

Duward F. Shriver
Peter W. Atkins
Cooper H. Langford

ANORGANISCHE *Chemie*

Übersetzung herausgegeben von
Jürgen Heck, Wolfgang Kaim,
Manfred Weidenbruch

Übersetzt von
Detlef Rehorek, Brigitte Schwederski,
Inis Tornieporth-Oetting, Gudrun Uhl

 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto

Inhalt

Teil 1 Grundlagen

1	Die Struktur der Atome	3
1.1	Der Ursprung der Elemente	5
1.1.1	Die Kernsynthese leichter Elemente	5
1.1.2	Die Kernsynthese schwerer Elemente	7
1.1.3	Die Klassifizierung der Elemente	8
1.1.3.1	Das Erkennen von Regelmäßigkeiten (Periodizität)	9
1.1.3.2	Das moderne Periodensystem	10
1.2	Die Struktur wasserstoffähnlicher Atome	11
1.2.1	Einige Prinzipien der Quantenmechanik	11
1.2.1.1	Die de-Broglie-Beziehung und die kinetische Energie	12
1.2.1.2	Die Unschärferelation	12
1.2.1.3	Die Schrödinger-Gleichung	13
1.2.1.4	Quantelung	13
1.2.1.5	Elektronenübergänge	15
1.2.1.6	Die Interpretation nach Born	17
1.2.1.7	Das Vorzeichen der Wellenfunktion	17
1.2.2	Atomorbitale	19
1.2.2.1	Energiezustände wasserstoffähnlicher Atome	19
1.2.2.2	Quantenzahlen der Atome	20
1.2.2.3	Der Bahndrehimpuls	20
1.2.2.4	Der Elektronenspin	21
1.2.2.5	Die Gestalt der Orbitale in wasserstoffähnlichen Atomen	22
1.2.2.6	Die radiale Verteilungsfunktion	23
1.2.2.7	Die geometrische Form der Atomorbitale	24
1.3	Mehrelektronenatome	26
1.3.1	Die Orbitalnäherung	26
1.3.1.1	Das Pauli-Prinzip	27
1.3.1.2	Durchdringung und Abschirmung	28
1.3.2	Das Aufbauprinzip	30
1.3.2.1	Elektronenkonfigurationen im Grundzustand	30
1.3.3	Die Struktur des Periodensystems	33
1.4	Atomparameter	33
1.4.1	Atom- und Ionenradien	33
1.4.2	Ionisierungsenergie	36
1.4.3	Elektronenaffinität	39
1.4.4	Elektronegativität	40
1.4.5	Das Hart/Weich-Konzept	43
	Zusammenfassung	44
	Weiterführende Literatur	45
	Übungen	46
	Aufgaben	46

2	Molekülstruktur	47
2.1	Elektronenpaarbindung in Molekülen	48
2.1.1	Lewis-Strukturen: Ein Überblick	48
2.1.1.1	Die Oktettregel	49
2.1.1.2	Formale Ladung und Oxidationszahl	51
2.1.1.3	Resonanz	53
2.1.1.4	Hypervalenz	55
2.1.2	Bindungseigenschaften	55
2.1.2.1	Bindungslänge	55
2.1.2.2	Bindungsstärke	56
2.1.2.3	Trends für Bindungsenthalpien im p-Block	57
2.2	Molekülorbitaltheorie für zweiatomige Moleküle	59
2.2.1	Einführung	59
2.2.1.1	Näherungsansätze	59
2.2.1.2	Bindende und antibindende Molekülorbitale	61
2.2.2	Homonukleare zweiatomige Moleküle	62
2.2.2.1	Molekülorbitale aus Atomorbitalen	63
2.2.2.2	Das Aufbauprinzip für Moleküle	66
2.2.2.3	Molekülschwingungen	67
2.2.3	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	67
2.2.3.1	Molekülorbitale mit unterschiedlichen Atomen	67
2.2.3.2	Fluorwasserstoff – ein Beispiel	68
2.2.3.3	Ein weiteres Beispiel: Kohlenmonoxid	69
2.2.4	Bindungseigenschaften	70
2.2.4.1	Bindungsordnung	70
2.2.4.2	Bindungskorrelationen	71
2.3	Molekülorbitaltheorie für mehratomige Moleküle	72
2.3.1	Die Aufstellung von Molekülorbitalen	72
2.3.1.1	Das lineare H ₃ -Molekül	73
2.3.1.2	Das regelmäßig dreieckige H ₃ -Molekül	74
2.3.1.3	Die Elektronenkonfigurationen in H ₃	75
2.3.1.4	Molekülorbitale für Ketten und Ringe von Atomen	75
2.3.2	Mehratomige Moleküle	77
2.3.2.1	Die Bildung von Molekülorbitalen	78
2.3.2.2	Hypervalenz	80
2.3.2.3	Elektronenmangel	80
2.3.2.4	Lokalisierung	81
2.3.2.5	Lokalisierte Bindungen und Hybridisierung	82
2.3.2.6	Isobalananalogien	84
2.4	Molekülorbitaltheorie für Festkörper	85
2.4.1	Molekülorbitalbänder	86
2.4.1.1	Die Bildung von Bändern durch Orbitalüberlappung	86
2.4.1.2	Die Fermi-Kante	88
2.4.1.3	Zustandsdichte	89
2.4.1.4	Photoelektronen- und Röntgenemissionsanalyse der Bänder	89
2.4.1.5	Besonderheiten von Festkörpern mit eindimensionalen Strukturen	90
2.4.1.6	Isolatoren	91
2.4.2	Halbleiter	92
2.4.2.1	Intrinsische Halbleiter	92
2.4.2.2	Extrinsische oder dotierte Halbleiter	93
2.4.3	Supraleitung	94
	Zusammenfassung	95
	Weiterführende Literatur	96
	Übungen	97
	Aufgaben	98

