Jander • Blasius

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie

Von
Prof. Dr. Joachim Strähle und **Priv.-Doz. Dr. Eberhard Schweda,**
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

14., neu bearbeitete Auflage

mit 45 Tabellen, 68 Abbildungen und 36 Kristallaufnahmen

S. Hirzel Verlag Stuttgart 1995

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeiner Teil – Theoretische Grundlagen

1.1 Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick 1

1.2 Aufbau der Atome 4

1.2.1 Atommodell nach Rutherford 4

1.2.2 Aufbau der Elektronenhülle der Atome 5
1.2.2.1 Das Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms 5
1.2.2.2 Das Orbitalmodell 9
1.2.2.3 Aufbau der Mehrelektronensysteme 10

1.3 Das Periodensystem der Elemente 14

1.3.1 Allgemeine Zusammenhänge 14

1.3.2 Periodizität der Eigenschaften 15
1.3.2.1 Atom- und Ionenradien 15
1.3.2.2 Ionisierungsenergie 16
1.3.2.3 Metallcharakter 17
1.3.2.4 Elektronenaffinität 17
1.3.2.5 Elektronegativität 17
1.3.2.6 Ionenpotential 18

1.4 Chemische Bindung 19

1.4.1 Ionenbindung 19
1.4.1.1 Ionentypen und ihre Beständigkeit 21

1.4.2 Atombindung oder kovalente Bindung 22
1.4.2.1 Oktett-Regel und Valenzstrichformeln 23
1.4.2.2 Molekülorbitale 24
1.4.2.3 Struktur der Moleküle und Hybridisierung 27
1.4.2.4 Mehrfachbindungen und die Doppelbindungsregel 31
1.4.2.5 Koordinative Bindung und die 18-Elektronen-Regel 32

1.4.3 Die Metallbindung 33

1.4.4 Übergänge zwischen den Bindungstypen 34
1.4.4.1 Elektronegativität 35

1.4.5 Van der Waals-Bindungen 36

1.5 Chemie der wäßrigen Lösungen und Ionenlehre . . . 39

1.5.1 Struktur des Wassers 39

1.5.2 Dielektrizitätskonstante 40

1.5.3 Wasser als Lösungsmittel: Elektrolytische Dissoziation 40
1.5.3.1 Der Auflösevorgang bei Salzen 40
1.5.3.2 Der Auflösevorgang bei Molekülverbindungen 41

1.5.4 Elektrolytlösungen – Ionenreaktionen 41

1.5.5 Ionenwanderung im elektrischen Feld 42

1.5.6 Konzentration von Lösungen – Stoffmengenkonzentration, Molalität und Normalität 42

1.5.7 Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung 43

1.5.8 Löslichkeit und Kristallwachstum 44
1.5.8.1 Teilchengröße und übersättigte Lösungen 45
1.5.8.2 Keimbildung und Kristallwachstum 46
1.5.8.3 Folgerungen 47

1.5.9 Löslichkeit und chemische Bindung 48
1.5.9.1 Löslichkeit und Stellung im PSE 49
1.5.9.2 Löslichkeit aufgrund der Hydratisierung 49
1.5.9.3 Einfluß der Polarisierung der Elektronenhülle auf die Löslichkeit 50

1.5.10 Allgemeine Regeln zur Löslichkeit von Salzen 50

1.6 Chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz 52

1.6.1 Massenwirkungsgesetz 52

1.6.2 Veränderung der Gleichgewichtslage: Das Prinzip von Le Chatelier 54

1.6.3 Heterogene Gleichgewichte 55
1.6.3.1 Gleichgewichte: fest – gasförmig 55
1.6.3.2 Gleichgewichte: Lösung – feste Phase 56

1.6.4 Katalyse 56

1.6.5 Massenwirkungsgesetz und Ionenlehre 57
1.6.5.1 Schwache Elektrolyte: Dissoziationskonstante und Dissoziationsgrad 58
1.6.5.2 Starke Elektrolyte: Aktivitäten und Ionenstärke 59

