Jander · Blasius

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum

(einschließlich der quantitativen Analyse)

von

Prof. Dr. Joachim Strähle und
Dr. Eberhard Schweda,

Institut für
Anorganische Chemie der Universität Tübingen

13., neu bearbeitete Auflage

mit 61 Tabellen und 99 Abbildungen

S. Hirzel Verlag Stuttgart 1990

Inhaltsverzeichnis

Erste Hilfe bei akuten Notfällen (siehe Begleitheft)
Vorwort zur 13. Auflage V
Zur Geschichte dieses Buches VII

1 Allgemeiner Teil

1.1 Theoretische Vorbemerkungen und historischer Rückblick 2

1.1.1 Periodensystem der Elemente – Aufbau der Materie 2
1.1.2 Ionenlehre und Bindungsarten 11
1.1.3 Säure-Base-Gleichgewicht 17
1.1.3.1 Molarität, Molalität, Normalität 17
1.1.3.2 Säuren, Basen, Neutralisation 17
1.1.4 Chemisches Gleichgewicht–Massenwirkungsgesetz–Löslichkeitsprodukt 20
1.1.4.1 Massenwirkungsgesetz 20
1.1.4.2 Dissoziation und Dissoziationsgrad 22
1.1.4.3 Hydrolyse und Pufferlösung 25
1.1.4.4 Löslichkeitsprodukt 26
1.1.5 Oxidation und Reduktion 27
1.1.5.1 Wertigkeit und Oxidationsstufe 29
1.1.5.2 Periodensystem und Oxidationsstufe 30
1.1.5.3 Disproportionierung, Komproportionierung, (Synproportionierung) 32
1.1.5.4 Spannungsreihe und Redoxpotential 33
1.1.6 Stöchiometrisches Rechnen 36
1.1.7 Komplexchemie 39
1.1.8 Kolloidchemie 43
1.1.9 Nomenklatur 48

1.2 Praktische Vorbemerkungen 55

1.2.1 Giftgefahren und Arbeitsschutz 55
1.2.2 Allgemeine Arbeitsregeln 56
1.2.3 Entsorgung von Laborabfällen 57
1.2.4 Trennung durch Kristallisation oder Niederschlagsbildung, Destillation, Eindampfen 59
1.2.5 Trocknen, Trockenmittel 61
1.2.6 Erhitzen 62
1.2.7 Glasbearbeitung 63
1.2.8 Behandlung von Platingeräten 64
1.2.9 Behandlung physikalischer Apparate 65
1.2.10 Arbeitstechnik und Geräte der Halbmikroanalyse 65

2 Qualitative Analyse und Präparate

2.1 Grundsätzliches 73

2.1.1 Nachweis von Anionen und Kationen 73
2.1.1.1 Spezifität und Selektivität 74
2.1.1.2 Grenzkonzentration 75
2.1.1.3 Erfassungsgrenze 75
2.1.2 Darstellung von Präparaten 76

2.2 Die wichtigsten Nichtmetalle und einige ihrer Verbindungen 77

2.2.1 Wasserstoff 78
2.2.1.1 Wasser, Wasserstoffperoxid 80
2.2.2 III. Hauptgruppe des Periodensystems 83
2.2.2.1 Bor und seine Verbindungen 84
2.2.3 IV. Hauptgruppe des Periodensystems 85
2.2.3.1 Kohlenstoff und seine Verbindungen 85
Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Kohlensäure, Carbonate 86
Essigsäure und Acetate 89
Oxalsäure und Oxalate 89
Cyanwasserstoffsäure, Cyanide und Cyanokomplexe 90
Komplexe Cyanide 92
Thiocyansäure und Thiocyanate 94

