

Inhalt

Teil I: Die chemische Bindung

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	Ionengitter 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	91
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	102
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	113
4.1	Allgemeines	113
4.2	Bindungsenthalpie und Dissoziationenthalpie	114
4.2.1	Zweiatomige Moleküle	114
4.2.2	Mehratomige Moleküle	117
4.2.3	Warum ist Sauerstoff gasförmig und Schwefel fest?	121
4.3	Der Kernabstand	123
4.4	Die Valenzkraftkonstante	126
4.4.1	Zweiatomige Moleküle	126
4.4.2	Zweiatomige Gruppen	128
4.4.3	Dreiatomige Moleküle	129
4.5	Zusammenhänge zwischen den Bindungseigenschaften	131
4.6	Polarität kovalenter Bindungen und Elektronegativität	133
4.6.1	Allgemeines	133
4.6.2	Elektronegativitäten	134
4.6.3	Das Bindungsmoment	140
4.7	Elektronendichteverteilung in Molekülen und Kristallen	144

Teil II: Chemie der Nichtmetalle

5	Wasserstoff	149
5.1	Elementarer Wasserstoff	149
5.2	Wasserstoff-Ionen H^+	154
5.3	Säuren	156
5.4	Basen	160
5.5	Die relative Stärke von Säuren und Basen	162
5.5.1	Verdünnte Lösungen	162
5.5.2	Konzentrierte und wasserfreie Säuren	165
5.6	Die Wasserstoffbrückenbindung	167
5.6.1	Allgemeines	167
5.6.2	Allgemeine Eigenschaften von Wasserstoffbrücken	169
5.6.3	Experimenteller Nachweis von Wasserstoffbrücken	170
5.6.4	Beispiele für Wasserstoffbrückenbindungen	173
5.6.5	Theorie der Wasserstoffbrückenbindung	181
5.7	Wasserstoffverbindungen (Hydride)	185
5.7.1	Allgemeines	185
5.7.2	Kovalente Hydride	186
5.7.3	H_2 als Komplexligand	186
5.7.4	Salzartige Hydride	188
5.7.5	Metall- oder legierungsartige Hydride (Einlagerungshydride)	191

6	Bor	195
6.1	Allgemeines	195
6.2	Bindungsverhältnisse	196
6.3	Elementares Bor	199
6.3.1	Herstellung	200
6.3.2	Kristallstrukturen	201
6.3.3	Bindungsverhältnisse	202
6.4	Metallboride und Borcarbid	204
6.4.1	Boride	204
6.4.2	Borcarbid	205
6.5	Borane und Hydroborate	206
6.5.1	Allgemeines	206
6.5.2	Diboran	207
6.5.3	Höhere Borane	209
6.5.4	Hydroborate	211
6.6	Organoborane	214
6.7	Carborane	215
6.8	Halogenide des Bors	217
6.8.1	Trihalogenide	218
6.8.2	Subhalogenide	219
6.9	Sauerstoffverbindungen des Bors	221
6.9.1	Allgemeines	221
6.9.2	Bortrioxid und Borsäuren	221
6.9.3	Borate	224
6.10	Bor-Stickstoff-Verbindungen	226
6.10.1	Allgemeines	226
6.10.2	Borazin	227
6.10.3	Bornitrid	229
6.10.4	Nitridoborate	231
7	Kohlenstoff	233
7.1	Allgemeines	233
7.2	Bindungsverhältnisse	234
7.3	Modifikationen des Kohlenstoffs	238
7.3.1	Graphit	239
7.3.2	Diamant	241
7.3.3	Fullerene	244
7.3.4	Kohlenstoff-Nanoröhren	247
7.3.5	Oberflächenverbindungen	248
7.4	Ruß, Kohle und Koks	249
7.5	Graphitverbindungen	251
7.5.1	Kovalente Graphitverbindungen	251
7.5.2	Ionische Graphitverbindungen	253
7.6	Halogenide des Kohlenstoffs	255
7.7	Chalkogenide des Kohlenstoffs	256
7.7.1	Oxide	256
7.7.2	Sulfide, Selenide, Telluride	259

