

Inhalt

1 Nichtmetallchemie

Thomas M. Klapötke

1.1 Arbeitstechniken und Analysemethoden	1
1.1.1 Arbeitstechniken	1
1.1.2 Analysemethoden	2
1.2 Die Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle	17
1.2.1 Das H ₂ -Molekül	17
1.2.2 Die Wasserstoffverbindungen der 14., 15. und 16. Gruppe	23
1.2.3 Die Dimerisierung von BH ₃ zu B ₂ H ₆	35
1.2.4 Die Bindungsverhältnisse im Borazin, B ₃ N ₃ H ₆	37
1.3 Die VB-Beschreibung von elektronenreichen Molekülen: Hypervalenz und Hyperkoordination	41
1.3.1 Increased-Valence-Strukturen	42
1.3.2 Die Beschreibung der Moleküle O ₂ , O ₃ und einiger hyperkoordinierter Moleküle	48
1.4 Die Chemie der Edelgase	54
1.4.1 Geschichtliches	54
1.4.2 Das Xe ₂ ⁺ -Kation	54
1.4.3 Die Edelgashalogenide	55
1.4.4 Die Xenonoxide	60
1.4.5 Weitere Verbindungen mit Xe—O- und Kr—O-Bindungen	62
1.4.6 Xenon- und Krypton-Stickstoffverbindungen	64
1.4.7 Xenon-Kohlenstoffverbindungen	67
1.4.8 Edelgas-Berylliumverbindungen	68
1.4.9 Edelgas-Goldverbindungen	70
1.5 Die Halogenverbindungen der Nichtmetalle	71
1.5.1 Die Sauerstofffluoride	71
1.5.2 Die Halogenoxide	74
1.5.3 Stickstoff-Fluorverbindungen	78
1.5.4 Stickstoff-Chlor, -Brom- und -Iodverbindungen	86
1.6 Die Oxide des Stickstoffs und Nitroverbindungen	90
1.6.1 Die Oxide des Stickstoffs	90
1.6.2 Umweltrelevanz	97
1.6.3 Nitroverbindungen als hochenergetische Materialien	99
1.7 Chemie in supersauren Lösungen	104
1.7.1 Supersäuren	104
1.7.2 Carbokationen	109
1.8 Ketten, Ringe und Käfige	111
1.8.1 Klassifizierung	111
1.8.2 Element-Modifikationen am Beispiel Schwefel und Stickstoff	112
1.8.3 Vom Käfig über einen pseudoaromatischen Ring zum Polymer: S ₄ N ₄ , S ₂ N ₂ , (SN) _x	120
1.9 Verbindungen mit Elementen in niedrigen Koordinationszahlen und mit Mehrfachbindungen	132

1.10 Elektronendomänen und das VSEPR-Modell	138
1.10.1 Das Pauli-Prinzip	138
1.10.2 Elektronenpaardomänen	139
1.10.3 Mehrfachbindungsdomänen	143
1.10.4 Die Elektronendichte und die Laplaceverteilung	144
1.10.5 Die Halogenide der Erdalkalimetalle	147
1.11 Struktur und Energie	151
1.11.1 Was ist Struktur?	151
1.11.2 Molekülzustandsmodelle und Energiehyperflächen	153
1.11.3 Intrinsische Stabilität	154
1.11.4 Hammonds Postulat	155
1.11.5 Das Konzept der lokalisierten Bindungen: Die NBO-Analyse	157

2 Festkörperchemie

H.-Jürgen Meyer

Einleitung	169
2.1 Festkörperreaktionen	171
2.1.1 Reaktionsbehälter	172
2.1.2 Fest-Fest-Reaktionen	173
2.1.3 Reaktionen in Schmelzen	175
2.1.4 Chemische Transportreaktionen	177
2.1.5 Reaktionen bei „tiefen“ Temperaturen	180
2.1.6 Modifizierung von Feststoffen	182
2.1.7 Reaktionen bei hohen Drücken	184
2.2 Die Beschreibung von Kristallstrukturen	189
2.2.1 Dichteste Packungen von Atomen	189
2.2.2 Lückenbesetzungen in dichtest gepackten Strukturen	191
2.2.3 Beschreibung wichtiger Strukturtypen	192
2.3 Nanochemie	199
2.3.1 Der Schmelzpunkt von Nanoteilchen	200
2.3.2 Die elektrische Leitfähigkeit von Nanoteilchen	201
2.3.3 Der Magnetismus von Nanoteilchen	202
2.3.4 Die optischen Eigenschaften von Nanoteilchen	203
2.3.5 Oberflächenchemie und Katalyse	203
2.3.6 Synthesen von Nanoteilchen	204
2.3.7 Gesundheitliche Risiken von Nanoteilchen	205
2.4 Kristalldefekte	205
2.4.1 Rotationen	206
2.4.2 Versetzungen	206
2.4.3 Punktdefekte nach Schottky und Frenkel	207
2.4.4 Farbzentren	207
2.4.5 Platztausch von Atomen (Ordnungs-Unordnungs-Vorgänge)	208
2.4.6 Fehlordnung über Leerstellen	210
2.4.7 Nicht stöchiometrische Phasen	212
2.4.8 Dotierung und feste Lösungen	212
2.4.9 Scherstrukturen	214
2.5 Elektrochemische Zellen	216
2.5.1 Messung von Sauerstoff-Partialdrücken	216
2.5.2 Brennstoffzellen	217
2.5.3 Batterien	217

