

# Grundkurs Allgemeine Chemie

Von Helmut Pscheidl

Mit 131 Abbildungen, 45 Tabellen und einer Beilage

*Fünfte, bearbeitete Auflage*



Johann Ambrosius Barth Leipzig · Berlin · Heidelberg  
Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften

# Inhalt

	<b>Häufig verwendete Symbole</b> .....	15
	<b>Größen und Einheiten in der Chemie</b> .....	16
<b>A.</b>	<b>Die chemische Reaktion. Grundlagen und Beschreibung</b>	
<b>1.</b>	<b>Die Entwicklung der chemischen Begriffe</b> .....	22
	Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Reaktionen – Atomhypothese von DALTON – Experimentelle Widersprüche – Hypothese von AVOGADRO. Moleküle – Folgen der Atom- und Molekülhypothese – Begriffe in der atomaren Dimension. Atom- und Molekülmasse – Molbegriff. SI-Einheiten – Extensive und intensive Größen. Molare Größen – Gesetz, Hypothese und Theorie als Etappen der wissenschaftlichen Erkenntnis – Grenzgesetze in der Chemie	
<b>2.</b>	<b>Beschreibung chemischer Reaktionen</b> .....	33
2.1.	Symbole und Formeln .....	33
	Atomsymbole – Formeln und Bezeichnung einfacher Verbindungen – Arten von Formeln – Verschiedene Moleküle mit gleicher Formel. Isomerie	
2.2.	Quantitative Eigenschaften von Formel und Gleichung .....	38
	Vergleich einiger Wertigkeitsbegriffe. Oxidationszahl – Veränderung der Wertig- keit bei der chemischen Reaktion	
2.3.	Die Beschreibung der Reaktion im Gleichgewicht .....	42
	Ausbeute bei chemischen Reaktionen – Massenwirkungsgesetz und Gleich- gewichtskonstante – Dimension der Gleichgewichtskonstanten – Das Prinzip von LE CHÂTELIER	
<b>3.</b>	<b>Grundlagen des Reaktionsverhaltens</b> .....	46
	Die Gleichgewichtskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen	
3.1.	Temperatur, Enthalpie und Gleichgewicht .....	47
	Geradendarstellung experimenteller Meßergebnisse – Gleichung nach VAN'T HOFF – Das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie	
3.2.	Enthalpieumsatz der Reaktionen .....	49
	Thermochemische Gleichung und Enthalpiediagramm – Enthalpie von Reak- tionsschritten – Zustand der Stoffe bei der Reaktion – Bildungsenthalpien und ihre Anwendung	
3.3.	Energieformen bei chemischen Reaktionen .....	54
	Bedeutung der Energieformen – Elektrische Energie – Quantitative Bezie- hungen. Gesetze von FARADAY – Diskontinuierliche Natur der elektrischen	