2.2.3.2 Silicium und seine Verbindungen 95
2.2.4 V. Hauptgruppe des Periodensystems 98
2.2.4.1 Stickstoff und seine Verbindungen 98
Ammoniak 99
Derivate des Ammoniaks 100
Distickstoffmonoxid 103
Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid 103
Salpetrige Säure und Nitrite 104
Salpetersäure und Nitrate 106
2.2.4.2 Phosphor und seine Verbindungen 109
Phosphorsäure und Phosphate 109
Analyse bei Gegenwart von Phosphorsäure 113
2.2.5 VI. Hauptgruppe des Periodensystems 115
2.2.5.1 Sauerstoff und seine Verbindungen 115
Darstellung von O_2 115
2.2.5.2 Schwefel und seine Verbindungen 117
Schwefelwasserstoff und Sulfide 119
Schwefeldioxid, schweflige Säure und Sulfite 120
Schwefelsäure und Sulfate 123
Peroxoschwefelsäuren 125
Thioschwefelsäure und Thiosulfate 125
Trennung und Nachweis von S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ und CO_3^{2-} 126
2.2.6 VII. Hauptgruppe des Periodensystems 128
2.2.6.1 Fluor und seine Verbindungen 128
Fluorwasserstoff und Fluoride 128
Trennung und Nachweis von F^- und SiF_6^{2-} 131
Trennung und Nachweis von Silicaten, Boraten und F 131
2.2.6.2 Chlor und seine Verbindungen 132
Salzsäure und Chloride 135
Säurechloride, Thionylchlorid, Phosphoryltrichlorid 137
Sulfurylchlorid 138
Chlorsauerstoffverbindungen 139
2.2.6.3 Brom, Iod und ihre Verbindungen 141
Trennung und Nachweis von Cl^-, Br^-, I^- und NO_3^- 145
2.2.7 Nachweis der Anionen 146
2.2.7.1 Die häufigsten Anionen und ihr Nachweis 146
2.2.7.2 Nachweis aller Anionen 148
Analyse bei Gegenwart von CN^- und SCN^- 153
Analyse bei Gegenwart von $C_2O_4^{2-}$ 153

2.3 Die Metalle und ihre Verbindungen Analyse und Trennung der Kationen 154

2.3.1 I. Hauptgruppe des PSE, Lösliche Gruppe 155
2.3.1.1 Natrium 155
Spektralanalyse, Flammenfärbung 157
2.3.1.2 Kalium 159
2.3.1.3 Ammonium 161
2.3.1.4 Magnesium 164
2.3.1.5 Trennung und Nachweis von Na, K, NH_4, Mg 167
2.3.2 II. Hauptgruppe des PSE, Ammoncarbonat Gruppe 168
2.3.2.1 Calcium 169
2.3.2.2 Strontium 172
2.3.2.3 Barium 174
2.3.2.4 Trennung und Nachweis von Ba, Sr, Ca 176
Chromat-Sulfat Verfahren 176
Aufschluß der Erdalkali-Sulfate 177
2.3.3 Nebengruppen des PSE Elemente der Ammonsulfid-Urotropin-Gruppe 178
2.3.3.1 Nickel 180
2.3.3.2 Cobalt 184
2.3.3.3 Mangan 186
2.3.3.4 Zink 192
2.3.3.5 Eisen 195
Isopolyoxo-Kationen 198
Nernstsches Verteilungsgesetz 200
2.3.3.6 Aluminium 203
2.3.3.7 Chrom 208
Isopolysäuren 211
2.3.3.8 Seltenere Elemente 214
2.3.3.9 Titan 215
2.3.3.10 Vanadium 218
2.3.3.11 Molybdän 220
2.3.3.12 Wolfram 222
2.3.3.13 Seltenere Erden, III. Nebengruppe des PSE 225
2.3.3.14 Uran 226
2.3.3.15 Analysengang der Ammoniumsulfid-Urotropingruppe 228
Vorproben 228
Kationentrennungsgang 228
Urotropin-Verfahren 229
Ammonsulfid-Verfahren 232
Urotropin-Trennung unter Berücksichtigung der „selteneren" Elemente 234
Aufschluß der Oxide 237

2.3.4 Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe 239
2.3.4.1 Quecksilber 240
2.3.4.2 Blei 244
2.3.4.3 Bismut 247
2.3.4.4 Kupfer 249
2.3.4.5 Cadmium 252
2.3.4.6 Trennungsgang der Kupfergruppe 256
2.3.4.7 Arsen 258
2.3.4.8 Antimon 263
2.3.4.9 Zinn 269
2.3.4.10 Trennungsgang der Arsen-Zinn-Gruppe 273
2.3.5 Elemente der Salzsäuregruppe 276
2.3.5.1 Silber 276
2.3.5.2 Trennungsgang der Salzsäuregruppe 279

2.4 Systematischer Gang der Analyse 281

2.4.1 Vorproben 281
2.4.2 Trennungsgang der Kationen 286
2.4.2.1 Säureschwerlösliche Gruppe 286
2.4.2.2 Die HCl-Gruppe 289
2.4.2.3 Die H_2S-Gruppe 291
2.4.2.4 Die Ammonsulfid-Urotropin Gruppe 296
2.4.2.5 Ammoniumcarbonatgruppe 306
2.4.2.6 Die Lösliche-Gruppe 308

