

Erwin Riedel (Herausgeber)

Moderne Anorganische Chemie

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

2. Auflage



Walter de Gruyter · Berlin · New York

Inhaltsverzeichnis

1. Nichtmetallchemie	1
<i>Thomas M. Klapötke</i>	
1.1 Arbeitstechniken und Analysenmethoden	1
1.1.1 Arbeitstechniken	1
1.1.2 Analysenmethoden	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 ₂ -Molekül	18
1.2.2 Die Wasserstoffverbindungen der 14., 15. und 16. Gruppe	24
1.2.2.1 Hybridisierung bei den Hydriden BeH ₂ , BH ₃ und CH ₄ im Vergleich zu MgH ₂ , AlH ₃ und SiH ₄	25
1.2.2.2 Die Strukturen der Moleküle NH ₃ und H ₂ O im Vergleich zu PH ₃ und H ₂ S	27
1.2.2.3 Die Stabilität von Fluoroplumbanen des Typs PbH _{4-n} F _n	30
1.2.3 Die Dimerisierung von BH ₃ zu B ₂ H ₆	33
1.3 Die VB-Beschreibung von elektronenreichen Molekülen: Hypervalenz und Hyperkoordination	35
1.3.1 Increased-Valence-Strukturen	36
1.3.2 Die Beschreibung der Moleküle O ₂ , O ₃ und einiger hyperkoordinierter Moleküle	42
1.4 Die Chemie der Edelgase	48
1.4.1 Geschichtliches	48
1.4.2 Das Xe ₂ ⁺ -Kation	49
1.4.3 Edelgashalogenide	49
1.4.3.1 Binäre Edelgashalogenide	49
1.4.3.2 Xenon- und Krypton-Fluor-Kationen	53
1.4.3.3 Xenon-Fluor-Anionen	53
1.4.4 Xenon-Oxide	55
1.4.4.1 Neutrale Xe-Oxide und binäre Oxoanionen	55
1.4.4.2 Xenon-Oxofluoride und Xe-O-Anionen und -Kationen	56
1.4.5 Weitere Verbindungen mit Xe-O- und Kr-O-Bindungen	57
1.4.6 Xenon- und Krypton-Stickstoff-Verbindungen	59
1.4.7 Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen	62
1.4.8 Edelgas-Beryllium-Verbindungen	63
1.4.9 Edelgas-Gold-Verbindungen	65
1.5 Die Halogenverbindungen der Nichtmetalle	67
1.5.1 Sauerstofffluoride	67
1.5.2 Halogenoxide	69
1.5.2.1 ClO ₂ , Cl ₂ O ₆ und Cl ₂ O ₇	71
1.5.2.2 Br ₂ O ₃ und Br ₂ O ₅	72

