

---

# Teil 1 Grundlagen

---

<b>1</b>	<b>Die Struktur der Atome . . . . .</b>	<b>3</b>
1.1	Der Ursprung der Elemente . . . . .	5
1.1.1	Die Kernsynthese leichter Elemente . . . . .	5
1.1.2	Die Kernsynthese schwerer Elemente . . . . .	7
1.1.3	Die Klassifizierung der Elemente . . . . .	8
1.1.3.1	Das Erkennen von Regelmäßigkeiten (Periodizität) . . . . .	9
1.1.3.2	Das moderne Periodensystem . . . . .	10
1.2	Die Struktur wasserstoffähnlicher Atome . . . . .	11
1.2.1	Einige Prinzipien der Quantenmechanik . . . . .	11
1.2.1.1	Die de-Broglie-Beziehung und die kinetische Energie . . . . .	12
1.2.1.2	Die Unschärferelation . . . . .	12
1.2.1.3	Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	13
1.2.1.4	Quantelung . . . . .	13
1.2.1.5	Elektronenübergänge . . . . .	15
1.2.1.6	Die Interpretation nach Born . . . . .	17
1.2.1.7	Das Vorzeichen der Wellenfunktion . . . . .	17
1.2.2	Atomorbitale . . . . .	19
1.2.2.1	Energiezustände wasserstoffähnlicher Atome . . . . .	19
1.2.2.2	Quantenzahlen der Atome . . . . .	20
1.2.2.3	Der Bahndrehimpuls . . . . .	20
1.2.2.4	Der Elektronenspin . . . . .	21
1.2.2.5	Die Gestalt der Orbitale in wasserstoffähnlichen Atomen . . . . .	22
1.2.2.6	Die radiale Verteilungsfunktion . . . . .	23
1.2.2.7	Die geometrische Form der Atomorbitale . . . . .	24
1.3	Mehrelektronenatome . . . . .	26
1.3.1	Die Orbitalnäherung . . . . .	26
1.3.1.1	Das Pauli-Prinzip . . . . .	27
1.3.1.2	Durchdringung und Abschirmung . . . . .	28
1.3.2	Das Aufbauprinzip . . . . .	30
1.3.2.1	Elektronenkonfigurationen im Grundzustand . . . . .	30
1.3.3	Die Struktur des Periodensystems . . . . .	33
1.4	Atomparameter . . . . .	33
1.4.1	Atom- und Ionenradien . . . . .	33
1.4.2	Ionisierungsenergie . . . . .	36
1.4.3	Elektronenaffinität . . . . .	39
1.4.4	Elektronegativität . . . . .	40
1.4.5	Das Hart/Weich-Konzept . . . . .	43
	Zusammenfassung . . . . .	44
	Weiterführende Literatur . . . . .	45
	Übungen . . . . .	46
	Aufgaben . . . . .	46

<b>2</b>	<b>Molekülstruktur</b>	47
2.1	Elektronenpaarbindung in Molekülen	48
2.1.1	Lewis-Strukturen: Ein Überblick	49
2.1.1.1	Die Oktettregel	51
2.1.1.2	Formale Ladung und Oxidationszahl	53
2.1.1.3	Resonanz	55
2.1.1.4	Hypervalenz	55
2.1.2	Bindungseigenschaften	55
2.1.2.1	Bindungslänge	56
2.1.2.2	Bindungsstärke	57
2.1.2.3	Trends für Bindungsenthalpien im p-Block	59
2.2	Molekülorbitaltheorie für zweiatomige Moleküle	59
2.2.1	Einführung	59
2.2.1.1	Näherungsansätze	61
2.2.1.2	Bindende und antibindende Molekülorbitale	62
2.2.2	Homonukleare zweiatomige Moleküle	63
2.2.2.1	Molekülorbitale aus Atomorbitalen	66
2.2.2.2	Das Aufbauprinzip für Moleküle	67
2.2.2.3	Molekülschwingungen	67
2.2.3	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	67
2.2.3.1	Molekülorbitale mit unterschiedlichen Atomen	68
2.2.3.2	Fluorwasserstoff – ein Beispiel	69
2.2.3.3	Ein weiteres Beispiel: Kohlenmonoxid	70
2.2.4	Bindungseigenschaften	70
2.2.4.1	Bindungsordnung	71
2.2.4.2	Bindungskorrelationen	72
2.3	Molekülorbitaltheorie für mehratomige Moleküle	72
2.3.1	Die Aufstellung von Molekülorbitalen	73
2.3.1.1	Das lineare H <sub>3</sub> -Molekül	74
2.3.1.2	Das regelmäßig dreieckige H <sub>3</sub> -Molekül	75
2.3.1.3	Die Elektronenkonfigurationen in H <sub>3</sub>	75
2.3.1.4	Molekülorbitale für Ketten und Ringe von Atomen	77
2.3.2	Mehratomige Moleküle	78
2.3.2.1	Die Bildung von Molekülorbitalen	80
2.3.2.2	Hypervalenz	80
2.3.2.3	Elektronenmangel	81
2.3.2.4	Lokalisierung	82
2.3.2.5	Lokalisierte Bindungen und Hybridisierung	84
2.3.2.6	Isolobalanalogien	85
2.4	Molekülorbitaltheorie für Festkörper	86
2.4.1	Molekülorbitalbänder	86
2.4.1.1	Die Bildung von Bändern durch Orbitalüberlappung	88
2.4.1.2	Die Fermi-Kante	89
2.4.1.3	Zustandsdichte	89
2.4.1.4	Photoelektronen- und Röntgenemissionsanalyse der Bänder	90
2.4.1.5	Besonderheiten von Festkörpern mit eindimensionalen Strukturen	91
2.4.1.6	Isolatoren	92
2.4.2	Halbleiter	92
2.4.2.1	Intrinsische Halbleiter	93
2.4.2.2	Extrinsische oder dotierte Halbleiter	94
2.4.3	Supraleitung	95
	Zusammenfassung	96
	Weiterführende Literatur	97
	Übungen	97
	Aufgaben	98

