

James E. Huheey
Ellen A. Keiter
Richard L. Keiter

Anorganische Chemie

Prinzipien von Struktur und Reaktivität

2., neubearbeitete Auflage

übersetzt und erweitert von Ralf Steudel



Walter de Gruyter Berlin · New York 1995

Inhalt

Vorwort	V
Bemerkungen zur deutschen Ausgabe	VIII
An die Studenten	IX
Häufig gebrauchte Abkürzungen	XXIII
Häufig verwendete Symbole	XXVII
Kapitel 1 Was ist Anorganische Chemie	1
Die Anfänge der anorganischen Chemie	1
Ein Beispiel für anorganische Chemie	2
Die chemische Struktur der Zeolithe und anderer chemischer Systeme	4
Chemische Reaktivität	6
Schlußfolgerung	10
Kapitel 2 Die Struktur der Atome	11
Spektroskopie	11
Die Wellengleichung	14
Die Teilchen im Kasten	15
Das Wasserstoffatom	18
Die radiale Wellenfunktion R	18
Winkelabhängige Wellenfunktionen	23
Die Symmetrie der Orbitale	25
Die Energie der Orbitale	28
Atome mit mehr als einem Elektron	30
Der Elektronenspin und das Pauli-Prinzip	32
Das Aufbauprinzip	34
Atomzustände, Termsymbole und (erste) Hundsche Regel	36
Periodizität der Elementeigenschaften	37
Abschirmung	40
Die Größe der Atome	43
Ionisierungsenergie	45
Ionisierung	49
Elektronenaffinität	50
Kapitel 3 Symmetrie und Gruppentheorie	57
Symmetrieelemente und Symmetrieeoperationen	57
Die Spiegelebene (σ)	59

Das Inversionszentrum (i)	59
Drehachsen (C_n)	60
Identität (E)	63
Drehspiegelung (S_n)	63
Punktgruppen und Molekülsymmetrie	65
Punktgruppen sehr hoher Symmetrie	66
Punktgruppen geringer Symmetrie	66
Punktgruppen mit einer n -zähligen Drehachse C_n	66
Diedergruppen	69
Ein Fließschema zur Ermittlung der Punktsymmetrie	69
Irreduzible Darstellung und Charaktertafeln	72
Reduzible Darstellungen	76
Anwendungen der Punktgruppensymmetrie/Optische Aktivität	77
Dipolmomente	78
Infrarot- und Ramanspektroskopie	79
Kovalente Bindungen	86
Kristallographie	90
Fehlordnung	97
Kapitel 4 Bindungsmodelle in der Anorganischen Chemie, Teil 1:	111
Die Ionenbindung	111
Eigenschaften von Ionenverbindungen	111
Voraussetzungen für das Auftreten von Ionenbindungen	113
Strukturen von Kristallgittern	113
Die Gitterenergie	119
Der Born-Haber-Kreisprozeß	125
Berechnungen nach dem Born-Haber-Kreisprozeß	126
Größeneffekte/Ionenradien	132
Faktoren, die die Radien von Ionen beeinflussen	133
Radien mehratomer Ionen	137
Packungsdichte und Kristallstruktur	139
Radienverhältnis (Radienquotient)	144
Vorhersage der Stabilität ionischer Verbindungen durch thermochemische Berechnungen	149
Kovalenter Charakter vorwiegend ionischer Bindungen	151
Folgen der Polarisierung	154
Schlußfolgerung	157
Kapitel 5 Bindungsmodelle der Anorganischen Chemie, Teil 2:	162
Die kovalente Bindung	162
Die Lewis-Struktur	162
Bindungstheorien	163
Die Valenzstruktur-Theorie (Valence Bond-Theorie)	164
Formale Ladungen	171