X Inhalt

1.5.2.3	I_2O_4 , I_2O_5 und I_2O_6	72
1.5.3	Stickstoff-Halogen-Verbindungen.....	74
1.5.3.1	Stickstoff-Fluor-Verbindungen.....	74
1.5.3.1.1	Stickstofftrifluorid, NF_3	74
1.5.3.1.2	Das Tetrafluorammonium-Kation, NF_4^+ und das Nitrosyltrifluorid, NOF_3	75
1.5.3.1.3	Distickstofftetrafluorid, N_2F_4 , und das $N_2F_3^+$ -Kation.....	79
1.5.3.1.4	Distickstoffdifluorid, N_2F_2 , das N_2F^+ -Kation und das N_5^+ -Kation	80
1.5.3.2	Stickstoff-Chlor-, -Brom- und -Iod-Verbindungen	82
1.5.3.2.1	Trihalogenonitride	82
1.5.3.3	Die Halogenazide	84
1.6	Die Oxide des Stickstoffs und Nitroverbindungen.....	86
1.6.1	Die Oxide des Stickstoffs	86
1.6.1.1	Das Tetrastickstoffmonoxid, N_4O	87
1.6.1.2	Das Distickstoffmonoxid, N_2O	90
1.6.1.3	Die Moleküle NO und N_2O_2	91
1.6.1.4	NO_2 , N_2O_4 und N_2O_3	92
1.6.2	Umweltrelevanz	93
1.6.2.1	Atmosphärisches NO_x	93
1.6.2.2	Das Ozonloch	94
1.6.3	Nitroverbindungen als hochenergetische Materialien.....	95
1.6.3.1	Explosivstoffe und Raketentreibstoffe	95
1.6.3.2	Synthese.....	96
1.7	Chemie in supersauren Lösungen	100
1.7.1	Supersäuren	100
1.7.2	Carbokationen	104
1.8	Ketten, Ringe und Käfige	107
1.8.1	Klassifizierung.....	107
1.8.2	Element-Modifikationen am Beispiel Schwefel und Stickstoff	109
1.8.2.1	Die Modifikationen des Schwefels	109
1.8.2.2	Die Modifikationen des Stickstoffs	110
1.8.3	Vom Käfig über einen pseudoaromatischen Ring zum Polymer: S_4N_4 , S_2N_2 , $(SN)_x$	114
1.8.3.1	Tetraschwefeltetranitrid, S_4N_4	114
1.8.3.2	Dischwefeldinitrid, S_2N_2	117
1.8.3.3	Pseudoaromatische anorganische Ringsysteme.....	120
1.8.3.4	Polymeres Schwefelnitrid, $(SN)_x$	121
1.9	Verbindungen mit Elementen in niedrigen Koordinationszahlen und Mehrfachbindungen	123
1.10	Elektronendomänen und das VSEPR-Modell	130
1.10.1	Das Pauli-Prinzip	130
1.10.2	Elektronenpaardomänen	132
1.10.3	Mehrfachbindungsdomänen	135
1.10.4	Die Elektronendichte und ihr Laplace-Operator	137
1.10.5	Die Halogenide der Erdalkalimetalle	140
1.11	Struktur und Energie.....	143
1.11.1	Was ist Struktur?.....	143
1.11.2	Molekülzustandsmodelle und Energie-Hyperflächen.....	145
1.11.3	Intrinsische Stabilität	146
1.11.4	Hammond's Postulat	147

1.11.5 Das Konzept der lokalisierten Bindungen: Die NBO-Analyse	149
1.12 Übungsaufgaben	153
1.12.1 Aufgaben	153
1.12.2 Antworten	157
1.13 Literatur	163
2. Komplex- und Koordinationschemie	167
<i>Christoph Janiak</i>	
2.1 Allgemeines	167
2.2 Nomenklatur von Komplexverbindungen	168
2.3 Struktur und Geometrie von Komplexverbindungen	171
2.4 Liganden	177
2.5 Komplexbildungsgleichgewichte	181
2.6 Der Chelateffekt	183
2.7 Isomerie bei Komplexverbindungen	196
2.8 Cotton-Effekt, Circular dichroismus und optische Rotationsdispersion	205
2.9 Die Bindung in Komplexen	207
2.10 Stabilität von Metallkomplexen	260
2.11 Reaktivität von Metallkomplexen, Kinetik und Mechanismen	264
2.11.1 Substitutionsreaktionen	264
2.11.2 Redoxreaktionen – Elektronentransfer zwischen Komplexen	274
2.11.3 Ligandenreaktionen in der Koordinationssphäre von Metallen	284
2.12 Spezielle Themen	288
2.12.1 Metall-Disauerstoff-Komplexe	288
2.12.2 Metall-Distickstoff-Komplexe	294
2.12.3 Metall-Nitrosyl-Komplexe	299
2.12.4 Cyano-Metallkomplexe	307
2.12.5 Metall-Metall-Bindungen	312
2.12.6 Medizinische Anwendungen von Metallkomplexen	316
2.12.7 Koordinationspolymere	319
2.13 Aufgaben	323
2.14 Lösungen	329
2.15 Literaturverzeichnis	338
2.16 Anhang	341
2.16.1 Molekülsymmetrie und Gruppentheorie	341
2.16.2 Systematische Ermittlung von Termsymbolen	347
3. Festkörperchemie	351
<i>Hans-Jürgen Meyer</i>	
3.1 Festkörperreaktionen	352
3.1.1 Reaktionsbehälter	353
3.1.2 Fest-fest-Reaktionen	354
3.1.3 Reaktionen in Schmelzen	356
3.1.4 Chemische Transportreaktionen	357
3.1.5 Reaktionen bei „tiefen“ Temperaturen	361

