

# Inhaltsverzeichnis

**Vorwort zur 6. Auflage** V

**Vorwort zur 5. Auflage** VII

**Vorwort zur 1. Auflage** IX

**Symbole** XIX

**Mathematische Zeichen** XXI

- 1 Einführung in die quantitative Analyse** 1
  - 1.1 Der analytische Prozess 1
  - 1.2 Probenahme und Probenvorbereitung 2
  - 1.3 Messung und Auswertung 4
  - 1.4 Fehlerbetrachtung 5
    - 1.4.1 Zufälliger und systematischer Fehler 5
    - 1.4.2 Standardabweichung 6
    - 1.4.3 Nachweis- und Erfassungsgrenze 8
  - 1.5 Umgang mit Dezimalstellen 9
    - 1.5.1 Signifikante Ziffern 9
    - 1.5.2 Rechnen mit Dezimalzahlen 9
    - 1.5.3 Anwendungsbeispiele 10
- 2 Chemisches Gleichgewicht** 13
  - 2.1 Homogene Systeme 13
    - 2.1.1 Kinetische Betrachtung 13
    - 2.1.2 Thermodynamische Betrachtung 15
  - 2.2 Heterogene Systeme 18
    - 2.2.1 Gleichgewicht Lösung I/Lösung II 18
    - 2.2.2 Gleichgewicht Gasphase/Lösung 19
    - 2.2.3 Gleichgewicht Feststoff/Lösung 19
  - 2.3 Schwache Elektrolyte 20
    - 2.3.1 Einstufige Dissoziation 20
    - 2.3.2 Mehrstufige Dissoziation 22
    - 2.3.3 Experimentelle Bestimmung des Dissoziationsgrads 23

- 2.4 Starke Elektrolyte 25
- 2.4.1 Aktivitätsbegriff 25
- 2.4.2 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten 26
- 2.4.3 Experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten 28

### **3 Gravimetrie 29**

- 3.1 Fällungsform und Wägeform 29
- 3.2 Stöchiometrische Berechnungen 29
- 3.3 Lösen 32
  - 3.3.1 Löslichkeitsprodukt 32
  - 3.3.2 Löslichkeit 32
  - 3.3.3 Fällungsgrad 34
- 3.4 Fällen 35
  - 3.4.1 Keimbildung und Kristallwachstum 35
  - 3.4.2 Kolloidbildung 36
  - 3.4.3 Alterung 37
  - 3.4.4 Mitfällung und Nachfällung 37
  - 3.4.5 Komplexbildung 38
  - 3.4.6 Fällung aus homogener Lösung 38
- 3.5 Anwendungsbeispiele 39
  - 3.5.1 Chlorid-Fällung 39
  - 3.5.2 Sulfat-Fällung 39
  - 3.5.3 Hydroxid-Fällung 39
  - 3.5.4 Phosphat-Fällung 40
  - 3.5.5 Kalium-Bestimmung 40
  - 3.5.6 Blei-Bestimmung 40
- 3.6 Organische Fällungsreagenzien 41
- 3.7 Praktische Hinweise 41
  - 3.7.1 Filtrieren und Trocknen 41
  - 3.7.2 Wägen 41

### **4 Maßanalyse (Titrimetrie) 45**

- 4.1 Mengen-, Gehalts- und Konzentrationsangaben 45
  - 4.1.1 Das Mol 45
  - 4.1.2 Molare Masse 48
  - 4.1.3 Gehalt und Konzentration 49
  - 4.1.4 Mischungsaufgaben 53
- 4.2 Grundbegriffe der Maßanalyse 54
  - 4.2.1 Volumenmessung 54
  - 4.2.2 Titration 57
  - 4.2.3 Indikation 58
  - 4.2.4 Maßlösung 59
  - 4.2.5 Probelösung 61
  - 4.2.6 Titrationskurven 63

