

Hans Peter Latscha • Helmut Alfons Klein
Martin Mutz

Allgemeine Chemie

Chemie-Basiswissen I

10., vollständig überarbeitete Auflage

4y Springer

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1 Chemische Elemente und chemische Grundgesetze..... | 1 |
| 1.1 Verbreitung der Elemente..... | 2 |
| 1.2 Chemische Grundgesetze..... | 2 |
| 2 Aufbau der Atome..... | 7 |
| 2.1 Atomkern..... | 7 |
| 2.1.1 Kernregeln..... | 9 |
| 2.1.2 Atommasse..... | 9 |
| 2.1.3 Massendefekt..... | 10 |
| 2.1.4 Isotopieeffekte..... | 11 |
| 2.1.5 Trennung von Isotopen..... | 12 |
| 2.1.6 Radioaktive Strahlung (Zerfall instabiler Isotope)..... | 12 |
| 2.1.7 Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit..... | 12 |
| 2.1.8 Beispiele für natürliche und künstliche Isotope..... | 13 |
| 2.1.9 Radioaktive Aktivität..... | 14 |
| 2.1.10 Radioaktive Zerfallsreihen..... | 18 |
| 2.1.11 Radioaktives Gleichgewicht..... | 18 |
| 2.1.12 Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen..... | 18 |
| 2.1.13 Aktivierungsanalyse..... | 19 |
| 2.2 Elektronenhülle..... | 19 |
| 2.3 Atommodell von <i>Niels Bohr</i> (1913)..... | 21 |
| 2.3.1 <i>Bohrsches</i> Modell vom Wasserstoffatom..... | 21 |
| 2.3.2 Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie)..... | 22 |
| 2.3.3 Verbesserungen des <i>Bohrschen</i> Modells..... | 24 |
| 2.4 Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms..... | 24 |
| 2.4.1 Elektronenspin..... | 27 |
| 2.4.2 Graphische Darstellung der Atomorbitale..... | 27 |
| 2.4.3 Mehrelektronenatome..... | 33 |
| 2.5 <i>Pauli-Prinzip, Pauli-Verbot</i> | 33 |
| 2.6 <i>Hundsche</i> Regel..... | 34 |

