

Inhalt

Teil I: Die chemische Bindung und Moleküleigenschaften

1	Einführung	3
2	Die chemische Bindung	9
2.1	Die Ionenbindung	10
2.1.1	Einführung	10
2.1.2	Die Ionisierungsenergie	10
2.1.3	Die Elektronenaffinität	12
2.1.4	Ionenkristalle und Ionenradien	14
2.1.5	Gitterenergie und Gitterenthalpie	16
2.1.6	Bestimmung von Gitterenergie und Gitterenthalpie	17
2.1.7	Bedeutung der Gitterenthalpie	19
2.1.8	Polarisation von Anionen durch Kationen	22
2.2	Moleküle und ihre Geometrie	25
2.2.1	Strukturbestimmungsmethoden	25
2.2.2	Die VSEPR-Methode zur Strukturermittlung	26
2.3	Molekülsymmetrie und Punktgruppensymbole	36
2.4	Die kovalente Bindung	41
2.4.1	Das Molekül-Ion $[H_2]^+$	42
2.4.2	Das Molekül H_2	49
2.4.3	Homonukleare Moleküle mit <i>s</i> - und <i>p</i> -Orbitalen	53
2.4.4	Photoelektronenspektroskopie kleiner Moleküle	59
2.4.5	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	62
2.4.6	Dreiatomige Moleküle der Symmetrie $D_{\infty h}$	64
2.4.7	Dreiatomige Moleküle der Symmetrie C_{2v}	68
2.4.8	Vieratomige Moleküle der Symmetrie D_{3h}	70
2.4.9	Vieratomige Moleküle der Symmetrie C_{3v}	74
2.4.10	Fünfatomige Moleküle	77
2.5	Die koordinative Bindung	79
2.6	Hyperkoordinierte oder hypervalente Verbindungen	83
2.7	Quantenchemische Berechnung von Struktur und Eigenschaften von Molekülen	90
2.7.1	Physikalische Grundlagen: <i>ab initio</i> -Methoden	90
2.7.2	Näherungen für die Wellenfunktion/Molekülorbitale	91
2.7.3	<i>Ab initio</i> -Methoden: Näherungen für den HAMILTON-Operator	95
2.7.4	<i>Ab initio</i> -Methoden: Das Basissatz- und Korrelations-Limit	98
2.7.5	DFT-Methoden	99
2.7.6	Ablauf einer quantenchemischen Geometrieoptimierung	101
2.7.7	Qualität der Geometrieoptimierung am Beispiel von P_4 und S_4N_4	101
2.7.8	Berechnung physikalischer Messgrößen	103

3	Die VAN DER WAALS-Wechselwirkung	105
3.1	Der Dipoleffekt	105
3.2	Der Induktionseffekt	107
3.3	Der Dispersionseffekt	108
3.4	VAN DER WAALS-Radien	110
3.5	VAN DER WAALS-Moleküle	112
4	Bindungseigenschaften	115
4.1	Allgemeines	115
4.2	Bindungsenthalpie und Dissoziationsenthalpie	116
4.2.1	Zweiatomige Moleküle	116
4.2.2	Mehratomige Moleküle	119
4.2.3	Warum ist Sauerstoff gasförmig und Schwefel fest?	123
4.3	Der Kernabstand	125
4.4	Die Valenzkraftkonstante	128
4.4.1	Zweiatomige Moleküle	128
4.4.2	Zweiatomige Gruppen	130
4.4.3	Dreiatomige Moleküle	131
4.5	Zusammenhänge zwischen den Bindungseigenschaften	133
4.6	Polarität kovalenter Bindungen und Elektronegativität	135
4.6.1	Allgemeines	135
4.6.2	Elektronegativitäten	136
4.6.3	Das Bindungsmoment	142
4.7	Elektronendichteverteilung in Molekülen und Kristallen	146

Teil II: Chemie der Nichtmetalle

5	Wasserstoff	149
5.1	Elementarer Wasserstoff	151
5.2	Wasserstoff-Ionen H^+	156
5.3	Säuren	159
5.4	Basen	163
5.5	Die relative Stärke von Säuren und Basen	164
5.5.1	Verdünnte Lösungen	164
5.5.2	Konzentrierte und wasserfreie Säuren	168
5.6	Die Wasserstoffbrückenbindung	170
5.6.1	Allgemeines	170
5.6.2	Allgemeine Eigenschaften von Wasserstoffbrücken	171
5.6.3	Experimenteller Nachweis von Wasserstoffbrücken	173
5.6.4	Beispiele für Wasserstoffbrückenbindungen	176
5.6.5	Theorie der Wasserstoffbrückenbindung	186
5.7	Wasserstoffverbindungen (Hydride)	189
5.7.1	Allgemeines	189
5.7.2	Kovalente Hydride	190
5.7.3	H_2 als Komplexligand	191
5.7.4	Salzartige Hydride	193
5.7.5	Metall- oder legierungsartige Hydride (Einlagerungshydride)	196