3	Molekülgeometrie und Molekülsymmetrie	99
3.1	Grundlagen der Molekülgeometrie	101
3.1.1	Das VSEPR-Modell	101
3.1.1.1	Grundlegende Geometrien	101
3.1.1.2	Modifizierung der grundlegenden Strukturen	102
3.1.2	Bestimmung der Molekülgeometrie	103
3.1.3	Beschreibung der Molekülgeometrie mit Hilfe der Molekül-orbitale	106
3.2	Molekülsymmetrie	109
3.2.1	Einführung in die Symmetrieanalyse	109
3.2.1.1	Symmetrioperationen und Symmetrieelemente	109
3.2.1.2	Punktgruppen von Molekülen	112
3.2.2	Anwendungen der Symmetrie	115
3.2.2.1	Polare Moleküle	116
3.2.2.2	Chirale Moleküle	117
3.2.3	Orbitalsymmetrien	118
3.2.3.1	Charaktertafeln und Symmetriebezeichnungen	118
3.2.3.2	Konstruktion von Molekülorbitalen aus symmetrieadaptierten Orbitalen	122
3.3	Symmetrie von Molekülschwingungen	124
3.3.1	Schwingende Moleküle: Schwingungsmoden	125
3.3.1.1	Energieniveaus von Schwingungen	125
3.3.1.2	Normalschwingungen	126
3.3.2	Symmetriebetrachtungen	127
3.3.2.1	Informationen aus der Punktgruppe: Das Ausschlußprinzip	128
3.3.2.2	Informationen aus der Symmetrie von Normalschwingungen	130
3.3.2.3	Ermittlung der Molekülsymmetrie aus Schwingungsspektren	132
	Zusammenfassung	133
	Weiterführende Literatur	134
	Übungen	135
	Aufgaben	136
4	Festkörperstrukturen	137
4.1	Kristallstruktur	138
4.1.1	Kristallgitter	138
4.1.2	Kugelpackungen	139
4.1.2.1	Dichteste Kugelpackung	139
4.1.2.2	Lücken in dichtest gepackten Strukturen	140
4.2	Metalle	141
4.2.1	Strukturen der Metalle	141
4.2.1.1	Metalle mit dichtester Kugelpackung	142
4.2.1.2	Strukturen ohne dichteste Kugelpackung	142
4.2.1.3	Polymorphie von Metallen	143
4.2.1.4	Metallradien	143
4.2.2	Legierungen	144
4.2.2.1	Substitutionslegierungen	144
4.2.2.2	Feste Lösungen mit Nichtmetallen	145
4.2.2.3	Intermetallische Verbindungen	145
4.3	Ionische Festkörper	146
4.3.1	Wichtige Strukturen ionischer Festkörper	147
4.3.1.1	Steinsalzstruktur	147
4.3.1.2	Cäsiumchloridstruktur	148
4.3.1.3	Sphaleritstruktur	148
4.3.1.4	Fluorit- und Antifluoritstruktur	149
4.3.1.5	Wurtzitstruktur	149
4.3.1.6	Nickelarsenidstruktur	150
4.3.1.7	Rutilstruktur	150
4.3.1.8	Perowskitstruktur	150

4.3.2	Erklärung von Strukturen	151
4.3.2.1	Ionenradien	151
4.3.2.2	Radienverhältnisse	153
4.3.2.3	Strukturdiagramme	154
4.3.3	Gitterenthalpien	156
4.3.3.1	Gitterenthalpie	156
4.3.3.2	Coulombsche Beiträge zur Gitterenthalpie	158
4.3.3.3	Abstoßungen aufgrund von Überlappungen	160
4.3.3.4	Die Born-Mayer-Gleichung	160
4.3.3.5	Die Kapustinskii-Gleichung	161
4.3.4	Aussagen aus den Gitterenthalpien	162
4.3.4.1	Thermische Stabilität ionischer Festkörper	163
4.3.4.2	Hohe Oxidationszahlen und kleine Anionen	165
	Zusammenfassung	167
	Weiterführende Literatur	169
	Übungen	169
	Aufgaben	170
5	Säuren und Basen	171
5.1	Säure-Base-Definition nach Brønsted	172
5.1.1	Das Proton in Wasser	173
5.1.1.1	Das Oxonium-Ion	173
5.1.1.2	Die Beweglichkeit von Wasserstoff-Ionen in Wasser	173
5.1.2	Säure-Base-Gleichgewichte in Wasser	174
5.1.2.1	Konjugierte Säuren und Basen	174
5.1.2.2	Die Stärke von Brønsted-Säuren	175
5.1.2.3	Mehrbasige Säuren	177
5.1.3	Nivellierung durch das Lösungsmittel	178
5.1.3.1	Unterscheidung von Säurekonstanten in Wasser	178
5.1.3.2	Unterscheidung von Säurekonstanten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	179
5.2	Periodische Trends der Brønsted-Acidität	180
5.2.1	Periodische Trends in der Stärke von Aquasäuren	181
5.2.2	Einfache Oxosäuren	182
5.2.2.1	Substituierte Oxosäuren	183
5.2.2.2	Die Paulingschen Regeln	183
5.2.2.3	Zusätzliche Gleichgewichte	184
5.2.3	Säureanhydride	185
5.2.3.1	Saure und basische Oxide	185
5.2.3.2	Amphoterie	186
5.2.3.3	Bildung von Polyoxoverbindungen	187
5.2.4	Polymerisierung von Aqua-Ionen zu Polykationen	187
5.2.5	Polyoxoanionen	189
5.3	Säure-Base-Definition nach Lewis	191
5.3.1	Beispiele für Lewis-Säuren und -Basen	191
5.3.2	Lewis-saure Bor- und Kohlenstoffverbindungen	194
5.3.2.1	Bortrihalogenide	194
5.3.2.2	Aluminiumhalogenide	195
5.3.2.3	Verbindungen des Siliciums und Zinns	195
5.3.3	Säuren der Gruppen 15 und 16	196
5.3.4	Halogenmoleküle als Lewis-Säuren	197
5.4	Die Reaktionen von Lewis-Säuren und -Basen	199
5.4.1	Die grundlegenden Reaktionstypen	199
5.4.1.1	Verdrängungsreaktionen (Substitution)	200
5.4.1.2	Doppelte Verdrängungsreaktionen	200
5.4.2	Harte und weiche Lewis-Säuren und -Basen	201
5.4.2.1	Die Klassifizierung von Lewis-Säuren und -Basen	201
5.4.2.2	Zur Interpretation von Härte	202

