

**FLUCK/BECKE-GOEHRING**

**Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse**

# Einführung in die Theorie der quantitativen Analyse

von

Dr. EKKEHARD FLUCK

o. Professor an der Universität Stuttgart  
und Direktor des Instituts für Anorganische Chemie

und

Dr. Dr. E. h. MARGOT BECKE-GOEHRING

Direktorin des Gmelin Instituts für Anorganische Chemie  
in der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt

5., neu bearbeitete und ergänzte Auflage

Mit 56 Abbildungen und 42 Tabellen



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1977

ISBN 978-3-662-42910-5

ISBN 978-3-662-43197-9 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-43197-9

Alle Rechte vorbehalten,  
einschließlich der Reproduktion durch Fotokopie, Mikrofilme u. dgl.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1977

Ursprünglich erschienen bei 5., neu bearbeitete und ergänzte Auflage, Verlag Theodor  
Steinkopff, Dresden 1977

Softcover reprint of the hardcover 5th edition 1977

1. Auflage 1961

Veröffentlicht unter der Lizenz Nr. 283, Gen.-Nr. 360/3/77

LSV-Nr. 1234

Lektorat: Dr. rer. nat. H. J. Bär, Dresden

Gesamtherstellung: INTERDRUCK Graphischer Großbetrieb Leipzig –  
III/18/97

Best.-Nr. 670 515 3 – DDR 21,50 M

## Vorwort zur 5. Auflage

Die analytische Chemie nimmt in dem Ausbildungsplan für Studenten der Chemie einen verhältnismäßig breiten Raum ein. Vielfach lernt der Student zuerst am Beispiel der Analyse zu experimentieren und über das Experiment nachzudenken. Eine Beschäftigung mit der Theorie der analytischen Chemie erweist sich dabei als unerlässlich. Es kann ja niemals Ziel der Ausbildung in einem Zweige der Naturwissenschaft, wie ihn die analytische Chemie bildet, sein, Kochbuchvorschriften und nur handwerkliches Geschick zu vermitteln; diese Vorschriften bedürfen zu ihrem Verständnis – wie zu ihrer Aufstellung – des theoretischen Wissens.

Erfahrungsgemäß macht nun das Eindringen in die Theorie der analytischen Chemie und besonders der quantitativen Analyse ziemlich große Schwierigkeiten. Da in der analytischen Chemie zum Beispiel die Theorie der Säuren und Basen oder die Beachtung von Löslichkeitsgleichgewichten und Redoxpotentialen eine erhebliche Rolle spielen, muß der Student sich schon frühzeitig mit diesen Gebieten beschäftigen, und er wird dies mit Erfolg nur tun können, wenn er dazu richtig angeleitet wird.

Um dem jungen Studenten zu helfen, sich einige theoretische Grundlagen zu erarbeiten, haben die Verfasser an den Universitäten Heidelberg und Stuttgart Vorlesungen über die Theorie der quantitativen Analyse gehalten. Aus diesen Vorlesungen ist das vorliegende Buch entstanden. Es will den Studenten anleiten, die Reaktionen zu verstehen, die er experimentell durchführt. Es will ihn in die Lage versetzen, analytische Vorschriften verständnisvoller zu lesen. Vielleicht kann es sogar dem Chemiker eine erste Anregung für die Aufstellung neuer analytischer Vorschriften, die freilich niemals reine „Schreibtischvorschriften“ sein dürfen, geben.

Kapitel 5, 9 und 10 der letzten Auflage wurden um je einen Abschnitt erweitert. Diese Abschnitte sind mehr der praktischen Seite der quantitativen Analyse zugewandt. Es bestand dabei nicht die Absicht, den ursprünglichen Charakter des Buches zu verändern, und die praktischen Hinweise erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sollte damit dem Leser jedoch leichter gemacht werden, die Verknüpfungspunkte zwischen den praktischen Analyseverfahren und den Arbeitsvorschriften einerseits und deren theoretischem Hintergrund andererseits zu erkennen. Kapitel 4 wurde durch die Grundzüge der Wägetheorie ergänzt, soweit diese für die Praxis von Bedeutung sind.