1.6.6 Nernstsches Verteilungsgesetz 62

1.7 Säuren und Basen 64

1.7.1 Definition von Säuren und Basen nach Brønsted 64

1.7.2 Definition von Säuren und Basen nach Lewis 65
1.7.2.1 HSAB-Konzept nach Pearson 66

1.7.3 Schwache Säuren und Basen: Säurekonstante, Basenkonstante . . 66
1.7.3.1 Schwache einwertige Säuren und Basen 66
1.7.3.2 Mehrwertige Säuren 67

1.7.4 Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert 67
1.7.4.1 Dissoziation des Wassers 67
1.7.4.2 Ionenprodukt des Wassers 68
1.7.4.3 Definition des pH-Werts 68

1.7.5 pH-Wert von Säuren und Basen 69
1.7.5.1 Beziehung zwischen K_S und K_B 69
1.7.5.2 Starke Säuren und Basen 70
1.7.5.3 Schwache Säuren und schwache Basen 70

1.7.6 pH-Indikatoren 71

1.7.7 Hydrolyse 73
1.7.7.1 Einflüsse auf die Hydrolyse 74

1.7.8 Pufferlösungen 76
1.7.8.1 Pufferkapazität 77

1.7.9 Ausgewählte Säuren und Basen 78
1.7.9.1 Verhalten höhergeladener Kationen in wäßriger Lösung 78
1.7.9.2 Hydroxide und Sauerstoffsäuren der Elemente 79
1.7.9.3 Säuretypen und Nomenklatur 81
1.7.9.4 Element-Wasserstoff-Verbindungen 82

1.8 Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit schwerlöslicher Elektrolyte 84

1.8.1 Das Löslichkeitsprodukt 84
1.8.2 Molare Löslichkeit 85
1.8.3 Fällung schwerlöslicher Elektrolyte 87
1.8.3.1 Fällungen ohne pH-Änderung 87
1.8.3.2 Fällungen mit pH-Änderung 87
1.8.4 Löslichkeit in Abhängigkeit von Fremdionen 94
1.8.4.1 Bildung von Komplexionen 94
1.8.4.2 Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten 94
1.8.5 Auflösung schwerlöslicher Elektrolyte 95

1.9 Oxidation und Reduktion – Elektrochemie 97

1.9.1 Oxidation und Reduktion 97
1.9.1.1 Definition von Oxidation und Reduktion 97
1.9.1.2 Die Oxidationsstufe 97
1.9.1.3 Redox-Gleichungen 98
1.9.2 Redoxpotentiale und Spannungsreihe 100
1.9.2.1 Standardpotentiale und die Spannungsreihe 101
1.9.2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale: Nernstsches Gesetz 103
1.9.2.3 Redoxpotentiale an indifferenten Elektroden 103
1.9.3 Elektrochemische Abscheidung: Faradaysche Gesetze 105

1.10 Stöchiometrie und Wertigkeitsbegriff 106

1.10.1 Stöchiometrisches Rechnen 106
1.10.1.1 Chemische Reaktionsgleichungen 106
1.10.1.2 Bestimmung von chemischen Bruttoformeln 107
1.10.2 Der Wertigkeitsbegriff 109
1.10.3 Beständigkeit der Oxidationsstufen 110
1.10.3.1 Maximal mögliche Oxidationsstufen 110
1.10.3.2 Beständigkeit der maximalen Oxidationsstufe 111
1.10.3.3 Intervall der Oxidationsstufen 111
1.10.3.4 Minimal mögliche Oxidationsstufen 111
1.10.3.5 Oxidationsstufe und Magnetismus 111

1.11 Komplexchemie 112

1.11.1 Eigenschaften von Komplexen 112

1.11.2 Aufbau der Komplexe 114
1.11.2.1 Zentralatom 115
1.11.2.2 Liganden 115
1.11.2.3 Koordinationszahl und Struktur 120
1.11.2.4 Komplexisomerie 121