5.4.2.3	Chemische Folgerungen aus dem Hart/Weich-Konzept	203
5.4.2.4	Thermodynamische Parameter für Lewis-Acidität	204
5.4.3	Lösungsmittel als Lewis-Säuren oder -Basen	207
5.4.3.1	Lewis-basische Lösungsmittel	207
5.4.3.2	Lewis-saure und neutrale Lösungsmittel	208
5.4.3.3	Lösungsmittelparameter	208
5.4.3.4	Heterogene Säure-Base-Reaktionen	209
	Zusammenfassung	210
	Weiterführende Literatur	211
	Übungen	211
	Aufgaben	213
6	Übergangsmetallkomplexe	215
6.1	Struktur und Symmetrie von Komplexen	217
6.1.1	Aufbau von Komplexen	217
6.1.1.1	Niedrige Koordinationszahlen: koordinativ ungesättigte Komplexe	218
6.1.1.2	Vierfachkoordination	219
6.1.1.3	Fünffachkoordination	221
6.1.1.4	Sechsfachkoordination	222
6.1.1.5	Höhere Koordinationszahlen als sechs	224
6.1.1.6	Mehrkernige Komplexe	225
6.1.2	Ligandenklassifizierung und Nomenklatur	226
6.1.2.1	Nomenklatur	226
6.1.2.2	Ambidente Liganden	227
6.1.2.3	Chelatliganden	228
6.1.2.4	Der Templateffekt	230
6.1.3	Chiralität und optische Isomerie	231
6.1.3.1	Geometrische Isomerie bei oktaedrischer Konfiguration	231
6.1.3.2	Chiralität und optische Isomerie	232
6.1.3.3	Trennung von Enantiomeren	233
6.2	Bindung und Elektronenkonfiguration	234
6.2.1	Kristallfeldtheorie	235
6.2.1.1	Die Ligandenfeldaufspaltung	236
6.2.1.2	Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien	236
6.2.1.3	Schwache und starke Ligandenfelder	238
6.2.1.4	Magnetismus	239
6.2.1.5	Thermochemische Korrelationen	241
6.2.2	Vierfach koordinierte Komplexe	242
6.2.2.1	Tetraedrisch konfigurierte Koordinationsverbindungen	243
6.2.2.2	Tetraedrisch und quadratisch-planar konfigurierte Komplexe	243
6.2.2.3	Der Jahn-Teller-Effekt	244
6.2.3	Ligandenfeldtheorie	245
6.2.3.1	σ -Bindung	245
6.2.3.2	Molekülorbitale für andere Koordinationszahlen	247
6.2.3.3	π -Bindung	248
6.3	Reaktionen von Koordinationsverbindungen	250
6.3.1	Komplexbildungs- und Dissoziationsgleichgewichte	250
6.3.1.1	Trends für die individuellen Komplexbildungskonstanten	251
6.3.1.2	Der Chelateffekt	252
6.3.1.3	Sterische Effekte	253
6.3.1.4	Die Irving-Williams-Reihe	254
6.3.2	Geschwindigkeiten und Mechanismen der Liganden- substitutionen	254
6.3.2.1	Labile und inerte Komplexe	255
6.3.2.2	Nucleophilie	255
6.3.2.3	Assoziative Substitution	256
6.3.2.4	Dissoziative Substitution	257

Zusammenfassung	258
Weiterführende Literatur	260
Übungen	260
Aufgaben	261
7 Oxidation und Reduktion	263
7.1 Gewinnung der Elemente	264
7.1.1 Elementgewinnung durch Reduktion	264
7.1.1.1 Thermodynamische Aspekte	265
7.1.1.2 Ein Überblick über chemische Reduktionen	268
7.1.2 Durch Oxidation gewonnene Elemente	270
7.2 Redoxpotentiale	272
7.2.1 Redoxhalbreaktionen	272
7.2.1.1 Standardelektrodenpotentiale	272
7.2.1.2 Die elektrochemische Reihe (Spannungsreihe)	274
7.2.1.3 Die Nernstsche Gleichung	275
7.2.2 Kinetische Faktoren	277
7.2.2.1 Die Überspannung	277
7.2.2.2 Elektronenübertragung	280
7.2.2.3 Empirische Regeln	280
7.3 Redoxstabilität in Wasser	281
7.3.1 Reaktionen mit Wasser	281
7.3.1.1 Oxidation durch Wasser	282
7.3.1.2 Reduktion durch Wasser	282
7.3.1.3 Der Stabilitätsbereich des Wassers	283
7.3.2 Disproportionierung	284
7.3.3 Oxidation durch Luftsauerstoff	285
7.4 Die graphische Darstellung von Potentialdaten	286
7.4.1 Latimer-Diagramme	286
7.4.2 Frost-Diagramme	289
7.4.3 pH-abhängige Redoxreaktionen	292
7.4.3.1 Pourbaix-Diagramme	293
7.4.3.2 Natürliche Gewässer	294
7.4.4 Die Auswirkung der Komplexbildung auf Potentiale	295
Zusammenfassung	296
Weiterführende Literatur	297
Übungen	298
Aufgaben	299