---

	Energie in atomarer Dimension – Strahlungsenergie. Diskontinuierliche Natur. Wirkungsquantum – Frequenzgesetz – Quantentheorie – Absorption. Lambert-Beersches Gesetz – Quantenausbeute einer chemischen Reaktion. Photochemische Reaktionen – Mechanische Energie – Volumenarbeit. Verhältnis von Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie – Unzureichende Beschreibung des Reaktionsvermögens durch energetische Größen	
3.4.	Maß des Reaktionsvermögens: Freie Enthalpie und Entropie . . . . .	64
	Freie Enthalpie – Gleichung von GIBBS und HELMHOLTZ. Rolle der Entropie – Die Richtung im Ablauf chemischer Reaktionen – Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrichtung – Berechnung der Gleichgewichtskonstanten – Voraussage des Reaktionsvermögens	
<b>4.</b>	<b>Ablauf chemischer Reaktionen . . . . .</b>	<b>71</b>
4.1.	Die Einstellung des Gleichgewichts . . . . .	71
	Zeitbereiche bei der Untersuchung chemischer Reaktionen – Reaktionsgeschwindigkeit. Differentielle Größen	
4.2.	Konzentration, Temperatur und die Reaktionsgeschwindigkeit. . . . .	75
	Ermittlung eines Zeitgesetzes durch Konzentrationsänderung – Die Ordnung einer Reaktion – Reaktionen nullter Ordnung – Reaktionen erster Ordnung – Reaktionen zweiter und höherer Ordnung – Ordnung und Molekularität einer Reaktion – Halbwertszeit – Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung – Gleichung nach ARRHENIUS – Aktivierungsenergie – Abschätzung von Aktivierungsenergien – Die Theorien des Reaktionsgeschehens – Stoßtheorie. Energieverteilung – Theorie des Übergangszustandes – Aktivierungsentropie. Beispiele entropiebestimmter Reaktionen – Geschwindigkeitsbestimmender Schritt und Übergangszustand	
4.3.	Der kinetische Aspekt der Katalyse . . . . .	91
	Aktivierungsenergie katalysierter Reaktionen – Katalytische Selektivität	
4.4.	Kinetische Reaktionstypen . . . . .	92
	Irreversible und reversible Reaktionen. Dynamisches Gleichgewicht – Parallelreaktionen (Konkurrenz-, Kompetitivreaktionen) – Folgereaktionen (Konsequenzreaktionen) – Die Rolle von Zwischenprodukten – Kinetisch und thermodynamisch kontrollierte Reaktionsprodukte – Kettenreaktionen – Reaktionstyp und Zeitgesetz	
4.5.	Reaktionsmechanismen . . . . .	99
	Homolyse und Heterolyse. Elementare Mechanismen – Dissoziationsreaktion. Bindungsdissoziationsenergie – Assoziationsreaktion. Nukleophile und elektrophile Reaktanten – Substitutionsreaktion. Zusammengesetzte und komplexe Mechanismen – Eliminierungsreaktion – Additionsreaktion – Umlagerungsreaktion. Isomerisierung – Polymerisation. Polykondensation – Modellcharakter des Reaktionsmechanismus	
<b>B.</b>	<b>Die atomare Dimension. Strukturen und ihre Veränderung . . . . .</b>	<b>109</b>
<b>5.</b>	<b>Der Bau der Atome . . . . .</b>	<b>111</b>
5.1.	Struktur des Atoms. Modelle von THOMSON und RUTHERFORD . . . . .	111
	Gasentladungsexperimente. Elektronen und Protonen – Streuversuche. Atommodell von RUTHERFORD – Atomkern. Radioaktivität und Kernreaktionen – Kernbausteine (Nukleonen). Kernarten (Nuklide) – Kernreaktionen. Elementarteilchen – Grenzen des Atommodells von RUTHERFORD	