Hybridisierung	174
Hybridisierung und Überlappung	179
Die Molekülorbital-Theorie	180
Symmetrie und Überlappung	184
Die Symmetrie von Molekülorbitalen	186
Molekülorbitale in homonuclearen zweiatomigen Molekülen	187
Molekülorbitale in heteronuclearen zweiatomigen Molekülen	196
Molekülorbitale in dreiatomigen Molekülen und Ionen	202
Elektronegativität	209
Elektronegativitäten nach Mulliken und Jaffé	210
Neuere Entwicklungen in der Theorie der Elektronegativität	218
Veränderlichkeit der Elektronegativität	220
Andere Methoden zur Ermittlung der Elektronegativitäten	223
Wahl des Elektronegativitätssystems	224
Wahl der Hybridisierung bei den Nichtmetallen	224
Gruppenelektronegativitäten	225
Methoden zur Ermittlung von Ladungen: Elektronegativitätsausgleich	227
Kapitel 6 Struktur und Reaktivität von Molekülen	233
Die Struktur von Molekülen	233
Die Theorie der Abstoßung zwischen Elektronenpaaren der Valenzschale (VSEPR-Theorie)	233
Strukturen von Molekülen mit einsamen Elektronenpaaren	237
Zusammenfassung der VSEPR-Regeln	249
Molekülorbitale und Molekülstruktur	250
Molekülstruktur und Hybridisierung	252
Bents Regel und die Hybridisierungsenergien	257
Beeinflussung der Struktur durch Abstoßung zwischen den gebundenen Gruppen („nichtbindende Wechselwirkungen“)	262
Gebogene Bindungen	264
Kernabstände und Bindungsgrade	264
Experimentelle Bestimmung von Molekülstrukturen	267
Röntgenbeugung	267
Methoden, die auf der Molekülsymmetrie beruhen	269
Einige einfache Reaktionen kovalent gebundener Moleküle	271
Molekül inversion	274
Berry-Pseudorotation	275
Nucleophile Substitution	278
Mechanismen mit freien Radikalen	279
Kapitel 7 Der feste Zustand	288
Die Strukturen komplexer Festkörper	289
Ein zweiter Blick auf den Übergang von Ionenbindung zur kovalenten Bindung	294

Schichtstrukturen	296
Ein zweiter Blick auf die Madelung-Faktoren	299
Kristallfehler	300
Leitfähigkeit von Ionenkristallen/Leitfähigkeit durch Ionenwanderung	303
Festkörper mit kovalenter Bindung/Klassifizierung von Festkörpern	308
Bändertheorie	308
Eigenhalbleiter und Photohalbleiter	311
Dotierungshalbleiter und Fehlstellenhalbleiter	314
Festkörper mit polaren Bindungen	316
Der ThCr_2Si_2 -Strukturtyp	316
Hochtemperatur-Supraleiter	326
Kapitel 8 Chemische Kräfte	333
Kernabstände und Atomradien	333
van der Waals-Radien	333
Ionenradien	334
Kovalenzradien	337
Die verschiedenen Arten chemischer Kräfte/Kovalente Bindung	341
Ionenbindung	341
Kräfte zwischen Ionen und Dipolen	342
Dipol-Dipol-Wechselwirkungen	343
Wechselwirkungen mit induzierten Dipolen	344
Wechselwirkungen zwischen momentan auftretenden und induzierten Dipolen	344
Abstoßungskräfte	345
Zusammenfassung	345
Die Wasserstoffbrückenbindung	346
Hydrate und Clathrate	351
Auswirkungen chemischer Kräfte / Schmelz- und Siedepunkte	353
Löslichkeit	357
Kapitel 9 Säure-Base-Chemie	367
Säure-Base-Konzepte	367
Definition von Brønstedt und Lowry	367
Definition von Lux und Flood	368
Lösungsmittel als Säure-Base-Systeme	370
Definition von Lewis	374
Definition von Usanovich	375
Ein verallgemeinertes Säure-Base-Konzept	376
Die Stärke von Säuren und Basen / Gasphasen-Basizitäten:	
Protonenaffinitäten	380
Gasphasen-Aciditäten: Protonenabgabe	383
Gasphasen-Aciditäten: Elektronenaffinitäten	384