3 Quantitative Analyse

3.1 Theorie 309

3.1.1 Arbeitsabschnitte 309
3.1.2 Bewertungsgrundlagen 311
3.1.3 Trennmethoden 313
3.1.4 Bestimmungsverfahren 315

3.2 Arbeitsgeräte 317

3.2.1 Analytische Waagen 317
3.2.2 Meßgefäße 318

3.2.3 Sonstige Grundgeräte 321
3.2.4 Sondergeräte 321

3.3 Gravimetrische Verfahren 322

3.3.1 Allgemeine Grundlagen 322
3.3.2 Einzelbestimmung von Anionen 327
3.3.3 Einzelbestimmung von Kationen 331

3.4 Titrimetrische Verfahren 347

3.4.1 Allgemeine Grundlagen 347
3.4.2 Neutralisationsverfahren 353
3.4.2.1 Grundlagen 353
Titrationskurven 354
Indikatoren 358
Arbeitsbedingungen und Fehlerquellen 361
3.4.2.2 Maßlösung und Titerstellung 361
3.4.2.3 Titration mit Laugen 364
3.4.2.4 Titration mit Säuren 366
3.4.2.5 Titration nach Ionenaustausch 368
3.4.3 Redoxverfahren 371
3.4.3.1 Grundlagen 371
Titrationskurven 372
Redoxindikatoren 374
Fehler 375
3.4.3.2 Permanganatometrie 375
3.4.3.3 Iodometrie 379
3.4.3.4 Bromatometrie 382
3.4.3.5 Dichromatometrie 383
3.4.3.6 Cerimetrie 384
3.4.3.7 Ferrometrie 385
3.4.4 Fällungsverfahren 386
3.4.4.1 Grundlagen 386
Titrationskurven 387
Indikatoren 388
3.4.4.2 Argentometrie 389
3.4.4.3 Hydrolytische Fällungsverfahren 392
3.4.5 Komplexbildungs-Titrationen 393
3.4.5.1 Grundsätzliches 393
3.4.5.2 Komplexometrie 394
Komplexbeständigkeit 396
Metallindikatoren 398
3.4.5.3 Carbamatometrie 402

3.5 Trennungen 405

3.5.1 Trennung durch Fällung 405
3.5.1.1 Abtrennung als Hydroxide 405
3.5.1.2 Abtrennung als organische Komplexe 407
3.5.1.3 Abtrennung als Sulfide 408
3.5.1.4 Abtrennung als organische Sulfidderivate 409
3.5.2 Trennung durch Extraktion 409
3.5.3 Maskierung statt Trennung 412
3.5.4 Trennung über die Gasphase 415
3.5.5 Trennung durch Chromatographie an Ionenaustauschern 418

3.6 Elektroanalytische Methoden 421

3.6.1 Allgemeine Grundlagen 421
3.6.1.1 Elektrochemische Einheiten 421
3.6.1.2 Potentialbildung und Nernstsches Gesetz 424
3.6.2 Potentiometrie 427
3.6.2.1 Indikator- und Bezugselektroden 427
3.6.2.2 Meßanordnungen 430
3.6.2.3 Titrationen mit potentiometrischer Endpunktsanzeige 431
3.6.3 Elektrogravimetrie 432
3.6.3.1 Theoretische Grundlagen 433
3.6.3.2 Versuchsanordnung 437
3.6.3.3 Elektrogravimetrische Bestimmungen 439
3.6.4 Polarographie 441
3.6.4.1 Theoretische Grundlagen 442
3.6.4.2 Meßanordnung 444
3.6.4.3 Polarographische Bestimmungen 445
3.6.5 Konduktometrie 446
3.6.5.1 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen 447
3.6.5.2 Kurvenformen 448
3.6.5.3 Meßanordnung 451
3.6.5.4 Titration mit konduktometrischer Endpunktsanzeige 452

3.7 Optische Methoden 453

3.7.1 Allgemeine Grundlagen 453
3.7.1.1 Grundbegriffe und Grundgesetze 453
3.7.1.2 Geräte 455
3.7.2 Photometrische Bestimmungen 459

3.2.3 Sonstige Grundgeräte . . . 321
3.2.4 Sondergeräte . . . 321

3.3 Gravimetrische Verfahren . . . 322

3.3.1 Allgemeine Grundlagen . . . 322
3.3.2 Einzelbestimmung von Anionen . . . 327
3.3.3 Einzelbestimmung von Kationen . . . 331