5.2.	Die Quantentheorie im Bohrschen Atommodell . . . . . Atomspektren. Wasserstoffspektrum – Leistungen und Grenzen des Bohrschen Modells. Korrespondenzprinzip	122
5.3.	Bohr-Sommerfeldsches Modell. Quantenzahlen. Pauli-Prinzip . . . . . Die Postulate von BOHR. Deutung des Wasserstoffspektrums – Feinstruktur der Spektren – Aufspaltung im magnetischen Feld – Elektronenspin – Zusammenhang der Quantenzahlen – Pauli-Prinzip – Ungepaarte Elektronen und Elektronenpaare – Magnetische Eigenschaften der Stoffe	126
5.4.	Wellenmechanisches Atommodell . . . . . Doppelnatur des Lichts – Welle-Korpuskel-Eigenschaft der Materie – Die Atommodelle von DE BROGLIE, SCHRÖDINGER und HEISENBERG – Atommodell, Theorie und Realität – Unschärferelation – Statistischer Charakter und Wahrscheinlichkeit	132
5.5.	Einelektronensysteme. Schrödinger-Gleichung. Orbitale . . . . . Energieerhaltungssatz im Atommodell. Schrödinger-Gleichung – Eigenschaften und Lösungsweg der Schrödinger-Gleichung – Graphische Darstellung der Lösungsfunktionen – Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms	138
5.6.	Mehrelektronensysteme. Elektronenkonfiguration . . . . . Aufhebung der Elektronenentartung – Besetzung der Energieniveaus im Mehrelektronensystem	147
<b>6.</b>	<b>Das Periodensystem der Elemente . . . . .</b>	<b>152</b>
6.1.	Ordnungsprinzip. Gesetz von MOSELEY . . . . . Aufstellung des Periodensystems – Ordnungsprinzip durch Röntgenspektren – Formen des Periodensystems – Typen der Elemente	152
6.2.	Kernstabilität und die obere Grenze des Periodensystems . . . . . Synthese der Transurane – Kernstabilität – Kernmodelle – Instabile Elemente im Periodensystem und seine Stabilitätsgrenzen	158
6.3.	Periodizität in den Eigenschaften der Elektronenhülle . . . . . Atomradien – Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität – Periodizität chemischer Eigenschaften	161
<b>7.</b>	<b>Moleküle und ihre Beschreibung . . . . .</b>	<b>165</b>
7.1.	Isolierte Moleküle und Molekülsysteme . . . . . Moleküle, Molekülionen und Radikale – Grenzen des Molekülbegriffs – Elementmoleküle im Periodensystem: Prototyp der Moleküle – Intra- und intermolekulare Bindung	166
7.2.	Der energetische Aspekt der Bindung . . . . . Energetisches Prinzip aller Bindungsformen – Die Bindungsenergie am Beispiel des Wasserstoffatoms – Energiezuführung und chemische Reaktion	168
7.3.	Die Beschreibung der Moleküle durch die klassische Bindungstheorie . . . . . Aufgaben der Bindungstheorie – Oktettprinzip. Edelgaskonfiguration – Grundlegende Bindungsbegriffe – Moleküle mit Einfach- und mit Mehrfachbindungen. Doppelbindungsregel – Koordinative Bindung. Formalladung – Elektroneutralitätsprinzip – Isostere Moleküle – Moleküle als Lewis-Säuren und -Basen – Oktetterweiterung – Grenzen der klassischen Bindungstheorie	172
7.4.	Quantenchemische Methoden. VB- und MO-Näherung . . . . . Das Problem der Berechnung einer Bindung. Näherungsverfahren – VB- und MO-Näherung – Bindende und antibindende Molekülorbitale. Elementmoleküle der 1. Periode – Vergleich der Bindungsbegriffe. Bedeutung der Methoden	182

<b>8.</b>	<b>Struktur und Bindung der Moleküle</b> .....	188
8.1.	Zweiatomige Moleküle mit gleichen Atomen. $\sigma$ - und $\pi$ -Bindung .....	188
	Molekülorbitale aus s- und p-Atomorbitalen – Überlappungsbedingungen – MO-Schema – MO-Besetzung. Elementmoleküle der 2. Periode – Orbitalüberlappung in höheren Perioden	
8.2.	Moleküle mit unterschiedlichen Atomen. Polare Bindung .....	196
	Energetische Verlagerung im MO-Schema – Beschreibung polarer Moleküle: Elektronegativitätskonzeption – Anwendung von Elektronegativitätsgrößen – Eigenschaften polarer Moleküle: Dipolmoment – Anwendung von Dipolmomentmessungen – Der Stand quantenmechanischer Berechnungen	
8.3.	Molekülstruktur und Isomerie .....	206
	Problematik der quantenmechanischen Behandlung mehratomiger Systeme – Bestimmung der Molekülgeometrie – cis-trans-Isomerie – Optische Isomerie	
8.4.	Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Molekülstruktur .....	212
	Prinzip und Bereich spektroskopischer Methoden – Spektroskopie im Bereich der kurzwelligsten Strahlung – UV-VIS-Spektroskopie – IR- und Raman-Spektroskopie – Spektroskopie im fernen IR und im Mikrowellengebiet – Magnetische Resonanzspektroskopie	
8.5.	Molekülstruktur und ihre quantenchemische Beschreibung .....	222
	Bindungsenergie in mehratomigen Systemen – Äquivalente Bindungen – Hybridisierungskonzeption. Hybridorbitale – Hybridisierungsformen – Bindungsdelokalisierung. Polyzentrische Orbitale und Valenzstrichformeln – Benzenmolekül als Beispiel für delokalisierte Bindungen – Mesomerie und Modell – Polyzentrische Orbitale mit Elektronendefizit. Elektronenmangelverbindungen	
8.6.	Moleküle höherer Ordnung. Koordination .....	233
	Koordinationsverbindungen. Komplexe – Komplexbildung – Struktur und Bezeichnung von Komplexen – Kovalentes Bindungsmodell – Elektrostatische Bindungsmodelle. Ligandenfeldtheorie – Vergleich der Bindungsauffassungen und Wertigkeitsbegriffe	
<b>9.</b>	<b>Bindungsarten in aggregierten Systemen</b> .....	240
9.1.	Die Formen der Aggregation. Gitterenergie .....	240
9.2.	Molekülgitter .....	241
	Unspezifische Wechselwirkungen. Van-der-Waals-Kräfte – Abstand zweier Teilchen. Kalottenmodell – Spezifische Wechselwirkungen. Wasserstoffbrückenbindung – Weitere spezifische Wechselwirkungen – Clathrate als Molekülgitter	
9.3.	Atomgitter .....	246
9.4.	Ionengitter .....	247
	Ionenmodell. Theorie von KOSSEL – Gitterenergie	
9.5.	Metallgitter .....	249
	Elektronengasmodell – Gegenwärtige Theorien	
9.6.	Übergänge der Bindungsarten und Dimensionalität der Gitter .....	250
	Übergangsformen. Polarisierung – Polarisierung und Dimensionalität des Gitters – Bindungsarten in ausgeprägten Strukturdimensionen. Beispiele	
9.7.	Elektronen im Festkörper. Metalle, Halbleiter und Isolatoren .....	253
	MO-Theorie des Festkörpers. Bändermodell – Isolatoren. Halbleiter. Metalle – Bändermodell der ersten Elemente des Periodensystems – Bändermodell eines Molekülgitters – Elektronenhalbleitung	