Teil 2 Die Elemente

8 Die Metalle	303
8.1 Allgemeine Eigenschaften	304
8.2 Die s-Block-Metalle	306
8.2.1 Vorkommen und Gewinnung	307
8.2.2 Redoxreaktionen	307
8.2.3 Binäre Verbindungen	308
8.2.4 Komplexbildung	309
8.2.5 Metallreiche Oxide, Elektride und Alkalide	311
8.3 Die d-Block-Metalle	312
8.3.1 Vorkommen und Gewinnung	313
8.3.2 Hohe Oxidationsstufen	314
8.3.2.1 Oxidationsstufen in der 3d-Reihe	314
8.3.2.2 Oxidationsstufen innerhalb einer Gruppe	316
8.3.2.3 Strukturelle Tendenzen in einer Gruppe	317
8.3.2.4 Komplexe mit Oxo- oder verwandten Liganden	318

8.3.2.5	Einkernige Oxokomplexe	318
8.3.2.6	Nitrido- und Alkyldinkomplexe	320
8.3.2.7	Polyoxometallate	321
8.3.3	Mittlere Oxidationsstufen	322
8.3.3.1	Die Oxidationsstufe +2 der 3d-Metalle	323
8.3.3.2	Die Oxidationsstufe +2 der 4d- und 5d-Elemente	325
8.3.4	Übergangsmetallverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen	325
8.3.5	Edelmetalle	331
8.3.6	Metallsulfide und Sulfidokomplexe	333
8.3.6.1	Monosulfide	333
8.3.6.2	Disulfide	334
8.3.6.3	Sulfidokomplexe der d-Metalle	335
8.4	Die Elemente der Gruppe 12	336
8.4.1	Vorkommen und Gewinnung	336
8.4.2	Redoxreaktionen	337
8.4.3	Koordinationschemie	338
8.5	Die p-Block-Metalle	338
8.5.1	Vorkommen und Gewinnung	339
8.5.2	Die Gruppe 13	340
8.5.2.1	Die Gruppenoxidationszahl (+3)	340
8.5.2.2	Gallium, Indium und Thallium in niedrigen Oxidationsstufen	341
8.5.3	Zinn und Blei	343
8.5.4	Bismut	344
8.6	Die f-Block-Metalle	345
8.6.1	Vorkommen, Gewinnung und Anwendungen	345
8.6.2	Lanthanoide	347
8.6.3	Actinoide	349
8.6.3.1	Thorium und Uran	350
8.6.3.2	Die Transamericiu-Elemente	352
	Zusammenfassung	353
	Weiterführende Literatur	354
	Übungen	354
	Aufgaben	356
9	Wasserstoff und seine Verbindungen	357
9.1	Das Element	358
9.1.1	Die Eigenschaften des Kerns	358
9.1.1.1	Isotopeneffekte	359
9.1.1.2	Isotopensubstitution und IR-Spektren	360
9.1.1.3	Kernspin und NMR-Spektren	361
9.1.2	Wasserstoffatome und -Ionen	361
9.1.3	Eigenschaften und Reaktionen von molekularem Wasserstoff	362
9.1.3.1	Die Produktion von Wasserstoff	362
9.1.3.2	Mechanistische Gesichtspunkte	363
9.2	Einteilung und Struktur von Wasserstoffverbindungen	366
9.2.1	Salzartige Hydride	366
9.2.2	Metallische Hydride	368
9.2.3	Einfache Molekülverbindungen	369
9.2.3.1	Nomenklatur und Einteilung	369
9.2.3.2	Allgemeine Aspekte der Eigenschaften	370
9.3	Synthese und Reaktionen von Wasserstoffverbindungen	372
9.3.1	Stabilität und Synthese	372
9.3.1.1	Thermodynamische Gesichtspunkte	372
9.3.1.2	Synthese	373
9.3.2	Reaktionsmuster für Wasserstoffverbindungen	374
9.3.2.1	Heterolytische Spaltung und Hydridcharakter	375
9.3.2.2	Homolytische Spaltung und Radikalcharakter	376
9.3.2.3	Heterolytische Spaltung und protischer Charakter	376

9.4	Die elektronenarmen Hydride der Borgruppe	377
9.4.1	Diboran	377
9.4.1.1	Synthese	379
9.4.1.2	Oxidation	379
9.4.1.3	Lewis-Acidität	380
9.4.1.4	Die Hydroborierung	381
9.4.2	Das Tetrahydroborat-Ion	381
9.4.3	Die Hydride von Aluminium und Gallium	382
9.5	Die elektronenausgeglichene Hydride der Kohlenstoffgruppe	383
9.5.1	Silane	384
9.5.1.1	Synthese	384
9.5.1.2	Reaktionen	385
9.5.2	German, Stannan und Plumban	386
9.6	Elektronenreiche Verbindungen der Gruppen 15 bis 17	386
9.6.1	Ammoniak	386
9.6.2	Phosphan, Arsan und Stiban	387
9.6.3	Wasser	388
9.6.4	Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff	388
9.6.5	Halogenwasserstoffverbindungen	389
9.6.6	Wasserstoffbrückenbindung	389
9.6.6.1	Strukturelle und energetische Aspekte	389
	Zusammenfassung	391
	Weiterführende Literatur	392
	Übungen	393
	Aufgaben	394
10	Elementorganische Verbindungen der Hauptgruppen	395
10.1	Einteilung, Nomenklatur und Struktur	396
10.1.1	Vergleich mit Wasserstoffverbindungen	397
10.1.2	Struktur und Bindung	397
10.1.2.1	Metallorganische Verbindungen des s-Blocks	398
10.1.2.2	Die Zinkgruppe	399
10.1.2.3	Die Borgruppe	399
10.1.2.4	Die Kohlenstoff- und die Stickstoffgruppe	400
10.1.3	Stabilität	400
10.1.4	Synthesen	401
10.1.5	Reaktionsweisen	404
10.1.5.1	Oxidation	404
10.1.5.2	Der nucleophile (carbanionische) Charakter	406
10.1.5.3	Die Lewis-Acidität	408
10.1.5.4	Die β -Wasserstoff-Eliminierung	408
10.2	Ionische und elektronenarme Verbindungen der Gruppen 1, 2 und 12	409
10.2.1	Alkalimetalle	409
10.2.1.1	Lithiumorganische Verbindungen	409
10.2.1.2	Salze mit Radikalanionen	410
10.2.2	Erdalkalimetalle	412
10.2.2.1	Synthese und Struktur	412
10.2.2.2	Reaktionen	413
10.2.2.3	Grignard-Reagentien	413
10.2.3	Die Zinkgruppe	414
10.2.3.1	Zink- und cadmiumorganische Verbindungen	414
10.2.3.2	Quecksilberorganische Verbindungen	415
10.3	Elektronenarme Verbindungen der Borgruppe	416
10.3.1	Bororganische Verbindungen	416
10.3.2	Aluminiumorganische Verbindungen	417
10.3.3	Metallorganische Verbindungen des Galliums, Indiums und Thalliums	419