3.1.6	Modifizierung von Feststoffen	362
3.1.6.1	Interkalation	362
3.1.6.2	Ionenaustausch	364
3.1.7	Reaktionen bei hohen Drücken	365
3.1.7.1	Reaktive Gase	365
3.1.7.2	Solvothermalysen	365
3.1.7.3	Fest-fest-Reaktionen bei hohen Drücken	367
3.2	Beschreibung von Kristallstrukturen	369
3.2.1	Dichteste Packungen von Atomen	370
3.2.2	Lückenbesetzungen in dichtest gepackten Strukturen	372
3.2.3	Beschreibung wichtiger Strukturtypen	372
3.3	Kristalldefekte	379
3.3.1	Rotationen	379
3.3.2	Versetzungen	380
3.3.3	Punktdefekte nach Schottky und Frenkel	380
3.3.4	Farbzentren	381
3.3.5	Platztausch von Atomen (Ordnungs-Unterordnungs-Vorgänge)	381
3.3.6	Fehlordnung über Leerstellen	383
3.3.7	Nicht stöchiometrische Phasen	386
3.3.8	Dotierung und feste Lösungen	386
3.3.9	Scherstrukturen	387
3.4	Galvanische Ketten für technische Anwendungen	389
3.4.1	Messung von Sauerstoffpartialdrücken	389
3.4.2	Brennstoffzellen und Wasserdampfelektrolyse	390
3.4.3	Batterien und Festelektrolyte	390
3.5	Elektronische Strukturen fester Stoffe	393
3.5.1	Die lineare Anordnung von Wasserstoffatomen	394
3.5.2	Peierls-Verzerrung der linearen H-Kette	397
3.5.3	Bandstrukturen in drei Dimensionen – Brillouin-Zonen	399
3.5.4	Bandstrukturen anhand von Beispielen	400
3.5.4.1	Die Bandstruktur der $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ -Säulen in der Struktur von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	400
3.5.4.2	Die Bandstruktur von ReO_3 – ein dreidimensionales d^1 -Metall	403
3.5.4.3	Die Bandstruktur von MoS_2 – ein d^2 -Halbleiter	404
3.5.4.4	Die Bandstruktur von LaI_2 – ein d^1 -Metall	406
3.5.5	Metall-Metall-Bindungen	407
3.5.6	Peierls-Verzerrung und Ladungsdichtewelle (CDW)	409
3.6	Magnetische Eigenschaften von Feststoffen	409
3.6.1	Diamagnetismus	411
3.6.2	Paramagnetismus	412
3.6.3	Kooperative Eigenschaften	416
3.6.4	Ferromagnetische Ordnung	417
3.6.5	Magnetische Kopplungsmechanismen	418
3.6.6	Antiferromagnetische Ordnung	419
3.6.7	Paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen	419
3.7	Der metallische Zustand	420
3.7.1	Metalle	420
3.7.2	Intermetallische Systeme	423
3.7.3	Legierungen	423
3.7.4	Hume-Rothery-Phasen	424
3.7.5	Laves-Phasen	426

