

Kurz · Stock

Synthetische Anorganische Chemie

Auch von Interesse



RIEDEL

Moderne Anorganische Chemie

Begr. v. Erwin Riedel

Hrsg. v. Hans-Jürgen Meyer, 4. Auflage, 2012

ISBN 978-3-11-024900-2, e-ISBN 978-3-11-024901-9



HUHEEY/KEITER/KEITER

Anorganische Chemie

Prinzipien von Struktur und Reaktivität

Hrsg. v. Ralf Steudel, 4. Auflage, 2012

ISBN 978-3-11-024907-1, e-ISBN 978-3-11-024908-8



Anorganische Chemie

Erwin Riedel, Christoph Janiak, 8. Auflage, 2011

ISBN 978-3-11-022566-2, e-ISBN 978-3-11-022567-9

Philipp Kurz · Norbert Stock

Synthetische Anorganische Chemie

Grundkurs

1. Auflage

DE GRUYTER

Autoren

Prof. Dr. Philipp Kurz
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Institut für Anorganische und Analytische
Chemie
Albertstraße 21
79104 Freiburg im Breisgau

Prof. Dr. Norbert Stock
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Institut für Anorganische Chemie
Max-Eyth-Straße 2
24118 Kiel

Das Buch enthält 25 Abbildungen und 1 Tabelle.

Zusatzmaterial online unter: <http://www.degruyter.com/9783110258745>

ISBN 978-3-11-025874-5
e-ISBN 978-3-11-025875-2

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

A CIP catalog record for this book has been applied for at the Library of Congress.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2013 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston

Die Wiedergabe der Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergleichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte, eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Satz: Meta Systems GmbH, Wustermark
Druck und Bindung: Hubert & Co., Göttingen
© Gedruckt auf säurefreiem Papier
Printed in Germany

www.degruyter.com

Vorwort

Vor über 100 Jahren erschien ein vom Chemieprofessor Heinrich *Biltz* in Kiel konzipiertes, für seine Zeit wohl ungewöhnliches Lehrbuch: die „*Experimentelle Einführung in die Unorganische Chemie*“. Über die auch damals schon übliche theoretische Behandlung der Chemie hinaus hielt *Biltz* es für äußerst wichtig, Chemiestudierende von den ersten Semestern an mit der praktischen Laborarbeit vertraut zu machen. Der für eine Naturwissenschaft wie die Chemie übliche Weg von der Beobachtung zur Theorie sollte so geschult werden. Zusätzlich hoffte man, eine ganz generelle „Freude an den Erscheinungen“ zu fördern, wie sie für eine experimentelle Wissenschaft von zentraler Bedeutung ist. Das Buch, anfangs nur als Skript gedruckt, seit 1905 aber in Buchform erhältlich, muss den Zuständigen für Chemielehrpläne in Deutschland gefallen haben. Es erschien in insgesamt 73 Auflagen, in jahrelanger Arbeit erweitert und überarbeitet von den *Biltz*-Schülern Wilhelm *Klemm* und Werner *Fischer*. Seit 1924 erschien es im Verlag de Gruyter. In der Folge machten viele Generationen von Chemiestudenten weit über die Universität Kiel hinaus ihre ersten Erfahrungen in der anorganisch-chemischen Laborarbeit im „BKF-Praktikum“.

Was machte dieses Praktikum so wertvoll? Von Anfang an versuchten die Autoren, den Studierenden neben den täglichen Handgriffen im Labor auch die chemischen Eigenschaften eines möglichst großen Teils des Periodensystems anhand wichtiger Reaktionen zu vermitteln. Die Experimente waren sehr systematisch nach Elementen geordnet, apparativ wenig aufwändig und im Charakter von „Handversuchen“ meist im Reagenzglas durchführbar. In vielen Fällen handelte es sich um sehr rudimentäre „Synthesen“ ohne Isolierung des Produkts. Zum Beispiel findet man im Kapitel „Eisen“ eine Vorschrift für die Darstellung von Ammoniumeisen(II)-phosphat im Reagenzglas: aus einer Lösung von Fe^{2+} -Ionen wird die Verbindung durch Umsetzung mit reichlich Ammoniak und Natriumphosphat ausgefällt. Das erhaltene Produkt wird im Versuch aber nicht als Feststoff isoliert, sondern lediglich das Phänomen der Fällung beobachtet. Solche einfachen Versuche ließen sich im Rahmen eines „BKF-Praktikums“ auch für zahlreiche Studierende im ersten Semester mit wenigen betreuenden Assistenten an fast jeder Universität realisieren. Die angehenden Chemikerinnen und Chemiker wurden so auf hervorragende Weise mit zahlreichen anorganischen Verbindungen vertraut gemacht. Außerdem ließen sich an diesen Beispielen die wichtigsten Konzepte einer jeden Chemie-Grundvorlesung wie chemische Bindung, Löslichkeit, Säuren und Basen, Redoxreaktionen etc. sehr gut wiederholen und vertiefen.