Es war nicht die Absicht, ein „leichtes“ Buch zu schreiben, das in Mußstunden bequem zu lesen wäre – vor allem deshalb nicht, weil diese Absicht, wenn außerdem wissenschaftliche Exaktheit angestrebt wird, nur durch ein

ziemlich umfangreiches Werk hätte verwirklicht werden können. Die vorliegende Einführung ist nicht so sehr ein Buch zum Lesen, als vielmehr ein Buch zum Studieren; die Arbeit mit ihr erfordert eigenes Nachdenken und Mitrechnen. Die Benutzung der Einführung ist also nicht möglich ohne den Gebrauch von Bleistift und Papier und ohne eigene Mitarbeit.

Über die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie gibt es gute, ausführliche Lehrbücher. Diese Lehrbücher will die vorliegende kleine Einführung nicht ersetzen, und der Gebrauch ausführlicherer Werke kann nicht genug empfohlen werden. Hier sei zunächst auf die Bücher von I. M. KOLTHOFF et al.: Volumetric Analysis, Band I bis III, Interscience Publishers, Inc., New York, sowie auf die ausgezeichneten eingehenden Werke von G. HÄGG: Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie, Birkhäuser-Verlag, Basel, und F. SEEL: Grundlagen der analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, hingewiesen.

In dem Buch von G. HÄGG wurden zum ersten Male in einem Lehrbuch graphische Methoden verwendet, um die Konzentrationsverhältnisse in Lösungen anschaulich darzustellen. Die logarithmischen Diagramme, die auf ARNFELT und OELANDER sowie auf BJERRUM zurückgehen, besitzen einen großen didaktischen und heuristischen Wert; sie wurden deshalb auch in unserer Einführung in großem Maße benutzt.

Das Kapitel über die komplexometrische Analyse folgt im wesentlichen der Darstellung von G. SCHWARZENBACH und H. FLASCHKA in „Die komplexometrische Titration“, F. Enke-Verlag, Stuttgart. Ebenso wurde die dort benützte Symbolik übernommen.

Teile des Abschnitts 4.6. sind einer Druckschrift entnommen. Der Mettler Instrumente AG, Greifensee-Zürich, danken wir für die Druckerlaubnis. Herrn Prof. BAUMGÄRTNER, Karlsruhe, danken wir dafür, daß er uns den Abschnitt 11.5. zur Verfügung gestellt hat.

Das ursprünglich für den Studenten gedachte Buch wird vielleicht auch dem weiterstrebenden Laboranten ein tieferes Verständnis für seine Arbeit vermitteln helfen. Daß es dem Chemiker im Laboratorium grundsätzlich die Arbeit erleichtern möchte, ist der Wunsch der Verfasser.

Frau G. WECKLER danken wir für die große Hilfe und Umsicht bei der Überarbeitung des Manuskriptes zur 5. Auflage und bei der Korrekturarbeit. Ebenso danken wir Herrn Doz. Dr. H. J. BÄR, TU Dresden, für zahlreiche Anregungen. Schließlich danken wir dem Verlag für die gute Zusammenarbeit und die gute Ausstattung des Buches.