6	Bor	199
6.1	Allgemeines	199
6.2	Bindungsverhältnisse	200
6.2.1	Lewis Acidität und Adduktbildung	200
6.2.2	Koordinationszahlen und Mehrfachbindungen	203
6.2.3	Ähnlichkeiten und Unterschiede gegenüber anderen Nichtmetallen	204
6.3	Elementares Bor	205
6.3.1	Herstellung	206
6.3.2	Kristallstrukturen	207
6.3.3	Bindungsverhältnisse	208
6.4	Metallboride und Borcarbid	210
6.4.1	Boride	210
6.4.2	Borcarbid	212
6.5	Borane und Hydroborate	213
6.5.1	Allgemeines	213
6.5.2	Diboran	214
6.5.3	Höhere Borane	216
6.5.4	Hydroborate	219
6.6	Organoborane	222
6.7	Carborane	223
6.8	Borhalogenide	225
6.8.1	Trihalogenide	225
6.8.2	Subhalogenide	227
6.9	Sauerstoffverbindungen des Bors	229
6.9.1	Allgemeines	229
6.9.2	Bortrioxid und Borsäuren	229
6.9.3	Borate	232
6.10	Bor-Stickstoff-Verbindungen	234
6.10.1	Bindungsverhältnisse	234
6.10.2	Ammoniak-Boran	236
6.10.3	Borazin	237
6.10.4	Bornitrid	239
6.10.5	Nitridoborate	241
7	Kohlenstoff	243
7.1	Allgemeines	243
7.2	Bindungsverhältnisse	244
7.3	Modifikationen des Kohlenstoffs	249
7.3.1	Graphit und Graphen	249
7.3.2	Diamant	252
7.3.3	Fullerene	255
7.3.4	Kohlenstoff-Nanoröhren	259
7.4	Graphitverbindungen	260
7.4.1	Kovalente Graphitverbindungen	261
7.4.2	Ionische Graphitverbindungen	263
7.5	Ruß, Kohle und Koks	266

7.6	Halogenide des Kohlenstoffs	268
7.7	Chalkogenide des Kohlenstoffs	268
7.7.1	Oxide	268
7.7.2	Sulfide, Selenide, Telluride	272
7.7.3	Kohlensäuren und Carbonate	274
7.8	Nitride des Kohlenstoffs	278
7.8.1	Hydrogencyanid und Cyanide	278
7.8.2	Binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen	279
8	Silicium und Germanium	281
8.1	Allgemeines	281
8.2	Bindungsverhältnisse	282
8.3	Die Elemente	288
8.4	Silicide und Germanide	291
8.5	Hydride von Silicium und Germanium	293
8.5.1	Herstellung der Hydride	294
8.5.2	Reaktion der Silane und Germane	295
8.6	Halogenide von Silicium und Germanium	296
8.6.1	Fluoride	297
8.6.2	Chloride	298
8.6.3	Sonstige Si-Halogenide	299
8.7	Oxide von Silicium und Germanium	300
8.7.1	Dioxide	300
8.7.2	Siliciummonoxid	302
8.7.3	Germaniumoxide	302
8.8	Oxosäuren, Silicate und Germanate	303
8.8.1	Kieselsäuren und Siloxane	303
8.8.2	Silicate	305
8.8.3	Germanate	311
8.9	Gläser	311
8.10	Silicium-Stickstoff-Verbindungen	315
8.11	Organosilicium-Verbindungen	316
8.11.1	Organosilane	316
8.11.2	Ungesättigte Organosilicium- und -germanium-Verbindungen	319
8.11.3	Organosiloxane (Silikone)	322
8.12	Sonstige Si-Verbindungen	324
8.12.1	Siliciumcarbid	324
8.12.2	Siliciumnitrid	325
8.12.3	Siliciumsulfide	326
9	Stickstoff	327
9.1	Elementarer Stickstoff	327
9.2	N ₂ als Komplexligand	329
9.3	Bindungsverhältnisse in Stickstoffverbindungen	332
9.4	Hydride des Stickstoffs	338
9.4.1	Allgemeines	338

