

Teil A

Theoretische Grundlagen

1 Einführung in die Allgemeine Chemie	3
2 Chemie der wässrigen Lösungen und Ionenlehre	41
3 Chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz	53
4 Säuren und Basen	65
5 Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte	85
6 Elektrochemie	99
7 Stöchiometrie und Wertigkeitsbegriff	109
8 Komplexchemie	119
9 Chemie der Chelatliganden	141
10 Kolloidchemie und Chemie an Grenzflächen	155
11 Zur Nomenklatur anorganischer Verbindungen	169

1 Einführung in die Allgemeine Chemie

Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick ... 3 | Aufbau der Atome ... 5 | Periodensystem der Elemente (PSE) ... 13 | Chemische Bindung ... 17

1

1.1 Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick

Als 1756 der russische Gelehrte *M. Lomonossow* (1711–1765) und dann 1774 der französische Chemiker *A.L. Lavoisier* (1743–1794) bei ihren Untersuchungen über die Verbrennung die Vorgänge mit der Waage quantitativ verfolgten, trat in der Chemie die messende und quantitative Fragestellung in den Vordergrund. *Lomonossow* und *Lavoisier* entdeckten unabhängig voneinander das Gesetz von der **Erhaltung der Masse** (1774).

■ **MERKE** Bei allen chemischen Umsetzungen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer erhalten.

Aufgrund des **Masse-Energie-Äquivalenz-Gesetzes** $E = m \cdot c^2$ von *Albert Einstein* (1879–1955) weiß man heute, dass das vorstehende Gesetz nur ein Grenzfall des allgemeinen Prinzips von der Erhaltung der Energie ist.

Durch Zusammenfassung zahlreicher quantitativer Untersuchungsergebnisse formulierte dann Ende des 18. Jahrhunderts der französische Chemiker *Joseph-Louis Proust* (1754–1826) das erste chemische Grundgesetz, das **Gesetz von den konstanten Proportionen** (1799).

■ **MERKE** Zwei oder mehrere Elemente treten in einer Verbindung stets in einem konstanten Gewichtsverhältnis zusammen.

Das zweite chemische Grundgesetz, das **Gesetz von den multiplen Proportionen** (1803) von *John Dalton* (1766–1844), stellt eine Erweiterung des ersten dar. Es berücksichtigt die Möglichkeit, dass zwei Elemente mehrere verschiedene Verbindungen miteinander bilden können. 1808 fasste *Dalton* diese Gesetze zu seiner **Atomhypothese** zusammen.

■ **MERKE** Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, so stehen die Gewichtsverhältnisse, die die Elemente in den einzelnen Verbindungen miteinander bilden, im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

- **MERKE** Jede Materie ist aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen aufgebaut, die Atome genannt werden. Alle Atome eines chemischen Elements sind untereinander gleich. Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch ihre Masse und Größe. Bei chemischen Reaktionen verbinden sich die Atome verschiedener Elemente in kleinen, ganzzahligen Verhältnissen zu Verbindungen, die entweder aus kleinen Einheiten – den Molekülen – oder ausgedehnten Verbänden wie z. B. den Salzen bestehen.

Der direkte Beweis der Atomhypothese ist heute u. a. durch die hochauflösende Elektronenmikroskopie möglich, deren Auflösung im Bereich der Atomdurchmesser liegt, sodass man bei geeigneter Blickrichtung die Projektion der Atompositionen in einem Kristall erkennen kann.

Die heute übliche Bezeichnung der Atome durch Buchstabensymbole und deren Kombination zu Verbindungsformeln, in denen die Atomverhältnisse durch Indizes wiedergegeben werden, geht auf *J. J. Berzelius* (1779–1848) zurück, der sie 1814 vorschlug.

Der Nachweis von Molekülen wurde bereits 1811 durch den italienischen Physiker *Ama-deo Avogadro* (1776–1856) erbracht. Er stellte aufgrund von Untersuchungen an Gasen die nach ihm benannte Hypothese auf.

- **MERKE** Gase bestehen aus Molekülen oder einzelnen Atomen. Gleiche Gasvolumina enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Teilchen.

Erst dieses Erkenntnis gestattete das Aufstellen sinnvoller Formeln und Reaktionsgleichungen und damit auch die Ermittlung **relativer Atommassen**. Diese wurden zunächst auf den Wasserstoff als leichtestes Atom bezogen, dessen Masse gleich 1,0000 gesetzt wurde. Da Sauerstoffverbindungen häufiger als Wasserstoffverbindungen auftreten, wurde später die gleich 16,0000 gesetzte Masse von Sauerstoff als Bezugsgröße gewählt. Heute beziehen sich die relativen Atommassen auf die gleich 12,0000 gesetzte Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C (► Kap. 1.2.2, S. 6). Als Einheit für die Stoffmenge in Gramm wurde das **Mol** eingeführt.