<b>3</b>	<b>Molekülgeometrie und Molekülsymmetrie</b>	99
3.1	Grundlagen der Molekülgeometrie	101
3.1.1	Das VSEPR-Modell	101
3.1.1.1	Grundlegende Geometrien	101
3.1.1.2	Modifizierung der grundlegenden Strukturen	102
3.1.2	Bestimmung der Molekülgeometrie	103
3.1.3	Beschreibung der Molekülgeometrie mit Hilfe der Molekül-orbitale	106
3.2	Molekülsymmetrie	109
3.2.1	Einführung in die Symmetrieanalyse	109
3.2.1.1	Symmetrieelemente und Symmetrieelemente	109
3.2.1.2	Punktgruppen von Molekülen	112
3.2.2	Anwendungen der Symmetrie	115
3.2.2.1	Polare Moleküle	116
3.2.2.2	Chirale Moleküle	117
3.2.3	Orbitalsymmetrien	118
3.2.3.1	Charaktertafeln und Symmetriebezeichnungen	118
3.2.3.2	Konstruktion von Molekülorbitalen aus symmetrieadaptierten Orbitalen	122
3.3	Symmetrie von Molekülschwingungen	124
3.3.1	Schwingende Moleküle: Schwingungsmoden	125
3.3.1.1	Energieniveaus von Schwingungen	125
3.3.1.2	Normalschwingungen	126
3.3.2	Symmetriebetrachtungen	127
3.3.2.1	Informationen aus der Punktgruppe: Das Ausschlußprinzip	128
3.3.2.2	Informationen aus der Symmetrie von Normalschwingungen	130
3.3.2.3	Ermittlung der Molekülsymmetrie aus Schwingungsspektren	132
	Zusammenfassung	133
	Weiterführende Literatur	134
	Übungen	135
	Aufgaben	136
<b>4</b>	<b>Festkörperstrukturen</b>	137
4.1	Kristallstruktur	138
4.1.1	Kristallgitter	138
4.1.2	Kugelpackungen	139
4.1.2.1	Dichteste Kugelpackung	139
4.1.2.2	Lücken in dichtest gepackten Strukturen	140
4.2	Metalle	141
4.2.1	Strukturen der Metalle	141
4.2.1.1	Metalle mit dichtester Kugelpackung	142
4.2.1.2	Strukturen ohne dichteste Kugelpackung	142
4.2.1.3	Polymorphie von Metallen	143
4.2.1.4	Metallradien	143
4.2.2	Legierungen	144
4.2.2.1	Substitutionslegierungen	144
4.2.2.2	Feste Lösungen mit Nichtmetallen	145
4.2.2.3	Intermetallische Verbindungen	145
4.3	Ionische Festkörper	146
4.3.1	Wichtige Strukturen ionischer Festkörper	147
4.3.1.1	Steinsalzstruktur	147
4.3.1.2	Cäsiumchloridstruktur	148
4.3.1.3	Sphaleritstruktur	148
4.3.1.4	Fluorit- und Antifluoritstruktur	149
4.3.1.5	Wurtzitstruktur	149
4.3.1.6	Nickelarsenidstruktur	150
4.3.1.7	Rutilstruktur	150
4.3.1.8	Perowskitstruktur	150

4.3.2	Erklärung von Strukturen . . . . .	151
4.3.2.1	Ionenradien . . . . .	151
4.3.2.2	Radienverhältnisse . . . . .	153
4.3.2.3	Strukturdiagramme . . . . .	154
4.3.3	Gitterenthalpien . . . . .	156
4.3.3.1	Gitterenthalpie . . . . .	156
4.3.3.2	Coulombsche Beiträge zur Gitterenthalpie . . . . .	158
4.3.3.3	Abstoßungen aufgrund von Überlappungen . . . . .	160
4.3.3.4	Die Born-Mayer-Gleichung . . . . .	160
4.3.3.5	Die Kapustinskii-Gleichung . . . . .	161
4.3.4	Aussagen aus den Gitterenthalpien . . . . .	162
4.3.4.1	Thermische Stabilität ionischer Festkörper . . . . .	163
4.3.4.2	Hohe Oxidationszahlen und kleine Anionen . . . . .	165
	Zusammenfassung . . . . .	167
	Weiterführende Literatur . . . . .	169
	Übungen . . . . .	169
	Aufgaben . . . . .	170
<b>5</b>	<b>Säuren und Basen . . . . .</b>	<b>171</b>
5.1	Säure-Base-Definition nach Brønsted . . . . .	172
5.1.1	Das Proton in Wasser . . . . .	173
5.1.1.1	Das Oxonium-Ion . . . . .	173
5.1.1.2	Die Beweglichkeit von Wasserstoff-Ionen in Wasser . . . . .	173
5.1.2	Säure-Base-Gleichgewichte in Wasser . . . . .	174
5.1.2.1	Konjugierte Säuren und Basen . . . . .	174
5.1.2.2	Die Stärke von Brønsted-Säuren . . . . .	175
5.1.2.3	Mehrbasige Säuren . . . . .	177
5.1.3	Nivellierung durch das Lösungsmittel . . . . .	178
5.1.3.1	Unterscheidung von Säurekonstanten in Wasser . . . . .	178
5.1.3.2	Unterscheidung von Säurekonstanten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln . . . . .	179
5.2	Periodische Trends der Brønsted-Acidität . . . . .	180
5.2.1	Periodische Trends in der Stärke von Aquasäuren . . . . .	181
5.2.2	Einfache Oxosäuren . . . . .	182
5.2.2.1	Substituierte Oxosäuren . . . . .	183
5.2.2.2	Die Paulingschen Regeln . . . . .	183
5.2.2.3	Zusätzliche Gleichgewichte . . . . .	184
5.2.3	Säureanhydride . . . . .	185
5.2.3.1	Saure und basische Oxide . . . . .	185
5.2.3.2	Amphoterie . . . . .	186
5.2.3.3	Bildung von Polyoxoverbindungen . . . . .	187
5.2.4	Polymerisierung von Aqua-Ionen zu Polykationen . . . . .	187
5.2.5	Polyoxoanionen . . . . .	189
5.3	Säure-Base-Definition nach Lewis . . . . .	191
5.3.1	Beispiele für Lewis-Säuren und -Basen . . . . .	191
5.3.2	Lewis-saure Bor- und Kohlenstoffverbindungen . . . . .	194
5.3.2.1	Bortrihalogenide . . . . .	194
5.3.2.2	Aluminiumhalogenide . . . . .	195
5.3.2.3	Verbindungen des Siliciums und Zinns . . . . .	195
5.3.3	Säuren der Gruppen 15 und 16 . . . . .	196
5.3.4	Halogenmoleküle als Lewis-Säuren . . . . .	197
5.4	Die Reaktionen von Lewis-Säuren und -Basen . . . . .	199
5.4.1	Die grundlegenden Reaktionstypen . . . . .	199
5.4.1.1	Verdrängungsreaktionen (Substitution) . . . . .	200
5.4.1.2	Doppelte Verdrängungsreaktionen . . . . .	200
5.4.2	Harte und weiche Lewis-Säuren und -Basen . . . . .	201
5.4.2.1	Die Klassifizierung von Lewis-Säuren und -Basen . . . . .	201
5.4.2.2	Zur Interpretation von Härte . . . . .	202