Lewis-Wechselwirkungen in unpolaren Lösungsmitteln	384
Systematik der Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen	387
Bindungsenergien	391
Sterische Einflüsse	393
„Protonenschwämme“	395
Solvatationseffekte und Säure-Base-„Anomalien“	395
Harte und weiche Säuren und Basen	397
Die Klassifizierung von Säuren und Basen als „hart“ oder „weich“	399
Beziehung zwischen der Stärke von Säuren und Basen und ihrer Härte bzw. Weichheit	399
„Symbiose“	403
Theoretische Grundlagen für die Begriffe „hart“ und „weich“	404
Zusammenhang zwischen Elektronegativität und hartem und weichem Verhalten	404
Kapitel 10 Chemie in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen	415
Wasser	416
Nichtwäßrige Lösungsmittel/Ammoniak	416
Lösungen von Metallen in Ammoniak	419
Schwefelsäure	421
Zusammenfassender Überblick über Protonen-haltige Lösungsmittel	424
Protonen-freie (aprotische) Lösungsmittel	427
Salzschmelzen	433
Solvenseigenschaften	433
Salzschmelzen bei Raumtemperatur	434
Lösungen von Metallen	437
Komplexbildung	438
Feste saure und basische Katalysatoren	438
Elektrodenpotentiale und elektromotorische Kräfte	439
Elektrochemie in nichtwäßrigen Lösungen	443
Hydrometallurgie	444
Kapitel 11 Koordinationsverbindungen: Bindungstheorie, Spektren und Magnetismus	449
Bindungsverhältnisse in Koordinationsverbindungen	453
Valenzstruktur-Theorie	454
Elektroneutralitätsprinzip und Rückbindung	456
Kristallfeld-Theorie	458
Ligandenfeld-Effekte: Oktaedersymmetrie	461
Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie	464
Tetragonale Symmetrie und planar-quadratische Komplexe	468
Orbitalaufspaltung in Feldern anderer Symmetrie	470
Faktoren, die die Größe von Δ beeinflussen	470

Anwendung der Kristallfeld-Theorie	474
Molekülorbitale-Theorie	480
Oktaedrische Komplexe	481
Tetraedrische und quadratische Komplexe	486
π -Bindungen und Molekülorbital-Theorie	488
Experimentelle Beweise für π -Bindungen	494
Elektronenspektren von Komplexen	504
Tanabe-Sugano-Diagramme	515
Tetragonale Abweichungen von der Oktaedersymmetrie	521
Charge-transfer-Spektren	531
Magnetische Eigenschaften von Komplexen	534
Kapitel 12 Koordinationsverbindungen: Struktur	551
Koordinationszahl 1	551
Koordinationszahl 2	552
Koordinationszahl 3	553
Koordinationszahl 4	555
Tetraedrische Komplexe	555
Quadratisch-planare Komplexe	557
Koordinationszahl 5	560
Bevorzugung bestimmter Positionen in trigonal-bipyramidalen Komplexen	563
Bevorzugung bestimmter Positionen in quadratisch-pyramidalen Komplexen	566
Magnetische und spektroskopische Eigenschaften	566
Isomerie fünffach koordinierter Komplexe	568
Koordinationszahl 6	571
Verzerrungen des idealen Oktaeders	571
Trigonales Prisma	572
Geometrische Isomerie bei oktaedrischen Komplexen	575
Optische Isomerie bei oktaedrischen Komplexen	576
Trennung optisch aktiver Komplexe (Racemattrennung)	578
Die absolute Konfiguration von Komplexen	579
Spektroskopische Methoden	582
Steroselektivität und die Konformation von Chelatringen	584
Katalyse asymmetrischer Synthesen durch Koordinationsverbindungen	588
Koordinationszahl 7	589
Koordinationszahl 8	594
Höhere Koordinationszahlen	598
Allgemeines über Koordinationszahlen	599
Bindungsisomerie	600
Elektronische Effekte	603
Sterische Effekte	605
Symbiose	607
Berliner Blau und verwandte Strukturen	608