<b>5</b>	<b>Säure-Base-Gleichgewichte</b>	<b>65</b>
5.1	Säure-Base-Theorien	65
5.1.1	Arrhenius-Ostwald-Theorie	65
5.1.2	Brönsted-Theorie	67
5.1.3	Lewis-Theorie	68
5.1.4	Bjerrum-Theorie	69
5.2	Protolyse in wässriger Lösung	69
5.2.1	Eigendissoziation des Wassers	69
5.2.2	Säure-Base-Reaktion mit Wasser	70
5.3	Protolyse in nichtwässrigen Lösungsmitteln	72
5.4	Der pH-Wert	74
5.5	pH-Wert verschiedener Säure- und Basesysteme	76
5.5.1	Starke Protolyte	76
5.5.2	Schwache Protolyte	77
5.5.3	Mehrwertige Protolyte	78
5.5.4	Gemische starker Protolyte	79
5.5.5	Gemische schwacher Protolyte	79
5.5.6	Gemische aus starken und schwachen Protolyten	80
5.6	pH-Wert von Salzlösungen	81
<b>6</b>	<b>Säure-Base-Titration</b>	<b>83</b>
6.1	Titration starker Protolyte	83
6.2	Titration schwacher Protolyte	85
6.2.1	Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base	85
6.2.2	Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure	87
6.2.3	Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base	88
6.3	Säure-Base-Indikatoren	89
6.3.1	Zweifarbige Indikatoren	89
6.3.2	Einfarbige Indikatoren	91
6.3.3	Mischindikatoren	93
6.4	Titrationfehler	93
6.4.1	Systematischer Fehler	93
6.4.2	Zufälliger Fehler	95
6.5	Anwendungsbeispiele	96
6.5.1	Titration von Carbonat ( $pK_b = 3,6$ )	96
6.5.2	Titration von Borsäure ( $pK_s = 9,3$ )	96
6.5.3	Titration von Ammonium ( $pK_s = 9,25$ )	97
6.5.4	Kjeldahl-Aufschluss	97
6.5.5	Wasserhärte-Bestimmung	98
6.6	Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln	99
6.6.1	Wahl des Lösungsmittels	99
6.6.2	Titration von Basen	99
6.6.3	Titration von Säuren	100
6.7	Hägg-Diagramme	100
6.7.1	Mathematische Ableitung	100

- 6.7.2 Geometrische Konstruktion 102
- 6.7.3 Hägg-Diagramm einer schwachen Säure ( $\text{pK}_s < 7$ ) 103
- 6.7.4 Indikation des Titrationsendpunkts 104
- 6.7.5 Hägg-Diagramm einer schwachen Base ( $\text{pK}_s > 7$ ) 105
- 6.7.6 Hägg-Diagramm einer zweiwertigen Säure 106
- 6.7.7 Hägg-Diagramm von Salzen schwacher Protolyte 108
- 6.8 Titration mehrwertiger Protolyte 109
- 6.8.1 Titrationsdiagramm 109
- 6.8.2 Berechnung der stöchiometrischen Punkte 110
- 6.8.3 Verschiebung des Titrationsexponenten bei hoher Ionenstärke 112
- 6.9 Titration mehrerer Protolyte 113
- 6.10 Pufferlösungen 115
- 6.10.1 Pufferbereich 115
- 6.10.2 pH-Wert von Pufferlösungen 116
- 6.10.3 Pufferkapazität 117
- 6.10.4 Grafische Darstellung der Pufferfunktion 119
- 6.10.5 Anwendung von Pufferlösungen 120
- 7 Fällungsanalyse 121**
- 7.1 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt 121
- 7.2 Schwerlösliche Säuren und Basen 122
- 7.3 Schwerlösliche Salze 124
- 7.3.1 pH-Abhängigkeit der Löslichkeit 124
- 7.3.2 Löslichkeitsdiagramm 125
- 7.3.3 Gekoppelte Salzauflösung und Salzfällung 128
- 7.4 Sulfidfällung 129
- 7.5 Hydroxidfällung 131
- 7.6 Fällung und Komplexbildung 133
- 7.6.1 Löslichkeit von Silberhalogeniden in Ammoniak 133
- 7.6.2 Trennung von Cu und Cd durch Fällung von CdS aus den Cyanokomplexen 134
- 7.7 Fällungstiteration 134
- 7.7.1 Titrationskurve 134
- 7.7.2 Fraktionierte Fällung 136
- 7.7.3 Hägg-Diagramm zur Fällungstiteration 138
- 7.8 Fällungsindikation 140
- 7.8.1 Titration ohne Indikator („Cyanid nach Liebig“) 140
- 7.8.2 Indikation durch farbigen Niederschlag („Chlorid nach Mohr“) 140
- 7.8.3 Indikation durch Anfärben des Fällungsprodukts (Adsorptionsindikatoren nach Fajans) 141
- 7.8.4 Indikation durch farbige Lösung („Silber nach Volhard“) 142
- 7.8.5 Fluorid-Bestimmung 143
- 8 Komplexbimetrie 145**
- 8.1 Komplexbildung 145
- 8.2 Analytische Anwendung 147