5.4.2.3	Chemische Folgerungen aus dem Hart/Weich-Konzept . . . . .	203
5.4.2.4	Thermodynamische Parameter für Lewis-Acidität . . . . .	204
5.4.3	Lösungsmittel als Lewis-Säuren oder -Basen . . . . .	207
5.4.3.1	Lewis-basische Lösungsmittel . . . . .	207
5.4.3.2	Lewis-saure und neutrale Lösungsmittel . . . . .	208
5.4.3.3	Lösungsmittelparameter . . . . .	208
5.4.3.4	Heterogene Säure-Base-Reaktionen . . . . .	209
	Zusammenfassung . . . . .	210
	Weiterführende Literatur . . . . .	211
	Übungen . . . . .	211
	Aufgaben . . . . .	213
<b>6</b>	<b>Übergangsmetallkomplexe . . . . .</b>	<b>215</b>
6.1	Struktur und Symmetrie von Komplexen . . . . .	217
6.1.1	Aufbau von Komplexen . . . . .	217
6.1.1.1	Niedrige Koordinationszahlen: koordinativ ungesättigte Komplexe . . . . .	218
6.1.1.2	Vierfachkoordination . . . . .	219
6.1.1.3	Fünffachkoordination . . . . .	221
6.1.1.4	Sechsfachkoordination . . . . .	222
6.1.1.5	Höhere Koordinationszahlen als sechs . . . . .	224
6.1.1.6	Mehrkernige Komplexe . . . . .	225
6.1.2	Ligandenklassifizierung und Nomenklatur . . . . .	226
6.1.2.1	Nomenklatur . . . . .	226
6.1.2.2	Ambidente Liganden . . . . .	227
6.1.2.3	Chelatliganden . . . . .	228
6.1.2.4	Der Templateffekt . . . . .	230
6.1.3	Chiralität und optische Isomerie . . . . .	231
6.1.3.1	Geometrische Isomerie bei oktaedrischer Konfiguration . . . . .	231
6.1.3.2	Chiralität und optische Isomerie . . . . .	232
6.1.3.3	Trennung von Enantiomeren . . . . .	233
6.2	Bindung und Elektronenkonfiguration . . . . .	234
6.2.1	Kristallfeldtheorie . . . . .	235
6.2.1.1	Die Ligandenfeldaufspaltung . . . . .	236
6.2.1.2	Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien . . . . .	236
6.2.1.3	Schwache und starke Ligandenfelder . . . . .	238
6.2.1.4	Magnetismus . . . . .	239
6.2.1.5	Thermochemische Korrelationen . . . . .	241
6.2.2	Vierfach koordinierte Komplexe . . . . .	242
6.2.2.1	Tetraedrisch konfigurierte Koordinationsverbindungen . . . . .	243
6.2.2.2	Tetraedrisch und quadratisch-planar konfigurierte Komplexe . . . . .	243
6.2.2.3	Der Jahn-Teller-Effekt . . . . .	244
6.2.3	Ligandenfeldtheorie . . . . .	245
6.2.3.1	$\sigma$ -Bindung . . . . .	245
6.2.3.2	Molekülorbitale für andere Koordinationszahlen . . . . .	247
6.2.3.3	$\pi$ -Bindung . . . . .	248
6.3	Reaktionen von Koordinationsverbindungen . . . . .	250
6.3.1	Komplexbildungs- und Dissoziationsgleichgewichte . . . . .	250
6.3.1.1	Trends für die individuellen Komplexbildungskonstanten . . . . .	251
6.3.1.2	Der Chelateffekt . . . . .	252
6.3.1.3	Sterische Effekte . . . . .	253
6.3.1.4	Die Irving-Williams-Reihe . . . . .	254
6.3.2	Geschwindigkeiten und Mechanismen der Liganden- substitutionen . . . . .	254
6.3.2.1	Labile und inerte Komplexe . . . . .	255
6.3.2.2	Nucleophilie . . . . .	255
6.3.2.3	Assoziative Substitution . . . . .	256
6.3.2.4	Dissoziative Substitution . . . . .	257

Zusammenfassung . . . . .	258
Weiterführende Literatur . . . . .	260
Übungen . . . . .	261
Aufgaben . . . . .	263
<b>7 Oxidation und Reduktion . . . . .</b>	<b>264</b>
7.1 Gewinnung der Elemente . . . . .	264
7.1.1 Elementgewinnung durch Reduktion . . . . .	265
7.1.1.1 Thermodynamische Aspekte . . . . .	268
7.1.1.2 Ein Überblick über chemische Reduktionen . . . . .	270
7.1.2 Durch Oxidation gewonnene Elemente . . . . .	272
7.2 Redoxpotentiale . . . . .	272
7.2.1 Redoxhalbreaktionen . . . . .	272
7.2.1.1 Standardelektrodenpotentiale . . . . .	274
7.2.1.2 Die elektrochemische Reihe (Spannungsreihe) . . . . .	275
7.2.1.3 Die Nernstsche Gleichung . . . . .	277
7.2.2 Kinetische Faktoren . . . . .	277
7.2.2.1 Die Überspannung . . . . .	280
7.2.2.2 Elektronenübertragung . . . . .	280
7.2.2.3 Empirische Regeln . . . . .	281
7.3 Redoxstabilität in Wasser . . . . .	281
7.3.1 Reaktionen mit Wasser . . . . .	282
7.3.1.1 Oxidation durch Wasser . . . . .	282
7.3.1.2 Reduktion durch Wasser . . . . .	283
7.3.1.3 Der Stabilitätsbereich des Wassers . . . . .	284
7.3.2 Disproportionierung . . . . .	285
7.3.3 Oxidation durch Luftsauerstoff . . . . .	286
7.4 Die graphische Darstellung von Potentialdaten . . . . .	286
7.4.1 Latimer-Diagramme . . . . .	289
7.4.2 Frost-Diagramme . . . . .	292
7.4.3 pH-abhängige Redoxreaktionen . . . . .	293
7.4.3.1 Pourbaix-Diagramme . . . . .	294
7.4.3.2 Natürliche Gewässer . . . . .	295
7.4.4 Die Auswirkung der Komplexbildung auf Potentiale . . . . .	296
Zusammenfassung . . . . .	297
Weiterführende Literatur . . . . .	298
Übungen . . . . .	299
Aufgaben . . . . .	299

---

## Teil 2 Die Elemente

---

<b>8 Die Metalle . . . . .</b>	<b>303</b>
8.1 Allgemeine Eigenschaften . . . . .	304
8.2 Die s-Block-Metalle . . . . .	306
8.2.1 Vorkommen und Gewinnung . . . . .	307
8.2.2 Redoxreaktionen . . . . .	307
8.2.3 Binäre Verbindungen . . . . .	308
8.2.4 Komplexbildung . . . . .	309
8.2.5 Metallreiche Oxide, Elektride und Alkalide . . . . .	311
8.3 Die d-Block-Metalle . . . . .	312
8.3.1 Vorkommen und Gewinnung . . . . .	313
8.3.2 Hohe Oxidationsstufen . . . . .	314
8.3.2.1 Oxidationsstufen in der 3d-Reihe . . . . .	314
8.3.2.2 Oxidationsstufen innerhalb einer Gruppe . . . . .	316
8.3.2.3 Strukturelle Tendenzen in einer Gruppe . . . . .	317
8.3.2.4 Komplexe mit Oxo- oder verwandten Liganden . . . . .	318

