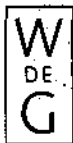


Erwin Riedel (Herausgeber)

# Moderne Anorganische Chemie

Verfaßt von C. Janiak/T. M. Klapötke/H.-J. Meyer



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1999

# Inhaltsverzeichnis

1. Nichtmetallchemie .....	1
<i>Thomas M. Klapötke</i>	
1.1 Arbeitstechniken und Analysemethoden .....	1
1.1.1 Arbeitstechniken .....	1
1.1.2 Analysemethoden .....	2
1.1.2.1 NMR-Spektroskopie .....	3
1.1.2.2 IR- und Raman-Spektroskopie .....	11
1.1.2.2.1 IR-Spektroskopie .....	12
1.1.2.2.2 Raman-Spektroskopie .....	13
1.1.2.2.3 Probenpräparation und Spektrenauswertung .....	16
1.2 Die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle .....	18
1.2.1 Das H <sub>2</sub> -Molekül .....	18
1.2.2 Die Wasserstoffverbindungen der 14., 15. und 16. Gruppe .....	24
1.2.2.1 Hybridisierung bei den Hydriden BeH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> und CH <sub>4</sub> im Vergleich zu MgH <sub>2</sub> , AlH <sub>3</sub> und SiH <sub>4</sub> .....	25
1.2.2.2 Die Strukturen der Moleküle NH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> O im Vergleich zu PH <sub>3</sub> und H <sub>2</sub> S .....	27
1.2.2.3 Die Stabilität von Fluoroplumbanen des Typs PbH <sub>4-n</sub> F <sub>n</sub> .....	30
1.2.3 Die Dimerisierung von BH <sub>3</sub> zu B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	33
1.3 Die VB-Beschreibung von elektronenreichen Molekülen: Hypervalenz und Hyperkoordination .....	34
1.3.1 Increased-Valence-Strukturen .....	35
1.3.2 Dewar-Typ-, Singulett-Diradikal- und Long-Bond-Lewis-Strukturen .....	38
1.4 Die Chemie der Edelgase .....	40
1.4.1 Geschichtliches .....	40
1.4.2 Das Xe <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Kation .....	41
1.4.3 Edelgashalogenide .....	42
1.4.3.1 Binäre Edelgashalogenide .....	42
1.4.3.2 Xenon- und Krypton-Fluor-Kationen .....	45
1.4.3.3 Xenon-Fluor-Anionen .....	46
1.4.4 Xenon-Oxide .....	47
1.4.4.1 Neutrale Xe-Oxide und binäre Oxoanionen .....	47
1.4.4.2 Xenon-Oxofluoride und Xe-O-Anionen und -Kationen .....	48
1.4.5 Weitere Verbindungen mit Xe-O- und Kr-O-Bindungen .....	49
1.4.6 Xenon- und Krypton-Stickstoff-Verbindungen .....	51
1.4.7 Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen .....	54
1.4.8 Edelgas-Beryllium-Verbindungen .....	55
1.4.9 Edelgas-Gold-Verbindungen .....	57
1.5 Die Halogenverbindungen der Nichtmetalle .....	58
1.5.1 Sauerstofffluoride .....	58
1.5.2 Halogenoxide .....	61
1.5.2.1 ClO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> und Cl <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .....	61
1.5.2.2 Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	63
1.5.2.3 I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und I <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	64