| | |
|---|----|
| 3 Periodensystem der Elemente..... | 37 |
| 3.1 Einteilung der Elemente auf Grund ähnlicher Elektronenkonfiguration. 44 | |
| 3.1.1 Edelgase..... | 44 |
| 3.1.2 Hauptgruppenelemente („repräsentative“ Elemente, s- und p-Block-Elemente)..... | 44 |
| 3.1.3 Übergangselemente bzw. Nebengruppenelemente..... | 44 |
| 3.2 Valenzelektronenzahl und Oxidationsstufen..... | 45 |
| 3.3 Periodizität einiger Eigenschaften..... | 46 |
| 3.3.1 Atom- und Ionenradien..... | 46 |
| 3.3.2 Elektronenaffinität (EA)..... | 47 |
| 3.3.3 Ionisierungspotenzial / Ionisierungsenergie..... | 47 |
| 3.3.4 Elektronegativität..... | 49 |
| 3.3.5 Metallischer und nichtmetallischer Charakter der Elemente..... | 50 |
| 4 Moleküle, chemische Verbindungen, Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie..... | 53 |
| 4.1 Reaktionsgleichungen..... | 54 |
| 4.2 Konzentrationsmaße..... | 56 |
| 4.3 Stöchiometrische Rechnungen..... | 65 |
| 4.3.1 Beispiel einer Ausbeuteberechnung..... | 66 |
| 4.3.2 Berechnung von empirischen Formeln..... | 66 |
| 5 Chemische Bindung, Bindungsarten..... | 69 |
| 5.1 Ionische (polare, heteropolare) Bindungen, Ionenbeziehung..... | 69 |
| 5.1.2 Gitterenergie..... | 72 |
| 5.1.3 Spinell-Struktur..... | 75 |
| 5.1.4 Perowskit-Struktur..... | 75 |
| 5.1.5 Calcit-Struktur..... | 75 |
| 5.1.6 Übergang von der ionischen zur kovalenten Bindung..... | 76 |
| 5.1.7 Übergang von der ionischen zur metallischen Bindung..... | 77 |
| 5.2 Atombindung (kovalente, homöopolare Bindung, Elektronenpaarbindung)..... | 78 |
| 5.2.1 MO-Theorie der kovalenten Bindung..... | 79 |
| 5.2.2 VB-Theorie der kovalenten Bindung..... | 83 |
| 5.2.3 Mehrfachbindungen, ungesättigte Verbindungen..... | 88 |
| 5.2.4 Energie von Hybridorbitalen..... | 91 |
| 5.2.5 Bindigkeit..... | 91 |
| 5.2.6 Bindungsordnung, Bindungsgrad..... | 92 |
| 5.2.7 Oktettregel..... | 92 |
| 5.2.8 Doppelbindungsregel..... | 93 |
| 5.2.9 Radikale..... | 93 |
| 5.2.10 Bindungsenergie und Bindungslänge..... | 94 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.11 Mesomerie oder Resonanz..... | 94 |
| 5.2.12 Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell..... | 95 |
| 5.2.13 Geometrie von Polyedern mit sieben bis zwölf Elektronenpaaren..... | 97 |
| 5.3 Metallische Bindung..... | 99 |
| 5.3.1 Metallgitter..... | 102 |
| 5.3.2 Mechanische Eigenschaften der Metalle, Einlagerungsstrukturen..... | 104 |
| 5.3.3 Legierungen..... | 105 |
| 5.3.4 Unbegrenzte Mischbarkeit..... | 105 |
| 5.3.5 Überstrukturphasen..... | 107 |
| 5.3.6 Eutektische Legierungen..... | 107 |
| 5.3.7 Mischungslücke..... | 109 |
| 5.3.8 Intermetallische Verbindungen oder intermetallische Phasen..... | 109 |
| 5.3.9 Beispiele für intermetallische Phasen..... | 110 |
| 5.3.9.1 Metallische Phasen..... | 110 |
| 5.3.9.2 Halbmetallische Phasen..... | 112 |
| 5.3.10 Fe-C-System..... | 112 |
| 5.4 Zwischenmolekulare Bindungskräfte, schwache Bindungen..... | 114 |
| 5.4.1 Wasserstoffbrückenbindungen..... | 114 |
| 5.4.2 <i>Van der Waalssche</i> Bindung (<i>van der Waals-Kräfte</i> , Dispersionskräfte)..... | 116 |
| 6 Komplexverbindungen, Bindungen in Komplexen..... | 119 |
| 6.1 Chelateffekt..... | 122 |
| 6.1.1 Beispiele für Komplexe..... | 122 |
| 6.2 Jt-Komplexe..... | 124 |
| 6.3 Chargetransfer-Komplexe..... | 125 |
| 6.4 Carbonyle..... | 125 |
| 6.4.1 Herstellung..... | 125 |
| 6.4.2 Eigenschaften..... | 125 |
| 6.4.3 Reaktionen von Carbonylen..... | 126 |
| 6.4.4 Molekül Struktur mehrkerniger Carbonyle..... | 128 |
| 6.4.5 Koordinationszahl und räumlicher Bau von Komplexen..... | 129 |
| 6.4.6 Isomerieerscheinungen bei Komplexverbindungen..... | 131 |
| 6.5 Stereoisomerie..... | 131 |
| 6.5.1 cis-trans-Isomerie (geometrische Isomerie)..... | 131 |
| 6.5.1.1 Komplexe mit KZ 4..... | 131 |
| 6.5.1.2 Komplexe mit KZ 6..... | 132 |
| 6.5.1.3 trans-Effekt..... | 132 |
| 6.5.2 Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie)..... | 133 |
| 6.5.2.1 Komplexe mit KZ 4..... | 134 |
| 6.5.2.2 Komplexe mit KZ 6..... | 134 |
| 6.6 Strukturisomerie..... | 134 |

