Jander · Blasius

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie

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

15., überarbeitete Auflage

mit 45 Tabellen, 68 Abbildungen und 36 Kristallaufnahmen

S. Hirzel Verlag Stuttgart · Leipzig 2002

Inhaltsverzeichnis

1 Allgemeiner Teil – Theoretische Grundlagen 1

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 Bohr'sche 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 Ionenpotenzial 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 25
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 Nernst'sches 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 höher geladener 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 schwer löslicher Elektrolyte 84

1.8.1 Das Löslichkeitsprodukt 84

1.8.2 Molare Löslichkeit 85

1.8.3 Fällung schwer löslicher Elektrolyte 87
1.8.3.1 Fällungen ohne pH-Änderung 87
1.8.3.2 Fällungen mit pH-Änderung 88

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 schwer löslicher 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 Redoxpotenziale und Spannungsreihe 100
1.9.2.1 Standardpotenziale und die Spannungsreihe 101
1.9.2.2 Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotenziale: Nernst'sches Gesetz 103
1.9.2.3 Redoxpotenziale an indifferenten Elektroden 103

1.9.3 Elektrochemische Abscheidung 105
1.9.3.1 Faraday'sche Gesetze 105
1.9.3.2 Einfluss der Redoxpotenziale 106

1.10 Stöchiometrie und Wertigkeitsbegriff 107

1.10.1 Stöchiometrisches Rechnen 107
1.10.1.1 Chemische Reaktionsgleichungen 107
1.10.1.2 Bestimmung von chemischen Bruttoformeln 108

1.10.2 Der Wertigkeitsbegriff 110

1.10.3 Beständigkeit der Oxidationsstufen 111
1.10.3.1 Maximal mögliche Oxidationsstufen 111
1.10.3.2 Beständigkeit der maximalen Oxidationsstufe 112
1.10.3.3 Intervall der Oxidationsstufen 112
1.10.3.4 Minimal mögliche Oxidationsstufen 112
1.10.3.5 Oxidationsstufe und Magnetismus 112

1.11 Komplexchemie 113

1.11.1 Eigenschaften von Komplexen 113

1.11.2 Aufbau der Komplexe 115
1.11.2.1 Zentralatom 115
1.11.2.2 Liganden 116
1.11.2.3 Koordinationszahl und Struktur 121
1.11.2.4 Komplexisomerie 122

1.11.3 Bildung und Stabilität der Komplexe 123
1.11.3.1 Komplexbildungskonstante 123
1.11.3.2 Stufenweise Dissoziation 124
1.11.3.3 Löslichkeitsprodukt und Komplexbildungskonstante 124
1.11.3.4 Kinetische Stabilität 126
1.11.3.5 Der Chelateffekt 127

1.11.4 Chemische Bindung in Komplexen 127
1.11.4.1 Modell der elektrostatischen Bindung 128
1.11.4.2 Modell der koordinativen Bindung 128

1.12 Kolloidchemie und Chemie an Grenzflächen . . . 131

1.12.1 Größe und Oberfläche der Teilchen 131

1.12.2 Bildung und Herstellung von Kolloidlösungen 132

1.12.3 Stabilität kolloiddisperser Systeme 133
1.12.3.1 Hydrophobe Kolloide 133
1.12.3.2 Hydrophile Kolloide 134

1.12.4 Koagulation und Peptisation 134
1.12.4.1 Koagulation geladener Teilchen 134
1.12.4.2 Koagulation ungeladener Teilchen 135
1.12.4.3 Schutzkolloide 135
1.12.4.4 Peptisation 136

1.12.5 Alterung 136

1.12.6 Verunreinigung der Niederschläge durch Mitfällung 136
1.12.6.1 Adsorption 137
1.12.6.2 Okklusion 138
1.12.6.3 Definierte chemische Verbindungen 139
1.12.6.4 Nachfällung 139

1.12.7 Praktische Folgerungen 139
1.12.7.1 Größe der Oberfläche 139
1.12.7.2 Umfällung zur Entfernung von Adsorptivionen 140
1.12.7.3 Einfluss des pH-Werts 140
1.12.7.4 Rückhalteträger 141
1.12.7.5 Flockung und Verhinderung der Peptisation 141
1.12.7.6 Verhinderung der Nachfällung 141