10.3.3.1	Gallium	420
10.3.3.2	Indium und Thallium sowie Gruppentrends	420
10.4	Elektronenrichtige Verbindungen der Kohlenstoffgruppe	422
10.4.1	Siliciumorganische Verbindungen	422
10.4.1.1	Strukturen und Eigenschaften	422
10.4.1.2	Die Bildung von Si-C-Bindungen	423
10.4.1.3	Umverteilungsreaktionen	424
10.4.1.4	Protolyse von Halogensilanen	425
10.4.1.5	Einfachbindungen zwischen Siliciumatomen	426
10.4.1.6	Verbindungen mit Mehrfachbindungen	428
10.4.2	Organometallische Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis	430
10.5	Elektronenreiche Verbindungen der Stickstoffgruppe	432
10.5.1	Elementorganische Verbindungen des Arsens, Antimons und Bismuts	432
10.5.1.1	Die Oxidationszahl +3	433
10.5.1.2	Die Oxidationszahl +5	434
10.5.2	Kettenförmige Verbindungen und Verbindungen mit Mehrfachbindungen	436
	Zusammenfassung	437
	Weiterführende Literatur	438
	Übungen	438
	Aufgaben	439
11	Die Bor- und die Kohlenstoffgruppe	441
11.1	Die Elemente	442
11.2	Die Borgruppe (Gruppe 13)	443
11.2.1	Vorkommen und Gewinnung	444
11.2.2	Verbindungen des Bors mit elektronegativen Elementen	444
11.2.2.1	Oxide und Oxoverbindungen	447
11.2.2.2	Verbindungen mit Stickstoff	447
11.2.3	Borcluster	450
11.2.3.1	Metallboride	450
11.2.3.2	Bindung und Struktur höherer Borane und Hydridoborate	451
11.2.3.3	Synthese höherer Borane und Hydridoborate	456
11.2.3.4	Die charakteristischen Reaktionen der Borane und Hydridoborate	457
11.2.3.5	Metallaborane	459
11.2.3.6	Carborane	460
11.3	Die Kohlenstoffgruppe (Gruppe 14)	462
11.3.1	Vorkommen und Gewinnung	462
11.3.2	Kohlenstoffmodifikationen	463
11.3.2.1	Diamant und Graphit	463
11.3.2.2	Kohlenstoffcluster	465
11.3.2.3	Teilkristalliner Kohlenstoff	466
11.3.3	Verbindungen des Kohlenstoffs mit elektronegativen Elementen	467
11.3.3.1	Halogenide	467
11.3.3.2	Sauerstoff- und Schwefelverbindungen	468
11.3.3.3	Verbindungen mit Stickstoff	471
11.3.4	Carbide	472
11.3.4.1	Salzartige Carbide	472
11.3.4.2	Metallische Carbide	473
11.3.5	Silicium und Germanium	474
11.3.6	Verbindungen des Siliciums mit elektronegativen Elementen	475
11.3.6.1	Verbindungen mit Halogenen	475
11.3.6.2	Verbindungen mit Stickstoff	476
11.3.7	Silicate	476
11.3.8	Alumosilicate	477

11.3.8.1	Schicht-Alumosilicate	478
11.3.8.2	Dreidimensionale Alumosilicate	478
11.3.8.3	Molekularsiebe	478
11.3.9	Silicide	482
	Zusammenfassung	482
	Weiterführende Literatur	484
	Übungen	484
	Aufgaben	485
12	Die Stickstoff- und die Sauerstoffgruppe	487
12.1	Die Elemente	488
12.2	Die Stickstoffgruppe (Gruppe 15)	489
12.2.1	Vorkommen und Gewinnung der Elemente	490
12.2.1.1	Stickstoff	490
12.2.1.2	Phosphor	491
12.2.1.3	Arsen, Antimon und Bismut	492
12.2.2	Stickstoffaktivierung	493
12.2.3	Halogenide	494
12.2.3.1	Stickstoffhalogenide	494
12.2.3.2	Andere Halogenide	495
12.2.4	Oxide und Redoxchemie in wäßriger Lösung	496
12.2.4.1	Stickstoff(V)-Oxoanionen	499
12.2.4.2	Stickstoff(IV) und Stickstoff(III)	500
12.2.4.3	Stickstoff(II)-oxid	501
12.2.4.4	Niedrige Oxidationsstufen	502
12.2.4.5	Hydrazin und Hydroxylamin	503
12.2.4.6	Andere Oxide	505
12.2.4.7	Oxoanionen	506
12.2.5	Phosphorverbindungen des Stickstoffs	507
12.3	Die Sauerstoffgruppe (Gruppe 16)	508
12.3.1	Vorkommen und Gewinnung der Elemente	508
12.3.1.1	Sauerstoff	508
12.3.1.2	Schwefel	510
12.3.1.3	Selen, Tellur und Polonium	510
12.3.2	Halogenide	511
12.3.3	Sauerstoff und Oxide des p-Blocks	512
12.3.3.1	Wasserstoffperoxid	513
12.3.3.2	Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid	514
12.3.3.3	Redoxeigenschaften von Schwefel-Oxoanionen	514
12.3.4	Metalloxide	517
12.3.5	Metallsulfide, -selenide und -telluride	518
12.3.6	Ring- und Clusterverbindungen des p-Blocks	518
12.3.7	Mehrkernige Kationen	519
12.3.8	Neutrale Heteroatomringe und -cluster	520
	Zusammenfassung	521
	Weiterführende Literatur	522
	Übungen	523
	Aufgaben	524
13	Die Halogene und die Edelgase	525
13.1	Die Elemente	526
13.2	Die Halogene (Gruppe 17)	527
13.2.1	Vorkommen und Gewinnung	527
13.2.2	Gruppentrends	529
13.2.2.1	Molekülstruktur und Eigenschaften	530
13.2.2.2	Trends bei der Reaktivität	531
13.2.2.3	Besondere Merkmale von Fluorverbindungen	532
13.2.3	Pseudohalogene	533