- 8.2.1 Mehrzählige Liganden 147
- 8.2.2 Titrationskurve 150
- 8.2.3 Konditionalkonstante 152
- 8.3 Titrationsverfahren 154
- 8.4 Indikation 156
- 9 Redoxvorgänge 159**
  - 9.1 Oxidation und Reduktion 159
  - 9.2 Elektrodenpotenzial 162
  - 9.3 Allgemeine Form des Redoxpotenzials 166
  - 9.4 Wasserstoff- und Sauerstoff-Elektrode 168
  - 9.5 Normalpotenzial und Spannungsreihe 169
  - 9.6 Redoxamphoterie 173
    - 9.6.1 Luthersche Regel 173
    - 9.6.2 Redox-Disproportionierung und -Komproportionierung 174
    - 9.6.3 Gleichgewichtspotenzial 175
    - 9.6.4 Anwendungsbeispiele 176
  - 9.7 Gleichgewichtskonstante von Redoxreaktionen 177
  - 9.8 Redoxtitration 179
    - 9.8.1 Äquivalenzpotenzial 179
    - 9.8.2 Titrationskurve 180
    - 9.8.3 Berechnung der charakteristischen Punkte 181
  - 9.9 Redoxindikatoren 183
    - 9.9.1 Zweifarbige Indikatoren 183
    - 9.9.2 Einfarbige Indikatoren 184
  - 9.10 Kinetik von Redoxreaktionen 185
    - 9.10.1 Reaktionshemmung 185
    - 9.10.2 Induktion 186
- 10 Redoxtitration 189**
  - 10.1 Manganometrie 190
    - 10.1.1 Grundgleichungen 190
    - 10.1.2 Manganometrische Eisen-Bestimmung 191
    - 10.1.3 Oxalat-, Peroxid- und Nitrit-Bestimmung 192
    - 10.1.4 Mangan-Bestimmung nach Volhard-Wolff 193
  - 10.2 Dichromatometrie 193
  - 10.3 Bromatometrie 194
  - 10.4 Iodometrie 195
    - 10.4.1 Oxidimetrische Bestimmungen 197
    - 10.4.2 Reduktometrische Bestimmungen 199
  - 10.5 Cerimetrie 201
- 11 Trennungen 203**
  - 11.1 Aufschluss und Trennung 203
  - 11.2 Stöchiometrische Berechnungen 204
  - 11.3 Nasschemische Trennmethode 206