Stuttgart und Frankfurt, im Dezember 1976 E. FLUCK, M. BECKE-GOEHRING

# Inhaltsverzeichnis

	Vorwort zur 5. Auflage. . . . .	V
0.	Vorbemerkung . . . . .	1
1.	Grundlagen . . . . .	3
1.1.	Konzentrationsangaben . . . . .	3
1.2.	Chemische Grundgesetze . . . . .	7
1.3.	Die chemische Reaktion . . . . .	10
1.3.1.	Das chemische Gleichgewicht . . . . .	10
1.4.	Elektrolyte . . . . .	12
1.4.1.	Definition . . . . .	12
1.4.2.	Das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation . . . . .	12
1.4.2.1.	Die stöchiometrische Dissoziationskonstante . . . . .	12
1.4.2.2.	Die thermodynamische Dissoziationskonstante . . . . .	14
2.	Neutralisationsanalyse . . . . .	18
2.1.	Die Dissoziation des Wassers . . . . .	18
2.2.	Säuren und Basen, Protolyte . . . . .	20
2.3.	Die Autoprotolyse des Wassers . . . . .	21
2.4.	Die Autoprotolyse anderer Lösungsmittel . . . . .	21
2.5.	Die quantitative Behandlung der Protolyse von Säuren und Basen und die Stärke von Säuren und Basen . . . . .	22
2.5.1.	Die Dissoziationskonstanten . . . . .	22
2.5.2.	Die Wasserstoffionenkonzentration in Säure-, Base- und Salzlösungen . . . . .	31
2.5.2.1.	Starke Säuren. . . . .	31
2.5.2.2.	Starke Basen . . . . .	32
2.5.2.3.	Mehrere starke Säuren bzw. mehrere starke Basen nebeneinander . . . . .	32
2.5.2.4.	Schwache Säuren . . . . .	32
2.5.2.5.	Starke und schwache Säuren nebeneinander. . . . .	34
2.5.2.6.	Mehrere schwache Säuren nebeneinander . . . . .	35
2.5.2.7.	Salze, die bei der Dissoziation als Kation eine Säure liefern, während das Anion nicht protolysiert . . . . .	36
2.5.2.8.	Schwache Basen. . . . .	37
2.5.2.9.	Starke und schwache Basen nebeneinander . . . . .	37
2.5.2.10.	Mehrere schwache Basen nebeneinander . . . . .	38
2.5.2.11.	Salze, die bei der Dissoziation als Anion eine Base liefern, während das Kation nicht protolysiert . . . . .	39
2.5.2.12.	Salze, die bei der Dissoziation als Kation eine schwache Säure und als Anion eine schwache Base liefern . . . . .	39
2.6.	Der pH-Wert . . . . .	40
2.7.	Die Titration einer starken Säure mit einer starken Base und umgekehrt . . . . .	43
2.7.1.	Der Äquivalenzpunkt . . . . .	43

2.7.2.	Die Neutralisationskurven . . . . .	43
2.7.3.	Die Ermittlung des Äquivalenzpunktes mit Hilfe von Indikatoren . .	46
2.8.	Die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base und umgekehrt . . . . .	46
2.8.1.	Die rechnerische Ermittlung des Äquivalenzpunktes und der $pH$ -Werte, die im Verlaufe der Titration einer schwachen Säure auftreten	46
2.8.2.	Die rechnerische Ermittlung des Äquivalenzpunktes und der $pH$ -Werte, die im Verlaufe der Titration einer schwachen Base auftreten	48
2.8.3.	Die Neutralisationskurven . . . . .	48
2.8.4.	Die graphische Ermittlung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Protolytssystem . . . . .	50
2.8.5.	Die Ermittlung des Äquivalenzpunktes und die Genauigkeit der Titration . . . . .	53
2.9.	Die Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base und umgekehrt . . . . .	56
2.10.	Die Titration von mehrwertigen Säuren und Basen . . . . .	58
2.10.1.	Die Dissoziationskonstanten . . . . .	58
2.10.2.	Die Neutralisationskurve . . . . .	59
2.10.3.	Die graphische Ermittlung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in dem Protolytssystem . . . . .	63
2.10.4.	Der $pH$ -Wert bei den Äquivalenzpunkten . . . . .	65
2.10.5.	Der isoelektrische Punkt . . . . .	66
2.11.	Die Titration von zwei Säuren verschiedener Stärke nebeneinander .	67
2.12.	Pufferlösungen . . . . .	68
2.12.1.	Die Herstellung und der $pH$ -Wert von Pufferlösungen . . . . .	68
2.12.2.	Die Pufferkapazität . . . . .	70
2.13.	Herstellung von Standardlösungen für die Neutralisationsanalyse . .	72
3.	Tafel zur Berechnung von $pH$ -Werten . . . . .	74
4.	Fällungsanalyse . . . . .	78
4.1.	Löslichkeit fester Stoffe (Salze) . . . . .	79
4.2.	Das Löslichkeitsprodukt . . . . .	81
4.2.1.	Der schwerlösliche Stoff ist kein Protolyt . . . . .	81
4.2.2.	Der schwerlösliche Stoff ist ein Protolyt . . . . .	84
4.2.2.1.	Schwerlösliche Säuren und Basen . . . . .	85
4.2.2.2.	Schwerlösliche Stoffe, deren Kation oder Anion eine Säure oder Base darstellt . . . . .	85
4.2.3.	Der schwerlösliche Stoff oder eines seiner Ionen bildet Komplexe . .	90
4.2.4.	Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ionenstärke . . . . .	100
4.3.	Der Verlauf einer Fällungsreaktion . . . . .	101
4.4.	Fraktionierte Fällung . . . . .	104
4.5.	Praktische Anwendung von Fällungsreaktionen . . . . .	105
4.6.	Wägetheorie . . . . .	110
4.6.1.	Masse, Schwerkraft . . . . .	110
4.6.2.	Die Federwaage . . . . .	111
4.6.3.	Hebelgesetz, Balkenwaage . . . . .	111
4.6.4.	Empfindlichkeit und Ablesbarkeit . . . . .	113

