

# Inhaltsverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| <b>1 Einführung und Grundbegriffe</b> . . . . .                  | 1   |
| Gravimetrie und Titrimetrie . . . . .                            | 1   |
| Einteilung der Titrationsen . . . . .                            | 5   |
| <b>2 Praktische Grundlagen der Maßanalyse</b> . . . . .          | 7   |
| 2.1 Geräte zur Volumenmessung . . . . .                          | 8   |
| 2.1.1 Meßgeräte . . . . .  | 8   |
| Meßkolben . . . . .  | 10  |
| Meßzylinder . . . . .  | 12  |
| Pipetten . . . . .   | 14  |
| Büretten . . . . .   | 27  |
| 2.1.2 Reinigung und Trocknung . . . . .                          | 37  |
| 2.1.3 Prüfung von Meßgeräten . . . . .                           | 39  |
| Temperaturkorrektur . . . . .                                    | 40  |
| Auftriebskorrektur . . . . .                                     | 40  |
| Prüfmittelüberwachung . . . . .                                  | 42  |
| Fehlerbetrachtung . . . . .                                      | 45  |
| 2.2 Lösungen für die Maßanalyse . . . . .                        | 48  |
| 2.2.1 Empirische Lösungen, Normallösungen, Maßlösungen . . . . . | 48  |
| Stoffmenge . . . . .   | 50  |
| Äquivalentteilchen . . . . .                                     | 51  |
| Molare Masse . . . . .   | 53  |
| Gehalt von Lösungen . . . . .                                    | 54  |
| 2.2.2 Herstellung von Maßlösungen . . . . .                      | 61  |
| 2.3 Berechnung des Analyseergebnisses . . . . .                  | 65  |
| <b>3 Maßanalysen mit chemischer Endpunktbestimmung</b> . . . . . | 67  |
| 3.1 Säure-Base-Titrationsen . . . . .                            | 67  |
| 3.1.1 Theoretische Grundlagen . . . . .                          | 67  |
| Säuren und Basen . . . . .                                       | 67  |
| Autoprotolyse des Wassers . . . . .                              | 73  |
| Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert . . . . .              | 77  |
| Stärke von Säuren und Basen . . . . .                            | 79  |
| Berechnung von pH-Werten . . . . .                               | 83  |
| Pufferlösungen . . . . .   | 92  |
| 3.1.2 Titrationskurven . . . . .                                 | 94  |
| Titration starker Säuren und Basen . . . . .                     | 95  |
| Titration schwacher Säuren und Basen . . . . .                   | 97  |
| 3.1.3 Säure-Base-Indikatoren . . . . .                           | 99  |
| Indikatorumschlag . . . . .                                      | 100 |
| Indikatorauswahl . . . . .                                       | 104 |

## VIII Inhaltsverzeichnis

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.1.4 | Praktische Anwendungen . . . . .   | 107 |
|       | Einstellung von Säuren . . . . .   | 107 |
|       | Einstellung von Laugen . . . . .   | 110 |
|       | Bestimmung starker und schwacher Basen . . . . .   | 112 |
|       | Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes von technischem<br>Natriumhydroxid . . . . .         | 112 |
|       | Bestimmung von Carbonaten sowie von Hydroxiden und<br>Carbonaten nebeneinander . . . . . | 113 |
|       | Bestimmung von Carbonat und Hydrogencarbonat<br>nebeneinander . . . . .                  | 114 |
|       | Bestimmung von Borax . . . . .   | 115 |
|       | Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl . . . . .  | 115 |
|       | Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Salpeter . . . . .                                 | 117 |
|       | Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Steinkohle . . . . .                               | 118 |
|       | Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes eines Gartendüngers . . . . .                    | 118 |
|       | Bestimmung starker und schwacher Säuren . . . . .  | 119 |
|       | Bestimmung von Schwefelsäure . . . . .   | 119 |
|       | Bestimmung von Essigsäure . . . . .  | 120 |
|       | Bestimmung von Borsäure . . . . .  | 121 |
|       | Bestimmung von Magnesium . . . . .   | 123 |
|       | Bestimmung von Ammoniumsalzen . . . . .  | 123 |