8.3.2.5	Einkernige Oxokomplexe . . . . .	318
8.3.2.6	Nitrido- und Alkyldinkomplexe . . . . .	320
8.3.2.7	Polyoxometallate . . . . .	321
8.3.3	Mittlere Oxidationsstufen . . . . .	322
8.3.3.1	Die Oxidationsstufe +2 der 3d-Metalle . . . . .	323
8.3.3.2	Die Oxidationsstufe +2 der 4d- und 5d-Elemente . . . . .	325
8.3.4	Übergangsmetallverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen . . . . .	325
8.3.5	Edelmetalle . . . . .	331
8.3.6	Metallsulfide und Sulfidokomplexe . . . . .	333
8.3.6.1	Monosulfide . . . . .	333
8.3.6.2	Disulfide . . . . .	334
8.3.6.3	Sulfidokomplexe der d-Metalle . . . . .	335
8.4	Die Elemente der Gruppe 12 . . . . .	336
8.4.1	Vorkommen und Gewinnung . . . . .	336
8.4.2	Redoxreaktionen . . . . .	337
8.4.3	Koordinationschemie . . . . .	338
8.5	Die p-Block-Metalle . . . . .	338
8.5.1	Vorkommen und Gewinnung . . . . .	339
8.5.2	Die Gruppe 13 . . . . .	340
8.5.2.1	Die Gruppenoxidationszahl (+3) . . . . .	340
8.5.2.2	Gallium, Indium und Thallium in niedrigen Oxidationsstufen . . . . .	341
8.5.3	Zinn und Blei . . . . .	343
8.5.4	Bismut . . . . .	344
8.6	Die f-Block-Metalle . . . . .	345
8.6.1	Vorkommen, Gewinnung und Anwendungen . . . . .	345
8.6.2	Lanthanoide . . . . .	347
8.6.3	Actinoide . . . . .	349
8.6.3.1	Thorium und Uran . . . . .	350
8.6.3.2	Die Transamericium-Elemente . . . . .	352
	Zusammenfassung . . . . .	353
	Weiterführende Literatur . . . . .	354
	Übungen . . . . .	354
	Aufgaben . . . . .	356
<b>9</b>	<b>Wasserstoff und seine Verbindungen . . . . .</b>	<b>357</b>
9.1	Das Element . . . . .	358
9.1.1	Die Eigenschaften des Kerns . . . . .	358
9.1.1.1	Isotopeneffekte . . . . .	359
9.1.1.2	Isotopensubstitution und IR-Spektren . . . . .	360
9.1.1.3	Kernspin und NMR-Spektren . . . . .	361
9.1.2	Wasserstoffatome und -Ionen . . . . .	361
9.1.3	Eigenschaften und Reaktionen von molekularem Wasserstoff . . . . .	362
9.1.3.1	Die Produktion von Wasserstoff . . . . .	362
9.1.3.2	Mechanistische Gesichtspunkte . . . . .	363
9.2	Einteilung und Struktur von Wasserstoffverbindungen . . . . .	366
9.2.1	Salzartige Hydride . . . . .	366
9.2.2	Metallische Hydride . . . . .	368
9.2.3	Einfache Molekülverbindungen . . . . .	369
9.2.3.1	Nomenklatur und Einteilung . . . . .	369
9.2.3.2	Allgemeine Aspekte der Eigenschaften . . . . .	370
9.3	Synthese und Reaktionen von Wasserstoffverbindungen . . . . .	372
9.3.1	Stabilität und Synthese . . . . .	372
9.3.1.1	Thermodynamische Gesichtspunkte . . . . .	372
9.3.1.2	Synthese . . . . .	373
9.3.2	Reaktionsmuster für Wasserstoffverbindungen . . . . .	374
9.3.2.1	Heterolytische Spaltung und Hydridcharakter . . . . .	375
9.3.2.2	Homolytische Spaltung und Radikalcharakter . . . . .	376
9.3.2.3	Heterolytische Spaltung und protischer Charakter . . . . .	376

9.4	Die elektronenarmen Hydride der Borgruppe . . . . .	377
9.4.1	Diboran . . . . .	377
9.4.1.1	Synthese . . . . .	379
9.4.1.2	Oxidation . . . . .	379
9.4.1.3	Lewis-Acidität . . . . .	380
9.4.1.4	Die Hydroborierung . . . . .	381
9.4.2	Das Tetrahydroborat-Ion . . . . .	381
9.4.3	Die Hydride von Aluminium und Gallium . . . . .	382
9.5	Die elektronenausgeglichene Hydride der Kohlenstoffgruppe . . . . .	383
9.5.1	Silane . . . . .	384
9.5.1.1	Synthese . . . . .	384
9.5.1.2	Reaktionen . . . . .	385
9.5.2	German, Stannan und Plumban . . . . .	386
9.6	Elektronenreiche Verbindungen der Gruppen 15 bis 17 . . . . .	386
9.6.1	Ammoniak . . . . .	386
9.6.2	Phosphan, Arsan und Stiban . . . . .	387
9.6.3	Wasser . . . . .	388
9.6.4	Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff . . . . .	388
9.6.5	Halogenwasserstoffverbindungen . . . . .	389
9.6.6	Wasserstoffbrückenbindung . . . . .	389
9.6.6.1	Strukturelle und energetische Aspekte . . . . .	389
	Zusammenfassung . . . . .	391
	Weiterführende Literatur . . . . .	392
	Übungen . . . . .	393
	Aufgaben . . . . .	394
<b>10</b>	<b>Elementorganische Verbindungen der Hauptgruppen . . . . .</b>	<b>395</b>
10.1	Einteilung, Nomenklatur und Struktur . . . . .	396
10.1.1	Vergleich mit Wasserstoffverbindungen . . . . .	397
10.1.2	Struktur und Bindung . . . . .	397
10.1.2.1	Metallorganische Verbindungen des s-Blocks . . . . .	398
10.1.2.2	Die Zinkgruppe . . . . .	399
10.1.2.3	Die Borgruppe . . . . .	399
10.1.2.4	Die Kohlenstoff- und die Stickstoffgruppe . . . . .	400
10.1.3	Stabilität . . . . .	400
10.1.4	Synthesen . . . . .	401
10.1.5	Reaktionsweisen . . . . .	404
10.1.5.1	Oxidation . . . . .	404
10.1.5.2	Der nucleophile (carbanionische) Charakter . . . . .	406
10.1.5.3	Die Lewis-Acidität . . . . .	408
10.1.5.4	Die $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung . . . . .	408
10.2	Ionische und elektronenarme Verbindungen der Gruppen 1, 2 und 12 . . . . .	409
10.2.1	Alkalimetalle . . . . .	409
10.2.1.1	Lithiumorganische Verbindungen . . . . .	409
10.2.1.2	Salze mit Radikalanionen . . . . .	410
10.2.2	Erdalkalimetalle . . . . .	412
10.2.2.1	Synthese und Struktur . . . . .	412
10.2.2.2	Reaktionen . . . . .	413
10.2.2.3	Grignard-Reagentien . . . . .	413
10.2.3	Die Zinkgruppe . . . . .	414
10.2.3.1	Zink- und cadmiumorganische Verbindungen . . . . .	414
10.2.3.2	Quecksilberorganische Verbindungen . . . . .	415
10.3	Elektronenarme Verbindungen der Borgruppe . . . . .	416
10.3.1	Bororganische Verbindungen . . . . .	416
10.3.2	Aluminiumorganische Verbindungen . . . . .	417
10.3.3	Metallorganische Verbindungen des Galliums, Indiums und Thalliums . . . . .	419