1.11.3 Bildung und Stabilität der Komplexe 122
1.11.3.1 Komplexbildungskonstante 122
1.11.3.2 Stufenweise Dissoziation 123
1.11.3.3 Löslichkeitsprodukt und Komplexbildungskonstante 123
1.11.3.4 Kinetische Stabilität 125
1.11.3.5 Der Chelateffekt 126

1.11.4 Chemische Bindung in Komplexen 126
1.11.4.1 Modell der elektrostatischen Bindung 127
1.11.4.2 Modell der koordinativen Bindung 127

1.12 Kolloidchemie und Chemie an Grenzflächen 130

1.12.1 Größe und Oberfläche der Teilchen 130

1.12.2 Bildung und Herstellung von Kolloidlösungen 131

1.12.3 Stabilität kolloiddisperser Systeme 132
1.12.3.1 Hydrophobe Kolloide 132
1.12.3.2 Hydrophile Kolloide 133

1.12.4 Koagulation und Peptisation 133
1.12.4.1 Koagulation geladener Teilchen 133
1.12.4.2 Koagulation ungeladener Teilchen 134
1.12.4.3 Schutzkolloide 134
1.12.4.4 Peptisation 135

1.12.5 Alterung 135

1.12.6 Verunreinigung der Niederschläge durch Mitfällung 135
1.12.6.1 Adsorption 136
1.12.6.2 Okklusion 137
1.12.6.3 Definierte chemische Verbindungen 138
1.12.6.4 Nachfällung 138

1.12.7 Praktische Folgerungen 138
1.12.7.1 Größe der Oberfläche 138
1.12.7.2 Umfällung zur Entfernung von Adsorptivionen 139

1.12.7.3 Einfluß des pH-Werts 139
1.12.7.4 Rückhalteträger 140
1.12.7.5 Flockung und Verhinderung der Peptisation 140
1.12.7.6 Verhinderung der Nachfällung 140

2 Giftgefahren und Arbeitsschutz

2.1 Das Chemikaliengesetz 141

2.1.1 Gefährliche Stoffe und gefährliche Zubereitungen (§3a ChemG) . 142

2.2 Die Gefahrstoffverordnung 143

2.2.1 Begriffsbestimmungen (§15 GefStoffV) 143
2.2.1.1 Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich (TRGS 451) . 144
2.2.1.2 Grenzwerte (TRGS 900) 144

2.2.2 Die Betriebsanweisung (§20 GefStoffV) 146
2.2.2.1 Betriebsanweisung und Unterweisung nach §20 GefStoffV (TRGS 555) 147
2.2.2.2 Beispiel einer Betriebsanweisung 149

2.2.3 Verpackung und Kennzeichnung bei der Verwendung von Chemikalien (§23 GefStoffV) 151

2.2.4 Aufbewahrung und Lagerung von Chemikalien (§24 GefStoffV) . 151

2.2.5 Anhang I der Gefahrstoffverordnung 152
2.2.5.1 Gefahrensymbole und Gefahrbezeichnung 152
2.2.5.2 Hinweise auf die besonderen Gefahren (R-Sätze) 153
2.2.5.3 Sicherheitsratschläge (S-Sätze) 154

2.2.6 Weitere Anhänge der Gefahrstoffverordnung 155

2.3 Allgemeine Arbeitsregeln im Labor 156

2.4 Entsorgung von Laborabfällen 159

2.4.1 Hinweise auf besondere Entsorgungsmaßnahmen 159

3 Präparative Chemie

3.1 Geräte und Arbeitstechnik 162

3.1.1 Glasgeräte 162
3.1.1.1 Reinigen von Glasgeräten 163
3.1.1.2 Glasbearbeitung 164
3.1.1.3 Durchbohren von Gummistopfen 166

