$

$$\rightarrow L = \sqrt{\frac{K_L}{f_A \cdot f_B}}$$

Je höher die Konzentration des zugesetzten Ions, desto kleiner der Aktivitätskoeffizient f . Nenner wird kleiner und verursacht eine höhere Löslichkeit!

→ die Löslichkeit nimmt zu!

22.10.2014

29

Löslichkeitsprodukt (K_L)

Fremdionige Zusätze:

Setzt man einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes Ionen zu, die am Löslichkeitsprodukt nicht beteiligt sind (zum Beispiel KCl zu einer gesättigten BaSO_4 -Lösung), so sollte man **keine Beeinflussung der Löslichkeit** erwarten. Dies ist auch tatsächlich der Fall, **wenn die fremdionigen Zusätze gering sind**.

Bei höheren Konzentrationen an Fremdionen verringern diese jedoch die Aktivitäten der am Löslichkeitsprodukt beteiligten Ionen durch **interionische Wechselwirkungen**. Da im Löslichkeitsprodukt grundsätzlich Aktivitäten einzusetzen sind, muss die Konzentration steigen, damit die dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden Aktivitäten erreicht werden. Die Folge ist eine Auflösung vom Bodensatz. Die **Löslichkeit nimmt zu**.

22.10.2014

30

Ausreißer-Test nach Nalimov

Unter der Annahme, dass eine Normalverteilung vorliegt, kann man folgenden einfachen Test auf Ausreißer durchführen.

\bar{x} ... Mittelwert aller Werte (inkl. Wert x_1)

s Standardabweichung aller Werte

n Anzahl der Werte

$$r^* = \left| \frac{x_1 - \bar{x}}{s} \right| \sqrt{\frac{n}{n-1}}$$

f = n-2

$r^* > r \rightarrow$ Ausreißer

f	95%	99%	99,9%	f	95%	99%	99,9
1	1.409	1.414	1.414	19	1.936	2.454	2.975
2	1.645	1.715	1.730	20	1.937	2.460	2.990
3	1.757	1.918	1.982	25	1.942	2.483	3.047
4	1.814	2.051	2.178	30	1.945	2.498	3.085
5	1.848	2.142	2.329	35	1.948	2.509	3.113
6	1.870	2.208	2.447	40	1.949	2.518	3.134
7	1.885	2.256	2.540	45	1.950	2.524	3.152
8	1.895	2.294	2.616	50	1.951	2.529	3.166
9	1.903	2.324	2.678	100	1.956	2.553	3.227
10	1.910	2.348	2.730	200	1.958	2.564	3.265
11	1.916	2.368	2.774	300	1.958	2.566	3.271
12	1.920	2.385	2.812	400	1.959	2.568	3.275
13	1.923	2.399	2.845	500	1.959	2.570	3.279
14	1.926	2.412	2.874	600	1.959	2.571	3.281
15	1.928	2.423	2.899	700	1.959	2.572	3.283
16	1.931	2.432	2.921	800	1.959	2.573	3.285
17	1.933	2.440	2.941	1000	1.960	2.576	3.291
18	1.935	2.447	2.959				

22.10.2014

31

Standardabweichung

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{N}}$$

x_i = einzelner Punktwert, N = Anzahl der Probanden, \bar{X} = Punktdurchschnitt

Formel Standardabweichung

22.10.2014

32

t-Tabelle (Student Faktoren)
Ermittlung des Vertrauensbereich

Tabelle t-Werte der t-Verteilung

		Zweiseitige Fragestellung		
$f = n-1$	f	P(95%)	P(98%)	P(99%)
	1	12,706	31,821	63,657
	2	4,303	6,965	9,925
	3	3,128	4,541	5,841
	4	2,776	3,747	4,604
	5	2,571	3,365	4,032
	6	2,447	3,143	3,707
	7	2,365	2,998	3,499
	8	2,306	2,896	3,355
	9	2,262	2,821	3,250
	10	2,282	2,764	3,169
	11	2,201	2,718	3,106
	12	2,179	2,681	3,055
	13	2,160	2,650	3,016
	14	2,145	2,624	2,977
	15	2,131	2,602	2,947
	16	2,120	2,583	2,921

22.10.2014

33