7.7.3	Kohlensäuren und Carbonate	261
7.8	Nitride des Kohlenstoffs	264
7.8.1	Hydrogencyanid und Cyanide	264
7.8.2	Binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen	265
8	Silicium und Germanium	267
8.1	Allgemeines	267
8.2	Bindungsverhältnisse	268
8.3	Die Elemente	273
8.4	Silicide und Germanide	276
8.5	Hydride von Silicium und Germanium	278
8.5.1	Herstellung	279
8.5.2	Reaktion der Silane	280
8.6	Halogenide von Silicium und Germanium	281
8.6.1	Fluoride	281
8.6.2	Chloride	282
8.6.3	Sonstige Si-Halogenide	284
8.7	Oxide von Silicium und Germanium	285
8.8	Oxosäuren, Silicate und Germanate	287
8.8.1	Kieselsäuren und Siloxane	287
8.8.2	Silicate	289
8.8.3	Germanate	294
8.9	Gläser	294
8.10	Silicium-Stickstoff-Verbindungen	298
8.11	Organosilicium-Verbindungen	299
8.11.1	Organosilane	299
8.11.2	Ungesättigte Organosilicium- und -germanium-Verbindungen	301
8.11.3	Organosiloxane	304
8.12	Sonstige Si-Verbindungen	305
8.12.1	Siliciumcarbid	305
8.12.2	Siliciumnitrid	306
8.12.3	Siliciumsulfide	307
9	Stickstoff	309
9.1	Elementarer Stickstoff	309
9.2	N ₂ als Komplexligand	311
9.3	Bindungsverhältnisse in Stickstoffverbindungen	314
9.4	Hydride des Stickstoffs	320
9.4.1	Allgemeines	320
9.4.2	Ammoniak NH ₃	320
9.4.3	Hydrazin N ₂ H ₄	324
9.4.4	Diazen (Diimin) N ₂ H ₂	325
9.4.5	Hydrogenazid HN ₃ und Azide	326
9.4.6	Tetrazen(2) N ₄ H ₄	328
9.4.7	Hydroxylamin NH ₂ OH	328
9.4.8	Wasserähnliche Lösungsmittel	329

9.5	Halogenide und Oxidhalogenide des Stickstoffs	336
9.5.1	Halogenide	336
9.5.2	Oxidhalogenide	339
9.6	Oxide des Stickstoffs	340
9.6.1	Allgemeines	340
9.6.2	Distickstoffoxid N_2O	341
9.6.3	Stickstoffmonoxid NO und Distickstoffdioxid N_2O_2	341
9.6.4	Distickstofftrioxid N_2O_3	344
9.6.5	Stickstoffdioxid NO_2 und Distickstofftetroxid N_2O_4	345
9.6.6	Distickstoffpentoxid N_2O_5	347
9.7	Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	348
9.7.1	Allgemeines	348
9.7.2	Salpetersäure HNO_3 oder $HONO_2$	348
9.7.3	Peroxosalpetersäure HNO_4 bzw. $HOONO_2$	350
9.7.4	Salpetrige Säure HNO_2 bzw. $HONO$	351
9.7.5	Peroxosalpetrige Säure $HOONO$	352
9.7.6	Hyposalpetrige Säure $(HON)_2$	352
10	Phosphor und Arsen	355
10.1	Allgemeines	355
10.2	Bindungsverhältnisse in P- und As-Verbindungen	355
10.3	Phosphor und Arsen	358
10.3.1	Herstellung der Elemente	359
10.3.2	Modifikationen von Phosphor und Arsen	360
10.4	Hydride von Phosphor und Arsen	363
10.4.1	Phosphan und Arsan	364
10.4.2	Diphosphan(4)	365
10.5	Phosphide	366
10.6	Organophosphane	368
10.7	Diphosphene und Phosphaalkine	370
10.8	Halogenide des Phosphors und Arsens	371
10.8.1	Trihalogenide EX_3	372
10.8.2	Tetrahalogenide E_2X_4	374
10.8.3	Pentahalogenide EX_5	374
10.8.4	Starke LEWIS-Säuren	377
10.9	Phosphorane	379
10.10	Oxide des Phosphors und Arsens	381
10.10.1	Phosphor(III)-oxid	381
10.10.2	Phosphor(V)-oxid	382
10.10.3	Arsenoxide	384
10.11	Sulfide des Phosphors und Arsens	385
10.12	Oxosäuren von Phosphor und Arsen und deren Derivate	387
10.12.1	Oxosäuren mit einem P-Atom	387
10.12.2	Kondensierte Phosphorsäuren	391
10.12.3	Peroxophosphorsäuren	392
10.12.4	Thiophosphorsäuren	393
10.12.5	Halogeno- und Amidophosphorsäuren	393