1.5.3 Stickstoff-Halogen-Verbindungen	65
1.5.3.1 Stickstoff-Fluor-Verbindungen	65
1.5.3.1.1 Stickstofftrifluorid, $\text{NF}_3$	66
1.5.3.1.2 Das Tetrafluorammonium-Kation, $\text{NF}_4^+$ und das Nitrosyltrifluorid, $\text{NOF}_3$	67
1.5.3.1.3 Distickstofftetrafluorid, $\text{N}_2\text{F}_4$ , und das $\text{N}_2\text{F}_3^+$ -Kation	70
1.5.3.1.4 Distickstoffdifluorid, $\text{N}_2\text{F}_2$ , und das $\text{N}_2\text{F}^+$ -Kation	71
1.5.3.2 Stickstoff-Chlor-, -Brom- und -Iod-Verbindungen	73
1.5.3.2.1 Trihalogenonitride	73
1.5.3.3 Die Halogenazide	74
1.6 Die Oxide des Stickstoffs und Nitroverbindungen	76
1.6.1 Die Oxide des Stickstoffs	76
1.6.1.1 Das Tetrastickstoffmonoxid, $\text{N}_4\text{O}$	77
1.6.1.2 Das Distickstoffmonoxid, $\text{N}_2\text{O}$	79
1.6.1.3 Die Moleküle $\text{NO}$ und $\text{N}_2\text{O}_2$	81
1.6.1.4 $\text{NO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}_4$ und $\text{N}_2\text{O}_3$	82
1.6.2 Umweltrelevanz	83
1.6.2.1 Atmosphärisches $\text{NO}_x$	83
1.6.2.2 Das Ozonloch	84
1.6.3 Nitroverbindungen als hochenergetische Materialien	85
1.6.3.1 Explosivstoffe und Raketentreibstoffe	85
1.6.3.2 Synthese	87
1.7 Chemie in supersauren Lösungen	90
1.7.1 Supersäuren	90
1.7.2 Carbokationen	94
1.8 Ketten, Ringe und Käfige	96
1.8.1 Klassifizierung	96
1.8.2 Element-Modifikationen am Beispiel Schwefel und Stickstoff	97
1.8.2.1 Die Modifikationen des Schwefels	97
1.8.2.2 Die Modifikationen des Stickstoffs	98
1.8.3 Vom Käfig über einen pseudoaromatischen Ring zum Polymer:	
$\text{S}_4\text{N}_4$ , $\text{S}_2\text{N}_2$ , $(\text{SN})_x$	102
1.8.3.1 Tetraschwefeltetranitrid, $\text{S}_4\text{N}_4$	102
1.8.3.2 Dischwefeldinitrid, $\text{S}_2\text{N}_2$	105
1.8.3.3 Pseudoaromatische anorganische Ringsysteme	108
1.8.3.4 Polymeres Schwefelnitrid, $(\text{SN})_x$	109
1.9 Verbindungen mit Elementen in niedrigen Koordinationszahlen und Mehrfachbindungen	111
1.10 Elektronendomänen und das VSEPR-Modell	117
1.10.1 Das Pauli-Prinzip	118
1.10.2 Elektronenpaardomänen	119
1.10.3 Mehrfachbindungsdomänen	123
1.10.4 Die Elektronendichte und ihr Laplace-Operator	124
1.10.5 Die Halogenide der Erdalkalimetalle	127
1.11 Struktur und Energie	131
1.11.1 Was ist Struktur?	131
1.11.2 Molekülzustandsmodelle und Energie-Hyperflächen	133
1.11.3 Intrinsische Stabilität	134
1.11.4 Hammond's Postulat	135
1.11.5 Das Konzept der lokalisierten Bindungen: Die NBO-Analyse	137
1.12 Übungsaufgaben	141