Nun erscheint mit diesem Band wiederum ein Praktikumsbuch für Studienanfänger der Chemie bei de Gruyter, und wiederum handelt es sich um ein Kieler

Produkt. Mit unserem Einführungskurs in die synthetische anorganische Chemie versuchen wir vorrangig, einen Beitrag zu einer modernen Laborausbildung zu leisten. Gleichzeitig haben wir uns aber auch bemüht, einige Aspekte der von *Biltz* entwickelten Ausbildungsphilosophie weiterzutragen. Daher haben wir bei der Auswahl der Experimente darauf Wert gelegt, Synthesen unter Beteiligung möglichst vieler Elemente, aber auch zur Darstellung möglichst vieler anorganischer Verbindungsklassen in das Praktikumsprogramm aufzunehmen. Außerdem sollten die vorgestellten Reaktionen nach Möglichkeit dazu dienen, zentrale Themen der Grundvorlesungen zur allgemeinen und anorganischen Chemie zu illustrieren.

Unser zentrales Lehr- und Lernziel ist es aber, die Wichtigkeit der Synthese in der anorganischen Chemie zu unterstreichen und die Studierenden der Chemie möglichst früh in der Planung, Durchführung und Auswertung synthetischer Arbeit auszubilden. In vielen Chemiestudiengängen ist die anorganische Chemie in den ersten Semestern allein mit analytischen Praktika vertreten, so dass der Eindruck entstehen könnte, präparatives Arbeiten sei einzig eine Domäne der organischen Chemie. Spätestens im sechsten Semester werden Studierende, die ihre Bachelorarbeiten in anorganisch-chemischen Instituten anfertigen, dann aber feststellen, dass auch in der anorganischen Chemie sehr viele Forschungsprojekte mit Synthesearbeiten beginnen. Um sie darauf besser vorzubereiten, wurde als erster Schritt einer anorganischen Syntheseausbildung bei uns dieser Grundkurs entworfen.

Die im Buch zusammengestellten Synthesen sollen in die Bandbreite anorganischer Stoffklassen, aber auch in die Vielfalt möglicher Darstellungsmethoden einführen. So stellen wir Syntheseverfahren für molekulare Verbindungen und Festkörper vor, beschreiben das Vorgehen bei der Arbeit mit Lösungen, Schmelzen oder Gasen und decken dabei einen experimentellen Temperaturbereich von -20 bis ca. $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab. Darüber hinaus bieten wir im letzten Kapitel als Spezialität dieses Buches Vorschriften zum „Nachbau“ wichtiger großtechnischer Verfahren im Labormaßstab.

Dabei war es für uns außerdem wichtig, den Aufwand des Kurses im Rahmen der Möglichkeiten eines Praktikums der Grundausbildung zu halten. Vor dem Hintergrund dieser Ziele wurden die Vorschriften über mehrere Jahre in Kiel im Lehrlaborbetrieb getestet und verbessert. Alle Synthesen sind in großen Lehrlaboratorien mit bis zu 30 Studierenden pro Saal an vierstündigen Praktikumsnachmittagen durchführbar. Der Einsatz exotischer Chemikalien, von Gaszylindern mit korrosiven oder giftigen Gasen oder sehr teurer Gerätschaften wurde bewusst vermieden. So sollte sich auch dieses Synthesepraktikum in guter *Biltz*'scher Tradition an den meisten Universitäten ohne große Investitionen mit der bereits vorhandenen Lehrlaborausrüstung durchführen lassen.