2 Giftgefahren und Arbeitsschutz . . . 142

2.1 Das Chemikaliengesetz 142

2.1.1 Gefährliche Stoffe und gefährliche Zubereitungen (§ 3a ChemG) 143

2.2 Die Gefahrstoffverordnung 144

2.2.1 Begriffsbestimmungen (§ 15 GefStoffV) 144
2.2.1.1 Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich (TRGS 451) . 145
2.2.1.2 Grenzwerte (TRGS 900) 145

2.2.2 Die Betriebsanweisung (§ 20 GefStoffV) 147
2.2.2.1 Betriebsanweisung und Unterweisung nach § 20 GefStoffV (TRGS 555) 148
2.2.2.2 Beispiel einer Betriebsanweisung 150

2.2.3 Verpackung und Kennzeichnung bei der Verwendung von Chemikalien (§ 23 GefStoffV) 152

2.2.4 Aufbewahrung und Lagerung von Chemikalien (§ 24 GefStoffV) 152
2.2.5 Anhang I der Gefahrstoffverordnung 153
2.2.5.1 Gefahrensymbole und Gefahrbezeichnung 153

2.3 Allgemeine Arbeitsregeln im Labor 154

2.4 Entsorgung von Laborabfällen 157

2.4.1 Hinweise auf besondere Entsorgungsmaßnahmen 157

3 Präparative Chemie 160

3.1 Geräte und Arbeitstechnik 160

3.1.1 Glasgeräte 160
3.1.1.1 Reinigen von Glasgeräten 161
3.1.1.2 Glasbearbeitung 162
3.1.1.3 Durchbohren von Gummistopfen 164

3.1.2 Platingeräte 164

3.1.3 Arbeitstechnik 165
3.1.3.1 Erhitzen und Kühlen 165
3.1.3.2 Trocknen und Trockenmittel 167
3.1.3.3 Trennung durch Kristallisation oder Niederschlagsbildung . . . 168
3.1.3.4 Destillieren, Sublimieren, Extrahieren und Eindampfen 170
3.1.3.5 Schmelzpunktbestimmung 172

3.1.4 Arbeiten mit Ionenaustauschersäulen 173

3.2 Synthesevorschriften 176

3.2.1 Gase 176

3.2.2 Alkali- und Erdalkalimetalle 183

3.2.3 Darstellung von Metallen aus ihren Oxiden 185
3.2.3.1 Aluminothermische Verfahren – Darstellung von Chrom, Mangan, Silicium, Bor 185
3.2.3.2 Zinn 187

3.2.4 Darstellung von Metallen aus ihren Sulfiden – Blei, Antimon 187

3.2.5 Aufarbeitung von Rückständen 189

3.2.6 Oxide, Peroxoverbindungen, Sulfide, Nitride und verwandte Verbindungen 193

3.2.7 Säuren und Basen 198

3.2.8 Salze 203

3.2.9 Kovalente Verbindungen 213
3.2.9.1 Halogenide der Elemente der VI. Hauptgruppe des PSE 213
3.2.9.2 Halogenide der Elemente der V. Hauptgruppe des PSE 217
3.2.9.3 Halogenide der Elemente der IV. Hauptgruppe des PSE 222
3.2.9.4 Halogenide der Elemente der III. Hauptgruppe des PSE 223
3.2.9.5 Halogenide der Elemente der Nebengruppen des PSE 225

3.2.10 Ester, Alkohole, Ether 227

3.2.11 Komplexverbindungen 228

3.2.12 Kolloide 235

4 Analytische Chemie 238

4.1 Grundsätzliches 238

4.1.1 Geräte und Arbeitstechniken der Halbmikroanalyse 238
4.1.1.1 Geräte 238
4.1.1.2 Mikroskopieren 246
4.1.1.3 Tüpfelreaktionen 248