9.4.2	Ammoniak NH_3	338
9.4.3	Hydrazin N_2H_4	342
9.4.4	Diazen (Diimin) N_2H_2	344
9.4.5	Hydrogenazid HN_3 und Azide	345
9.4.6	Tetrazen(2) N_4H_4	347
9.4.7	Hydroxylamin NH_2OH	348
9.4.8	Wasserähnliche Lösungsmittel	349
9.5	Halogenide und Oxidhalogenide des Stickstoffs	357
9.5.1	Halogenide	357
9.5.2	Oxidhalogenide	360
9.6	Oxide des Stickstoffs	362
9.6.1	Allgemeines	362
9.6.2	Distickstoffoxid N_2O	362
9.6.3	Stickstoffmonoxid NO und Distickstoffdioxid N_2O_2	363
9.6.4	Distickstofftrioxid N_2O_3	366
9.6.5	Stickstoffdioxid NO_2 und Distickstofftetroxid N_2O_4	367
9.6.6	Distickstoffpentoxid N_2O_5	368
9.7	Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	369
9.7.1	Allgemeines	369
9.7.2	Salpetersäure HNO_3 bzw. HONO_2	370
9.7.3	Peroxosalpetersäure HNO_4 bzw. HOONO_2	372
9.7.4	Salpetrige Säure HNO_2 bzw. HONO	373
9.7.5	Peroxosalpetrige Säure HOONO	374
9.7.6	Hyposalpetrige Säure $(\text{HON})_2$	375
10	Phosphor und Arsen	377
10.1	Allgemeines	377
10.2	Bindungsverhältnisse in P- und As-Verbindungen	377
10.3	Die Elemente Phosphor und Arsen	381
10.3.1	Herstellung der Elemente	381
10.3.2	Modifikationen von Phosphor und Arsen	382
10.4	Hydride von Phosphor und Arsen	387
10.4.1	Phosphan und Arsan	388
10.4.2	Diphosphan(4)	390
10.5	Phosphide	391
10.6	Organophosphane	393
10.7	Diphosphene und Phosphaalkine	395
10.8	Halogenide des Phosphors und Arsens	397
10.8.1	Trihalogenide EX_3	398
10.8.2	Tetrahalogenide E_2X_4	400
10.8.3	Pentahalogenide EX_5	400
10.8.4	Starke LEWIS-Säuren	402
10.9	Phosphorane und Arsorane	405
10.10	Oxide des Phosphors und Arsens	406
10.10.1	Phosphor(III)-oxid	407
10.10.2	Phosphor(III/V)-oxid	408
10.10.3	Phosphor(V)-oxid	409

10.10.4	Arsenoxide	410
10.11	Sulfide des Phosphors und Arsens	410
10.12	Oxosäuren von Phosphor und Arsen und deren Derivate	413
10.12.1	Oxosäuren mit einem P-Atom	413
10.12.2	Kondensierte Phosphorsäuren	417
10.12.3	Peroxophosphorsäuren	419
10.12.4	Thiophosphorsäuren	419
10.12.5	Halogeno- und Amidophosphorsäuren	420
10.12.6	Oxo- und Thiosäuren des Arsens und ihre Salze	420
10.13	Phosphor(V)-nitride und Nitridophosphate	421
10.14	Phosphazene	422
11	Sauerstoff	427
11.1	Elementarer Sauerstoff	427
11.1.1	Molekularer Sauerstoff O ₂	427
11.1.2	Atomarer Sauerstoff	435
11.1.3	Ozon O ₃	436
11.2	Bindungsverhältnisse am Sauerstoffatom in kovalenten und ionischen Verbindungen	441
11.2.1	Oxide	441
11.2.2	Peroxide	444
11.2.3	Superoxide	445
11.2.4	Ozonide	446
11.2.5	Dioxygenylverbindungen	447
11.2.6	Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Ionen [O ₂] ⁺ , [O ₂] ⁻ und [O ₂] ²⁻	448
11.3	Hydride des Sauerstoffs und Peroxoverbindungen	449
11.3.1	Allgemeines	449
11.3.2	Wasser	450
11.3.3	Wasserstoffperoxid H ₂ O ₂	451
11.3.4	Das Hydroxylradikal [OH] [•]	455
11.4	Fluoride des Sauerstoffs	457
11.4.1	Allgemeines	457
11.4.2	Sauerstoffdifluorid OF ₂	457
11.4.3	Disauerstoffdifluorid O ₂ F ₂	458
11.5	Bindungsverhältnisse in den Hydriden und Fluoriden des Sauerstoffs	458
12	Schwefel, Selen und Tellur	461
12.1	Allgemeines	461
12.2	Bindungsverhältnisse und Tendenzen in der 16. Gruppe	462
12.3	Herstellung der Elemente	465
12.3.1	Gewinnung von Schwefel	465
12.3.2	Herstellung von Selen und Tellur	466
12.4	Modifikationen der Chalkogene	467
12.4.1	Schwefel	467
12.4.2	Modifikationen von Selen und Tellur	475
12.5	Homoatomare Chalkogen-Kationen	476