<b>C.</b>	<b>Die makroskopische Dimension. Zustand und Umwandlung der Stoffe</b> .....	257
<b>10.</b>	<b>Zustandsformen der Stoffe</b> .....	258
10.1.	Aggregatzustände. Phasen. Dispersität .....	258
	Aggregatzustände – Phasen – Mischungen – Kolloider Zustand	
10.2.	Gase .....	261
	Idealer Gaszustand – Gesetz von BOYLE – Gesetz von GAY-LUSSAC – Allgemeine Gasgleichung – Molmassebestimmung nach der allgemeinen Gas- gleichung – Gasmischungen. Partialdruck – Realer Gaszustand – Isotherme eines realen Gases. Kritischer Punkt	
10.3.	Festkörper .....	268
	Teilchenradien, Strukturtyp und Bindungscharakter – Kristallgitter. Kristallsyste- me. Netzebenen – Makroskopische äußere Kristallform – Methoden zur Ermittlung der Kristallstruktur von Festkörpern – Röntgenstrahlbeugung – Elektronenbeugung – Neutronenbeugung – Realzustand. Fehlordnungen und andere Strukturdefekte – Elektronenfehlordnung – Lumineszenz – Folgen der strukturellen und elektronischen Fehlordnung – Amorphe Stoffe	
10.4.	Flüssigkeiten .....	281
	Flüssigkeitsstruktur – Struktur und Eigenschaften des Wassers – Flüssiger Ammoniak und flüssiger Fluorwasserstoff – Flüssige Kristalle. Gläser. Hoch- polymere	
10.5.	Phasenübergang und Phasengleichgewicht .....	283
	Verdampfen, Schmelzen, Sublimieren und Umwandlung der Modifikationen – Verdampfungsenthalpien und -entropien. Siedepunkte. Abhängigkeiten vom Molekülbau – Siedepunkte – Phasendiagramme – Phasendiagramm des Wassers – Phasendiagramm von Kohlendioxid – Phasendiagramm von Schwefel – Systeme mit mehreren flüchtigen Komponenten. Gesetz von RAOULT – Dampfdruck realer Mischungen – Siedediagramm. Destillation – Azeotropes Gemisch – Schmelzdiagramme – Eutektikum. Mischungslücke – Nicht misch- bare Komponenten. Wasserdampfdestillation	
10.6.	Wechselwirkungen an der Phasengrenze .....	295
	Grenzflächenerscheinungen – Adsorption. Gleichung nach LANGMUIR – Hetero- gene Reaktionen. Heterogene Katalyse – Stofftrennung durch Adsorption. Chromatographie	
<b>11.</b>	<b>Lösungen</b> .....	301
11.1.	Eigenschaften und Grundgesetze der Lösung .....	301
	Prinzip und Regeln der Löslichkeit – Zusammensetzung einer Lösung – Temperatur, Druck und Löslichkeit – Verteilung gelöster Stoffe in verschiedenen Phasen – Extraktion. Verteilungsverfahren	
11.2.	Kolligative Eigenschaften einer Lösung .....	307
	Dampfdruckerniedrigung – Gefrierpunktserniedrigung. Siedepunktserhöhung – Molmassebestimmungen – Osmose und osmotischer Druck – Realverhalten der Lösungen	
11.3.	Zustand gelöster Stoffe .....	314
	Solvatation. Hydratation – Solvathüllen – Kovalente Bindung in der Lösung – Solvationsenthalpie. Hydratationsenthalpie – Löslichkeit von Stoffgruppen des Periodensystems. Energetische Abhängigkeiten – Abhängigkeit vom Ionen- radius – Ionenradius, Deformierbarkeit und Löslichkeit – Wasserstoffbrük- kenbindung und Löslichkeit	