4.1.2 Papierchromatographie 248
4.1.2.1 Arbeitstechnik und Geräte 249
4.1.2.2 Grundlagen 252
4.1.2.3 Beispiele 252

4.1.3 Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze 253

4.2 Nichtmetalle und ihre Verbindungen 255

4.2.1 Wasserstoff 255

4.2.2 Elemente der 7. Hauptgruppe 258
4.2.2.1 Fluor 258
4.2.2.2 Chlor 263
4.2.2.3 Brom 277
4.2.2.4 Iod 280

4.2.3 Elemente der 6. Hauptgruppe 287
4.2.3.1 Sauerstoff 287

4.2.3.2 Schwefel 292
4.2.3.3 Selen 312
4.2.3.4 Tellur 315

4.2.4 Elemente der 5. Hauptgruppe 317
4.2.4.1 Stickstoff 317
4.2.4.2 Phosphor 330

4.2.5 Elemente der 4. Hauptgruppe 340
4.2.5.1 Kohlenstoff 340
4.2.5.2 Silicium 361

4.2.6 Elemente der 3. Hauptgruppe 366
4.2.6.1 Bor 366

4.3 Metalle und ihre Verbindungen 370

4.3.1 Lösliche Gruppe, 1. Hauptgruppe des PSE 371
4.3.1.1 Natrium 372
4.3.1.2 Kalium 374
4.3.1.3 Ammoniumion 378
4.3.1.4 Rubidium und Caesium 381
4.3.1.5 Lithium 383
4.3.1.6 Magnesium 385

4.3.2 Ammoniumcarbonatgruppe, 2. Hauptgruppe des PSE 388
4.3.2.1 Calcium 388
4.3.2.2 Strontium 391
4.3.2.3 Barium 393

4.3.3 Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe 396
4.3.3.1 Nickel 396
4.3.3.2 Cobalt 399
4.3.3.3 Mangan 402
4.3.3.4 Zink 408
4.3.3.5 Eisen 411
4.3.3.6 Aluminium 419
4.3.3.7 Beryllium 423
4.3.3.8 Chrom 425
4.3.3.9 Gallium und Indium 431
4.3.3.10 Scandium, Sc, Yttrium, Y, Lanthan, La und die Lanthanoide . . 434
4.3.3.11 Actinoide 440
4.3.3.12 Titan 446
4.3.3.13 Zirconium 449
4.3.3.14 Vanadium 451
4.3.3.15 Niob und Tantal 454
4.3.3.16 Molybdän 457
4.3.3.17 Wolfram 460

4.3.4 Schwefelwasserstoffgruppe 463
4.3.4.1 Quecksilber 464
4.3.4.2 Blei 470
4.3.4.3 Bismut 473
4.3.4.4 Kupfer 477
4.3.4.5 Cadmium 482
4.3.4.6 Thallium 484
4.3.4.7 Arsen 487
4.3.4.8 Antimon 493
4.3.4.9 Zinn 498
4.3.4.10 Germanium 501

4.3.5 Reduktionsgruppe 503
4.3.5.1 Gold 504
4.3.5.2 Platin 506
4.3.5.3 Palladium 509

4.3.6 Salzsäuregruppe 511
4.3.6.1 Silber 512

5 Systematischer Gang der Analyse. TRENNUNGSGÄNGE 516

5.1 Vorproben 516

5.1.1 Spektralanalyse bzw. Flammenfärbung 517

5.1.2 Lötrohrreaktion 519

5.1.3 Phosphorsalz- und Boraxperle 520

5.1.4 Weitere Vorproben 522

5.2 Lösen und Aufschließen 525

5.3 Aufschlussverfahren 527

5.3.1 Soda-Pottasche-Aufschluss 527

5.3.2 Saurer Aufschluss 528

5.3.3 Oxidationsschmelze 529

5.3.4 Freiberger Aufschluss 529

5.4 Allgemeiner Kationentrennungsgang 530

5.4.1 Die Säureschwerlösliche und die Salzsäure-Gruppe. Trennung und Nachweis von Ag, Pb, Hg(I), W(VI), Nb(V) und Ta(V) . 530
5.4.1.1 Allgemeines 530
5.4.1.2 Die Säureschwerlösliche Gruppe 531
5.4.1.3 Die Salzsäure-Gruppe 531