10.3.3.1	Gallium . . . . .	420
10.3.3.2	Indium und Thallium sowie Gruppentrends . . . . .	420
10.4	Elektronenrichtige Verbindungen der Kohlenstoffgruppe . . . . .	422
10.4.1	Siliciumorganische Verbindungen . . . . .	422
10.4.1.1	Strukturen und Eigenschaften . . . . .	422
10.4.1.2	Die Bildung von Si-C-Bindungen . . . . .	423
10.4.1.3	Umverteilungsreaktionen . . . . .	424
10.4.1.4	Protolyse von Halogensilanen . . . . .	425
10.4.1.5	Einfachbindungen zwischen Siliciumatomen . . . . .	426
10.4.1.6	Verbindungen mit Mehrfachbindungen . . . . .	428
10.4.2	Organometallische Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis . . . . .	430
10.5	Elektronenreiche Verbindungen der Stickstoffgruppe . . . . .	432
10.5.1	Elementorganische Verbindungen des Arsens, Antimons und Bismuts . . . . .	432
10.5.1.1	Die Oxidationszahl +3 . . . . .	433
10.5.1.2	Die Oxidationszahl +5 . . . . .	434
10.5.2	Kettenförmige Verbindungen und Verbindungen mit Mehrfachbindungen . . . . .	436
	Zusammenfassung . . . . .	437
	Weiterführende Literatur . . . . .	438
	Übungen . . . . .	438
	Aufgaben . . . . .	439
<b>11</b>	<b>Die Bor- und die Kohlenstoffgruppe . . . . .</b>	<b>441</b>
11.1	Die Elemente . . . . .	442
11.2	Die Borgruppe (Gruppe 13) . . . . .	443
11.2.1	Vorkommen und Gewinnung . . . . .	444
11.2.2	Verbindungen des Bors mit elektronegativen Elementen . . . . .	444
11.2.2.1	Oxide und Oxoverbindungen . . . . .	447
11.2.2.2	Verbindungen mit Stickstoff . . . . .	447
11.2.3	Borcluster . . . . .	450
11.2.3.1	Metallboride . . . . .	450
11.2.3.2	Bindung und Struktur höherer Borane und Hydridoborate . . . . .	451
11.2.3.3	Synthese höherer Borane und Hydridoborate . . . . .	456
11.2.3.4	Die charakteristischen Reaktionen der Borane und Hydridoborate . . . . .	457
11.2.3.5	Metallaborane . . . . .	459
11.2.3.6	Carborane . . . . .	460
11.3	Die Kohlenstoffgruppe (Gruppe 14) . . . . .	462
11.3.1	Vorkommen und Gewinnung . . . . .	462
11.3.2	Kohlenstoffmodifikationen . . . . .	463
11.3.2.1	Diamant und Graphit . . . . .	463
11.3.2.2	Kohlenstoffcluster . . . . .	465
11.3.2.3	Teilkristalliner Kohlenstoff . . . . .	466
11.3.3	Verbindungen des Kohlenstoffs mit elektronegativen Elementen . . . . .	467
11.3.3.1	Halogenide . . . . .	467
11.3.3.2	Sauerstoff- und Schwefelverbindungen . . . . .	468
11.3.3.3	Verbindungen mit Stickstoff . . . . .	471
11.3.4	Carbide . . . . .	472
11.3.4.1	Salzartige Carbide . . . . .	472
11.3.4.2	Metallische Carbide . . . . .	473
11.3.5	Silicium und Germanium . . . . .	474
11.3.6	Verbindungen des Siliciums mit elektronegativen Elementen . . . . .	475
11.3.6.1	Verbindungen mit Halogenen . . . . .	475
11.3.6.2	Verbindungen mit Stickstoff . . . . .	476
11.3.7	Silicate . . . . .	476
11.3.8	Alumosilicate . . . . .	477

11.3.8.1	Schicht-Alumosilicate . . . . .	478
11.3.8.2	Dreidimensionale Alumosilicate . . . . .	478
11.3.8.3	Molekularsiebe . . . . .	482
11.3.9	Silicide . . . . .	482
	Zusammenfassung . . . . .	484
	Weiterführende Literatur . . . . .	484
	Übungen . . . . .	485
	Aufgaben . . . . .	485
<b>12</b>	<b>Die Stickstoff- und die Sauerstoffgruppe . . . . .</b>	<b>487</b>
12.1	Die Elemente . . . . .	488
12.2	Die Stickstoffgruppe (Gruppe 15) . . . . .	489
12.2.1	Vorkommen und Gewinnung der Elemente . . . . .	490
12.2.1.1	Stickstoff . . . . .	490
12.2.1.2	Phosphor . . . . .	491
12.2.1.3	Arsen, Antimon und Bismut . . . . .	492
12.2.2	Stickstoffaktivierung . . . . .	493
12.2.3	Halogenide . . . . .	494
12.2.3.1	Stickstoffhalogenide . . . . .	494
12.2.3.2	Andere Halogenide . . . . .	495
12.2.4	Oxide und Redoxchemie in wäßriger Lösung . . . . .	496
12.2.4.1	Stickstoff(V)-Oxoanionen . . . . .	499
12.2.4.2	Stickstoff(IV) und Stickstoff(III) . . . . .	500
12.2.4.3	Stickstoff(II)-oxid . . . . .	501
12.2.4.4	Niedrige Oxidationsstufen . . . . .	502
12.2.4.5	Hydrazin und Hydroxylamin . . . . .	503
12.2.4.6	Andere Oxide . . . . .	505
12.2.4.7	Oxoanionen . . . . .	506
12.2.5	Phosphorverbindungen des Stickstoffs . . . . .	507
12.3	Die Sauerstoffgruppe (Gruppe 16) . . . . .	508
12.3.1	Vorkommen und Gewinnung der Elemente . . . . .	508
12.3.1.1	Sauerstoff . . . . .	508
12.3.1.2	Schwefel . . . . .	510
12.3.1.3	Selen, Tellur und Polonium . . . . .	510
12.3.2	Halogenide . . . . .	511
12.3.3	Sauerstoff und Oxide des p-Blocks . . . . .	512
12.3.3.1	Wasserstoffperoxid . . . . .	513
12.3.3.2	Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid . . . . .	514
12.3.3.3	Redox Eigenschaften von Schwefel-Oxoanionen . . . . .	514
12.3.4	Metalloxide . . . . .	517
12.3.5	Metallsulfide, -selenide und -telluride . . . . .	518
12.3.6	Ring- und Clusterverbindungen des p-Blocks . . . . .	518
12.3.7	Mehrkernige Kationen . . . . .	519
12.3.8	Neutrale Heteroatomringe und -cluster . . . . .	520
	Zusammenfassung . . . . .	521
	Weiterführende Literatur . . . . .	522
	Übungen . . . . .	523
	Aufgaben . . . . .	524
<b>13</b>	<b>Die Halogene und die Edelgase . . . . .</b>	<b>525</b>
13.1	Die Elemente . . . . .	526
13.2	Die Halogene (Gruppe 17) . . . . .	527
13.2.1	Vorkommen und Gewinnung . . . . .	527
13.2.2	Gruppentrends . . . . .	529
13.2.2.1	Molekülstruktur und Eigenschaften . . . . .	530
13.2.2.2	Trends bei der Reaktivität . . . . .	531
13.2.2.3	Besondere Merkmale von Fluorverbindungen . . . . .	532
13.2.3	Pseudohalogene . . . . .	533