12.6	Kettenaufbau- und -abbau-Reaktionen	479
12.7	Hydride der Chalkogene	480
12.7.1	Hydride H_2E ($E = S, Se, Te$)	480
12.7.2	Polysulfane H_2S_n ($n > 1$)	482
12.8	Metallchalkogenide	483
12.9	Diorganopolysulfane R_2S_n ($n > 1$)	488
12.10	Oxide der Chalkogene	489
12.10.1	Dioxide	489
12.10.2	Trioxide	492
12.10.3	Niedere Schwefeloxide	495
12.11	Oxo-, Thio- und Halogeno-Säuren der Chalkogene	496
12.11.1	Allgemeines	496
12.11.2	Schweflige Säure H_2SO_3	497
12.11.3	Selenige Säure H_2SeO_3 und Tellurige Säure H_2TeO_3	499
12.11.4	Schwefelsäure H_2SO_4	500
12.11.5	Selensäure H_2SeO_4 und die Tellursäuren H_2TeO_4 und $Te(OH)_6$	502
12.11.6	Peroxoerschwefelsäuren H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$	503
12.11.7	Halogenoschwefelsäuren $HS_nO_{3n}X$	503
12.11.8	Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ und Sulfandisulfonsäuren $H_2S_nO_6$	504
12.11.9	Dithionsäure $H_2S_2O_6$	505
12.11.10	Dithionige Säure $H_2S_2O_4$	506
12.12	Halogenide und Oxidhalogenide der Chalkogene	507
12.12.1	Allgemeines	507
12.12.2	Schwefelhalogenide	508
12.12.3	Schwefeloxidhalogenide	512
12.12.4	Selen- und Tellurhalogenide	513
12.13	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	515
13	Die Halogene	521
13.1	Allgemeines	521
13.2	Die Elemente Fluor bis Iod	522
13.3	Bindungsverhältnisse	524
13.4	Fluor	527
13.4.1	Herstellung von Fluor	527
13.4.2	Eigenschaften von Fluor	529
13.4.3	Herstellung von Fluoriden	530
13.4.4	Verwendung von Fluorverbindungen	531
13.4.5	Bindungsverhältnisse in Fluoriden	534
13.4.6	Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen	536
13.5	Chlor, Brom und Iod	538
13.5.1	Herstellung und Eigenschaften der Elemente	538
13.5.2	Halogenide	542
13.5.3	Polyhalogenid-Ionen	544
13.5.4	Positive Halogen-Ionen	547

13.5.5	Interhalogenverbindungen	549
13.5.6	Sauerstoff-Verbindungen von Chlor, Brom und Iod	552
13.6	Pseudohalogene	564
14	Die Edelgase	565
14.1	Allgemeines	565
14.2	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	566
14.3	Xenonverbindungen	567
14.3.1	Xenonfluoride	568
14.3.2	Reaktionen der Xenonfluoride	569
14.3.3	Oxide und Oxosalze des Xenons	572
14.3.4	Oxidfluoride des Xenons	574
14.3.5	Sonstige Xenon-Verbindungen	574
14.4	Verbindungen der übrigen Edelgase	576
14.5	Elektronegativitäten der Edelgase	577
14.6	Bindungsverhältnisse bei Edelgasverbindungen	578
14.6.1	Zweiatomige Moleküle und Ionen	578
14.6.2	Mehratomige Moleküle und Ionen	579
14.6.3	Existenz und Nichtexistenz von Edelgasverbindungen	581
	Sachregister	583