| | |
|--|------------|
| 6.6.1 Hydratisomerie..... | 135 |
| 6.6.2 Bindungsisomerie, Salzisomerie..... | 135 |
| 6.7 Bindung in Komplexen, Koordinative Bindung..... | 136 |
| 6.7.1 Edelgas-Regel..... | 136 |
| 6.8 VB-Theorie der Komplexbindung..... | 136 |
| 6.8.1 Vorzüge und Nachteile der VB-Theorie..... | 138 |
| 6.9 Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie..... | 139 |
| 6.9.1 Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale im oktaedrischen Feld..... | 141 |
| 6.9.2 Besetzung der e_g - und t_{2g} -Orbitale im tetraedrischen Feld..... | 143 |
| 6.9.3 Absorptionsspektren..... | 143 |
| 6.9.4 <i>Jahn-Teller-Effekt</i> | 144 |
| 6.9.5 Vorzüge und Nachteile der Kristallfeld-Theorie..... | 144 |
| 6.10 MO-Theorie der Bindung in Komplexen..... | 145 |
| 6.10.1 Bildung der Molekülorbitale..... | 146 |
| 6.10.2 Verteilung der Elektronen des Zentralteilchens..... | 146 |
| 6.11 HSAB-Konzept bei Komplexen..... | 146 |
| 6.12 σ - und π -Bindung in Komplexen..... | 146 |
| 6.13 Komplexbildungsreaktionen..... | 148 |
| 6.14 Formelschreibweise von Komplexen..... | 150 |
| 6.15 Nomenklatur von Komplexen..... | 150 |
| 6.15.1 Beispiele zur Nomenklatur..... | 152 |
| 7 Zustandsformen der Materie (Aggregatzustände)..... | 153 |
| 7.1 Fester Zustand..... | 153 |
| 7.1.1 Kristalline Stoffe..... | 154 |
| 7.1.2 Kristallsysteme..... | 154 |
| 7.1.3 Raumgruppen; <i>Bravais-Gitter</i> | 155 |
| 7.1.4 Kristallklassen..... | 156 |
| 7.1.5 Eigenschaften von kristallinen Stoffen..... | 156 |
| 7.1.6 Schmelz- und Erstarrungspunkt; Schmelzenthalpie..... | 157 |
| 7.1.7 Gittertypen..... | 158 |
| 7.2 Gasförmiger Zustand..... | 158 |
| 7.2.1 Gasgesetze — für „ideale Gase“..... | 159 |
| 7.2.1.1 Gesetz von <i>Boyle</i> und <i>Mariotte</i> | 159 |
| 7.2.1.2 Gesetz von <i>Gay-Lussac</i> | 160 |
| 7.2.1.3 Allgemeine Gasgleichung..... | 161 |
| 7.2.2 Das Verhalten realer Gase..... | 163 |
| 7.2.3 Zustandsgleichung realer Gase..... | 164 |
| 7.2.4 Kritische Daten eines Gases..... | 165 |
| 7.2.5 Diffusion von Gasen..... | 166 |
| 7.3 Flüssiger Zustand..... | 167 |

| | |
|--|------------|
| 7.3.1 Dampfdruck einer Flüssigkeit..... | 168 |
| 7.3.2 Siedepunkt..... | 169 |
| 7.3.3 Gefrierpunkt..... | 169 |
| 7.3.4 Durchschnittsgeschwindigkeit von Atomen und Molekülen..... | 169 |
| 7.4 Nicht klassische Aggregatzustände..... | 170 |
| 7.4.1 Plasma..... | 171 |
| 8 Mehrstoff Systeme, Lösungen..... | 173 |
| 8.1 Definition des Begriffs Phase..... | 173 |
| 8.1.1 Zustandsdiagramme..... | 173 |
| 8.1.2 <i>Gibbssche</i> Phasenregel..... | 174 |
| 8.1.2.1 Beispiele für das <i>Gibbssche</i> Phasengesetz..... | 174 |
| 8.2 Mehrstoffsysteme..... | 175 |
| 8.3 Lösungen..... | 176 |
| 8.3.1 Eigenschaften von Lösemitteln (Lösungsmitteln)..... | 176 |
| 8.4 Echte Lösungen..... | 178 |
| 8.4.1 Lösungsvorgänge..... | 178 |
| 8.4.2 Löslichkeit..... | 180 |
| 8.4.3 Chemische Reaktionen bei Lösungsvorgängen..... | 181 |
| 8.5 Verhalten und Eigenschaften von Lösungen nichtflüchtiger Substanzen..... | 181 |
| 8.5.1 Dampfdruckerniedrigung über einer Lösung..... | 181 |
| 8.5.2 Siedepunkterhöhung..... | 182 |
| 8.5.3 Gefrierpunktserniedrigung..... | 182 |
| 8.5.4 Diffusion in Lösung..... | 183 |
| 8.5.5 Osmose..... | 183 |
| 8.5.6 Dialyse..... | 185 |
| 8.5.7 Lösungsgleichgewichte..... | 186 |
| 8.5.7.1 Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen..... | 186 |
| 8.5.7.2 Verteilung zwischen einer Gasphase und der Lösung..... | 186 |
| 8.5.7.3 Verteilung zwischen einer festen Phase und der Lösung..... | 187 |
| 8.5.8 Elektrolytlösungen..... | 187 |
| 8.5.8.1 Elektrolytische Dissoziation..... | 187 |
| 8.5.9 <i>Ostwaldsches</i> Verdünnungsgesetz..... | 188 |
| 8.5.10 Elektrodenprozesse..... | 189 |
| 8.5.11 Beispiele für Elektrolysen..... | 189 |
| 8.5.11.1 Elektrolyse einer <i>wässrigen</i> Natriumchlorid-Lösung (Chloralkalielektrolyse)..... | 189 |
| a) „Diaphragma-Verfahren“..... | 190 |
| b) „Amalgam-Verfahren“..... | 190 |
| 8.5.11.2 Elektrolyse einer Natriumchlorid-Schmelze (Schmelzelektrolyse)..... | 191 |
| 8.6 Verhalten und Eigenschaften von Lösungen flüchtiger Substanzen..... | 192 |