2.5.4	Wiederaufladbare Lithiumbatterien	219
2.5.5	Die Nickel-Metallhydrid-Batterie	222
2.6	Elektronische Strukturen fester Stoffe	222
2.6.1	Die lineare Anordnung von Wasserstoffatomen	224
2.6.2	Die Peierls-Verzerrung einer linearen Anordnung von H-Atomen	227
2.6.3	Bandstrukturen in drei Dimensionen – Brillouin-Zonen	228
2.6.4	Beispiele für Bandstrukturen	229
2.6.5	Metall-Metall-Bindungen	237
2.6.6	Peierls-Verzerrung und Ladungsdichtewelle (CDW)	238
2.7	Magnetische Eigenschaften von Feststoffen	239
2.7.1	Diamagnetismus	241
2.7.2	Paramagnetismus	241
2.7.3	Kooperative Eigenschaften	246
2.7.4	Ferromagnetische Ordnung	247
2.7.5	Magnetische Kopplungsmechanismen	248
2.7.6	Antiferromagnetische Ordnung	249
2.7.7	Paramagnetismus der Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus)	249
2.8	Der metallische Zustand	250
2.8.1	Metalle	250
2.8.2	Intermetallische Systeme	252
2.8.3	Legierungen	253
2.8.4	Intermetallische Verbindungen mit Formgedächtnis	253
2.8.5	Hume-Rothery-Phasen	254
2.8.6	Laves-Phasen	256
2.8.7	Zintl-Phasen	257
2.9	Verbindungen der Metalle	264
2.9.1	Metallhydride	264
2.9.2	Metallboride	271
2.9.3	Metallcarbide	277
2.9.4	Metallnitride	285
2.9.5	Metalloxide	291
2.9.6	Metallsulfide	328
2.9.7	Metallfluoride	340
2.9.8	Metallchloride, -bromide und -iodide	347
2.9.9	Halogenide der Seltenerdmetalle	363
2.10	Keramische Materialien	370
2.10.1	Herstellung von Hochleistungskeramiken	371
2.10.2	Cermets und Komposite	371
2.10.3	Einteilung keramischer Materialien	371

3 Komplex-/Koordinationschemie

Christoph Janiak

3.1	Einleitung	381
3.2	Geschichte	382
3.3	Nomenklatur von Komplexverbindungen	384
3.4	Ligandenklassen	388
3.5	Oxidationszahl und Valenzelektronenzahl des Metallatoms in Komplexverbindungen	392
3.6	Gesamtelektronenzahl in Komplexen	393
3.7	Koordinationszahl und -polyeder von Komplexverbindungen	395

3.8	Isomerie bei Komplexverbindungen	403
3.9	Die Bindung von Komplexen und ihre Effekte	410
3.9.1	Valenzbindungstheorie (VB-Theorie)	410
3.9.2	Kristallfeldtheorie (CF-Theorie)	411
3.9.3	Stereochemische und thermodynamische Effekte der Kristallfeld- aufspaltung	420
3.9.4	Kristallfeldaufspaltung – UV/VIS-Spektroskopie	426
3.9.5	Kristallfeldtheorie – Defizite des Modells	429
3.9.6	Kristallfeldtheorie – Mehrelektronennäherung	429
3.9.7	Ligandenfeldtheorie	444
3.9.8	Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie)	452
3.10	Stabilität von Metallkomplexen	462
3.10.1	Thermodynamische und kinetische Stabilität	462
3.10.2	Stabilitätskonstanten und Komplexbildungsgleichgewichte	464
3.10.3	Stabilitätstrends	468
3.10.4	Der Chelateffekt – Grundlagen	473
3.10.5	Der Chelateffekt – Anwendungen	477
3.11	Reaktivität von Metallkomplexen, Kinetik und Mechanismen	487
3.11.1	Substitutionsreaktionen	487
3.11.2	Redoxreaktionen – Elektronentransfer zwischen Komplexen	496
3.11.3	Ligandenreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallatomen	507
3.12	Disauerstoff-Metallkomplexe	511
3.13	Distickstoff-Metallkomplexe	521
3.14	Cyano-Metallkomplexe	527
3.15	Metall-Metall-Bindungen und Metallcluster	533
3.16	Medizinische Anwendungen von Metallkomplexen	540
3.17	Koordinationspolymere	544
3.18	Lumineszenz bei Metallkomplexen	548
3.19	Methoden zur Untersuchung von Metallkomplexen	554
3.20	Anhang	563
3.20.1	Molkülsymmetrie und Gruppentheorie	563
3.20.2	Systematische Ermittlung von Russel-Saunders-Termen	569