|       | Bestimmung von Phosphorsäure . . . . .   | 124 |
|       | Bestimmung nach Ionenaustausch . . . . .   | 125 |
| 3.2   | Fällungstitrationsen . . . . .   | 129 |
| 3.2.1 | Theoretische Grundlagen . . . . .  | 129 |
|       | Lösegleichgewicht . . . . .  | 129 |
|       | Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit . . . . .  | 130 |
| 3.2.2 | Titrationenkurven . . . . .  | 132 |
| 3.2.3 | Methoden der Endpunktbestimmung . . . . .  | 134 |
| 3.2.4 | Bestimmung des Silbers und argentometrische Bestimmungen . . . . .                       | 137 |
|       | Herstellung der Maßlösungen . . . . .  | 137 |
|       | Bestimmung von Silber nach Gay-Lussac . . . . .  | 138 |
|       | Bestimmungen nach Volhard . . . . .  | 140 |
|       | Bestimmung von Silber . . . . .  | 140 |
|       | Bestimmung von Thiocyanat und von Kupfer . . . . .                                       | 141 |
|       | Bestimmung von Halogeniden und Cyanid . . . . .  | 142 |
|       | Bestimmungen nach Mohr . . . . .   | 143 |
|       | Bestimmung von Chlorid in Natriumchloridlösung . . . . .                                 | 144 |
|       | Bestimmung von Chlorid in Trinkwasser und in Abwasser . . . . .                          | 144 |
|       | Bestimmungen nach Fajans . . . . .   | 145 |
|       | Bestimmung von Bromid, Iodid und Thiocyanat . . . . .                                    | 145 |
|       | Bestimmung von Chlorid . . . . .   | 145 |
|       | Bestimmung von Silber . . . . .  | 146 |
|       | Bestimmung von Cyanid nach Liebig . . . . .  | 146 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.3   | Oxidations- und Reduktionstitrationen . . . . .           | 147 |
| 3.3.1 | Theoretische Grundlagen . . . . .                         | 147 |
|       | Oxidation und Reduktion . . . . .                         | 147 |
|       | Oxidationszahl . . . . .                                  | 149 |
|       | Redoxpotential . . . . .                                  | 152 |
| 3.3.2 | Permanganometrische Bestimmungen . . . . .                | 154 |
|       | Herstellung der Kaliumpermanganatlösung . . . . .         | 155 |
|       | Bestimmung von Eisen in schwefelsaurer Lösung . . . . .   | 159 |
|       | Bestimmung von Eisen in salzsaurer Lösung . . . . .       | 162 |
|       | Bestimmung von Uran und von Phosphat . . . . .            | 166 |
|       | Bestimmung von Oxalat . . . . .                           | 167 |
|       | Bestimmung von Calcium . . . . .                          | 167 |
|       | Bestimmung von Wasserstoffperoxid . . . . .               | 168 |
|       | Bestimmung von Peroxodisulfat . . . . .                   | 168 |
|       | Bestimmung von Nitrit . . . . .                           | 168 |
|       | Bestimmung von Hydroxylamin . . . . .                     | 169 |
|       | Bestimmung von Mangan (IV) . . . . .                      | 169 |
|       | Bestimmung von Mangan (II) . . . . .                      | 170 |
| 3.3.3 | Dichromatometrische Bestimmungen . . . . .                | 172 |
|       | Herstellung der Dichromatlösung . . . . .                 | 174 |
|       | Bestimmung von Eisen durch Tüpfelreaktion . . . . .       | 174 |
|       | Bestimmung von Eisen mit Redoxindikatoren . . . . .       | 175 |
| 3.3.4 | Cerimetrische Bestimmungen . . . . .                      | 176 |
|       | Herstellung der Cer(IV)-sulfatlösung . . . . .            | 177 |
|       | Bestimmung von Eisen . . . . .                            | 177 |
|       | Bestimmung von Nitrit . . . . .                           | 178 |
|       | Bestimmung von Hexacyanoferrat (II) . . . . .             | 178 |
| 3.3.5 | Ferrometrische Bestimmungen . . . . .                     | 178 |
|       | Herstellung der Eisen(II)-sulfatlösung . . . . .          | 179 |
|       | Bestimmung von Chromat (VI) und Chrom (III) . . . . .     | 179 |
|       | Bestimmung von Vanadium . . . . .                         | 180 |
| 3.3.6 | Bromatometrische Bestimmungen . . . . .                   | 180 |
|       | Herstellung der Kaliumbromatlösung . . . . .              | 181 |