3.7.6 Zintl-Phasen	427
3.7.6.1 Die Synthese von Zintl-Phasen	428
3.7.6.2 Beispiele für Zintl-Phasen	429
3.7.6.3 Salzartige Zintl-Phasen mit isolierten Anionen	430
3.7.6.4 Zintl-Phasen mit polyatomaren Anionen	430
3.7.6.5 Zintl-Ionen, die Käfigstrukturen bilden	432
3.7.6.6 Eigenschaften von Zintl-Phasen	434
3.8 Verbindungen der Metalle	434
3.8.1 Metallhydride	434
3.8.1.1 Salzartige Metallhydride	435
3.8.1.2 Kovalente Metallhydride	436
3.8.1.3 Metallartige Metallhydride	436
3.8.1.3.1 Bindungssituation in metallischen Metallhydriden	438
3.8.1.4 Ternäre Metallhydride	439
3.8.1.5 Eigenschaften der Metallhydride	441
3.8.2 Metallboride	442
3.8.2.1 Synthese	442
3.8.2.2 Strukturen der Metallboride	443
3.8.2.3 Bor-Bor-Bindungen in Metallboriden	447
3.8.2.4 Eigenschaften von Metallboriden	447
3.8.3 Metallcarbide	448
3.8.3.1 Synthese von Metallcarbiden	448
3.8.3.2 Salzartige Metallcarbide	449
3.8.3.2.1 Die Strukturen salzartiger Metallcarbide	450
3.8.3.3 Metallcarbide der Übergangsmetalle	451
3.8.3.4 Metallcarbide der Seltenerdmetalle und der 5f-Elemente	453
3.8.3.4.1 Bindungssituation in Carbiden mit C ₂ -Anionen	454
3.8.3.4.2 Sc ₃ C ₄	455
3.8.3.5 Eigenschaften von Metallcarbiden	456
3.8.4 Metallnitride	456
3.8.4.1 Synthese von Metallnitriden	457
3.8.4.2 Salzartige und metallische Metallnitride der Alkali- und Erdalkalimetalle	458
3.8.4.3 Kovalente Metallnitride	459
3.8.4.4 Metallnitride der Übergangsmetalle	460
3.8.4.5 Metallnitride der Seltenerdmetalle und 5f-Elemente	460
3.8.4.6 Ternäre Nitride und Nitridometallate	460
3.8.4.7 Eigenschaften von Metallnitriden	461
3.8.5 Metalloxide	463
3.8.5.1 Sauerstoffverbindungen der Alkalimetalle	463
3.8.5.2 Binäre Metalloxide der Übergangsmetalle	465
3.8.5.2.1 Titanoxide	465
3.8.5.2.2 Vanadiumoxide	466
3.8.5.2.3 Chromoxide	467
3.8.5.2.4 Manganoxide	469
3.8.5.2.5 Oxide von Eisen, Cobalt und Nickel	472
3.8.5.3 Ternäre Metalloxide und Oxometallate	473
3.8.5.4 Metallreiche Oxometallate – Metallcluster	475
3.8.5.5 Perowskite	477
3.8.5.6 Wolframoxide und Oxidbronzen	480
3.8.5.7 Spinelle	480

3.8.5.7.1	Magnetit und Ferrite	484
3.8.5.8	Magnetoplumbit	485
3.8.5.9	Granate	485
3.8.5.10	Supraleitfähigkeit	487
3.8.5.10.1	Eigenschaften von Supraleitern	488
3.8.5.10.2	BCS-Theorie der Supraleitfähigkeit	490
3.8.5.10.3	Der 1 2 3-Supraleiter, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	491
3.8.5.11	Oxide der Seltenerdmetalle	493
3.8.6	Metallsulfide	495
3.8.6.1	Chalkogenreiche Metallchalkogenide	495
3.8.6.2	Trisulfide	496
3.8.6.3	Disulfide	496
3.8.6.4	Monosulfide	499
3.8.6.5	Metallreiche Metallsulfide	502
3.8.6.6	Ternäre Metallsulfide der Übergangsmetalle	505
3.8.6.7	Sulfide der Seltenerdmetalle	506
3.8.6.7.1	Monosulfide	506
3.8.6.7.2	Sesquisulfide	507
3.8.7	Metallfluoride	508
3.8.7.1	Heptafluoride	508
3.8.7.2	Hexafluoride	509
3.8.7.3	Pentafluoride	509
3.8.7.4	Tetrafluoride	510
3.8.7.5	Trifluoride	511
3.8.7.6	Metалldifluoride und Subfluoride	513
3.8.7.7	Fluorometallate	514
3.8.8	Metallchloride, -bromide und -iodide	515
3.8.8.1	Hexahalogenide und Pentahalogenide	516
3.8.8.2	Tetrahalogenide	516
3.8.8.3	Trihalogenide	517
3.8.8.4	Dihalogenide und Monohalogenide	518
3.8.8.5	Metallhalogenide mit Metallclustern	519
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	523
3.8.8.5.2	Zentrierte oktaedrische Metallcluster	525
3.8.8.5.3	Strukturen mit $[\text{M}_6\text{X}_8]$ -Einheiten und Chevrel-Phasen	527
3.8.8.5.4	Trigonale Metallcluster	528
3.8.8.5.5	Trigonal-prismatische Metallcluster	530
3.8.9	Halogenide der Seltenerdmetalle	531
3.8.9.1	Trihalogenide	532
3.8.9.2	Dihalogenide	533
3.8.9.3	Monohalogenide	537
3.9	Keramische Materialien	538
3.9.1	Herstellung von Hochleistungskeramiken	539
3.9.2	Cermets und Composites	539
3.9.3	Einteilung keramischer Materialien	539
3.9.3.1	Silicatkeramik	540
3.9.3.2	Oxidkeramik	541
3.9.3.3	Boridkeramik	542
3.9.3.4	Carbidkeramik	542
3.9.3.5	Nitridkeramik	542