1.12.1 Aufgaben	141
1.12.2 Antworten	145
1.13 Literatur	151
<b>2. Komplex- und Koordinationschemie</b>	<b>155</b>
<i>Christoph Janiak</i>	
2.1 Allgemeines	155
2.2 Nomenklatur von Komplexverbindungen	156
2.3 Struktur und Geometrie von Komplexverbindungen	159
2.4 Liganden	165
2.5 Komplexbildungsgleichgewichte	169
2.6 Der Chelateffekt	171
2.7 Isomerie bei Komplexverbindungen	182
2.8 Cotton-Effekt, Circular dichroismus und optische Rotationsdispersion	191
2.9 Die Bindung in Komplexen	192
2.10 Stabilität von Metallkomplexen	245
2.11 Reaktivität von Metallkomplexen, Kinetik und Mechanismen	249
2.11.1 Substitutionsreaktionen	249
2.11.2 Redoxreaktionen – Elektronentransfer zwischen Komplexen	259
2.11.3 Ligandenreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallen	269
2.12 Spezielle Themen	273
2.12.1 Metall-Disauerstoff-Komplexe	273
2.12.2 Metall-Distickstoff-Komplexe	279
2.12.3 Metall-Nitrosyl-Komplexe	282
2.12.4 Cyano-Metallkomplexe	290
2.12.5 Metall-Metall-Bindungen	294
2.12.6 Medizinische Anwendungen von Metallkomplexen	298
2.13 Aufgaben	301
2.14 Lösungen	307
2.15 Literaturverzeichnis	316
2.16 Anhang	319
2.16.1 Molekülsymmetrie und Gruppentheorie	319
2.16.2 Systematische Ermittlung von Termsymbolen	325
<b>3. Festkörperchemie</b>	<b>329</b>
<i>Hans-Jürgen Meyer</i>	
3.1 Festkörperreaktionen	330
3.1.1 Reaktionsbehälter	331
3.1.2 Fest-fest-Reaktionen	332
3.1.3 Reaktionen in Schmelzen	334
3.1.4 Chemische Transportreaktionen	335
3.1.5 Reaktionen bei „tiefen“ Temperaturen	339
3.1.6 Modifizierung von Feststoffen	340
3.1.6.1 Intercalation	340
3.1.6.2 Ionenaustausch	342
3.1.7 Reaktionen bei hohen Drücken	343
3.1.7.1 Reaktive Gase	343

3.1.7.2 Solvothermalsynthesen .....	343
3.1.7.3 Fest-fest-Reaktionen bei hohen Drücken .....	345
3.2 Beschreibung von Kristallstrukturen .....	347
3.2.1 Dichteste Packungen von Atomen .....	348
3.2.2 Lückenbesetzungen in dichtest gepackten Strukturen .....	350
3.2.3 Beschreibung wichtiger Strukturtypen .....	350
3.3 Kristalldefekte .....	357
3.3.1 Rotationen .....	357
3.3.2 Versetzungen .....	358
3.3.3 Punktdefekte nach Schottky und Frenkel .....	358
3.3.4 Farbzentren .....	359
3.3.5 Platztausch von Atomen (Ordnungs-Unterordnungs-Vorgänge) .....	359
3.3.6 Fehlordnung über Leerstellen .....	361
3.3.7 Nichtstöchiometrische Phasen .....	364
3.3.8 Dotierung und feste Lösungen .....	364
3.3.9 Scherstrukturen .....	365
3.4 Galvanische Ketten für technische Anwendungen .....	367
3.4.1 Messung von Sauerstoffpartialdrücken .....	367
3.4.2 Brennstoffzellen und Wasserdampfelektrolyse .....	368
3.4.3 Festelektrolyte und Batterien .....	368
3.5 Elektronische Strukturen fester Stoffe .....	370
3.5.1 Die lineare Anordnung von Wasserstoffatomen .....	372
3.5.2 Peierls-Verzerrung der linearen H-Kette .....	374
3.5.3 Bandstrukturen in drei Dimensionen – Brillouin-Zonen .....	376
3.5.4 Bandstrukturen anhand von Beispielen .....	377
3.5.4.1 Die Bandstruktur der $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ -Säulen in der Struktur von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	378
3.5.4.2 Die Bandstruktur von $\text{ReO}_3$ – ein dreidimensionales $d^1$ -Metall .....	380
3.5.4.3 Die Bandstruktur von $\text{MoS}_2$ – ein $d^2$ -Halbleiter .....	382
3.5.4.4 Die Bandstruktur von $\text{LaI}_2$ – ein $d^1$ -Metall .....	383
3.5.5 Metall-Metall-Bindungen .....	385
3.5.6 Peierls-Verzerrung und Ladungsdichtewelle (CDW) .....	386
3.6 Magnetische Eigenschaften von Feststoffen .....	387
3.6.1 Paramagnetismus .....	389
3.6.2 Die Berechnung magnetischer Momente .....	390
3.6.2 Kooperative Eigenschaften .....	393
3.6.3 Ferromagnetische Ordnung .....	394
3.6.4 Magnetische Kopplungsmechanismen .....	395
3.6.5 Antiferromagnetische Ordnung .....	396
3.6.6 Paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen .....	396
3.7 Der metallische Zustand .....	397
3.7.1 Metalle .....	397
3.7.2 Intermetallische Systeme .....	399
3.7.3 Legierungen .....	400
3.7.4 Hume-Rothery-Phasen .....	400
3.7.5 Laves-Phasen .....	402
3.7.6 Zintl-Phasen .....	404
3.7.6.1 Die Synthese von Zintl-Phasen .....	405
3.7.6.2 Beispiele für Zintl-Phasen .....	406
3.7.6.3 Salzartige Zintl-Phasen mit isolierten Anionen .....	407
3.7.6.4 Zintl-Phasen mit polyatomaren Anionen .....	407