|       | Bestimmung von Arsen und Antimon . . . . .                | 181 |
|       | Bestimmung von Bismut . . . . .                           | 182 |
|       | Bestimmung von Hydroxylamin . . . . .                     | 182 |
|       | Bestimmung von Metallionen als Oxinato-Komplexe . . . . . | 183 |
|       | Bestimmung von Aluminium . . . . .                        | 183 |
| 3.3.7 | Iodometrische Bestimmungen . . . . .                      | 184 |
|       | Endpunkterkennung . . . . .                               | 186 |
|       | Herstellung der Stärkelösung . . . . .                    | 187 |
|       | Herstellung der Natriumthiosulfatlösung . . . . .         | 188 |
|       | Herstellung der Iodlösung . . . . .                       | 191 |
|       | Bestimmung von Sulfiden . . . . .                         | 192 |

|  |            |
|--|------------|
| Bestimmung von Sulfiten . . . . .                                    | 193        |
| Bestimmung von Hydrazin . . . . .                                    | 193        |
| Bestimmung von Arsen und Antimon . . . . .                           | 193        |
| Bestimmung von Zinn . . . . .  | 194        |
| Bestimmung von Quecksilber . . . . .                                 | 195        |
| Bestimmung von Iodid . . . . .                                       | 196        |
| Bestimmung von Chlorat, Bromat, Iodat und Periodat . . . . .         | 196        |
| Bestimmung von Wasserstoffperoxid . . . . .                          | 197        |
| Bestimmung höherer Oxide . . . . .                                   | 198        |
| Bestimmung von Kupfer . . . . .                                      | 201        |
| <b>3.4 Komplexbildungstitrationen . . . . .</b>                      | <b>204</b> |
| <b>3.4.1 Grundlagen der Komplexbildung . . . . .</b>                 | <b>205</b> |
| Bezeichnungen und Definitionen . . . . .                             | 205        |
| Aufbau der Komplexe . . . . .  | 206        |
| Nomenklaturregeln . . . . .  | 208        |
| Stabilitätskonstante . . . . .                                       | 209        |
| <b>3.4.2 Grundlagen der Komplexbildungstitrationen . . . . .</b>     | <b>209</b> |
| <b>3.4.3 Indikation des Endpunktes . . . . .</b>                     | <b>212</b> |
| <b>3.4.4 Chelatometrische Bestimmungen . . . . .</b>                 | <b>214</b> |
| Herstellung der EDTA-Lösung . . . . .                                | 214        |
| Bestimmung von Magnesium . . . . .                                   | 214        |
| Bestimmung von Calcium . . . . .                                     | 215        |
| Bestimmung der Wasserhärte . . . . .                                 | 216        |
| Bestimmung von Zink und Cadmium . . . . .                            | 218        |
| Bestimmung von Kupfer . . . . .                                      | 218        |
| Bestimmung von Aluminium . . . . .                                   | 219        |
| Bestimmung von Bismut . . . . .                                      | 219        |
| Bestimmung von Eisen . . . . .                                       | 220        |
| Bestimmung von Phosphat . . . . .                                    | 220        |
| Bestimmung von Sulfat . . . . .                                      | 221        |
| <br>   |            |
| <b>4 Maßanalysen mit physikalischer Endpunktbestimmung . . . . .</b> | <b>223</b> |
| 4.1 Übersicht über die Indikationsmethoden . . . . .                 | 223        |
| 4.2 Photometrische Titrationen . . . . .                             | 225        |
| 4.2.1 Theoretische Grundlagen . . . . .                              | 226        |
| 4.2.2 Praktische Anwendungen . . . . .                               | 228        |
| Bestimmung von Calcium . . . . .                                     | 228        |
| 4.3 Konduktometrische Titrationen . . . . .                          | 230        |
| 4.3.1 Theoretische Grundlagen . . . . .                              | 231        |
| 4.3.2 Die Titriervorrichtung . . . . .                               | 235        |