Als neues Konzept für einen Präparatekurs der anorganischen Chemie haben wir uns bemüht, die Präparate nach Stoffklassen oder Arbeitstechniken zu thematischen Kapiteln zusammenzufassen. So soll das Praktikum trotz der sonst vielleicht verwirrenden Vielfalt der anorganischen Chemie eine gewisse Struktur erhalten.

Dabei erschien uns eine Gruppierung nach Themen sinnvoller als eine Reihung nach Elementen oder Gruppen im Periodensystem, wie sie vorher oft üblich war.

Über all dies kann man gewiss geteilter Meinung sein und auch ganz allgemein wird dieses Buch – wie es bei einer ersten Auflage unvermeidbar ist – Fehler und Mängel haben. Um diese in späteren Ausgaben auszumerzen, freuen wir uns sehr auf Kommentare und Verbesserungsvorschläge der Leser und Nutzer.

Viele der beschriebenen Präparate sind Klassiker und wir maßen uns natürlich keineswegs an, diese Synthesen für den Lehrbetrieb entdeckt zu haben. Besonders hilfreich waren die uns zur Verfügung gestellten Praktikumskripte der Universitäten Münster, München (LMU) und Regensburg. Dem Team der Anorganischen Chemie in Regensburg möchten wir besonders danken: das Kapitel zu den apparativen Grundlagen basiert im Wesentlichen auf Material, das uns freundlicherweise von Prof. Arno Pfitzner und seinen Mitarbeitern zur Verfügung gestellt wurde. Außerdem danken wir besonders den Assistentinnen und Assistenten des Kieler Synthesepraktikums der letzten fünf Jahre. Ohne ihre Hilfe, ihre wertvollen Kommentare und den unermüdlichen Einsatz wäre das Praktikum selbst – und damit auch dieses Buch – nicht möglich gewesen. Besonders möchten wir hier Ameli Dreher, Holger Naggert, Felicitas Niekil, René Römer, Ludger Söncksen, Mathias Wiechen und Adam Wutkowski erwähnen.

Wir hoffen, mit diesem Buch schon die Chemiestudierenden der ersten Fachsemester für das zu begeistern, was wir auch nach Jahren als Chemiker für einen der schönsten Aspekte unseres Fachs halten: die Freude am Schaffen neuer Stoffe!

Kiel und Freiburg, Januar 2013

*Philipp Kurz
Norbert Stock*

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung

1.1	Lernziele	1
1.2	Vorschläge zur Organisation des Praktikums	3

2 Apparative Grundlagen der synthetischen anorganischen Chemie

2.1	Schliff- und Schraubverbindungen	5
2.1.1	Kegelschliffe (Normschliff)	5
2.1.2	Planschliffverbindungen (Flanschverbindungen)	6
2.1.3	Umgang mit Schliffverbindungen	6
2.1.4	Rohr- und Schlauchverbindungen	7
2.2	Bauteile für Schliffapparaturen	8
2.2.1	Reaktionsgefäße	8
2.2.2	Kühler	9
2.2.3	Tropftrichter	10
2.2.4	Aufsätze und Übergangsstücke	10
2.2.5	Rühren	11
2.2.6	Heizen und Kühlen	11
2.2.7	Temperaturmessung	11
2.3	Standard-Reaktionsapparaturen	12
2.3.1	Erhitzen unter Rückfluss	12
2.4	Einfache Destillation/Rotationsverdampfer	14
2.4.1	Aufbau und Inbetriebnahme einfacher Destillationsapparaturen	14
2.4.2	Rotationsverdampfer	16
2.5	Brenner und Öfen	17
2.6	Arbeiten mit Gasen	18

3	Sicherheit im Laboratorium, Entsorgung von Abfällen, Verhalten im Notfall	23
---	--	----

4 Präparateteil

A Elementdarstellungen

Hintergrund	25
Präparate A1–A5: allgemeine Versuchsvorschrift für aluminothermische Reaktionen	27