| | |
|--|------------|
| 8.6.1 Ideale Lösungen..... | 192 |
| 8.6.2 Nichtideale Lösungen..... | 194 |
| 8.6.3 Mischungslücke..... | 195 |
| 8.7 Kolloide Lösungen, kolloiddisperse Systeme..... | 196 |
| 8.7.1 Einteilung der Kolloide..... | 197 |
| 8.7.2 Isoelektrischer Punkt (I. P.)..... | 198 |
| 9 Redoxsysteme..... | 199 |
| 9.1 Oxidationszahl..... | 199 |
| 9.1.1 Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahl..... | 199 |
| 9.2 Reduktion und Oxidation..... | 201 |
| 9.3 Normalpotenziale von Redoxpaaren..... | 203 |
| 9.3.1 Normalpotenzial und Reaktionsrichtung..... | 208 |
| 9.4 <i>Nernstsche</i> Gleichung..... | 209 |
| 9.5 Konzentrationskette..... | 213 |
| 9.6 Praktische Anwendung von galvanischen Elementen..... | 213 |
| 9.6.1 Trockenbatterie (<i>Leclanche-Element</i> , Taschenlampenbatterie)..... | 213 |
| 9.6.2 Alkali-Mangan-Zelle..... | 214 |
| 9.6.3 Nickel-Cadmium-Batterie..... | 214 |
| 9.6.4 Quecksilber-Batterie..... | 214 |
| 9.6.5 Brennstoffzellen..... | 214 |
| 9.6.5.1 Alkalische Zelle..... | 215 |
| 9.6.6 Akkumulatoren..... | 215 |
| 9.6.6.1 Bleiakku..... | 215 |
| 9.6.6.2 Lithium-Ionenakku..... | 215 |
| 9.7 Elektrochemische Korrosion, Lokalelement..... | 216 |
| 9.8 Elektrochemische Bestimmung von pH-Werten..... | 217 |
| 9.8.1 Glaselektrode..... | 217 |
| 9.8.2 Elektroden 2. Art..... | 218 |
| 9.9 Spezielle Redoxreaktionen..... | 219 |
| 10 Säure-Base-Systeme..... | 221 |
| 10.1 <i>Bmns tedsäuren</i> und-basen; pH-Wert..... | 221 |
| 10.2 Säure-und Basestärke..... | 225 |
| 10.2.1 Starke Säuren und starke Basen..... | 226 |
| 10.2.2 Schwache Säuren und schwache Basen..... | 226 |
| 10.3 Mehrwertige Säuren..... | 229 |
| 10.3.1 Mehrwertige Basen..... | 231 |
| 10.3.2 Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen in Wasser..... | 231 |
| 10.4 Neutralisationsreaktionen..... | 232 |
| 10.5 Protolysegrad..... | 233 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 10.6 | Titrationenkurven..... | 234 |
| 10.7 | pH-Abhängigkeit von Säure- und Base-Gleichgewichten, Pufferlösungen..... | 236 |
| 10.7.1 | Bedeutung der <i>Henderson-Hasselbalch-Gleichung</i> | 237 |
| 10.7.2 | Wichtige Puffersysteme des Blutes..... | 238 |
| 10.7.2.1 | Bicarbonatpuffer..... | 238 |
| 10.7.2.2 | Phosphatpuffer..... | 238 |
| 10.7.3 | Acetatpuffer..... | 239 |
| 10.7.4 | Messung von pH-Werten..... | 240 |
| 10.8 | Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Systemen..... | 241 |
| 10.8.1 | Reaktionen in flüssigen Säuren..... | 241 |
| 10.8.2 | Reaktionen in flüssigem Ammoniak..... | 242 |
| 10.9 | Elektronentheorie der Säuren und Basen nach <i>Lewis</i> | 242 |
| 10.10 | Supersäuren..... | 243 |
| 10.11 | Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen..... | 244 |
| 11 | Energetik chemischer Reaktionen (Grundlagen der Thermodynamik)..... | 247 |
| 11.1 | 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)..... | 247 |
| 11.1.1 | Veranschaulichung der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ | 248 |
| 11.1.2 | Anwendung des 1. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen..... | 250 |
| 11.1.3 | <i>Hessischer</i> Satz der konstanten Wärmesummen..... | 252 |
| 11.2 | II. Hauptsatz der Thermodynamik — Triebkraft chemischer Reaktionen..... | 252 |
| 11.2.1 | Statistische Deutung der Entropie..... | 255 |
| 11.3 | III. Hauptsatz der Thermodynamik..... | 255 |
| 11.4 | <i>Gibbs-Helmholtzsche</i> Gleichung..... | 256 |
| 11.5 | Zusammenhang zwischen AG und EMK..... | 259 |
| 12 | Kinetik chemischer Reaktionen..... | 261 |
| 12.1 | Reaktionsordnung..... | 262 |
| 12.1.1 | Reaktion nullter Ordnung..... | 263 |
| 12.1.2 | Reaktion erster Ordnung..... | 263 |
| 12.1.3 | Reaktion zweiter Ordnung..... | 264 |
| 12.2 | Halbwertszeit..... | 264 |
| 12.2.1 | Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Reaktion erster Ordnung..... | 265 |
| 12.3 | Molekularität einer Reaktion..... | 266 |
| 12.4 | Pseudo-Ordnung und Pseudo-Molekularität..... | 268 |
| 12.5 | <i>Arrhenius-Gleichung</i> | 268 |
| 12.6 | Katalyse..... | 269 |
| 12.7 | Darstellung von Reaktionsabläufen durch Energieprofile..... | 270 |