| 4.3.3 Leitfähigkeitsmessung . . . . .                                | 237        |
| 4.3.4 Praktische Anwendungen . . . . .                               | 239        |
| Säure-Base-Titrationen . . . . .                                     | 239        |
| Fällungstitrationen . . . . .  | 242        |

|   |            |
|---|------------|
| Leitfähigkeitstitrationen bei erhöhten Temperaturen . . . . .     | 242        |
| 4.3.5 Hochfrequenztitration . . . . .                             | 244        |
| 4.4 Potentiometrische Titrationsen . . . . .                      | 246        |
| 4.4.1 Theoretische Grundlagen . . . . .                           | 247        |
| 4.4.2 Indikatorelektroden . . . . .                               | 252        |
| Metallelektroden . . . . .  | 252        |
| Ionenselektive Elektroden . . . . .                               | 255        |
| 4.4.3 Bezugslektroden . . . . .                                   | 263        |
| 4.4.4 Meßketten . . . . .   | 265        |
| 4.4.5 Stromlose Potentialmessung . . . . .                        | 267        |
| 4.4.6 Praktische Anwendungen . . . . .                            | 270        |
| Fällungs- und Komplexbildungstitrationsen . . . . .               | 271        |
| Bestimmung von Halogeniden und von Silber . . . . .               | 271        |
| Bestimmung von Halogeniden nebeneinander . . . . .                | 271        |
| Bestimmung von Zink . . . . .                                     | 272        |
| Bestimmung von Fluorid . . . . .                                  | 273        |
| Säure-Base-Titrationsen . . . . .                                 | 274        |
| Oxidations- und Reduktionstitrationsen . . . . .                  | 274        |
| Simultanbestimmung von Eisen und Mangan mit Permanganat . . . . . | 274        |
| Bestimmung von Zinn und Antimon mit Dichromat . . . . .           | 275        |
| Bestimmung von Vanadium mit Cer(IV) . . . . .                     | 276        |
| Bestimmung von Kupfer und Eisen mit Chrom(II) . . . . .           | 276        |
| 4.4.7 Auswertung . . . . .  | 279        |
| 4.5 Titrationsen mit polarisierten Elektroden . . . . .           | 284        |
| 4.5.1 Polarisation von Elektroden . . . . .                       | 284        |
| 4.5.2 Voltametrische Titrationsen . . . . .                       | 286        |
| 4.5.3 Amperometrische Titrationsen . . . . .                      | 287        |
| 4.5.4 Biamperometrische oder Dead-stop-Titrationsen . . . . .     | 289        |
| Wasserbestimmung nach Karl Fischer . . . . .                      | 290        |
| 4.6 Coulometrische Titrationsen . . . . .                         | 294        |
| 4.6.1 Theoretische Grundlagen . . . . .                           | 294        |
| 4.6.2 Praktische Anwendungen . . . . .                            | 297        |
| Bestimmung von Arsen mit Dead-stop-Indikation . . . . .           | 297        |
| Bestimmung von Thiosulfat . . . . .                               | 298        |
| Alkalimetrische Titrationsen . . . . .                            | 298        |
| Komplexometrische Titrationsen . . . . .                          | 298        |
| Redox-titrationsen . . . . .                                      | 299        |
| <b>5 Instrumentelle Maßanalyse . . . . .</b>                      | <b>301</b> |
| 5.1 Apparative Entwicklung . . . . .                              | 301        |
| 5.2 Registrierende Titrationsen . . . . .                         | 304        |
| 5.3 Endpunkttitrationsen . . . . .                                | 306        |
| 5.4 Digitale Titriersysteme . . . . .                             | 307        |

## XII Inhaltsverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| <b>6 Überblick über die Geschichte der Maßanalyse</b> . . . . . | 311 |
| Anhang . . . . .  | 321 |
| Gehaltsangaben für gebräuchliche Laborlösungen . . . . .        | 321 |
| Chemische Elemente . . . . .                                    | 322 |
| Literaturverzeichnis . . . . .                                  | 325 |
| Namenregister . . . . .   | 335 |
| Sachregister . . . . .  | 339 |