13.2.4	Interhalogenverbindungen . . . . .	534
13.2.4.1	Physikalische Eigenschaften und Struktur . . . . .	534
13.2.4.2	Chemische Eigenschaften . . . . .	536
13.2.4.3	Polyhalogen-Kationen . . . . .	536
13.2.5	Halogenkomplexe und Polyhalogenide . . . . .	537
13.2.5.1	Polyiodide . . . . .	537
13.2.5.2	Andere Polyhalogenide . . . . .	538
13.2.6	Sauerstoffverbindungen der Halogene . . . . .	540
13.2.6.1	Halogenoxide . . . . .	540
13.2.6.2	Oxosäuren und Oxoanionen . . . . .	542
13.2.6.3	Thermodynamische Aspekte von Redoxreaktionen . . . . .	543
13.2.6.4	Reaktionsgeschwindigkeiten von Redoxreaktionen . . . . .	545
13.2.6.5	Reaktionen von Halogenen in verschiedenen Oxidationsstufen . . . . .	546
13.2.7	Fluorkohlenwasserstoffe . . . . .	552
13.3	Die Edelgase (Gruppe 18) . . . . .	553
13.3.1	Vorkommen und Gewinnung . . . . .	553
13.3.2	Verbindungen . . . . .	554
13.3.2.1	Synthese und Struktur von Xenonfluoriden . . . . .	555
13.3.2.2	Reaktionen der Xenonfluoride . . . . .	556
13.3.2.3	Verbindungen anderer Edelgase . . . . .	558
	Zusammenfassung . . . . .	559
	Weiterführende Literatur . . . . .	560
	Übungen . . . . .	560
	Aufgaben . . . . .	561

---

## Teil 3 Weiterführende Themen

---

<b>14</b>	<b>Die Elektronenspektren von Übergangsmetallkomplexen . . . . .</b>	<b>565</b>
14.1	Elektronenspektren von Atomen . . . . .	566
14.1.1	Spektroskopische Terme . . . . .	567
14.1.1.1	Erlaubte Mikrozustände und Terme . . . . .	567
14.1.1.2	Die Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	567
14.1.2	Die Terme einer $d^2$ -Konfiguration . . . . .	569
14.1.2.1	Zur Klassifikation von Mikrozuständen . . . . .	570
14.1.2.2	Energien der Terme . . . . .	571
14.1.2.3	Racah-Parameter . . . . .	572
14.2	Elektronenspektren von Übergangsmetallkomplexen . . . . .	574
14.2.1	Ligandenfeldübergänge . . . . .	574
14.2.1.1	Die spektroskopischen Terme . . . . .	575
14.2.1.2	Die Energien der Terme . . . . .	575
14.2.1.3	Die Grenzfälle des schwachen und starken Ligandenfeldes . . . . .	576
14.2.1.4	Tanabe-Sugano-Diagramme . . . . .	577
14.2.1.5	Die nephelauxetische Reihe . . . . .	578
14.2.2	Charge-Transfer-Banden . . . . .	579
14.2.2.1	LMCT-Übergänge . . . . .	579
14.2.2.2	Optische Elektronegativität . . . . .	580
14.2.2.3	MLCT-Übergänge . . . . .	582
14.2.3	Auswahlregeln und Intensitäten . . . . .	582
14.2.3.1	Spin-Auswahlregeln . . . . .	583
14.2.3.2	Die Laporte-Auswahlregel . . . . .	583
14.2.4	Lumineszenz . . . . .	584
14.2.4.1	Phosphoreszierende Komplexe . . . . .	585
14.2.4.2	Fluoreszierende Zustände . . . . .	586
14.2.5	Spektren von Komplexen der Lanthanoide und Actinoide . . . . .	586
14.2.6	Circulardichroismus . . . . .	587
14.2.7	Elektronenspinresonanz . . . . .	589

14.2.7.1	Der $g$ -Faktor . . . . .	589
14.2.7.2	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	590
14.2.7.3	Die Hyperfeinkopplungskonstante . . . . .	591
14.3	Bindungen und Spektren einfacher Cluster . . . . .	591
14.3.1	Das $ML_5$ -Fragment . . . . .	592
14.3.1.1	$ML_5$ -Molekülorbitale . . . . .	592
14.3.1.2	Quadratisch-pyramidale Komplexe . . . . .	593
14.3.2	Metall–Metall-Bindung und gemischtvalente Komplexe . . . . .	593
14.3.2.1	Metall–Metall-Bindung . . . . .	593
14.3.2.2	Gemischtvalente Komplexe . . . . .	594
	Zusammenfassung . . . . .	596
	Weiterführende Literatur . . . . .	597
	Übungen . . . . .	598
	Aufgaben . . . . .	599
<b>15</b>	<b>Die Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe . . . . .</b>	<b>601</b>
15.1	Ligandensubstitutionsreaktionen . . . . .	602
15.1.1	Einteilung der Mechanismen . . . . .	603
15.1.1.1	Stöchiometrische Mechanismen . . . . .	603
15.1.1.2	Engere Mechanismen . . . . .	604
15.2	Substitutionsreaktionen in quadratisch-planaren Komplexen . . . . .	606
15.2.1	Engere Mechanismen . . . . .	607
15.2.1.1	Der Einfluß der Eintrittsgruppe . . . . .	607
15.2.1.2	Der <i>trans</i> -Effekt . . . . .	609
15.2.1.3	Sterische Effekte . . . . .	610
15.2.1.4	Stereochemie . . . . .	611
15.2.1.5	Temperatur- und Druckabhängigkeit . . . . .	611
15.2.2	Stöchiometrische Mechanismen . . . . .	612
15.2.2.1	Der $k_1$ -Reaktionsweg . . . . .	612
15.2.2.2	Assoziative Zwischenprodukte . . . . .	612
15.3	Substitutionsreaktionen in oktaedrischen Komplexen . . . . .	613
15.3.1	Geschwindigkeitsgesetze und ihre Interpretation . . . . .	613
15.3.1.1	Der Eigen-Wilkins-Mechanismus . . . . .	613
15.3.1.2	Die Fuoss-Eigen-Gleichung . . . . .	614
15.3.2	Engere Mechanismen . . . . .	615
15.3.2.1	Der Einfluß der Austrittsgruppe . . . . .	615
15.3.2.2	Der Einfluß der Zuschauerliganden . . . . .	616
15.3.2.3	Sterische Effekte . . . . .	616
15.3.2.4	Die Energetik der Aktivierung . . . . .	617
15.3.2.5	Assoziative Aktivierung . . . . .	618
15.3.3	Stereochemie . . . . .	619
15.3.4	Basenhydrolyse . . . . .	620
15.3.5	Isomerisierungsreaktionen . . . . .	621
15.3.6	Stöchiometrische Mechanismen: das D-Zwischenprodukt . . . . .	622
15.3.7	Die Beteiligung des Liganden; Alkylwanderung und CO-Insertion . . . . .	624
15.4	Redoxreaktionen . . . . .	625
15.4.1	Einteilung der Redoxreaktionen . . . . .	625
15.4.1.1	Der Innensphärenmechanismus . . . . .	626
15.4.1.2	Der Außensphärenmechanismus . . . . .	626
15.4.2	Theorie der Redoxreaktionen . . . . .	626
15.4.2.1	Einführung in die zur Diskussion von Außensphärenprozessen benötigten Konzepte . . . . .	626
15.4.2.2	Die Potentialkurve von Reaktionen . . . . .	627
15.4.2.3	Die Marcus-Gleichung . . . . .	628
15.4.2.4	Innensphärenreaktionen . . . . .	630
15.4.3	Oxidative Addition . . . . .	631
15.5	Photochemische Reaktionen . . . . .	633