- **MERKE** 1 Mol ist diejenige Stoffmenge, die aus genauso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12,000 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Teilchen können dabei z. B. Atome, Moleküle, Ionen oder Elektronen sein.

Die zugehörige Anzahl Teilchen wird als **Avogadro'sche Zahl** oder auch als **Loschmidt'sche Zahl** N_A bezeichnet ($N_A = 6,022142 \cdot 10^{23} \pm 0,000001 \cdot 10^{23}$).

Die Vielzahl der entdeckten Elemente regte die Wissenschaftler an, nach Beziehungen zwischen den Elementen zu suchen. Das Endergebnis war das **Periodensystem der Elemente**, das von *Dimitri Mendelejew* (1834–1907) und *Lothar Meyer* (1830–1895) unabhängig voneinander im Jahr 1869 entwickelt wurde. Als Ordnungsprinzip diente die relative Atommasse. Sie ordneten die Elemente nach steigender Atommasse in mehrere untereinander stehende, als **Perioden** bezeichnete Reihen, sodass Elemente mit ähnlichen Eigenschaften in dazu senkrechten Spalten, den **Gruppen** untereinander angeordnet sind (► Kap. 1.3).

Beim Einordnen der Elemente nach der relativen Atommasse zeigte sich jedoch, dass in einigen Fällen Umstellungen notwendig wurden: Argon (39,948) und Kalium (39,098), Cobalt (58,93) und Nickel (58,69) sowie Tellur (127,60) und Iod (126,90) mussten auf-

grund ihrer chemischen Eigenschaften ausgetauscht werden. Diese und andere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass die Atommasse kein eindeutiges Ordnungsprinzip darstellt.

Die Entdeckung der Ionisation verdünnter Gase im elektrischen Feld, wobei positiv geladene Teilchen (Kanalstrahlen, entdeckt 1886 durch *Goldstein*) und negativ geladene Teilchen sehr kleiner Masse (Kathodenstrahlen, entdeckt 1858 durch *Plücker*) entstehen, sowie vor allem die Entdeckung der Radioaktivität (*Henri Becquerel*, 1896) führten zur Annahme, dass Atome entgegen der Hypothese von *Dalton* nicht unteilbar sind. Die darauf folgenden Untersuchungen, die u. a. mit den Namen des Ehepaares *Curie* (*Marie Curie* 1867–1934; *Pierre Curie* 1859–1906) und *Ernest Rutherford* (1871–1934) verknüpft sind, ergaben ein neues Bild vom Aufbau der Materie. So konnte z. B. *Rutherford* zeigen, dass α -Strahlen, die aus Heliumkernen bestehen, feste Materie sehr leicht durchdringen, was auf erheblichen freien Raum hinwies. Dabei wurde nur ein sehr kleiner Teil der Heliumkerne stark aus der Flugrichtung abgelenkt. Vor allem auf Größe und Häufigkeit der starken Ablenkung gründete *Rutherford* 1911 das nach ihm benannte Atommodell.

1.2 Aufbau der Atome

1

1.2.1 Atommodell nach Rutherford

Rutherford konnte abschätzen, dass der Durchmesser der Atomkerne mit einer Größenordnung von etwa 10^{-14} m um 4 Zehnerpotenzen kleiner ist als der Durchmesser der Atome mit etwa 10^{-10} m. Er erkannte außerdem in den Bestandteilen der Kanalstrahlen eines mit verdünntem Wasserstoffgas gefüllten Kanalstrahlrohrs die H-Atomkerne und damit die gesuchten Kernbestandteile mit positiver Elementarladung und nannte sie **Protonen**.

■ **MERKE** Ein Atom besteht aus einem sehr kleinen, positiv geladenen Kern, der nahezu die gesamte Atommasse enthält, und aus einer Hülle aus negativ geladenen Elektronen, die den Kern umkreisen. Dabei ist die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektronen mit der Zentrifugalkraft im Gleichgewicht. Jedes Elektron trägt eine negative Elementarladung. Im neutralen Atom entspricht die Anzahl der positiven Kernladungen genau der Anzahl der Elektronen.