Andere Isomerie-Arten	610
Ligandenisomerie	610
Ionisationsisomerie	611
Hydratations-(Solvatations)-isomerie	611
Koordinationsisomerie	612
Der Chelat-Effekt	612
Makrocyclen	615
Kapitel 13 Koordinationsverbindungen: Reaktionen, Kinetik und Mechanismen	629
Substitutionsreaktionen bei quadratisch-planaren Komplexen	630
Das Geschwindigkeitsgesetz für nucleophile Substitutionen bei quadratisch-planaren Komplexen	632
Der <i>trans</i> -Effekt	636
Mechanismus der nucleophilen Substitution bei quadratisch-planaren Komplexen	639
Thermodynamische und kinetische Stabilität	641
Kinetik der Substitutionsreaktionen bei oktaedrischen Komplexen	643
Ligandenfeldeffekte und Reaktionsgeschwindigkeiten	645
Mechanismen der Substitutionsreaktionen bei oktaedrischen Komplexen	646
Einfluß von Säuren und Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeiten	650
Racemisierung und Isomerisierung	652
Mechanismen und Redoxreaktionen	655
Elektronenübergang über die äußere Sphäre: „outer-sphere“-Mechanismus	
„outer-sphere“-Elektronenübergänge unter Beteiligung elektronisch angeregter Komplexe	661
Elektronenübertragung in der inneren Sphäre: „inner-sphere“-Mechanismus	
Gemischtvalenzkomplexe	667
Anwendungen in der bioanorganischen Chemie	670
Kapitel 14 Chemie der Übergangsmetalle	680
Allgemeine Tendenzen innerhalb der Perioden	681
Die verschiedenen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle/Niedrige positive und negative Oxidationsstufen	683
Bereich der Oxidationsstufen	684
Vergleich von Eigenschaften anhand der Oxidationsstufen	685
Die Elemente Kalium bis Zink: Vergleich der Eigenschaften anhand der Elektronenkonfiguration	686
Die Konfiguration $3d^0$	686
Die Konfiguration $3d^1$	687
Die Konfiguration $3d^2$	688
Die Konfiguration $3d^3$	688
Die Konfiguration $3d^4$	688
Die Konfiguration $3d^5$	689

Die Konfiguration $3d^6$	689
Die Konfiguration $3d^7$	690
Die Konfiguration $3d^8$	690
Die Konfiguration $3d^9$	691
Die Konfiguration $3d^{10}$	692
Die $4d$ - und $5d$ -Metalle	692
Oxidationsstufen und Standard-Reduktionspotentiale der Übergangsmetalle ..	694
Stabilität von Oxidationsstufen	694
Der Einfluß der Konzentration auf die Stabilität	696
Erste Hauptgruppe	700
Zweite Hauptgruppe	700
Dritte Nebengruppe	701
Vierte Nebengruppe	701
Fünfte Nebengruppe	701
Sechste Nebengruppe	702
Siebente Nebengruppe	703
Achte Nebengruppe	703
Erste Nebengruppe	705
Zweite Nebengruppe	706
Die Lanthanoide, Actinoide und Transactinoid-Elemente	707
Stabile Oxidationsstufen	708
Die Lanthanoiden- und Actinoiden-Kontraktion	711
Die f -Orbitale	712
Unterschiede zwischen $4f$ - und $5f$ -Orbitalen	712
Absorptionsspektren der Lanthanoid- und Actinoid-Ionen	715
Magnetische Eigenschaften der Lanthanoide und Actinoide	715
Koordinationsverbindungen/Vergleich zwischen inneren	
Übergangselementen und Übergangsmetallen	717
Trennung der Seltenerd-Metalle und der Actinoide	719
Lanthanoid-Chelate	721
Die Transactinoid-Elemente	724
Periodizität bei den Translawrencium-Elementen	725
Kapitel 15 Organometall-Verbindungen	735
Die 18-Elektronen-Regel	736
Molekülorbital-Theorie und 18-Elektronen-Regel	736
Abzählung der Elektronen in Komplexen	738
Metallcarbonyle	743
Darstellung und Eigenschaften von Metallcarbonylen	745
Mehrkernige Carbonylkomplexe	747
Carbonylat-Anionen	753
Carbonylhydrid-Komplexe	755
Parallelen zur Nichtmetallchemie: Isolobale Fragmente	761
Nitrosylkomplexe	765
Distickstoff-Komplexe	768

