

INDIKATION VON TITRATIONEN

von

GÜNTHER KRAFT

und

JOSEPH FISCHER

Mit 124 Abbildungen



1972

WALTER DE GRUYTER · BERLIN · NEW YORK

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Einleitung	X
1. Optische Indikation	1
1.1. Sich selbst indizierende Titrationen	1
1.1.1. Fällungstitrationen	1
1.1.2. Lösungstitrationen	2
1.1.3. Komplexbildungstitrationen	2
1.1.4. Neutralisationstitrationen	3
1.1.5. Redoxtitrationen	3
1.1.5.1. Permanganometrie	3
1.1.5.2. Jodometrie	4
1.1.5.3. Cerimetrie	4
1.2. Indikation mit Hilfe von Farbindikatoren	5
1.2.1. Titrationen mit visueller Indikation	5
1.2.1.1. Tüpfelmethoden	5
1.2.1.2. Direkter Indikatorzusatz	7
1.2.2. Titrationen mit photometrischen Indikationen	22
1.2.2.1. Anwendungsbereich	22
1.2.2.2. Apparaturen	22
1.2.2.3. Der Verlauf der photometrisch indizierten Titrationenkurven	24
1.2.2.4. Allgemeine Betrachtungen	32
1.2.2.5. Der rechnerische Verlauf der Indikationskurven	34
1.2.2.6. Die Auswertung der photometrischen Indikationskurven	37
1.2.2.7. Die praktische Bedeutung der photometrischen Indikation	38
2. Die radiometrische Indikation	39
2.1. Das Prinzip der radiometrischen Indikation	39
2.2. Die Apparatur	42
2.3. Die Beurteilung der radiometrischen Indikation	44
3. Die thermometrische Indikation	45
3.1. Das Prinzip der thermometrischen Indikation	45
3.2. Die Apparatur	47
3.3. Die thermometrische Indikation bei	49
3.3.1. Fällungstitrationen	49
3.3.2. Komplexbildungstitrationen	50
3.3.3. Neutralisationstitrationen	51
3.3.4. Redoxtitrationen	54
3.4. Die Beurteilung der thermometrischen Indikation	54

4. Die potentiometrische Indikation	56
4.1. Grundlagen	56
4.1.1. Galvanische Zellen	56
4.1.2. Elektrodenpotentiale	56
4.1.3. Konzentrationsabhängigkeit der Elektrodenpotentiale	58
4.2. Elektroden	62
4.2.1. Indikatorelektroden	63
4.2.1.1. Für Neutralisationstitrationen	63
4.2.1.2. Für Redoxtitrationen	69
4.2.1.3. Für argentometrische Titrationen	70
4.2.1.4. Für merkurimetrische Titrationen	71
4.2.1.5. Für komplexometrische und sonstige Titrationen	71
4.2.1.6. Ionensensitive Elektroden	71
4.2.2. Bezugselektroden	78
4.2.2.1. Kalomelelektroden	79
4.2.2.2. AgCl-Elektroden	80
4.2.2.3. Andere Bezugselektroden	80
4.2.3. Salzbrücken	81
4.3. Die mathematische Abteilung der potentiometrischen Indikationskurve	81
4.3.1. Für Kombinationen	82
4.3.1.1. Titration von starker Säure mit starker Base	82
4.3.1.2. Fällungstitrationen	84
4.3.2. Für Umformungen	89
4.3.2.1. Titration schwacher Säuren mit starken Basen	89
4.3.2.2. Redoxtitrationen	93
4.4. Die Ausführung potentiometrisch indizierter Titrationen	99
4.4.1. Potentialmessgeräte	99
4.4.2. Arbeitsweise	101
4.5. Die Auswertung potentiometrischer Indikationskurven	104
4.5.1. Rechnerische Auswerteverfahren	104
4.5.1.1. Für isovalente Titrationen	104
4.5.1.2. Für heterovalente Titrationen	117
4.5.1.3. Universelle Verfahren	117
4.5.2. Graphische Auswerteverfahren	123
4.5.2.1. Auswertung der Indikationskurve bei symmetrischem Verlauf	123
4.5.2.2. Auswertung der Indikationskurve bei unsymmetrischem Verlauf	124
4.5.2.3. Auswertung mittels der ersten oder zweiten Ableitung der Kurve	125
4.6. Anwendungsbereich für die potentiometrische Indikation	126
4.7. Bipotentiometrische Indikation	128
5. Die voltametrische Indikation	135
5.1. Meßanordnung	135
5.2. Die Theorie der voltametrischen Indikation	137
5.2.1. Allgemeine Betrachtungen zu elektrochemischen Prozessen	137
5.2.2. Strom-Potential-Beziehungen für reversible Elektrodenreaktionen	141