3.7.6.5	Zintl-Ionen, die Käfigstrukturen bilden .....	408
3.7.6.6	Eigenschaften von Zintl-Phasen .....	410
3.8.	Verbindungen der Metalle .....	411
3.8.1	Metallhydride .....	411
3.8.1.1	Salzartige Metallhydride .....	411
3.8.1.2	Kovalente Metallhydride .....	412
3.8.1.3	Metallartige Metallhydride .....	413
3.8.1.3.1	Bindungssituation in metallischen Metallhydriden .....	415
3.8.1.4	Ternäre Metallhydride .....	415
3.8.1.5	Eigenschaften der Metallhydride .....	417
3.8.2	Metallboride .....	418
3.8.2.1	Synthese .....	418
3.8.2.2	Strukturen der Metallboride .....	419
3.8.2.3	Bor-Bor-Bindungen in Metallboriden .....	423
3.8.2.4	Eigenschaften von Metallboriden .....	423
3.8.3	Metallcarbide .....	424
3.8.3.1	Synthese von Metallcarbiden .....	424
3.8.3.2	Salzartige Metallcarbide .....	425
3.8.3.2.1	Die Strukturen salzartiger Metallcarbide .....	426
3.8.3.3	Metallcarbide der Übergangsmetalle .....	427
3.8.3.4	Metallcarbide der Seltenerdmetalle und der 5f-Elemente .....	428
3.8.3.4.1	Bindungssituation in Carbiden mit $C_2$ -Anionen .....	429
3.8.3.4.2	$Sc_3C_4$ .....	431
3.8.3.5	Eigenschaften von Metallcarbiden .....	431
3.8.4	Metallnitride .....	432
3.8.4.1	Synthese von Metallnitriden .....	432
3.8.4.2	Salzartige Metallnitride .....	433
3.8.4.3	Kovalente Metallnitride .....	435
3.8.4.4	Metallnitride der Übergangsmetalle .....	435
3.8.4.5	Metallnitride der Seltenerdmetalle und 5f-Elemente .....	435
3.8.4.6	Ternäre Nitride und Nitridometallate .....	436
3.8.4.7	Eigenschaften von Metallnitriden .....	437
3.8.5	Metalloxide .....	438
3.8.5.1	Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle .....	438
3.8.5.2	Binäre Metalloxide der Übergangsmetalle .....	440
3.8.5.2.1	Titanoxide .....	441
3.8.5.2.2	Vanadiumoxide .....	441
3.8.5.2.3	Chromoxide .....	442
3.8.5.2.4	Manganoxide .....	444
3.8.5.2.5	Oxide von Eisen, Cobalt und Nickel .....	447
3.8.5.3	Ternäre Metalloxide und Oxometallate .....	448
3.8.5.4	Metallreiche Oxometallate – Metallcluster .....	450
3.8.5.5	Perowskite .....	452
3.8.5.6	Wolframoxide und Oxidbronzen .....	455
3.8.5.7	Spinelle .....	455
3.8.5.7.1	Magnetit und Ferrite .....	459
3.8.5.8	Magnetoplumbit .....	460
3.8.5.9	Granate .....	460
3.8.5.10	Supraleitfähigkeit .....	462
3.8.5.10.1	Eigenschaften von Supraleitern .....	462
3.8.5.10.2	BCS-Theorie der Supraleitfähigkeit .....	465