13.2.4	Interhalogenverbindungen	534
13.2.4.1	Physikalische Eigenschaften und Struktur	534
13.2.4.2	Chemische Eigenschaften	536
13.2.4.3	Polyhalogen-Kationen	536
13.2.5	Halogenkomplexe und Polyhalogenide	537
13.2.5.1	Polyiodide	537
13.2.5.2	Andere Polyhalogenide	538
13.2.6	Sauerstoffverbindungen der Halogene	540
13.2.6.1	Halogenoxide	540
13.2.6.2	Oxosäuren und Oxoanionen	542
13.2.6.3	Thermodynamische Aspekte von Redoxreaktionen	543
13.2.6.4	Reaktionsgeschwindigkeiten von Redoxreaktionen	545
13.2.6.5	Reaktionen von Halogenen in verschiedenen Oxidationsstufen	546
13.2.7	Fluorkohlenwasserstoffe	552
13.3	Die Edelgase (Gruppe 18)	553
13.3.1	Vorkommen und Gewinnung	553
13.3.2	Verbindungen	554
13.3.2.1	Synthese und Struktur von Xenonfluoriden	555
13.3.2.2	Reaktionen der Xenonfluoride	556
13.3.2.3	Verbindungen anderer Edelgase	558
	Zusammenfassung	559
	Weiterführende Literatur	560
	Übungen	560
	Aufgaben	561

Teil 3 Weiterführende Themen

14	Die Elektronenspektren von Übergangsmetallkomplexen . . .	565
14.1	Elektronenspektren von Atomen	566
14.1.1	Spektroskopische Terme	567
14.1.1.1	Erlaubte Mikrozustände und Terme	567
14.1.1.2	Die Russel-Saunders-Kopplung	567
14.1.2	Die Terme einer d^2 -Konfiguration	569
14.1.2.1	Zur Klassifikation von Mikrozuständen	570
14.1.2.2	Energien der Terme	571
14.1.2.3	Racah-Parameter	572
14.2	Elektronenspektren von Übergangsmetallkomplexen	574
14.2.1	Ligandenfeldübergänge	574
14.2.1.1	Die spektroskopischen Terme	575
14.2.1.2	Die Energien der Terme	575
14.2.1.3	Die Grenzfälle des schwachen und starken Ligandenfeldes	576
14.2.1.4	Tanabe-Sugano-Diagramme	577
14.2.1.5	Die nephelauxetische Reihe	578
14.2.2	Charge-Transfer-Banden	579
14.2.2.1	LMCT-Übergänge	579
14.2.2.2	Optische Elektronegativität	580
14.2.2.3	MLCT-Übergänge	582
14.2.3	Auswahlregeln und Intensitäten	582
14.2.3.1	Spin-Auswahlregeln	583
14.2.3.2	Die Laporte-Auswahlregel	583
14.2.4	Lumineszenz	584
14.2.4.1	Phosphoreszierende Komplexe	585
14.2.4.2	Fluoreszierende Zustände	586
14.2.5	Spektren von Komplexen der Lanthanoide und Actinoide	586
14.2.6	Circulardichroismus	587
14.2.7	Elektronenspinresonanz	589

14.2.7.1	Der <i>g</i> -Faktor	589
14.2.7.2	Die Hyperfeinstruktur	590
14.2.7.3	Die Hyperfeinkopplungskonstante	591
14.3	Bindungen und Spektren einfacher Cluster	591
14.3.1	Das ML ₅ -Fragment	591
14.3.1.1	ML ₅ -Molekülorbitale	592
14.3.1.2	Quadratisch-pyramidale Komplexe	592
14.3.2	Metall–Metall-Bindung und gemischtvalente Komplexe	593
14.3.2.1	Metall–Metall-Bindung	593
14.3.2.2	Gemischtvalente Komplexe	594
	Zusammenfassung	596
	Weiterführende Literatur	597
	Übungen	598
	Aufgaben	599
15	Die Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe	601
15.1	Ligandensubstitutionsreaktionen	602
15.1.1	Einteilung der Mechanismen	603
15.1.1.1	Stöchiometrische Mechanismen	603
15.1.1.2	Engere Mechanismen	604
15.2	Substitutionsreaktionen in quadratisch-planaren Komplexen	606
15.2.1	Engere Mechanismen	607
15.2.1.1	Der Einfluß der Eintrittsgruppe	607
15.2.1.2	Der <i>trans</i> -Effekt	609
15.2.1.3	Sterische Effekte	610
15.2.1.4	Stereochemie	611
15.2.1.5	Temperatur- und Druckabhängigkeit	611
15.2.2	Stöchiometrische Mechanismen	612
15.2.2.1	Der <i>k</i> ₁ -Reaktionsweg	612
15.2.2.2	Assoziative Zwischenprodukte	612
15.3	Substitutionsreaktionen in oktaedrischen Komplexen	613
15.3.1	Geschwindigkeitsgesetze und ihre Interpretation	613
15.3.1.1	Der Eigen-Wilkins-Mechanismus	613
15.3.1.2	Die Fuoss-Eigen-Gleichung	614
15.3.2	Engere Mechanismen	615
15.3.2.1	Der Einfluß der Austrittsgruppe	615
15.3.2.2	Der Einfluß der Zuschauerliganden	616
15.3.2.3	Sterische Effekte	616
15.3.2.4	Die Energetik der Aktivierung	617
15.3.2.5	Assoziative Aktivierung	618
15.3.3	Stereochemie	619
15.3.4	Basenhydrolyse	620
15.3.5	Isomerisierungsreaktionen	621
15.3.6	Stöchiometrische Mechanismen: das D-Zwischenprodukt	622
15.3.7	Die Beteiligung des Liganden; Alkylwanderung und CO-Insertion	624
15.4	Redoxreaktionen	625
15.4.1	Einteilung der Redoxreaktionen	625
15.4.1.1	Der Innensphärenmechanismus	626
15.4.1.2	Der Außensphärenmechanismus	626
15.4.2	Theorie der Redoxreaktionen	626
15.4.2.1	Einführung in die zur Diskussion von Außensphärenprozessen benötigten Konzepte	626
15.4.2.2	Die Potentialkurve von Reaktionen	627
15.4.2.3	Die Marcus-Gleichung	628
15.4.2.4	Innensphärenreaktionen	630
15.4.3	Oxidative Addition	631
15.5	Photochemische Reaktionen	633