5.2.3. Strom-Potential-Beziehungen für irreversible Elektrodenreaktionen	143
5.2.4. Voltametrische Indikationskurven unter Verwendung einer polarisierten Elektrode	146
5.2.5. Voltametrische Indikationskurven unter Verwendung von zwei polarisierten Elektroden (bivoltametrische Indikation)	150
5.3. Elektroden	152
5.4. Arbeitsweise	156
5.5. Auswertung voltametrischer Indikationskurven	157
5.5.1. Indikation unter Verwendung von zwei polarisierten Elektroden	157
5.5.2. Indikation unter Verwendung nur einer polarisierten Elektrode	159
5.6. Anwendungsbereich für die voltametrische Indikation	160
5.7. Die voltametrische Indikation unter Verwendung niederfrequenter Wechselströme	163
 6. Die amperometrischen Indikationsverfahren	170
6.1. Die amperometrische Indikation (eine polarisierte Elektrode)	170
6.1.1. Theoretische Grundlagen	171
6.1.2. Die amperometrischen Indikationskurven	173
6.1.3. Die Auswertung der amperometrischen Kurven	180
6.1.3.1. Graphische Auswerteverfahren	180
6.1.3.2. Rechnerische Auswerteverfahren	185
6.1.4. Amperometrische Elektroden	188
6.1.4.1. Die tropfende Hg-Elektrode	188
6.1.4.2. Rotierende Edelmetall-Mikroelektroden	190
6.1.4.3. Bezugselektroden	193
6.1.5. Meßanordnung und Arbeitsweise	194
6.2. Die biamperometrische Indikation (zwei polarisierte Elektroden)	197
6.2.1. Theoretische Grundlagen	198
6.2.1.1. Für reversible Elektrodenreaktionen	198
6.2.1.2. Für irreversible Elektrodenreaktionen	202
6.2.2. Die biamperometrischen Indikationskurven	206
6.2.3. Die Auswertung der biamperometrischen Indikationskurven	209
6.2.4. Biamperometrische Elektroden	210
6.2.5. Meßanordnung und Arbeitsweise	210
6.3. Anwendungsbereich der amperometrischen Indikationstechniken	211
 7. Die konduktometrische Indikation	218
7.1. Theoretische Grundlagen	218
7.1.1. Maßeinheiten	218
7.1.2. Äquivalenteleitfähigkeit	219
7.1.3. Ionenleitfähigkeit	222
7.1.4. Einfluß von Temperatur, Viskosität und Dielektrizitätskonstante auf die Leitfähigkeit	226
7.2. Die konduktometrischen Indikationskurven	228
7.2.1. Die Titration starker Säuren und Basen	228
7.2.2. Die Titration schwacher Säuren und Basen	231
7.2.3. Die Titration von Gemischen von Säuren und Basen	235

7.2.4. Die Titration von Salzen schwacher Säuren oder Basen	238
7.2.5. Fällungstitrationen	239
7.2.6. Komplexbildungstitration	242
7.2.7. Titrationen in nichtwässrigen Lösungsmitteln	243
7.3. Auswertung der Indikationskurven	243
7.3.1. Graphische Auswertung	244
7.3.2. Rechnerische Auswertung	245
7.4. Meßanordnung, Meßzelle und Arbeitsweise	246
7.5. Anwendungsbereich	250
8. Die oszillometrische Indikation	252
8.1. Theoretische Grundlagen	252
8.1.1. Kapazitätszellen	254
8.1.1.1. Wirkkomponente von Kapazitätszellen	255
8.1.1.2. Blindkomponente von Kapazitätszellen	257
8.1.1.3. Empfindlichkeit von Kapazitätszellen	258
8.1.2. Induktionszellen	260
8.1.3. Der Schwingkreis	263
8.1.3.1. Die Kapazitätszelle im Schwingkreis	265
8.1.3.2. Die Induktionszelle im Schwingkreis	266
8.1.3.3. Kombinationszellen im Schwingkreis	267
8.1.4. Übersicht über die Zellen	270
8.1.5. Meßmethoden	271
8.1.5.1. Brückenmeßverfahren	271
8.1.5.2. Schwingkreisspannungsmessung	273
8.1.5.3. Resonanzfrequenzmessung	274
8.1.5.4. Messung eines Röhrenstroms oder einer Röhrenspannung	276
8.1.5.5. Neue Meßanordnung	277
8.1.6. Folgerungen für die Praxis der oszillometrischen Indikation	278
8.2. Die oszillometrischen Indikationskurven	279
8.2.1. Formen der Indikationskurven	279
8.2.2. Auswertung	281
8.3. Arbeitsweise	282
8.4. Anwendungsbeispiele	282
8.4.1. Neutralisationstitrationen	283
8.4.2. Fällungstitrationen	284
8.4.3. Redoxtitrationen	287
8.4.4. Komplexbildungstitrationen	287
Literaturhinweise	288