3.9.3.6 Silicidkeramik	545
3.9.3.7 Glaskeramik	545
3.10 Literaturverzeichnis	545
3.11 Übungsaufgaben	547
3.11.1 Fragen	547
3.11.2 Antworten	550
4. Organometallchemie	557
<i>Christoph Janiak</i>	
4.1 Einleitung und Allgemeines	557
4.1.1 Die Metall-Kohlenstoff-Bindung	559
4.2 Hauptgruppenmetall- und -elementorganyle	561
4.2.1 Alkalimetallorganyle	561
4.2.2 Erdalkalimetallorganyle: Mg	568
4.2.3 Organyle der 13. Gruppe: Al	569
4.2.4 Organyle der 14. Gruppe: Si, Sn und Pb	575
4.2.5 Elementorganyle der 15. Gruppe: P	586
4.2.6 Gruppenübergreifende Themenbereiche	594
4.2.6.1 Fluktuierende Hauptgruppenmetallorganyle	594
4.2.6.2 Hauptgruppenmetall- π -Komplexe	596
4.2.6.3 Subvalente Hauptgruppen- σ -Organyle und Element-Element-Bindungen	604
4.2.6.4 Kation-Aren-Wechselwirkungen	610
4.3 Übergangsmetallorganyle	612
4.3.1 Carbonylkomplexe	612
4.3.1.1 Binäre Metallcarbonyle	613
4.3.1.2 „Nichtklassische“ Metallcarbonyle	634
4.3.1.3 Metallcarbonylderivate	635
4.3.1.4 Isolektronische Liganden zu CO	641
4.3.1.5 Anwendungen von Metallcarbonylen und Derivaten	644
4.3.2 Carben-(Alkyliden-)Komplexe	646
4.3.3 Carbin-(Alkylidin-)Komplexe	657
4.3.4 Übergangsmetall- π -Komplexe	660
4.3.4.1 Olefin-/Alken-Komplexe	661
4.3.4.2 Alkin-(Acetylen-)Komplexe	668
4.3.4.3 Allyl-Komplexe	670
4.3.4.4 Komplexe mit cyclischen π -Liganden	673
4.3.5 Agostische Wechselwirkungen	686
4.3.6 Zusammenstellung von Elementarreaktionen mit Metallorganylen	688
4.3.7 Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide	695
4.3.8 Anwendungen von Übergangsmetallorganylen in der organischen Synthese	696
4.4 Metallorganische Verbindungen in der industriellen Katalyse	699
4.4.1 Homogenkatalytische Verfahren	699
4.4.1.1 Acetaldehyd durch Ethenoxidation und Aceton durch Propenoxidation (Wacker-Hoechst-Verfahren)	699
4.4.1.2 Essigsäureherstellung durch Carbonylierung von Methanol (BASF- und Monsanto-Verfahren)	702

4.4.1.3 Aldehyde aus Olefinen durch Hydroformylierung („Oxo-Synthese“)	705
4.4.1.4 Butadien-Hydrocyanierung, Adiponitril-Synthese	709
4.4.1.5 Butadien-Trimerisierung und -Dimerisierung	712
4.4.1.6 Der Shell Higher-Olefins-Process (SHOP), Ethen-Oligomerisierung	713
4.4.1.7 Asymmetrische Hydrierungen – Synthese von L-Dopa und L-Phenylalanin	714
4.4.1.8 Enantioselektive Olefin-Isomerisierung, L-Menthol-Synthese	718
4.4.1.9 Metallocenkatalysatoren für die Olefin-Polymerisation	720
4.4.2 Heterogenkatalytische Verfahren	734
4.4.2.1 Fischer-Tropsch-Synthese	735
4.4.2.2 Olefin-/Alken-Metathese	739
4.4.2.3 Olefin-Polymerisation mit heterogenen Katalysatoren, klassische Ziegler-Natta-Katalyse	746
4.5 Aufgaben	750
4.6 Lösungen	753
4.7 Weiterführende Literatur	758
 Sachregister	 765