15.5.1	Spontane und verzögerte Reaktionen	634
15.5.2	d-d- und Charge-Transfer-Reaktionen	634
15.5.3	Übergänge in Komplexen mit Metall–Metall-Bindung	635
	Zusammenfassung	636
	Weiterführende Literatur	637
	Übungen	637
	Aufgaben	639
16	Metallorganische Verbindungen der d- und f-Block-Elemente .	641
16.1	Bindung	643
16.1.1	Die Valenzelektronenzahl	643
16.1.1.1	Die 18-Elektronen-Regel und die Strukturen der Metallcarbonyle	645
16.1.1.2	16-Elektronen-Komplexe	646
16.1.1.3	Ausnahmen von der 16/18-Elektronen-Regel	647
16.1.2	Oxidationszahlen und formale Ladungen der Liganden	647
16.2	Übergangsmetallcarbonyle	648
16.2.1	Kohlenmonoxid als Ligand	649
16.2.1.1	Die Molekülorbitale von Kohlenmonoxid	649
16.2.1.2	Verwandte π -Acceptor-Liganden	650
16.2.2	Synthese von Metallcarbonylkomplexen	651
16.2.2.1	Direkte Umsetzung	652
16.2.2.2	Reduktive Carbonylierung	652
16.2.3	Struktur der Metallcarbonylkomplexe	652
16.2.4	Eigenschaften und Reaktionen von Metallcarbonylen	655
16.2.4.1	Substitution	656
16.2.4.2	Der Einfluß der sterischen Abstoßung	657
16.2.4.3	Der Einfluß der elektronischen Struktur auf die CO-Substitution	658
16.2.4.4	Reduktion zu Metallcarbonylat-Anionen	659
16.2.4.5	Die Basizität der Metallcarbonyle	660
16.2.4.6	Oxidation unter Bildung von Metallcarbonylhalogeniden	661
16.2.4.7	Reaktionen von CO-Liganden	661
16.3	Andere metallorganische Verbindungen	663
16.3.1	Wasserstoff und offenkettige Kohlenwasserstoffe als Liganden	663
16.3.1.1	Wasserstoff	663
16.3.1.2	Alkyliliganden	664
16.3.1.3	Alkylidenliganden	664
16.3.1.4	Alkylidinliganden	666
16.3.1.5	Alkenliganden	666
16.3.1.6	Dien- und Polyenliganden	667
16.3.1.7	Der π -Allylligand	667
16.3.1.8	Alkinliganden	668
16.3.2	Komplexe mit cyclischen Polyenen	669
16.3.2.1	Cyclobutadienkomplexe	669
16.3.2.2	Cyclopentadienylkomplexe	669
16.3.2.3	Reaktionen	670
16.3.2.4	Bindung im Ferrocen	671
16.3.2.5	Arenkomplexe	674
16.3.2.6	Cyclooctatetraenkomplexe	674
16.3.2.7	Fluktuierende Komplexe cyclischer Polyene	674
16.3.3	Reaktivität metallorganischer Verbindungen der frühen d- und f-Metalle	676
16.3.3.1	Sauerstoffaffinität	676
16.3.3.2	Spaltung von C–H-Bindungen	641
16.4	Metall–Metall-Bindung und Metallcluster	677
16.4.1	Struktur	678
16.4.1.1	Elektronenzahl und Clusterstruktur	678
16.4.1.2	Struktur und Isolobalbeziehungen	680
16.4.2	Synthesen	680