11.3.1	Gruppentrennungen	206
11.3.2	Spezifische Fällung	207
11.3.3	Komplexbildung	208
11.3.4	Redoxreaktionen	209
11.4	Physikalisch-chemische Methoden	209
11.4.1	Destillation	209
11.4.2	Extraktion	210
11.4.3	Ionenaustausch	211
11.4.4	Elektrolyse	211
11.5	Aufschlüsse	212
11.5.1	Die Schmelze als Reaktionsmedium (Theorie von Bjerrum)	212
11.5.2	Sulfid-Aufschluss	213
11.5.3	Silicat-Aufschluss	214
11.5.4	Aufschluss von organischen Verbindungen	216
11.5.5	Moderne Aufschlussverfahren	218
11.6	Ionenaustauscher	218
11.6.1	Charakterisierung von Ionenaustauschern	221
11.7	Chromatografie	222
11.7.1	Verteilungsgleichgewicht	222
11.7.2	Flüssigkeits-Chromatografie (LC)	223
11.7.3	Ionen-Chromatografie	226
11.7.4	Gas-Chromatografie (GC)	226
11.7.5	Grundgleichungen der Chromatografie	229
<b>12</b>	<b>Elektrochemische Methoden</b>	<b>231</b>
12.1	Elektrolyse	231
12.1.1	Grundbegriffe	231
12.1.2	Zersetzungsspannung	234
12.1.3	Elektrogravimetrie	235
12.1.4	Coulometrie	238
12.1.5	Weitere Beispiele für coulometrische Redox titrationen	240
12.2	Konduktometrie	241
12.2.1	Theorie der Leitfähigkeit	241
12.2.2	Durchführung der Messung	246
12.2.3	Konduktometrische Titration	246
12.3	Potenziometrie	250
12.3.1	Grundlagen	250
12.3.2	Durchführung	251
12.3.3	Indikatorelektroden zur pH-Messung	252
12.3.4	Ionenselektive Elektroden	256
12.4	Polarisationsmethoden	258
12.4.1	Polarografie	259
12.4.2	Voltametrische Titration	262
12.4.3	Dead-Stop-Titration	265

<b>13</b>	<b>Optische Methoden</b>	269
13.1	Das elektromagnetische Spektrum	269
13.2	Brechungs- und Beugungsmethoden	271
13.2.1	Refraktometrie	271
13.2.2	Polarimetrie	272
13.3	Absorptionsmethoden	273
13.3.1	Lambert-Beersches Gesetz	274
13.3.2	Spektralphotometer	275
13.3.3	Kolorimetrie	275
13.3.4	Fotometrie	276
13.3.5	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	279
13.4	Emissionsspektrometrie	280
13.4.1	Übersicht	280
13.4.2	Flammenfotometrie	281
13.4.3	ICP-OES	282
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	285
A.1	Physikalische Größen, Einheiten und Konstanten	285
A.1.1	SI-Basiseinheiten	285
A.1.2	Abgeleitete SI-Einheiten	286
A.1.3	Besondere Bezeichnungen für Vielfache von SI-Einheiten	286
A.1.4	Einheiten, die nicht mehr verwendet werden sollen	287
A.1.5	SI-Dezimalvorsätze	287
A.1.6	Umrechnung alter und neuer Energieeinheiten	287
A.1.7	Umrechnungsfaktoren für Druckeinheiten	288
A.1.8	Physikalische Konstanten (auf 5 Dezimalen gerundet)	288
A.2	Aktivitätskoeffizienten und analytische Konstanten	289
A.2.1	Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten nach Kielland	289
A.2.2	Von der effektiven Größe des hydratisierten Ions abhängiger $k$ -Parameter	290
A.2.3	Aktivitätskoeffizienten $f_i$ , berechnet nach Kielland für wässrige Lösungen bei 25 °C	291
A.2.4	Löslichkeit anorganischer Verbindungen in Wasser bei 20 °C	292
A.2.5	Löslichkeitsprodukte $K_L$	294
A.2.6	Säurekonstanten $pK_s + pK_b = 14$	295
A.2.7	Normalpotenziale	296
A.2.8	Die chemischen Elemente	299

**Literatur** 301

**Index** 307