
Fritz Scholz · Heike Kahlert

Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie

Die Theorie der Säure-Base-,
Komplexbildungs-, Fällungs- und
Redoxgleichgewichte

 Springer Spektrum

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
2 Das chemische Gleichgewicht	3
2.1 Die Herausbildung der Lehre vom chemischen Gleichgewicht	4
2.2 Warum spielen chemische Gleichgewichte eine besondere Rolle in der Konzentrationsanalytik?	8
2.3 Kann man die Geschwindigkeit der Einstellung eines chemischen Gleichgewichts auch analytisch nutzen?	8
2.4 Die thermodynamische Beschreibung des chemischen Gleichgewichts.	8
2.5 Die Rolle der Entropie für die Gleichgewichtslage	11
2.6 Die kinetische Beschreibung des chemischen Gleichgewichts	12
2.7 Reversibilität und Irreversibilität chemischer Reaktionen (chemischer Gleichgewichte).	13
2.8 Katalyse – der „Zauberweg“, die Einstellung von Gleichgewichten zu beschleunigen	14
2.9 Leitfaden zur rechnerischen Behandlung chemischer Gleichgewichte.	15
Literatur.	15
3 Säure-Base-Gleichgewichte	17
3.1 Die historische Entwicklung der Säure-Base-Theorien	17
3.2 Die Quantifizierung der Säure- und Basestärke auf der Basis der Brønsted-Lowry-Theorie	29
3.2.1 Säure-Base-Konstanten	29
3.2.2 Der pH-Wert.	34
3.2.3 Die Stärke von Säuren und Basen	36
3.2.4 Gesetzmäßigkeiten bei den Stärken anorganischer Säuren.	39

3.2.5	Gesetzmäßigkeiten bei den Stärken organischer Säuren und Basen.	51
3.2.6	Nichtwässrige Lösungsmittel.	53
3.3	Die mathematische und grafische Beschreibung von Säure-Base-Gleichgewichten	58
3.3.1	Ein- und mehrbasige Säuren	58
3.3.2	pH-Igc _i -Diagramme	60
3.3.3	Berechnung von pH-Werten mit Näherungsgleichungen	67
3.3.4	pH-Werte von Salzlösungen.	72
3.4	Der Protolysegrad und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz.	73
3.5	Säure-Base-Gleichgewichte von Aminosäuren	78
3.6	Säure-Base-Gleichgewichte an Festkörperoberflächen	83
3.7	Pufferlösungen	87
	Literatur.	91
4	Komplexgleichgewichte	95
4.1	Ein- und mehrzählige Liganden	95
4.2	Nebenreaktionskoeffizienten und effektive Stabilitätskonstanten	99
4.2.1	Nebenreaktionen der Liganden	99
4.2.2	Nebenreaktionen der Metallionen	100
4.2.3	Konditionelle (effektive) Stabilitätskonstanten	101
4.2.4	Die pH-Abhängigkeit der Nebenreaktionskoeffizienten und der effektiven Stabilitätskonstanten	102
4.3	Der Chelateffekt.	105
4.4	Anwendungen von Komplex-Gleichgewichten	107
	Literatur.	108
5	Löslichkeitsgleichgewichte	109
5.1	Die Sättigungskonzentration	111
5.2	Die pH-Abhängigkeit der Sättigungskonzentration.	115
5.2.1	Die pH-Anhängigkeit der Sättigungskonzentration von Metallhydroxiden, -oxid-hydroxiden und -oxiden.	115
5.2.2	Grafische Darstellung der Löslichkeit von Metallhydroxiden als Funktion des pH-Werts	118
5.2.3	Löslichkeitsgleichgewichte von Metallhydroxiden in Anwesenheit von Komplexbildnern.	122
5.2.4	Die pH-Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von Metallsulfiden	127
5.3	Mitfällungen.	132
	Literatur.	135

6 Redoxgleichgewichte	137
6.1 Quantitative Beschreibung von Redoxgleichgewichten	139
6.2 Berechnung der Gleichgewichtskonstanten beliebiger Redoxreaktionen	144
6.3 Formalpotenziale	147
6.3.1 Formalpotenziale, die nur Aktivitätskoeffizienten berücksichtigen	148
6.3.2 Formalpotenziale, die Aktivitätskoeffizienten und Nebenreaktionen (Nebengleichgewichte) berücksichtigen	149
6.4 pH-abhängige Redoxpotenziale	152
6.4.1 Redoxgleichgewichte, an denen Säure-Base- Gleichgewichte beteiligt sind, die sich experimentell von den Elektronenübertragungen abtrennen lassen	152
6.4.2 Redoxgleichgewichte, an denen Säure-Base- Gleichgewichte beteiligt sind, die sich experimentell nicht von den Elektronenübertragungen abtrennen lassen	157
6.5 Beziehungen zwischen den Standardpotenzialen von Elementen mit mehreren Oxidationsstufen: Die Luther'sche Regel	159
6.6 Biochemische Standardpotenziale	162
6.7 Redoxpotenziale in nichtwässrigen Lösungsmitteln	163
6.8 Grafische Darstellung von Redoxgleichgewichten	164
6.9 Kinetische Aspekte von Redoxgleichgewichten	167
Literatur	169
7 Titrationsen	171
7.1 Historische Einführung	171
7.2 Allgemeine Theorie der Titrationsen	176
7.3 Titrationsvarianten	178
7.3.1 Direkte Titration	178
7.3.2 Inverse Titration	178
7.3.3 Rücktitration	179
7.3.4 Substitutionstitration	181
7.3.5 Indirekte Titration	181
7.4 Theoretische Betrachtungen und grafische Darstellung des Verlaufs einer Titration	182
7.4.1 Säure-Base-Titrationsen	184
7.4.2 Komplexometrische Titrationsen	193
7.4.3 Fällungstitrationen	199
7.4.4 Redox-titrationsen	204

7.5	Indikationsverfahren für Titrationsen	212
7.5.1	Klassische Verfahren	212
7.5.2	Titrationenfehler bei klassischen Titrationsen	227
7.5.3	Instrumentelle Indikationsverfahren für Titrationsen	234
	Literatur	247
	Personenverzeichnis	249
	Sachverzeichnis	251