3.4 Titrimetrische Verfahren . . . 347

3.4.1 Allgemeine Grundlagen . . . 347
3.4.2 Neutralisationsverfahren . . . 353
3.4.2.1 Grundlagen . . . 353
Titrationskurven . . . 354
Indikatoren . . . 358
Arbeitsbedingungen und Fehlerquellen . . . 361
3.4.2.2 Maßlösung und Titerstellung . . . 361
3.4.2.3 Titration mit Laugen . . . 364
3.4.2.4 Titration mit Säuren . . . 366
3.4.2.5 Titration nach Ionenaustausch . . . 368
3.4.3 Redoxverfahren . . . 371
3.4.3.1 Grundlagen . . . 371
Titrationskurven . . . 372
Redoxindikatoren . . . 374
Fehler . . . 375
3.4.3.2 Permanganatometrie . . . 375
3.4.3.3 Iodometrie . . . 379
3.4.3.4 Bromatometrie . . . 382
3.4.3.5 Dichromatometrie . . . 383
3.4.3.6 Cerimetrie . . . 384
3.4.3.7 Ferrometrie . . . 385
3.4.4 Fällungsverfahren . . . 386
3.4.4.1 Grundlagen . . . 386
Titrationskurven . . . 387
Indikatoren . . . 388
3.4.4.2 Argentometrie . . . 389
3.4.4.3 Hydrolytische Fällungsverfahren . . . 392
3.4.5 Komplexbildungs-Titrationen . . . 393
3.4.5.1 Grundsätzliches . . . 393
3.4.5.2 Komplexometrie . . . 394
Komplexbeständigkeit . . . 396
Metallindikatoren . . . 398
3.4.5.3 Carbamatometrie . . . 402

3.5 Trennungen 405

3.5.1 Trennung durch Fällung 405
3.5.1.1 Abtrennung als Hydroxide 405
3.5.1.2 Abtrennung als organische Komplexe 407
3.5.1.3 Abtrennung als Sulfide 408
3.5.1.4 Abtrennung als organische Sulfidderivate 409
3.5.2 Trennung durch Extraktion 409
3.5.3 Maskierung statt Trennung 412
3.5.4 Trennung über die Gasphase 415
3.5.5 Trennung durch Chromatographie an Ionenaustauschern 418

3.6 Elektroanalytische Methoden 421

3.6.1 Allgemeine Grundlagen 421
3.6.1.1 Elektrochemische Einheiten 421
3.6.1.2 Potentialbildung und Nernstsches Gesetz 424
3.6.2 Potentiometrie 427
3.6.2.1 Indikator- und Bezugselektroden 427
3.6.2.2 Meßanordnungen 430
3.6.2.3 Titrationen mit potentiometrischer Endpunktsanzeige 431
3.6.3 Elektrogravimetrie 432
3.6.3.1 Theoretische Grundlagen 433
3.6.3.2 Versuchsanordnung 437
3.6.3.3 Elektrogravimetrische Bestimmungen 439
3.6.4 Polarographie 441
3.6.4.1 Theoretische Grundlagen 442
3.6.4.2 Meßanordnung 444
3.6.4.3 Polarographische Bestimmungen 445
3.6.5 Konduktometrie 446
3.6.5.1 Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen 447
3.6.5.2 Kurvenformen 448
3.6.5.3 Meßanordnung 451
3.6.5.4 Titration mit konduktometrischer Endpunktsanzeige 452

3.7 Optische Methoden 453

3.7.1 Allgemeine Grundlagen 453
3.7.1.1 Grundbegriffe und Grundgesetze 453
3.7.1.2 Geräte 455
3.7.2 Photometrische Bestimmungen 459

3.8 Gasanalyse 462

3.8.1 Allgemeine Grundlagen 462
3.8.1.1 Gasgesetze 462
3.8.1.2 Geräte 464
3.8.2 Chemische Methoden der Gasanalyse 466
3.8.2.1 Qualitativer Nachweis 467
3.8.2.2 Absorptiometrie 467
3.8.2.3 Verbrennungsanalyse 469
3.8.2.4 Gasvolumetrie 471
3.8.2.5 Gastitrimetrie 473
3.8.2.6 Gasgravimetrie 474
3.8.3 Physikalisch-chemische Methoden der Gasanalyse 475
3.8.3.1 Wärmeleitfähigkeitsmethode 475
3.8.3.2 Weitere Methoden 476
3.8.3.3 Gaschromatographie 476

3.9 Chemische Materialkontrolle technischer Produkte 479

3.9.1 Praktische Vorbemerkungen 479
3.9.2 Wasseranalyse 480
3.9.3 Mineralanalyse 482
3.9.4 Glasanalyse (Anorganische Gläser) 489
3.9.5 Legierungsanalyse 493
3.9.6 Analyse technischer Gase 507

4 Anhang

4.1 Tabellen 510

Übliche Konzentrationen der wichtigsten Lösungen 511
Tabellen über Dichte und Gehalt wäßriger Lösungen 512
Elektronenanordnung der Elemente 518
Relative Atommassen der Elemente 520

4.2 Verzeichnis der Zeichen und Symbole 522
4.3 Verzeichnis der Wortabkürzungen 526
4.4 Literaturverzeichnis 527