Alkyl-, Carben-, Carbin- und Carbid-Komplexe	771
Alkylkomplexe	771
Carben-, Carbin- und Carbid-Komplexe	773
Nichtaromatische Alken- und Alkinkomplexe	778
Alkenkomplexe	778
Alkinkomplexe	781
Allyl- und Pentadienylkomplexe	783
Metallocene	787
Die Molekülorbitale der Metallocene	788
Strukturen von Cyclopentadienyl-Komplexen	792
Kovalente oder ionische Bindung	798
Darstellung von Cyclopentadienylverbindungen	800
Aromaten-(Aren)-Komplexe	800
Cycloheptatrien- und Tropylium-Komplexe	802
Cyclobutadien und Cyclooctatetraen als Komplexliganden	803
Reaktionen von Organometall-Komplexen/Substitutionsreaktionen bei	
Carbonylkomplexen	806
Kegelwinkel von Liganden	808
Oxidative Addition und Reduktive Eliminierung	811
Einschiebungs- und Eliminierungsreaktionen	817
Nucleophiler und elektrophiler Angriff auf Liganden	821
Carbonylat-Anionen als Nucleophile	825
Katalyse durch metallorganische Verbindungen	827
Hydrierung von Alkenen	828
Tolmans katalytische Kreisprozesse	831
Synthesegas	831
Die Hydroformylierung	833
Das Monsanto-Essigsäureverfahren	835
Das Wacker-Verfahren	837
Synthetisches Benzin	839
Ziegler-Natta-Katalyse	842
Immobilisierte homogene Katalysatoren	843
Ein Katalysator für die Photodehydrierung	843
Stereochemisch nicht-starre Moleküle	847
Schlußbemerkungen	856
Kapitel 16 Anorganische Ketten, Ringe, Käfige und Cluster	864
Ketten/Homoatomare Ketten	864
Silikat-Mineralien	869
Einlagerungsverbindungen	878
Eindimensionale elektrische Leiter	881
Isopolyanionen	884
Heteropolyanionen	889
Ringe	894
Borazine	894

Phosphazene	900
Phosphazen-Polymere	903
Andere anorganische Heterocyclus	905
Homocyclische Verbindungen	912
Käfig-Verbindungen	918
Bor-Verbindungen mit Käfigstruktur/Borane	923
Carborane	935
Metallacarborane	936
Strukturvorhersagen bei Heteroboranen und metallorganischen Clustern ..	938
Metallatomcluster	943
Zweikernige Verbindungen	945
Dreikernige Cluster	951
Vierkernige Cluster	952
Sechskernige Cluster	953
Polyatomare Zintl-Anionen und -Kationen	954
Chevreil-Phasen	955
Unendliche Ketten von Metallatomen	956
Darstellung von Metallclustern	957
Abschließende Bemerkungen	959
Kapitel 17 Die Chemie der Halogene und der Edelgase	964
Die Chemie der Edelgase/Die Entdeckung der Edelgase	965
Erste Kenntnisse von einer Chemie der Edelgase	965
Entdeckung stabiler, isolierbarer Edelgas-Verbindungen	968
Die Fluoride der Edelgase	969
Die Bindungsverhältnisse in Edelgasfluoriden	970
Strukturen isoelektronischer Halogenide mit 14 Valenzelektronen	973
Andere Verbindungen von Xenon	974
Stärke der Bindungen in Edelgas-Verbindungen	978
Die Chemie von Radon	978
Halogene in positiven Oxidationsstufen	979
Interhalogenverbindungen	979
Polyhalogenid-Ionen	981
Fluor-Sauerstoff-Verbindungen	985
Oxosäuren der schwereren Halogene	986
Halogenoxide und Halogenfluoridoxide	989
Halogen-Kationen	989
Halogenide	991
Physikalische Eigenschaften anorganischer Halogen-Verbindungen	991
Die Anomalie des Fluors	992
Astat	995
Pseudohalogene	996
Elektrochemie der Halogene	997