4 Organometallchemie

Christoph Janiak

4.1	Einleitung und Metall-Kohlenstoff-Bindung	581
4.2	Hauptgruppenmetall- und -elementorganyle	585
4.2.1	Alkalimetallorganyle	585
4.2.2	Erdalkalimetallorganyle	590
4.2.3	Organyle der 13. Gruppe: B, Al	592
4.2.4	Organyle der 14. Gruppe: Si, Sn und Pb	599
4.2.5	Elementorganyle 15. Gruppe: Phosphor	611
4.2.6	Fluktuierende Hauptgruppenmetallorganyle	619
4.2.7	Hauptgruppenmetall- π -Komplexe	621
4.2.8	Subvalente Hauptgruppen- σ -Organyle und Element-Element- Bindungen	628
4.2.9	Kation-Aren- π -Wechselwirkungen	633
4.3	Übergangsmetallorganyle	635
4.3.1	Carbonylkomplexe	635
4.3.2	Carben-(Alkyliden-)Komplexe	674

4.3.3	Carbin-(Alkyldin-)Komplexe	685
4.3.4	Übergangsmetall- π -Komplexe	688
4.3.5	Agostische Wechselwirkungen	712
4.3.6	Elementarreaktionen mit Metallorganen	714
4.3.7	Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide	723
4.4	Katalyse	725
4.4.1	Homogenkatalytische Verfahren	725
4.4.2	Heterogenkatalytische Verfahren	757

5 Bioorganische Chemie

Ralf Alfsasser

5.1	Einleitung	779
5.2	Transport und Speicherung von Metallionen	780
5.2.1	Ionenkanäle, Ionenpumpen, Ionophore	780
5.2.2	Funktionelle Metallionen: Eisen und Kupfer	784
5.3	Kalium, Natrium und Calcium: Signalübertragung und biologische Struktur	795
5.3.1	Überlegungen zur Steuerung von biologischen Prozessen	795
5.3.2	Grundlagen der Nervenleitung	796
5.3.3	Kaliumkanäle	798
5.3.4	Calciumionen als intrazelluläre Signalübermittler	800
5.4	Zink: Lewis-saure Katalyse und strukturgebende Funktion	802
5.4.1	Allgemeiner Überblick	802
5.4.2	Strukturgebende Wirkung von Zink	802
5.4.3	Zink in Enzymen	804
5.5	Wichtige bioorganische Kupfer- und Eisenkomplexe	811
5.5.1	Allgemeiner Überblick	811
5.5.2	Kupferproteine	811
5.5.3	Eisenproteine	814
5.6	Elektronentransferketten	820
5.6.1	Allgemeiner Überblick	820
5.6.2	Photosynthese und Atmungskette	821
5.6.3	Grundlagen des Elektronentransfers in Proteinen	827
5.7	Transport und Aktivierung von Sauerstoff	834
5.7.1	Sauerstofftransportproteine	834
5.7.2	Enzymatische Katalyse von Reaktionen mit Sauerstoff	836
5.7.3	Cytochrom P-450	839
5.7.4	Protocatechuat-3,4-Dioxygenase (3,4-PCD)	841
5.7.5	Tyrosinase	843
5.7.6	Kupfer-Zink-Superoxiddismutase (SOD)	844
5.8	Vitamin und Cofaktor B ₁₂	845
5.8.1	Historisches und biologische Bedeutung	845
5.8.2	Allgemeine Strukturmerkmale	846
5.8.3	Reaktivität von Cobalaminen	848
5.9	Biologische und medizinische Anwendungen von Metallkomplexen	850
5.9.1	Hintergrund	850
5.9.2	Nickelchelatchromatographie	851
5.9.3	Elektrochemische Hybridisierungssensoren	852
5.9.4	Radiopharmazeutika	853
5.9.5	Carbonylmethylimmunoassays (CMIA)	859

Biographische Daten der Autoren	863
Sachregister	865