

Inhaltsverzeichnis

Zur Geschichte dieses Lehrbuchs	V
Vorwort	VII
Einleitung	XXII

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

X Inhaltsverzeichnis

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	28
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	36
1.4.5	Van der Waals-Bindungen	37
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 Lösemittel: 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, Äquivalentkonzentration und Molalität	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
1.5.8.4	Kristallsysteme	48

1.5.9	Löslichkeit und chemische Bindung	49
1.5.9.1	Löslichkeit und Stellung im PSE	49
1.5.9.2	Löslichkeit aufgrund der Hydratisierung	50
1.5.9.3	Einfluss der Polarisierung der Elektronenhülle auf die Löslichkeit	50
1.5.10	Allgemeine Regeln zur Löslichkeit von Salzen	51
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	pK-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

XII Inhaltsverzeichnis

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, Mischkristalle und feste Lösungen	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 (§ 13 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	192
3.2.7	Säuren und Basen	196
3.2.8	Salze	201
3.2.9	Kovalente Verbindungen	212
3.2.9.1	Halogenide der Elemente der 6. Hauptgruppe des PSE	213
3.2.9.2	Halogenide der Elemente der 5. Hauptgruppe des PSE	217
3.2.9.3	Halogenide der Elemente der 4. Hauptgruppe des PSE	221
3.2.9.4	Halogenide der Elemente der 3. Hauptgruppe des PSE	223
3.2.9.5	Halogenide der Elemente der Nebengruppen des PSE	224
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	247
4.1.2	Papierchromatographie	248
4.1.2.1	Arbeitstechnik und Geräte	248
4.1.2.2	Grundlagen	250
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	Zirkonium	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 H₂S-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	538
5.4.4.3	TRENNUNGSGANG II: Trennung und Nachweis der Elemente der H ₂ S-Gruppe unter Berücksichtigung von Ge, Se, Te, Mo, und Ti	543
5.4.4.4	TRENNUNGSGANG III: Nachweis und Trennung von Mo, Hg, As, Sb, Se, Te, Cu, Cd, Pb, Sn, Ge, Ti und Bi. Praktische Durchführung der H ₂ S-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, 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, Be . . .	569
5.4.6	(NH₄)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) ₂ S-Gruppenfällung	577
5.4.7	Die (NH₄)₂CO₃-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
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 der organischen 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	H₂S-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), Cr (VI), Fe (II), Ti (IV), Zr (IV), V (V) und U (VI)	625
6.3.4	(NH₄)₂S-Gruppe: Mn (II), Ni (II), Co (II), Zn (II)	632
6.3.5	(NH₄)₂CO₃- und lösliche Gruppe: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, 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 670

9 Kristallaufnahmen und Linien- spektren ausgewählter Ionen	697
--	------------