<b>12.</b>	<b>Chemische Reaktionen in Lösungen</b> .....	322
12.1.	Lösungsprozeß und chemische Reaktion .....	322
	Die Lösung als Dielektrikum. Dielektrizitätskonstante – Wirkung des Lösungsmittels. Ionisation – Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf	
12.2.	Komplexreaktionen. Ligandenübertragung in Lösung .....	326
	Das Lösungsmittel als Komplexbildner – Stabilitätskonstante – Chelateffekt – Analytische Methode: Komplexometrie	
12.3.	Ionenreaktionen in Lösung. Elektrolyte .....	329
	Messung der Leitfähigkeit – Ladungsträger-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit – Molare Leitfähigkeit – Starke und schwache Elektrolyte. Dissoziationsgrad – Verhalten starker Elektrolyte. Aktivitätskoeffizient – Aktuelle Elektrolyte. Löslichkeitsprodukt	
12.4.	Eigenreaktion des Wassers. Lösung des Hydroniumions .....	339
	Eigenschaften, Struktur und Reaktivität des Hydroniumions – Dissoziationsgleichgewicht des Wassers. pH-Wert – pH-Berechnungen	
12.5.	Säure-Base-Reaktionen .....	342
	Definition nach ARRHENIUS – Definition nach BRØNSTED – Relative Säure- und Basestärke – Verallgemeinerungen des Säure-Base-Begriffs	
12.6.	Protolysegleichgewichte. Protonenübertragung in Lösung .....	346
	Reaktion mit dem Lösungsmittel – $pK_S$ - und $pK_B$ -Wert – $pK_S$ -Werte einfacher Verbindungen – Beziehung von $K$ , $K_S$ und $K_B$ – Protolysegrad – Protolyse von Salzen – Pufferlösungen – Analytische Methode: Säure-Base-Titration – Anwendung eines Indikators	
12.7.	Elektronenverlagerung als Säure-Base-Reaktion .....	353
	Ein Vergleich der Säure-Base-Auffassungen – Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen – Reaktivitätsverhalten	
12.8.	Redoxreaktionen. Elektronenübertragung in Lösung .....	357
	Typen von Redoxreaktionen – Analogie von Redox- und Säure-Base-Reaktionen – Reaktionsgleichungen von Redoxprozessen – Mechanismus von Redoxreaktionen – Elektronenaustausch an der Phasengrenze: Elektrolyse und galvanische Zelle – Ausbildung der Zellspannung und experimentelle Bestimmung – Gleichung von NERNST – Elektrodenarten – Spannungsreihe. Standardelektrodenpotentiale – Berechnung von Zellspannungen und Gleichgewichtskonstanten – Voraussage von Redoxreaktionen – Hemmungserscheinungen – Analytische Methode: Redoxtitration – Indikation des Äquivalenzpunktes – Redoxelektroden zur pH-Messung	
12.9.	Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln .....	373
	Solvatation. Löslichkeit – Lösungsprozeß und chemische Reaktion – Komplexbildung – Eigenreaktion des Lösungsmittels – Säuren-Basen-Neutralisation – Solvolyse – Redoxreaktionen. Spannungsreihen – Anwendungen	
	<b>Sach- und Namenverzeichnis</b> .....	376

**Beilage:** Periodensystem der Elemente