Präparat A1 – Mangan, Mn (<i>mittel</i>)	28
Präparat A2 – Silicium, Si (<i>mittel</i>)	28
Präparat A3 – Bor, B (<i>mittel</i>)	29
Präparat A4 – Eisen, Fe (<i>mittel</i>)	29
Präparat A5 – Kupfer, Cu (<i>mittel</i>)	30
Präparat A6 – Chlor, Cl ₂ , und Chlorhydrat, Cl ₂ · 7,3 H ₂ O (<i>schwer</i>)	31
Präparat A7 – Bismut, Bi (<i>leicht</i>)	32
Präparat A8 – Antimon, Sb (<i>mittel</i>)	33
B Legierungen	
Hintergrund	34
Präparat B1 – Cu ₂ Sb (<i>leicht</i>)	36
Präparat B2 – β-SbSn (<i>leicht</i>)	36
Präparat B3 – Cu ₃ Sn (ε-Bronze) (<i>leicht</i>)	37
Präparat B4 – Cu ₂ Zn (α-Messing) (<i>leicht</i>)	37
Präparat B5 – Cu ₅ Zn ₈ (γ-Messing) (<i>leicht</i>)	38
Präparat B6 – Magnesiumsilicid, Mg ₂ Si (<i>mittel</i>)	38
C Synthesen von Festkörpern	
Hintergrund	40
Präparat C1 – Borphosphat, BPO ₄ (<i>leicht</i>)	42
Präparat C2 – Cobaltferrit, CoFe ₂ O ₄ (<i>leicht</i>)	42
Präparat C3 – Cobaltaluminat (<i>Thénard's Blau</i>), CoAl ₂ O ₄ (<i>mittel</i>)	43
Präparat C4 – <i>Rinman's Grün</i> , CoO/ZnO (<i>mittel</i>)	44
Präparat C5 – Spinell, MgAl ₂ O ₄ (<i>mittel</i>)	44
Präparat C6 – Nickelaluminat, NiAl ₂ O ₄ (<i>mittel</i>)	45
Präparat C7 – Ammonium- <i>trans</i> -diammintetra(thiocyanato- <i>S</i>)-chromat(III)- Monohydrat (<i>Reinecke-Salz</i>), NH ₄ [Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂] · H ₂ O (<i>mittel</i>)	45
Präparat C8 – Bornitrid, BN (<i>mittel</i>)	46
Präparat C9 – <i>Ägyptisch Blau</i> , CaCu[Si ₄ O ₁₀] (<i>schwer</i>)	46
D Züchtung von Kristallen	
Hintergrund	48
Präparat D1 – Kaliumaluminiumsulfat-Dodekahydrat (Aluminiumalaun), KAl(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O (<i>leicht</i>)	50
Präparat D2 – Kaliumchrom(III)sulfat-Dodekahydrat (Chromalaun) KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O (<i>mittel</i>)	51
Präparat D3 – Ammoniumeisen(III)sulfat-Dodekahydrat (Eisenalaun) NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O (<i>mittel</i>)	51
Präparat D4 – Tetraamminkupfer(II)sulfat-Monohydrat, [Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ · H ₂ O (<i>leicht</i>)	52
Präparat D5 – Kaliumperchlorat, KClO ₄ (<i>mittel</i>)	52
Präparat D6 – Kupfer(II)tartrat-Trihydrat, Cu(C ₄ H ₄ O ₆) · 3 H ₂ O (<i>mittel</i>)	53
Präparat D7 – Blei(II)iodid, PbI ₂ (<i>mittel</i>)	54
E Koordinationsverbindungen	
Hintergrund	55
Präparat E1 – Kaliumtetra(cyanato- <i>N</i>)cobaltat(II), K ₂ [Co(NCO) ₄] (<i>leicht</i>)	57
Präparat E2 – Tetraammin-(η ² -carbonato)cobalt(III)nitrat-Hemihydrat, [Co(η ² -CO ₃)(NH ₃) ₄]NO ₃ · ½ H ₂ O (<i>mittel</i>)	57