3.1.2 Platingeräte 166

3.1.3 Arbeitstechnik 167
3.1.3.1 Erhitzen und Kühlen 167
3.1.3.2 Trocknen und Trockenmittel 169
3.1.3.3 Trennung durch Kristallisation oder Niederschlagsbildung . . . 170
3.1.3.4 Destillieren, Sublimieren, Extrahieren und Eindampfen 172
3.1.3.5 Schmelzpunktbestimmung 174

3.1.4 Arbeiten mit Ionenaustauschersäulen 175

3.2 Synthesevorschriften 179

3.2.1 Gase 179

3.2.2 Alkali- und Erdalkalimetalle 186

3.2.3 Darstellung von Metallen aus ihren Oxiden 188
3.2.3.1 Aluminothermische Verfahren – Darstellung von Chrom, Mangan, Silicium, Bor 188
3.2.3.2 Zinn 190

3.2.4 Darstellung von Metallen aus ihren Sulfiden – Blei, Antimon . . 190

3.2.5 Aufarbeitung von Rückständen 192

3.2.6 Oxide, Peroxoverbindungen, Sulfide, Nitride und verwandte Verbindungen 196

3.2.7 Säuren und Basen 201

3.2.8 Salze 206

3.2.9 Kovalente Verbindungen 216
3.2.9.1 Halogenide der Elemente der VI. Hauptgruppe des PSE 216
3.2.9.2 Halogenide der Elemente der V. Hauptgruppe des PSE 220

3.2.9.3 Halogenide der Elemente der IV. Hauptgruppe des PSE 225
3.2.9.4 Halogenide der Elemente der III. Hauptgruppe des PSE. . . . 226
3.2.9.5 Halogenide der Elemente der Nebengruppen des PSE 228

3.2.10 Ester, Alkohole, Ether 230

3.2.11 Komplexverbindungen 231

3.2.12 Kolloide 238

4 Analytische Chemie

4.1 Grundsätzliches 241

4.1.1 Geräte und Arbeitstechniken der Halbmikroanalyse 241
4.1.1.1 Geräte 241
4.1.1.2 Mikroskopieren 249
4.1.1.3 Tüpfelreaktionen 251

4.1.2 Papierchromatographie 251
4.1.2.1 Arbeitstechnik und Geräte 252
4.1.2.2 Grundlagen 255
4.1.2.3 Beispiele 255

4.1.3 Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze 256

4.2 Nichtmetalle und ihre Verbindungen 258

4.2.1 Wasserstoff 258

4.2.2 Elemente der 7. Hauptgruppe 261
4.2.2.1 Fluor 261
4.2.2.2 Chlor 266
4.2.2.3 Brom 280
4.2.2.4 Iod 283

4.2.3 Elemente der 6. Hauptgruppe 290
4.2.3.1 Sauerstoff 290
4.2.3.2 Schwefel 295
4.2.3.3 Selen 315
4.2.3.4 Tellur 318

4.2.4 Elemente der 5. Hauptgruppe 320
4.2.4.1 Stickstoff 320
4.2.4.2 Phosphor 333

4.2.5 Elemente der 4. Hauptgruppe . . . 343
4.2.5.1 Kohlenstoff . . . 343
4.2.5.2 Silicium . . . 364
4.2.6 Elemente der 3. Hauptgruppe . . . 369
4.2.6.1 Bor . . . 369