Kapitel 18 Periodizität	1002
Grundsätzliche Tendenzen	1002
Anomalien der ersten beiden Perioden	1003
Einfluß der Atomgröße bei Nichtmetallen	1004
Schrägbeziehungen	1005
Die Verwendung von p -Orbitalen für π -Bindungen	1006
Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Kohlenstoff und Silicium	1007
Analogien und Gegensätze zwischen Stickstoff und Phosphor	1009
Abschließende Bemerkungen über $p_{\pi} - p_{\pi}$ -Bindungen bei schweren Nichtmetallen	1011
Verwenden Nichtmetalle ihre d -Orbitale?/Theoretische Einwände <i>gegen die</i> Beteiligung von d -Orbitalen bei Nichtmetallen	1012
Experimentelle Hinweise auf $d_{\pi} - d_{\pi}$ -Bindungen: die Phosphor-Sauerstoff- Bindung in Phosphorylverbindungen	1014
Hinweise auf d -Orbital-Beteiligung aus Bindungswinkeln	1019
π -Bindungen bei den höheren Homologen	1020
Theoretische Argumente <i>für</i> eine Beteiligung von d -Orbitalen	1020
Experimentelle Hinweise auf die Kontraktion von d -Orbitalen und ihre Mitwirkung an Bindungen	1021
Reaktivität und d -Orbital-Beteiligung	1023
Anomale Änderungen von Eigenschaften bei homologen Nichtmetallen und auf die d -Elemente folgenden Metalle	1025
Das Widerstreben gegen die Ausbildung der höchsten Oxidationsstufen bei den Nichtmetallen der vierten Periode	1025
Anomalien in der dritten und vierten Hauptgruppe	1025
Der Einfluß des „inerten“ Elektronenpaares	1026
Relativistische Effekte	1028
„Anomale“ Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten	1029
Alternierende Elektronegativitäten bei den schwereren Nichtmetallen	1033
Abschließende Bemerkungen	1035
 Kapitel 19 Anorganische Chemie biologischer Systeme	 1039
Energiequellen für das Leben/Von der Photosynthese unabhängige Lebensprozesse	1039
Metall-Porphyrin-Komplexe und Atmung	1041
Cytochrome	1041
Bindung, Transport und Nutzung von Disauerstoff	1046
Die Wechselwirkung zwischen Häm und Disauerstoff	1046
Die Bindung von Disauerstoff an Myoglobin	1049
Die Physiologie von Myoglobin und Hämoglobin	1052
Struktur und Funktion von Hämoglobin	1054
Andere biologische Disauerstoff-Überträger	1061
Elektronentransfer, Atmung und Photosynthese	1964
Ferredoxine und Rubredoxine	1064

Blaue Kupferproteine	1064
Photosynthese	1071
Chlorophyll und die photosynthetischen Reaktionszentren	1072
Enzyme	1076
Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion	1076
Inhibierung und Vergiftung	1080
Vitamin B ₁₂ und die B ₁₂ -Coenzyme	1085
Metallothioneine	1088
Stickstoff-Fixierung	1090
Stickstoff-Fixierung <i>in vitro</i>	1090
Stickstoff-Fixierung <i>in vivo</i>	1091
Die Biochemie des Eisens	1096
Verfügbarkeit von Eisen	1096
Konkurrenz um Eisen	1099
Essentielle Elemente und Spurenelemente in biologischen Systemen	1102
Überblick über essentielle und Spurenelemente anhand des Periodensystems	1112
Biologische Bedeutung, biologische Eignung und relative Häufigkeit	1112
Anpassung an die natürliche Häufigkeit der Elemente	1116
Biochemie der Nichtmetalle	1118
Gerüstsubstanzen	1118
Medizinische Chemie/Antibiotika	1119
Chelat-Therapie	1121
Metallkomplexe als Sonden für Nucleinsäuren	1124
Postscript	1126
Anhang A Literatur zur Anorganischen Chemie	1132
Anhang B Maßeinheiten und Umrechnungsfaktoren	1134
Anhang C Atomare Zustände und Termsymbole	1139
Anhang D Charaktertafeln	1146
Anhang E Bindungsenergien und Kernabstände	1155
Anhang F Standardreduktionspotentiale der Elemente	1168
Anhang G Tanabe–Sugano-Diagramme	1170
Anhang H Modelle, Stereochemie und der Gebrauch von Sterobildern	1173
Anhang I Nomenklatur-Regeln der Anorganischen Chemie	1180
Tabelle der Elemente	1223
Index	1225