10.12.6	Oxo- und Thiosäuren des Arsens und ihre Salze	393
10.13	Phosphor(V)-nitrid und Nitridophosphate	394
10.14	Phosphazene	394
11	Sauerstoff	399
11.1	Elementarer Sauerstoff	399
11.1.1	Molekularer Sauerstoff O_2	399
11.1.2	Atomarer Sauerstoff	406
11.1.3	Ozon O_3	407
11.2	Bindungsverhältnisse am Sauerstoffatom in kovalenten und ionischen Verbindungen	411
11.2.1	Oxide	411
11.2.2	Peroxide	414
11.2.3	Superoxide	415
11.2.4	Ozonide	416
11.2.5	Dioxygenylverbindungen	417
11.2.6	Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Ionen $[O_2]^{+}$, $[O_2]^{-}$ und $[O_2]^{2-}$	418
11.3	Hydride des Sauerstoffs und Peroxoverbindungen	419
11.3.1	Allgemeines	419
11.3.2	Wasser	419
11.3.3	Wasserstoffperoxid H_2O_2	421
11.3.4	Das Hydroxylradikal $[OH]^{\cdot}$	425
11.4	Fluoride des Sauerstoffs	426
11.4.1	Allgemeines	426
11.4.2	Sauerstoffdifluorid OF_2	426
11.4.3	Disauerstoffdifluorid O_2F_2	427
11.5	Bindungsverhältnisse in den Hydriden und Fluoriden des Sauerstoffs	428
12	Schwefel, Selen und Tellur	431
12.1	Allgemeines	431
12.2	Bindungsverhältnisse und Tendenzen in der 16. Gruppe	432
12.3	Herstellung der Elemente	434
12.3.1	Gewinnung von Schwefel	434
12.3.2	Herstellung von Selen und Tellur	435
12.4	Modifikationen der Chalkogene	436
12.4.1	Schwefel	436
12.4.2	Modifikationen von Selen und Tellur	443
12.5	Homoatomare Chalkogen-Kationen	444
12.6	Kettenaufbau- und -abbau-Reaktionen	447
12.7	Hydride der Chalkogene	448
12.7.1	Hydride H_2E	448
12.7.2	Polysulfane H_2S_n	449
12.8	Metallchalkogenide	451
12.9	Diorganopolysulfane	455
12.10	Oxide der Chalkogene	455
12.10.1	Dioxide	456

12.10.2	Trioxide	458
12.10.3	Niedere Schwefeloxide	461
12.11	Oxo-, Thio- und Halogeno-Säuren der Chalkogene	462
12.11.1	Allgemeines	462
12.11.2	Schweflige Säure (H_2SO_3)	463
12.11.3	Selenige Säure (H_2SeO_3) und Tellurige Säure (H_2TeO_3)	465
12.11.4	Schwefelsäure (H_2SO_4)	466
12.11.5	Selensäure (H_2SeO_4) und Tellursäuren (H_2TeO_4 und $Te(OH)_6$)	467
12.11.6	Peroxoschwefelsäuren (H_2SO_5 , $H_2S_2O_8$)	468
12.11.7	Halogenoschwefelsäuren ($HS_nO_{3n}X$)	469
12.11.8	Thioschwefelsäure ($H_2S_2O_3$) und Sulfandisulfonsäuren ($H_2S_nO_6$)	470
12.11.9	Dithionsäure ($H_2S_2O_6$)	471
12.11.10	Dithionige Säure ($H_2S_2O_4$)	471
12.12	Halogenide und Oxidhalogenide	472
12.12.1	Allgemeines	472
12.12.2	Schwefelhalogenide	473
12.12.3	Schwefeloxidhalogenide	477
12.12.4	Selen- und Tellurhalogenide	478
12.13	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	480
13	Die Halogene	485
13.1	Allgemeines	485
13.2	Die Elemente Fluor bis Iod	486
13.3	Bindungsverhältnisse	488
13.4	Fluor	489
13.4.1	Herstellung von Fluor	489
13.4.2	Eigenschaften von Fluor	491
13.4.3	Herstellung von Fluoriden	491
13.4.4	Verwendung fluorierter Verbindungen	493
13.4.5	Bindungsverhältnisse in Fluoriden	496
13.4.6	Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen	497
13.5	Chlor, Brom und Iod	499
13.5.1	Herstellung und Eigenschaften der Elemente	499
13.5.2	Halogenide	502
13.5.3	Polyhalogenid-Ionen	504
13.5.4	Positive Halogen-Ionen	507
13.5.5	Interhalogenverbindungen	509
13.5.6	Sauerstoff-Verbindungen von Chlor, Brom und Iod	512
13.6	Pseudohalogene	523
14	Die Edelgase	525
14.1	Allgemeines	525
14.2	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	526
14.3	Xenonverbindungen	527
14.3.1	Xenonfluoride	528

14.3.2	Reaktionen der Xenonfluoride	529
14.3.3	Oxide und Oxosalze des Xenons	531
14.3.4	Oxidfluoride des Xenons	532
14.3.5	Sonstige Xenon-Verbindungen	533
14.4	Verbindungen der übrigen Edelgase	535
14.5	Elektronegativitäten der Edelgase	536
14.6	Bindungsverhältnisse bei Edelgasverbindungen	537
14.6.1	Zweiatomige Moleküle und Ionen	537
14.6.2	Mehratomige Moleküle und Ionen	537
14.6.3	Existenz und Nichtexistenz von Edelgasverbindungen	540
Sachregister		543