5.4.2 Die Reduktionsgruppe: Trennung und Nachweis der Elemente Pd, (Pt), Au, Se und Te 533

5.4.3 Behandlung von Spuren Gold, Silber und Platin in einem Erz oder einem unedlen Metall nach dem Kuppellationsverfahren 535

5.4.4 Die H_2S-Gruppe 536
5.4.4.1 Allgemeines 536
5.4.4.2 TRENNUNGSGANG I: Trennung und Nachweis von Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb und Sn (s. Poster) 538
5.4.4.3 TRENNUNGSGANG II: Trennung und Nachweis der Elemente der H_2S-Gruppe unter Berücksichtigung von Ge, Se, Te, Mo, und Tl 543
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 545

5.4.5 Trennungsgänge der Ammonsulfid-Urotropingruppe 553
5.4.5.1 TRENNUNGSGANG I 554
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 563
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, La . . 569

5.4.6 $(NH_4)_2S$-Gruppe: Ni(II), Mn(II), Co(II), Zn(II) und Fe(II) . 575
5.4.6.1 Allgemeines 575
5.4.6.2 Ausführung der $(NH_4)_2S$-Gruppenfällung (s. auch Poster) . . . 577

5.4.7 Die $(NH_4)_2CO_3$-Gruppe 578
5.4.7.1 TRENNUNGSGANG I: Trennung und Nachweis von Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} 578
5.4.7.2 TRENNUNGSGANG II: Praktische Durchführung im Halbmikromaßstab 579

5.4.8 Die Lösliche Gruppe 582
5.4.8.1 Trennung und Nachweis von Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+, Mg^{2+}, Rb^+, Cs^+ 582

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

5.5 Nachweis der Anionen 584

5.5.1 Die häufigsten Anionen und ihr Nachweis 584

5.5.2 Nachweis aller Anionen 585
5.5.2.1 Trennungsgang der Anionen 587

6 Organische Spezialreagenzien und ihre Anwendung in der qualitativen Analyse 599

6.1 Übersicht der organischen Spezialreagenzien: Liste der gefährlichen Stoffe 602

6.2 Aufbau und Wirkungsweise organischer Reagenzien 604

6.2.1 Bildung von Komplexverbindungen 604
6.2.1.1 Komplexe 604
6.2.1.2 Farblacke 611

6.2.2 Bildung von Oxidations- bzw. Reduktionsprodukten 612

6.2.3 Sonstige Veränderungen der organischen Verbindungen . . 613

6.2.4 Bildung normaler schwerlöslicher Salze 614

6.3 Nachweisreaktionen für Kationen 616

6.3.1 HCl-Gruppe: Ag(I), Pb(II) 616

6.3.2 H_2S-Gruppe 617
6.3.2.1 Kupfergruppe: Bi(III), Cd(II), Cu(I, II), Hg(II), Pb(II), Tl(I) . . 617
6.3.2.2 Arsen-Zinn-Gruppe: Sb(III, V), Sn(IV), Mo(VI), Se(IV) . . . 621

6.3.3 Urotropingruppe: Al(III), Be(II), Cd(VI), Fe(II), Ti(IV), Zr(IV), V(V) und U(VI) 625

6.3.4 $(NH_4)_2S$-Gruppe: Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) 632

6.3.5 $(NH_4)_2CO_3$- und lösliche Gruppe: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, K^+ 634

6.4 Nachweisreaktionen für Anionen 639

7 Anhang 645

7.1 Nomenklatur anorganischer Verbindungen 645

7.2 Tabellen 653

7.3 Verzeichnis der Zeichen und Abkürzungen . . . 663

7.4 Literaturverzeichnis 666

7.4.1 Allgemeine und anorganische Chemie 666
7.4.2 Präparative Chemie 666
7.4.3 Qualitative anorganische Analyse 667
7.4.4 Quantitative anorganische Analyse 667
7.4.5 Sicherheit, Gifte und Gefahrstoffe 667

8 Register 668

Namenregister 668
Sachregister 669

9 Kjeldahlzahlen und Linienspektren ausgewählter Ionen 693