16.4.3	Reaktionen	683
16.4.3.1	Konkurrenz von Substitution und Clusterfragmentierung	683
16.4.3.2	Protonierung	683
16.4.3.3	Clusterunterstützte Ligandenumwandlungen	684
	Zusammenfassung	685
	Weiterführende Literatur	686
	Übungen	687
	Aufgaben	688
17	Katalyse	691
17.1	Allgemeine Prinzipien	693
17.1.1	Beschreibung von Katalysatoren	693
17.1.1.1	Katalytische Effizienz	693
17.1.1.2	Katalytische Zyklen	693
17.1.1.3	Energetik	695
17.1.2	Eigenschaften von Katalysatoren	696
17.1.2.1	Selektivität	696
17.1.2.2	Lebensdauer	697
17.2	Homogene Katalyse	697
17.2.1	Katalytische Schritte	697
17.2.1.1	Koordination und Dissoziation von Liganden	697
17.2.1.2	Insertion und Eliminierung	698
17.2.1.3	Nucleophiler Angriff an koordinierte Liganden	698
17.2.1.4	Oxidation und Reduktion	699
17.2.1.5	Oxidative Addition und reduktive Eliminierung	700
17.2.2	Beispiele	701
17.2.2.1	Hydrierung von Alkenen	702
17.2.2.2	Hydroformylierung	705
17.2.2.3	Monsanto-Verfahren der Essigsäuresynthese	708
17.2.2.4	Verfahren zur Alkenoxidation	709
17.2.2.5	Alkenpolymerisation	711
17.3	Heterogene Katalyse	712
17.3.1	Die Natur heterogener Katalysatoren	712
17.3.1.1	Oberfläche und Porosität	713
17.3.1.2	Saure und basische Oberflächenzentren	714
17.3.1.3	Metallzentren auf Oberflächen	715
17.3.2	Katalytische Schritte	717
17.3.2.1	Chemisorption und Desorption	717
17.3.2.2	Wanderung auf der Oberfläche	719
17.3.3	Beispiele	719
17.3.3.1	Hydrierung von Alkenen	719
17.3.3.2	Ammoniaksynthese	720
17.3.3.3	SO ₂ -Oxidation	721
17.3.3.4	Umwandlung von Aromaten durch Zeolithe	722
17.3.3.5	Elektrokatalyse	723
	Zusammenfassung	726
	Weiterführende Literatur	727
	Übungen	728
	Aufgaben	729
18	Struktur und Eigenschaften von Festkörpern	731
18.1	Allgemeine Prinzipien	732
18.1.1	Defekte	732
18.1.1.1	Warum Kristalle Defekte haben	732
18.1.1.2	Intrinsische Punktdefekte	733
18.1.1.3	Extrinsische Punktdefekte	734
18.1.1.4	Ausgedehnte Defekte	735
18.1.2	Nichtstöchiometrische Verbindungen	736

18.1.3	Diffusion von Atomen und Ionen	737
18.1.3.1	Allgemeine Prinzipien der Diffusion	737
18.1.3.2	Mechanismus der Diffusion	739
18.1.3.3	Feste Elektrolyte	739
18.2	Prototypen der Oxide und Fluoride	740
18.2.1	Monoxide der 3d-Metalle	741
18.2.1.1	Defekte und Nichtstöchiometrie	742
18.2.1.2	Elektrische Leitfähigkeit	742
18.2.2	Höhere Oxide	743
18.2.2.1	MO ₂ und Fluorit	743
18.2.2.2	M ₂ O ₃ (Korundstruktur)	744
18.2.2.3	Spinelle	744
18.2.2.4	Perowskite und verwandte Phasen	747
18.2.2.5	Supraleiter	749
18.2.3	Gläser	752
18.3	Prototypen der Sulfide und verwandte Verbindungen	754
18.3.1	MS ₂ -Schichtverbindungen und Interkalation	755
18.3.1.1	Synthese und Kristallwachstum	755
18.3.1.2	Struktur	756
18.3.1.3	Interkalation und Einlagerung	757
18.3.2	Chevrel-Phasen	759
	Zusammenfassung	761
	Weiterführende Literatur	762
	Übungen	763
	Aufgaben	763
19	Bioanorganische Chemie	765
19.1	Pumpen, Kanäle und Transportproteine	769
19.1.1	Ionenpumpen und Ionenkanäle	769
19.1.1.1	Natrium-/Kaliumpumpe	770
19.1.1.2	Ionen-Selektivität	771
19.1.1.3	Biochemie des Calciums	772
19.1.2	Sauerstoff-Transport	773
19.1.2.1	Sauerstoff-Transportsysteme in Organismen	773
19.1.2.2	Struktur des O ₂ -Bindungszentrums am Fe(II) in Hämoglobin und Myoglobin	774
19.1.2.3	Modelle für die Bindung von O ₂	775
19.1.2.4	Funktionen des Hämoglobins und des Myoglobins	777
19.2	Metallenzyme als Säure/Base-Katalysatoren	778
19.2.1	Oxalacetat-Decarboxylase	779
19.2.2	Carboxypeptidasen	781
19.2.2.1	Modellstudien	781
19.2.2.2	Rinder-Carboxypeptidase	782
19.2.2.3	Mechanismen der Säure/Base-Katalyse	785
19.3	Redoxkatalyse	785
19.3.1	Eisen-Schwefel-Proteine und Nicht-Häm-Eisenproteine	786
19.3.2	Cytochromverbindungen in Elektronentransportketten	788
19.3.2.1	Outer-Sphere-Elektronenübertragung	789
19.3.2.2	Die Abstandsabhängigkeit und der Tunneleffekt	790
19.3.2.3	Energieabhängigkeit und Marcus-Theorie	790
19.3.3	Cytochrom-P-450-Enzyme	791
19.3.3.1	Struktur des aktiven Zentrums	792
19.3.3.2	Mechanismus der Oxygenierung	793
19.3.4	Stickstoff-Fixierung	794
19.3.5	Photosynthese	794
19.3.5.1	Chlorophyll	795
19.3.5.2	Organisation des photosynthetischen Reaktionszentrums	796
19.4	Resümee	797

Zusammenfassung	797
Weiterführende Literatur	798
Übungen	799
Aufgaben	800

Anhang

A1	Nomenklatur	803
	Chemische Formeln	803
	Chemische Namen	804
A2	Magnetische Kernresonanz (NMR)	809
	Messung	809
	Chemische Verschiebungen	810
	Spin-Spin-Kopplung	811
	Intensitäten	812
	Festkörper-NMR	812
	Weiterführende Literatur	813
A3	Gruppentheorie	815
A4	Die Addition der Bahndrehimpulse	821
B1	Elektronische Eigenschaften der Elemente	823
B2	Standardpotentiale	827
	Standardpotentiale der s-Block-Elemente	828
	Standardpotentiale der p-Block-Elemente	829
	Standardpotentiale der d-Block-Elemente	835
	Standardpotentiale der f-Block-Elemente, Lanthanoide	846
	Standardpotentiale der f-Block-Elemente, Actinoide	847
B3	Charaktertafeln	849
B4	Symmetrieadaptierte Orbitale	857
B5	Tanabe-Sugano-Diagramme	867
	Lösungen	871
	Abbildungsnachweis	883
	Register	885