Präparat E3 – Ammoniumhexachloridoplumbat(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ (<i>mittel</i>)	58
Präparat E4 – Kaliumhexa(thiocyanato- <i>S</i>)chromat(III)-Tetrahydrat, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (<i>mittel</i>)	59
Präparat E5 – Kaliumtrioxalatomanganat(III)-Trihydrat, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (<i>schwer</i>)	59
Präparat E6 – Natriumpentacyanidonitroferat(II)-Dihydrat (Nitroprussid-natrium), $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (<i>schwer</i>)	60
Präparat E7 – <i>trans</i> -Di(cyanato- <i>N</i>)tetrapyridinnickel(II), $[\text{Ni}(\text{NCO})_2(\text{py})_4]$ (<i>mittel</i>) .	61
Präparat E8 – Kalium- $(\eta^2\text{-peroxido})$ disulfatotitanat(IV)-Trihydrat, $\text{K}_2[\text{Ti}(\eta^2\text{-O}_2)(\text{SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (<i>schwer</i>)	61
Präparat E9 – Bisacetylacetonatooxidovanadium(IV) (Vanadylacetyl-acetonat), $[\text{VO}(\text{acac})_2]$, (<i>schwer</i>)	62
F Reaktionen mit Gasen	
Hintergrund	63
Präparat F1 – Natriumhexa(nitrito- <i>N</i>)cobaltat(III), $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (<i>mittel</i>)	64
Präparat F2 – Ammoniumkupfer(I)tetrasulfid, $(\text{NH}_4)\text{CuS}_4$ (<i>schwer</i>)	65
Präparat F3 – α -Mangansulfid, MnS (<i>schwer</i>)	66
Präparat F4 – Kupfer(I)tetraiodidomercurat(II), $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ (<i>mittel</i>)	66
Präparat F5 – <i>trans</i> -Tetraammin-di(nitrito- <i>N</i>)cobalt(III)-chlorid, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ (<i>schwer</i>)	67
Präparat F6 – Eisen(III)oxidhydroxid (Goethit), $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (<i>mittel</i>)	68
Präparat F7 – Lithiumnitrid, Li_3N (<i>mittel</i>)	68
G Molekulare Verbindungen der p-Block-Elemente	
Hintergrund	70
Präparat G1 – Antimon(III)iodid, SbI_3 (<i>leicht</i>)	71
Präparat G2 – Kaliumtetrathionat, $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (<i>mittel</i>)	72
Präparat G3 – Thiocyanensäure, HSCN und Cobalt(II)thiocyanat, $\text{Co}(\text{SCN})_2$ (<i>mittel</i>)	73
Präparat G4 – Kaliumperoxodisulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (<i>schwer</i>)	73
Präparat G5 – Borsäuretrimethylester, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (<i>schwer</i>)	74
H Polyoxoanionen	
Hintergrund	76
Präparat H1 – Ammonium-6-molybdoniccolat(II)-Pentahydrat, $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (<i>leicht</i>)	78
Präparat H2 – Ammonium-10-vanadodimanganat(II)-Dodekahydrat, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mn}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (<i>leicht</i>)	78
Präparat H3 – Ammonium-10-molybdodicobaltat(III)-Dekahydrat, $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (<i>mittel</i>)	79
Präparat H4 – <i>Kurrol'sches</i> Natriumpolyphosphat, $(\text{NaPO}_3)_x$ (<i>mittel</i>)	79
Präparat H5 – 12-Wolframophosphorsäure-Hydrat, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (<i>schwer</i>)	80
I Verbindungen mit Nanostrukturen	
Hintergrund	81
Präparat I1 – Schwefelol (<i>mittel</i>)	83
Präparat I2 – Sol von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (<i>leicht</i>)	83
Präparat I3 – Sol von Sb_2S_3 (<i>mittel</i>)	84
Präparat I4 – Zeolith A (<i>mittel</i>)	85
Präparat I5 – NaBr-Sodalith (<i>mittel</i>)	86
Präparat I6 – Titandioxid (TiO_2) – Nanopartikel (<i>mittel</i>)	87

K Großtechnische Verfahren im Laboratoriumsmaßstab	
Hintergrund	88
Versuch K1 – Das <i>Solvay</i> -Verfahren (<i>schwer</i>)	90
Versuch K2 – Der Hochofenprozess (<i>schwer</i>)	91
Versuch K3 – Das Kontaktverfahren (<i>schwer</i>)	92
Versuch K4 – Das <i>Ostwald</i> -Verfahren (<i>schwer</i>)	93
Versuch K5 – Der <i>Deacon</i> -Prozess (<i>schwer</i>)	94
Versuch K6 – Das <i>Bayer</i> -Verfahren (<i>mittel</i>)	95
Versuch K7 – Die Kupferraffination (<i>mittel</i>)	96
Sachregister	99

Zusatzmaterial online unter //URL <http://www.degruyter.com/9783110258745>.

- Geräteliste
- Betriebsanweisung
- Chemikalienliste
- Pulverdiffraktogramme
- IR-Spektren
- Farbfotos der Feststoffpräparate