4.3 Metalle und ihre Verbindungen . . . 373

4.3.1 Lösliche Gruppe, 1. Hauptgruppe . . . 374
4.3.1.1 Natrium . . . 375
4.3.1.2 Kalium . . . 377
4.3.1.3 Ammonium . . . 381
4.3.1.4 Rubidium und Caesium . . . 384
4.3.1.5 Lithium . . . 386
4.3.1.6 Magnesium . . . 388
4.3.2 Ammoniumcarbonatgruppe, 2. Hauptgruppe . . . 391
4.3.2.1 Calcium . . . 392
4.3.2.2 Strontium . . . 395
4.3.2.3 Barium . . . 397
4.3.3 Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe . . . 400
4.3.3.1 Nickel . . . 400
4.3.3.2 Cobalt . . . 403
4.3.3.3 Mangan . . . 406
4.3.3.4 Zink . . . 412
4.3.3.5 Eisen . . . 415
4.3.3.6 Aluminium . . . 423
4.3.3.7 Beryllium . . . 427
4.3.3.8 Chrom . . . 429
4.3.3.9 Gallium und Indium . . . 435
4.3.3.10 Sc, Y, La und Lanthanoide . . . 438
4.3.3.11 Actinoide . . . 444
4.3.3.12 Titan . . . 450
4.3.3.13 Zirkonium . . . 453
4.3.3.14 Vanadium . . . 455
4.3.3.15 Niob und Tantal . . . 458
4.3.3.16 Molybdän . . . 461
4.3.3.17 Wolfram . . . 464
4.3.4 Schwefelwasserstoffgruppe . . . 467
4.3.4.1 Quecksilber . . . 468
4.3.4.2 Blei . . . 474
4.3.4.3 Bismut . . . 477
4.3.4.4 Kupfer . . . 481
4.3.4.5 Cadmium . . . 486
4.3.4.6 Thallium . . . 488

4.3.4.7 Arsen 491
4.3.4.8 Antimon 497
4.3.4.9 Zinn 502
4.3.4.10 Germanium 505
4.3.5 Reduktionsgruppe 507
4.3.5.1 Gold 508
4.3.5.2 Platin 510
4.3.5.3 Palladium 513
4.3.6 Salzsäuregruppe 515
4.3.6.1 Silber 516

5 Systematischer Gang der Analyse. TRENNUNGSGÄNGE

5.1 Vorproben 520
5.1.1 Spektralanalyse bzw. Flammenfärbung 521
5.1.2 Lötrohrreaktion 523
5.1.3 Phosphorsalz- und Boraxperle 524
5.1.4 Weitere Vorproben 526
5.2 Lösen und Aufschließen 529
5.3 Aufschlußverfahren 531
5.3.1 Soda-Pottasche-Aufschluß 531
5.3.2 Saurer Aufschluß 532
5.3.3 Oxidationsschmelze 533
5.3.4 Freiberger Aufschluß 533
5.4 Allgemeiner Kationentrennungsgang 534
5.4.1 Die Säureschwerlösliche und die Salzsäure-Gruppe. Trennung und Nachweis von Ag, Pb, Hg(I), W(VI), Nb(V) und Ta(V) 534
5.4.1.1 Allgemeines 534
5.4.1.2 Die Säureschwerlösliche Gruppe 535
5.4.1.3 Die Salzsäure Gruppe 535

5.4.2 Die Reduktionsgruppe – Trennung und Nachweis der Elemente Pd, (Pt), Au, Se und Te 537

5.4.3 Behandlung von Spuren Gold, Silber und Platin in einem Erz oder einem unedlen Metall nach dem Kuppellationsverfahren 539

5.4.4 Die H_2S-Gruppe 540
5.4.4.1 Allgemeines 540
5.4.4.2 TRENNUNGSGANG I: Trennung und Nachweis von Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb und Sn (s. Poster) 542
5.4.4.3 TRENNUNGSGANG II: Trennung und Nachweis der Elemente der H_2S-Gruppe unter Berücksichtigung von Ge, Se, Te, Mo, und Tl 547
5.4.4.4 TRENNUNGSGANG III: Nachweis und Trennung von Mo, Hg, As, Sb, Se, Te, Cu, Cd, Pb, Sn, Ge, Tl und Bi. Praktische Durchführung der H_2S-Trennung im Halbmikromaßstab . . . 549

