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 *Niels Bohr* (1913) 21
2.3.1 *Bohr*sches Modell vom Wasserstoffatom 21
2.3.2 Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie) 22
2.3.3 Verbesserungen des *Boh*rschen 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 *Pauli*-Prinzip, *Pauli*-Verbot 33
2.6 *Hund*sche 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 *Van der Waals*sche Bindung (*van der Waals*-Kräfte, Dispersionskräfte) 116

6 Komplexverbindungen, Bindungen in Komplexen 119

6.1 Chelateffekt 122
6.1.1 Beispiele für Komplexe 122
6.2 π-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 Molekülstruktur 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 *Jahn-Teller*-Effekt 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 (Aggregatszustände) 153

7.1 Fester Zustand 153
7.1.1 Kristalline Stoffe 154
7.1.2 Kristallsysteme 154
7.1.3 Raumgruppen; *Bravais*-Gitter 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 *Boyle* und *Mariotte* 159
7.2.1.2 Gesetz von *Gay-Lussac* 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 Aggregatszustände 170
7.4.1 Plasma 171

8 Mehrstoffsysteme, Lösungen 173

8.1 Definition des Begriffs Phase 173
8.1.1 Zustandsdiagramme 173
8.1.2 *Gibbs*sche Phasenregel 174
8.1.2.1 Beispiele für das *Gibbs*sche 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 Siedepunktserhöhung 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 *Ostwald*sches Verdünnungsgesetz 188
8.5.10 Elektrodenprozesse 189
8.5.11 Beispiele für Elektrolysen 189
8.5.11.1 Elektrolyse einer *wässrigen* 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 *Nernst*sche Gleichung ... 209
9.5 Konzentrationskette ... 213
9.6 Praktische Anwendung von galvanischen Elementen ... 213
9.6.1 Trockenbatterie (*Leclanché*-Element, 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 *Brønsted*säuren 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 Titrationskurven 234
10.7 pH-Abhängigkeit von Säure- und Base-Gleichgewichten, Pufferlösungen 236
10.7.1 Bedeutung der *Henderson-Hasselbalch*-Gleichung 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 *Lewis* 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 I. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz) 247
11.1.1 Veranschaulichung der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ 248
11.1.2 Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen 250
11.1.3 *Hess*’scher Satz der konstanten Wärmesummen 250
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 *Gibbs-Helmholtz*sche Gleichung 256
11.5 Zusammenhang zwischen ΔG 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 *Arrhenius*-Gleichung 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 *Braun* und *le Chatelier* 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 Literaturauswahl 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