3.8.5.10.3	Der 1 2 3-Supraleiter, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	466
3.8.5.11	Oxide der Seltenerdmetalle .....	468
3.8.6	Metallsulfide .....	469
3.8.6.1	Chalkogenreiche Metallchalkogenide .....	470
3.8.6.2	Trisulfide .....	470
3.8.6.3	Disulfide .....	471
3.8.6.4	Monosulfide .....	475
3.8.6.5	Metallreiche Metallsulfide .....	476
3.8.6.6	Teräre Metallsulfide der Übergangsmetalle .....	479
3.8.6.7	Sulfide der Seltenerdmetalle .....	480
3.8.6.7.1	Monosulfide .....	481
3.8.6.7.2	Sesquisulfide .....	481
3.8.7	Metallfluoride .....	482
3.8.7.1	Heptafluoride .....	483
3.8.7.2	Hexafluoride .....	483
3.8.7.3	Pentafluoride .....	484
3.8.7.4	Tetrafluoride .....	484
3.8.7.5	Trifluoride .....	485
3.8.7.6	Metaldifluoride und Subfluoride .....	487
3.8.7.7	Fluorometallate .....	488
3.8.8	Metallchloride, -bromide und -iodide .....	489
3.8.8.1	Hexahalogenide und Pentahalogenide .....	490
3.8.8.2	Tetrahalogenide .....	490
3.8.8.3	Trihalogenide .....	491
3.8.8.4	Dihalogenide und Monohalogenide .....	492
3.8.8.5	Metallhalogenide mit Metallclustern .....	494
3.8.8.5.1	Die elektronischen Strukturen von Metallhalogeniden mit $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ - und $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Einheiten .....	497
3.8.8.5.2	Zentrierte oktaedrische Metallcluster .....	499
3.8.8.5.3	Strukturen mit $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Einheiten und Chevrel-Phasen .....	501
3.8.8.5.4	Trigonale Metallcluster .....	502
3.8.8.5.5	Trigonal-prismatische Metallcluster .....	504
3.8.9	Halogenide der Seltenerdmetalle .....	505
3.8.9.1	Trihalogenide .....	506
3.8.9.2	Dihalogenide .....	506
3.8.9.3	Monohalogenide .....	511
3.9	Keramische Materialien .....	512
3.9.1	Herstellung von Hochleistungskeramiken .....	512
3.9.2	Cermets und Composites .....	513
3.9.3	Einteilung keramischer Materialien .....	513
3.9.3.1	Silicatkeramik .....	514
3.9.3.2	Oxidkeramik .....	515
3.9.3.3	Boridkeramik .....	515
3.9.3.4	Carbidkeramik .....	515
3.9.3.5	Nitridkeramik .....	516
3.9.3.6	Silicidkeramik .....	518
3.9.3.7	Glaskeramik .....	518
3.10	Literaturverzeichnis .....	519
3.11	Übungsaufgaben .....	521
3.11.1	Fragen .....	521
3.11.2	Antworten .....	523