4.6.5.	Dreischneidenwaage, Systemfehler . . . . .	114
4.6.6.	Substitutionswaage . . . . .	115
4.6.7.	Wägefehler . . . . .	118
5.	Komplexometrische Analyse . . . . .	120
5.1.	Die Komplexe . . . . .	120
5.1.1.	Die Struktur der Komplexe . . . . .	120
5.1.2.	Die Komplexe . . . . .	123
5.2.	Titrationen der Komplexometrie . . . . .	127
5.2.1.	Die direkte Titration . . . . .	127
5.2.1.1.	Die Metallionenkonzentration im Verlauf der Titration und am Äquivalenzpunkt . . . . .	128
5.2.2.	Die Umsetzung mit Komplexonüberschuß und die Rücktitration . . . . .	129
5.2.3.	Die Substitutionstitration . . . . .	130
5.2.4.	Die Umsetzung mit Komplexonüberschuß und die Titration der in Freiheit gesetzten Wasserstoffionen . . . . .	131
5.3.	Kryptatbildner . . . . .	132
6.	Oxydations- und Reduktionsanalyse . . . . .	135
6.1.	Die Begriffe von Oxydation und Reduktion . . . . .	135
6.2.	Die Redoxpotentiale . . . . .	136
6.2.1.	Die reduzierte Form des Redoxsystems ist ein Metall . . . . .	136
6.2.1.1.	Die Galvanispannung . . . . .	136
6.2.1.2.	Die galvanische Kette . . . . .	138
6.2.2.	Die reduzierte Form des Redoxsystems ist Wasserstoff . . . . .	139
6.2.3.	Die oxydierte Form des Redoxsystems ist Sauerstoff . . . . .	141
6.2.4.	Reduzierte und oxydierte Form eines Redoxsystems sind Ionen . . . . .	142
6.2.5.	Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Galvanispannung . . . . .	143
6.2.6.	Normalpotentiale von Redoxsystemen . . . . .	144
6.3.	Redoxgleichgewichte . . . . .	146
6.4.	Der Äquivalenzpunkt . . . . .	148
6.4.1.	Die Konzentrationsverhältnisse der Redoxpartner am Äquivalenzpunkt . . . . .	148
6.4.2.	Das Elektrodenpotential am Äquivalenzpunkt . . . . .	149
6.5.	Die Titrationskurve . . . . .	150
6.6.	Praktische Anwendung von Redox-titrationen . . . . .	152
6.6.1.	Titrationen, bei denen der Titrator in der oxydierten Form vorliegt . . . . .	152
6.6.2.	Titrationen, bei denen der Titrator in der reduzierten Form vorliegt . . . . .	154
6.7.	Der $rH$ -Wert . . . . .	155
6.8.	Die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit von Redoxreaktionen . . . . .	156
6.9.	Die Überspannung . . . . .	158
7.	Elektroanalyse . . . . .	159
7.1.	Die Elektrolyse . . . . .	159
7.1.1.	Kathodische Reduktion und anodische Oxydation . . . . .	159
7.1.2.	Die Faradayschen Gesetze . . . . .	160