15.5.1	Spontane und verzögerte Reaktionen . . . . .	634
15.5.2	d-d- und Charge-Transfer-Reaktionen . . . . .	634
15.5.3	Übergänge in Komplexen mit Metall–Metall-Bindung . . . . .	635
	Zusammenfassung . . . . .	636
	Weiterführende Literatur . . . . .	637
	Übungen . . . . .	637
	Aufgaben . . . . .	639
<b>16</b>	<b>Metallorganische Verbindungen der d- und f-Block-Elemente</b> .	<b>641</b>
16.1	Bindung . . . . .	643
16.1.1	Die Valenzelektronenzahl . . . . .	643
16.1.1.1	Die 18-Elektronen-Regel und die Strukturen der Metallcarbonyle	645
16.1.1.2	16-Elektronen-Komplexe . . . . .	646
16.1.1.3	Ausnahmen von der 16/18-Elektronen-Regel . . . . .	647
16.1.2	Oxidationszahlen und formale Ladungen der Liganden . . . . .	647
16.2	Übergangsmetallcarbonyle . . . . .	648
16.2.1	Kohlenmonoxid als Ligand . . . . .	649
16.2.1.1	Die Molekülorbitale von Kohlenmonoxid . . . . .	649
16.2.1.2	Verwandte $\pi$ -Acceptor-Liganden . . . . .	650
16.2.2	Synthese von Metallcarbonylkomplexen . . . . .	651
16.2.2.1	Direkte Umsetzung . . . . .	652
16.2.2.2	Reduktive Carbonylierung . . . . .	652
16.2.3	Struktur der Metallcarbonylkomplexe . . . . .	652
16.2.4	Eigenschaften und Reaktionen von Metallcarbonylen . . . . .	655
16.2.4.1	Substitution . . . . .	656
16.2.4.2	Der Einfluß der sterischen Abstoßung . . . . .	657
16.2.4.3	Der Einfluß der elektronischen Struktur auf die CO-Substitution	658
16.2.4.4	Reduktion zu Metallcarbonylat-Anionen . . . . .	659
16.2.4.5	Die Basizität der Metallcarbonyle . . . . .	660
16.2.4.6	Oxidation unter Bildung von Metallcarbonylhalogeniden . . . . .	661
16.2.4.7	Rektionen von CO-Liganden . . . . .	661
16.3	Andere metallorganische Verbindungen . . . . .	663
16.3.1	Wasserstoff und offenkettige Kohlenwasserstoffe als Liganden .	663
16.3.1.1	Wasserstoff . . . . .	663
16.3.1.2	Alkyliliganden . . . . .	664
16.3.1.3	Alkylidenliganden . . . . .	664
16.3.1.4	Alkylidinliganden . . . . .	666
16.3.1.5	Alkenliganden . . . . .	666
16.3.1.6	Dien- und Polyenliganden . . . . .	667
16.3.1.7	Der $\pi$ -Allylligand . . . . .	667
16.3.1.8	Alkinliganden . . . . .	668
16.3.2	Komplexe mit cyclischen Polyenen . . . . .	669
16.3.2.1	Cyclobutadienkomplexe . . . . .	669
16.3.2.2	Cyclopentadienylkomplexe . . . . .	669
16.3.2.3	Reaktionen . . . . .	670
16.3.2.4	Bindung im Ferrocen . . . . .	671
16.3.2.5	Arenkomplexe . . . . .	674
16.3.2.6	Cyclooctatetraenkomplexe . . . . .	674
16.3.2.7	Fluktuierende Komplexe cyclischer Polyene . . . . .	674
16.3.3	Reaktivität metallorganischer Verbindungen der frühen d- und f-Metalle . . . . .	676
16.3.3.1	Sauerstoffaffinität . . . . .	676
16.3.3.2	Spaltung von C–H-Bindungen . . . . .	641
16.4	Metall–Metall-Bindung und Metallcluster . . . . .	677
16.4.1	Struktur . . . . .	678
16.4.1.1	Elektronenzahl und Clusterstruktur . . . . .	678
16.4.1.2	Struktur und Isolobalbeziehungen . . . . .	680
16.4.2	Synthesen . . . . .	680

16.4.3	Reaktionen . . . . .	683
16.4.3.1	Konkurrenz von Substitution und Clusterfragmentierung . . . . .	683
16.4.3.2	Protonierung . . . . .	683
16.4.3.3	Clusterunterstützte Ligandenumwandlungen . . . . .	684
	Zusammenfassung . . . . .	685
	Weiterführende Literatur . . . . .	686
	Übungen . . . . .	687
	Aufgaben . . . . .	688
<b>17</b>	<b>Katalyse . . . . .</b>	<b>691</b>
17.1	Allgemeine Prinzipien . . . . .	693
17.1.1	Beschreibung von Katalysatoren . . . . .	693
17.1.1.1	Katalytische Effizienz . . . . .	693
17.1.1.2	Katalytische Zyklen . . . . .	693
17.1.1.3	Energetik . . . . .	695
17.1.2	Eigenschaften von Katalysatoren . . . . .	696
17.1.2.1	Selektivität . . . . .	696
17.1.2.2	Lebensdauer . . . . .	697
17.2	Homogene Katalyse . . . . .	697
17.2.1	Katalytische Schritte . . . . .	697
17.2.1.1	Koordination und Dissoziation von Liganden . . . . .	697
17.2.1.2	Insertion und Eliminierung . . . . .	698
17.2.1.3	Nucleophiler Angriff an koordinierte Liganden . . . . .	698
17.2.1.4	Oxidation und Reduktion . . . . .	699
17.2.1.5	Oxidative Addition und reduktive Eliminierung . . . . .	700
17.2.2	Beispiele . . . . .	701
17.2.2.1	Hydrierung von Alkenen . . . . .	702
17.2.2.2	Hydroformylierung . . . . .	705
17.2.2.3	Monsanto-Verfahren der Essigsäuresynthese . . . . .	708
17.2.2.4	Verfahren zur Alkenoxidation . . . . .	709
17.2.2.5	Alkenpolymerisation . . . . .	711
17.3	Heterogene Katalyse . . . . .	712
17.3.1	Die Natur heterogener Katalysatoren . . . . .	712
17.3.1.1	Oberfläche und Porosität . . . . .	713
17.3.1.2	Saure und basische Oberflächenzentren . . . . .	714
17.3.1.3	Metallzentren auf Oberflächen . . . . .	715
17.3.2	Katalytische Schritte . . . . .	717
17.3.2.1	Chemisorption und Desorption . . . . .	717
17.3.2.2	Wanderung auf der Oberfläche . . . . .	719
17.3.3	Beispiele . . . . .	719
17.3.3.1	Hydrierung von Alkenen . . . . .	719
17.3.3.2	Ammoniaksynthese . . . . .	720
17.3.3.3	SO <sub>2</sub> -Oxidation . . . . .	721
17.3.3.4	Umwandlung von Aromaten durch Zeolithe . . . . .	722
17.3.3.5	Elektrokatalyse . . . . .	723
	Zusammenfassung . . . . .	726
	Weiterführende Literatur . . . . .	727
	Übungen . . . . .	728
	Aufgaben . . . . .	729
<b>18</b>	<b>Struktur und Eigenschaften von Festkörpern . . . . .</b>	<b>731</b>
18.1	Allgemeine Prinzipien . . . . .	732
18.1.1	Defekte . . . . .	732
18.1.1.1	Warum Kristalle Defekte haben . . . . .	732
18.1.1.2	Intrinsische Punktdefekte . . . . .	733
18.1.1.3	Extrinsische Punktdefekte . . . . .	734
18.1.1.4	Ausgedehnte Defekte . . . . .	735
18.1.2	Nichtstöchiometrische Verbindungen . . . . .	736