| | |
|---|-----|
| 12.8 Parallelreaktionen | |
| kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle..... | 272 |
| 12.9 Metastabile Systeme..... | 273 |
| 12.10 Kettenreaktionen..... | 274 |
| 12.10.1 Einleitung von Kettenreaktionen..... | 274 |
| 12.10.2 Abbruch von Kettenreaktionen..... | 274 |
| 13 Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung)..... | 277 |
| 13.1 Massenwirkungsgesetz (MWG)..... | 277 |
| 13.1.1 Formulierung des MWG für einfache Reaktionen..... | 279 |
| 13.2 Gekoppelte Reaktionen..... | 280 |
| 13.3 Aktivitäten..... | 280 |
| 13.4 Beeinflussung von Gleichgewichtslagen..... | 281 |
| 13.4.1 Änderung der Temperatur..... | 281 |
| 13.4.1.1 Prinzip von <i>Braun</i> und <i>le Chatelier</i> | 282 |
| 13.4.2 Änderung von Konzentration bzw. Partialdruck bei konstanter Temperatur..... | 283 |
| 13.5 Das Löslichkeitsprodukt..... | 283 |
| 13.5.1 Allgemeine Formulierung..... | 284 |
| 13.6 Fließgleichgewicht..... | 285 |
| 14 Literatúrauswahl und Quellennachweis..... | 287 |
| 14.1 Große Lehrbücher..... | 287 |
| 14.2 Kleine Lehrbücher..... | 287 |
| 14.3 Darstellungen der allgemeinen Chemie..... | 288 |
| 14.4 Physikalische Chemie..... | 288 |
| 14.5 Monographien über Teilgebiete..... | 288 |
| 14.6 Stöchiometrie..... | 290 |
| 14.7 Nachschlagewerke und Übersichtsartikel..... | 290 |
| 15 Abbildungsnachweis..... | 291 |
| 16 Sachverzeichnis..... | 293 |