7.2.	Die Zersetzungsspannung . . . . .	160
7.3.	Die elektrolytische Trennung . . . . .	163
7.4.	Die innere Elektrolyse . . . . .	165
8.	Die Methoden zur Bestimmung von Titrationsendpunkten . . . . .	166
8.1.	Endpunktsbestimmung mit Hilfe von Indikatoren . . . . .	166
8.1.1.	Indikatoren für die Neutralisationsanalyse . . . . .	166
8.1.1.1.	Das Umschlagsintervall . . . . .	166
8.1.1.2.	Mischindikatoren . . . . .	170
8.1.1.3.	Indikatorfehler . . . . .	171
8.1.2.	Indikatoren für die Fällungsanalyse . . . . .	172
8.1.2.1.	Indizierung durch Auftreten bzw. Verschwinden eines Niederschlages	172
8.1.2.2.	Indizierung durch Auftreten eines gefärbten Niederschlages bei Zusatz eines Indikators . . . . .	173
8.1.2.3.	Indizierung durch Farbänderung, die ein Niederschlag in Anwesenheit eines Indikators am Äquivalenzpunkt erfährt . . . . .	173
8.1.2.4.	Indizierung durch Farbänderung der Lösung am Äquivalenzpunkt . .	175
8.1.3.	Indikatoren der komplexometrischen Analyse . . . . .	175
8.1.4.	Indikatoren der Oxydations- und Reduktionsanalyse . . . . .	178
8.1.4.1.	Indizierung durch Auftreten oder Verschwinden der Farbe des Oxyda- tions- bzw. des Reduktionsmittels . . . . .	178
8.1.4.2.	Indizierung mit Hilfe eines reversiblen Redoxindikators . . . . .	178
8.2.	Endpunktsbestimmung mit Hilfe physikalischer Methoden . . . . .	180
8.2.1.	Potentiometrische Endpunktsbestimmung . . . . .	180
8.2.1.1.	Methodik der potentiometrischen Titration . . . . .	181
8.2.1.2.	Die Anwendung der Potentiometrie auf die Neutralisationsanalyse . .	184
8.2.1.3.	Die Anwendung der Potentiometrie auf die Fällungsanalyse . . . . .	186
8.2.1.4.	Die Anwendung der Potentiometrie auf die Oxydations- und Reduk- tionsanalyse . . . . .	186
8.2.2.	Konduktometrische Endpunktsbestimmung . . . . .	187
8.2.2.1.	Konduktometrische Endpunktsbestimmung bei der Neutralisations- analyse . . . . .	188
8.2.2.2.	Konduktometrische Endpunktsbestimmung bei der Fällungsanalyse .	190
9.	Kolorimetrie und Nephelometrie . . . . .	191
9.1.	Gesetze . . . . .	197
9.2.	Kolorimetrische Bestimmungen . . . . .	194
10.	Gasanalyse . . . . .	199
10.1.	Das Boyle-Mariottesche Gesetz . . . . .	199
10.2.	Das Gay-Lussacsche Gesetz . . . . .	199
10.3.	Die Avogadrosche Theorie . . . . .	201
10.4.	Das allgemeine Gasgesetz . . . . .	201
10.5.	Die Anwendung des Gasgesetzes auf Gasmischungen . . . . .	201
10.6.	Volumetrische Gasanalyse . . . . .	202
11.	Radiochemie . . . . .	204
11.1.	Masse und Ladung von Atomkernen . . . . .	204

11.2.	Radioaktivität . . . . .	207
11.3.	Zerfallsgeschwindigkeit . . . . .	209
11.4.	Radioaktives Gleichgewicht . . . . .	215
11.5.	Strahlungseinheiten . . . . .	216
12.	Internationales Einheitensystem (SI-Einheiten), Konstanten, Umrechnungstabelle . . . . .	218
13.	Periodensystem der Elemente mit Angabe der Atomgewichte . . . . .	224
14.	Sachregister . . . . .	225