18.1.3	Diffusion von Atomen und Ionen . . . . .	737
18.1.3.1	Allgemeine Prinzipien der Diffusion . . . . .	737
18.1.3.2	Mechanismus der Diffusion . . . . .	739
18.1.3.3	Feste Elektrolyte . . . . .	739
18.2	Prototypen der Oxide und Fluoride . . . . .	740
18.2.1	Monoxide der 3d-Metalle . . . . .	741
18.2.1.1	Defekte und Nichtstöchiometrie . . . . .	742
18.2.1.2	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	742
18.2.2	Höhere Oxide . . . . .	743
18.2.2.1	MO <sub>2</sub> und Fluorit . . . . .	743
18.2.2.2	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Korundstruktur) . . . . .	744
18.2.2.3	Spinelle . . . . .	744
18.2.2.4	Perowskite und verwandte Phasen . . . . .	747
18.2.2.5	Supraleiter . . . . .	749
18.2.3	Gläser . . . . .	752
18.3	Prototypen der Sulfide und verwandte Verbindungen . . . . .	754
18.3.1	MS <sub>2</sub> -Schichtverbindungen und Interkalation . . . . .	755
18.3.1.1	Synthese und Kristallwachstum . . . . .	755
18.3.1.2	Struktur . . . . .	756
18.3.1.3	Interkalation und Einlagerung . . . . .	757
18.3.2	Chevrel-Phasen . . . . .	759
	Zusammenfassung . . . . .	761
	Weiterführende Literatur . . . . .	762
	Übungen . . . . .	763
	Aufgaben . . . . .	763
<b>19</b>	<b>Bioanorganische Chemie . . . . .</b>	<b>765</b>
19.1	Pumpen, Kanäle und Transportproteine . . . . .	769
19.1.1	Ionenpumpen und Ionenkanäle . . . . .	769
19.1.1.1	Natrium-/Kaliumpumpe . . . . .	770
19.1.1.2	Ionen-Selektivität . . . . .	771
19.1.1.3	Biochemie des Calciums . . . . .	772
19.1.2	Sauerstoff-Transport . . . . .	773
19.1.2.1	Sauerstoff-Transportsysteme in Organismen . . . . .	773
19.1.2.2	Struktur des O <sub>2</sub> -Bindungszentrums am Fe(II) in Hämoglobin und Myoglobin . . . . .	774
19.1.2.3	Modelle für die Bindung von O <sub>2</sub> . . . . .	775
19.1.2.4	Funktionen des Hämoglobins und des Myoglobins . . . . .	777
19.2	Metallenzyme als Säure/Base-Katalysatoren . . . . .	778
19.2.1	Oxalacetat-Decarboxylase . . . . .	779
19.2.2	Carboxypeptidasen . . . . .	781
19.2.2.1	Modellstudien . . . . .	781
19.2.2.2	Rinder-Carboxypeptidase . . . . .	782
19.2.2.3	Mechanismen der Säure/Base-Katalyse . . . . .	785
19.3	Redoxkatalyse . . . . .	785
19.3.1	Eisen-Schwefel-Proteine und Nicht-Häm-Eisenproteine . . . . .	786
19.3.2	Cytochromverbindungen in Elektronentransportketten . . . . .	788
19.3.2.1	Outer-Sphere-Elektronenübertragung . . . . .	789
19.3.2.2	Die Abstandsabhängigkeit und der Tunneleffekt . . . . .	790
19.3.2.3	Energieabhängigkeit und Marcus-Theorie . . . . .	790
19.3.3	Cytochrom-P-450-Enzyme . . . . .	791
19.3.3.1	Struktur des aktiven Zentrums . . . . .	792
19.3.3.2	Mechanismus der Oxygenierung . . . . .	793
19.3.4	Stickstoff-Fixierung . . . . .	794
19.3.5	Photosynthese . . . . .	794
19.3.5.1	Chlorophyll . . . . .	795
19.3.5.2	Organisation des photosynthetischen Reaktionszentrums . . . . .	796
19.4	Resümee . . . . .	797

Zusammenfassung . . . . .	797
Weiterführende Literatur . . . . .	798
Übungen . . . . .	799
Aufgaben . . . . .	800

---

## Anhang

---

<b>A1</b>	<b>Nomenklatur</b> . . . . .	803
	Chemische Formeln . . . . .	803
	Chemische Namen . . . . .	804
<b>A2</b>	<b>Magnetische Kernresonanz (NMR)</b> . . . . .	809
	Messung . . . . .	809
	Chemische Verschiebungen . . . . .	810
	Spin-Spin-Kopplung . . . . .	811
	Intensitäten . . . . .	812
	Festkörper-NMR . . . . .	812
	Weiterführende Literatur . . . . .	813
<b>A3</b>	<b>Gruppentheorie</b> . . . . .	815
<b>A4</b>	<b>Die Addition der Bahndrehimpulse</b> . . . . .	821
<b>B1</b>	<b>Elektronische Eigenschaften der Elemente</b> . . . . .	823
<b>B2</b>	<b>Standardpotentiale</b> . . . . .	827
	Standardpotentiale der s-Block-Elemente . . . . .	828
	Standardpotentiale der p-Block-Elemente . . . . .	829
	Standardpotentiale der d-Block-Elemente . . . . .	835
	Standardpotentiale der f-Block-Elemente, Lanthanoide . . . . .	846
	Standardpotentiale der f-Block-Elemente, Actinoide . . . . .	847
<b>B3</b>	<b>Charaktertafeln</b> . . . . .	849
<b>B4</b>	<b>Symmetrieadaptierte Orbitale</b> . . . . .	857
<b>B5</b>	<b>Tanabe-Sugano-Diagramme</b> . . . . .	867
	<b>Lösungen</b> . . . . .	871
	<b>Abbildungsnachweis</b> . . . . .	883
	<b>Register</b> . . . . .	885