Van den Broek vermutete 1913, dass die Anzahl Protonen in einem Atomkern, d. h. die **Kernladungszahl**, der Ordnungszahl des Elements im Periodensystem entspricht. Im selben Jahr gelang *Henry Moseley* (1887–1915) die experimentelle Bestimmung der Kernladungszahlen aufgrund der charakteristischen Röntgenspektren der Elemente. Damit konnten die chemischen Elemente genauer definiert werden:

■ **MERKE** Unter einem chemischen Element versteht man einen Stoff, dessen Atome die gleiche Kernladungszahl besitzen.

Das experimentell nachgewiesene Vorkommen verschieden schwerer Atome bei ein und demselben Element (*J. J. Thomson*, 1856–1940) und die im Vergleich zum Produkt aus Kernladungszahl und Protonenmasse viel größere Atommasse erklärte man mit noch unbekannten neutralen Elementarteilchen, die schließlich 1932 von *Chadwick* entdeckt und als **Neutronen** bezeichnet wurden.

■ **MERKE** Der Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen. Die Protonen weisen eine positive Elementarladung und ungefähr eine atomare Masseneinheit auf; die Neutronen sind ungeladen und besitzen wie die Protonen ungefähr eine atomare Masseneinheit. Die Anzahl der Protonen im Kern entspricht der Ordnungszahl des Elements. Die Anzahl der Neutronen kann bei den einzelnen Atomen eines Elements unterschiedlich sein. Atomarten (**Nuklide**) eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl im Kern heißen **Isotope**. Die natürlichen Elemente stellen in vielen Fällen ein Isotopengemisch dar.

Die Tatsache, dass die relativen Atommassen nicht ganzzahlig sind, erklärt sich u. a. durch das Auftreten verschiedener Isotope. So ist der natürliche Kohlenstoff ein Isotopengemisch aus 98,89 % ^{12}C und 1,11 % ^{13}C . Hieraus ergibt sich die mittlere relative Atommasse von 12,011. Der Fehler der mittleren Atommasse ist dabei abhängig von der Schwankungsbreite der relativen Isotopenhäufigkeit. Außerdem bedeutet der Energieumsatz bei der Bildung der Atome durch Kernreaktionen nach der Einstein'schen Masse-Energie-Äquivalenz $E = m \cdot c^2$ (► Kap. 1.1) auch eine geringe Massenveränderung, sodass die Kernmasse kein genaues ganzzahliges Vielfaches der Massen seiner Protonen und Neutronen sein kann.

1.2.2 Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms

Nach dem **Rutherford'schen Atommodell** (► Kap. 1.2.1) kreisen die Elektronen auf beliebigen Bahnen um den positiv geladenen Atomkern. Die klassische Elektrodynamik besagt jedoch, dass eine bewegte elektrische Ladung, wie sie das Elektron darstellt, ständig elektromagnetische Strahlung emittiert und damit ständig Energie verliert. Ein Atom dürfte somit nicht stabil sein. Die Elektronen würden auf Spiralbahnen in den Kern stürzen.

Niels Bohr (1885–1962) überwand 1913 diese Probleme, indem er postulierte, dass für die Elektronen nur eine begrenzte Anzahl ausgewählter Kreisbahnen möglich ist, auf denen der Umlauf strahlungslos, also ohne Energieverlust möglich ist (1. Bohr'sches Postulat).

Bohr legte seinen Annahmen die **Planck'sche Quantentheorie** zugrunde, die besagt, dass Wirkungsgrößen eines Naturvorgangs keinen beliebigen Wert annehmen können, sondern nur in ganzzahligen Vielfachen der kleinsten überhaupt beobachtbaren Wirkung, dem **Planck'schen Wirkungsquantum** h auftreten können. Entsprechend kann auch Energie nur in Form von **Energiequanten** $E = h \cdot \nu$ (mit $\nu = c/\lambda$; c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge) absorbiert oder abgestrahlt werden. Für die erlaubten Elektronenbahnen stellte *Bohr* zwei weitere Postulate auf (2. und 3. Bohr'sches Postulat):

■ MERKE

1. Bohr'sches Postulat (stationäre Zustände)

Atome können sich in bestimmten stationären Zuständen befinden, in denen sie keine Energie abstrahlen.

2. Bohr'sches Postulat (Quantelung des Bahndrehimpulses)

Der Bahndrehimpuls $m \cdot v \cdot 2\pi r$ ist durch das Produkt aus Bahnradius r , Masse m und Geschwindigkeit v des Elektrons gegeben. Er hat die Dimension einer Wirkung und