4. Organometallicchemie .....	529
<i>Christoph Janiak</i>	
4.1 Einleitung und Allgemeines .....	529
4.1.1 Die Metall-Kohlenstoff-Bindung .....	531
4.2 Hauptgruppenmetall- und -elementorganyle .....	533
4.2.1 Alkalimetallorganyle .....	533
4.2.2 Erdalkalimetallorganyle: Mg .....	540
4.2.3 Organyle der 13. Gruppe: Al .....	541
4.2.4 Organyle der 14. Gruppe: Si, Sn und Pb .....	547
4.2.5 Elementorganyle der 15. Gruppe: P .....	558
4.2.6 Gruppenübergreifende Themenbereiche .....	566
4.2.6.1 Fluktuierende Hauptgruppenmetallorganyle .....	566
4.2.6.2 Hauptgruppenmetall- $\pi$ -Komplexe .....	568
4.2.6.3 Subvalente Hauptgruppen- $\sigma$ -Organyle und Element-Element-Bindungen .....	576
4.2.6.4 Kation-Aren-Wechselwirkungen .....	581
4.3 Übergangsmetallorganyle .....	583
4.3.1 Carbonylkomplexe .....	583
4.3.1.1 Binäre Metallcarbonyle .....	584
4.3.1.2 „Nichtklassische“ Metallcarbonyle .....	605
4.3.1.3 Metallcarbonylderivate .....	606
4.3.1.4 Isoelektronische Liganden zu CO .....	612
4.3.1.5 Anwendungen von Metallcarbonylen und Derivaten .....	615
4.3.2 Carben-(Alkyliden-)Komplexe .....	617
4.3.3 Carbin-(Alkylidin-)Komplexe .....	627
4.3.4 Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe .....	630
4.3.4.1 Olefin-/Alken-Komplexe .....	631
4.3.4.2 Allyl-Komplexe .....	638
4.3.4.3 Komplexe mit cyclischen $\pi$ -Liganden .....	641
4.3.5 Agostische Wechselwirkungen .....	653
4.3.6 Zusammenstellung von Elementarreaktionen mit Metallorganylen .....	655
4.3.7 Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide .....	662
4.3.8 Anwendungen von Übergangsmetallorganylen in der organischen Synthese .....	663
4.4 Metallorganische Verbindungen in der industriellen Katalyse .....	666
4.4.1 Homogenkatalytische Verfahren .....	666
4.4.1.1 Acetaldehyd durch Ethenoxidation und Aceton durch Propenoxidation (Wacker-Hoechst-Verfahren) .....	666
4.4.1.2 Essigsäureherstellung durch Carbonylierung von Methanol (BASF- und Monsanto-Verfahren) .....	669
4.4.1.3 Aldehyde aus Olefinen durch Hydroformylierung („Oxo-Synthese“) .....	672
4.4.1.4 Butadien-Hydrocyanierung, Adiponitril-Synthese .....	676
4.4.1.5 Butadien-Trimerisierung und -Dimerisierung .....	679
4.4.1.6 Der Shell Higher-Olefins-Process (SHOP), Ethen-Oligomerisierung .....	680
4.4.1.7 Asymmetrische Hydrierungen – Synthese von L-Dopa und L-Phenylalanin .....	681
4.4.1.8 Enantioselektive Olefin-Isomerisierung, L-Menthol-Synthese .....	684
4.4.1.9 Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation .....	686
4.4.2 Heterogenkatalytische Verfahren .....	698
4.4.2.1 Fischer-Tropsch-Synthese .....	699



XVI Inhalt

4.4.2.2 Olefin-/Alken-Metathese .....	703
4.4.2.3 Olefinpolymerisation mit heterogenen Katalysatoren, klassische Ziegler-Natta-Katalyse .....	709
4.5 Aufgaben .....	713
4.6 Lösungen .....	716
4.7 Weiterführende Literatur .....	721
Sachregister .....	727