5.4.5 Trennungsgänge der Ammonsulfid Urotropingruppe 557
5.4.5.1 TRENNUNGSGANG I: 558
5.4.5.2 TRENNUNGSGANG II: Trennung mit Urotropin unter Berücksichtigung der „selteneren" Elemente Ga, In, La[1], Th, U, Ti, Zr, V und W. 567
5.4.5.3 TRENNUNGSGANG III: Praktische Durchführung der Urotropintrennung im HM-Maßstab bei Anwesenheit der Elemente Fe, Al, Cr, U, V, Ti, W, Co, Ni, Zn, Mn, Mo. 573

5.4.6 $(NH_4)_2S$-Gruppe: Ni(II), Mn(II), Co(II), Zn(II) und Fe(II) . . 579
5.4.6.1 Allgemeines 579
5.4.6.2 Ausführung der $(NH_4)_2S$-Gruppenfällung (s. auch Poster) . . . 581

5.4.7 Die $(NH_4)_2CO_3$-Gruppe 582
5.4.7.1 TRENNUNGSGANG I: Trennung und Nachweis von Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} 582
5.4.7.2 TRENNUNGSGANG II: Praktische Durchführung im Halbmikromaßstab 583

5.4.8 Die Lösliche Gruppe 586
5.4.8.1 Trennung und Nachweis von Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+, Mg^{2+}, Rb^+, Cs^+ 586

5.5 Nachweis der Anionen 588

5.5.1 Die häufigsten Anionen und ihr Nachweis 588

5.5.2 Nachweis aller Anionen 589
5.5.2.1 Trennungsgang der Anionen 591

[1] La steht anstelle von folgenden Elementen: Sc, Y, La und Lanthanoide.

6 Organische Spezialreagenzien und ihre Anwendung in der qualitativen Analyse

6.1 Übersicht der organischen Spezialreagenzien: Klassifizierung nach der Gefahrstoffverordnung . . 606

6.2 Aufbau und Wirkungsweise organischer Reagenzien 608

6.2.1 Bildung von Komplexverbindungen 608
6.2.1.1 Komplexe 608
6.2.1.2 Farblacke 615

6.2.2 Bildung von Oxidations- bzw. Reduktionsprodukten 616

6.2.3 Sonstige Veränderungen der organischen Verbindungen 618

6.2.4 Bildung normaler schwerlöslicher Salze 619

6.3 Nachweisreaktionen für Kationen 621

6.3.1 HCl-Gruppe: Ag(I), Pb(II) 621

6.3.2 H_2S-Gruppe 622
6.3.2.1 Kupfergruppe: Bi(III), Cd(II), Cu(I), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Tl(I) 622
6.3.2.2 Arsen-Zinn-Gruppe: Sb(III), Sb(IV), Sn(IV), Mo(VI), Se(IV) . . 626

6.3.3 Urotropingruppe: Al(III), Be(II), Cd(VI), Fe(II), Ti(IV), Zr(IV), V(V), U(VI) 630

6.3.4 $(NH_4)_2S$-Gruppe: Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) 638

6.3.5 $(NH_4)_2CO_3$-Gruppe: Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), K(I) . . . 639

6.4 Nachweisreaktionen für Anionen 645

7 Anhang

7.1 Nomenklatur anorganischer Verbindungen 653

7.2 Tabellen 661

7.3 Verzeichnis der Zeichen und Abkürzungen 666

7.4 Literaturverzeichnis 669

7.4.1 Allgemeine und anorganische Chemie 669
7.4.2 Präparative Chemie 669
7.4.3 Qualitative anorganische Analyse 670
7.4.4 Quantitative anorganische Analyse 670
7.4.5 Sicherheit, Gifte und Gefahrstoffe 670

8 Register

Namenregister 672
Sachregister 673

9 Kristallaufnahmen und Linienspektren ausgewählter Ionen

Kristallaufnahmen und Linienspektren ausgewählter Ionen 697