

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 <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 .....	35
1.3.1 Increased-Valence-Strukturen .....	36
1.3.2 Die Beschreibung der Moleküle O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> und einiger hyperkoordinierter Moleküle .....	42
1.4 Die Chemie der Edelgase .....	48
1.4.1 Geschichtliches .....	48
1.4.2 Das Xe <sub>2</sub> <sup>+</sup> -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 <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> und Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	71
1.5.2.2 Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	72

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	Solvothermalsynthesen .....	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 $\text{ReO}_3$ – ein dreidimensionales $d^1$ -Metall .....	403
3.5.4.3	Die Bandstruktur von $\text{MoS}_2$ – ein $d^2$ -Halbleiter .....	404
3.5.4.4	Die Bandstruktur von $\text{LaI}_2$ – 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 <sub>2</sub> -Anionen .....	454
3.8.3.4.2 Sc <sub>3</sub> C <sub>4</sub> .....	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- $\pi$ -Komplexe .....	596
4.2.6.3 Subvalente Hauptgruppen- $\sigma$ -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- $\pi$ -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 $\pi$ -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