

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

XX Inhaltsverzeichnis

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 H₂S-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 ₂ S-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 ₂ S-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	(NH₄)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) ₂ S-Gruppenfällung (s. auch Poster)	581
5.4.7	Die (NH₄)₂CO₃-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	H₂S-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	(NH₄)₂S-Gruppe: Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)	638
6.3.5	(NH₄)₂CO₃-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
--	------------