

# Inhalt

<b>A Theoretischer Teil</b>	1
<b>1 Struktur und Bindung</b>	3
1.1 Molekülsymmetrie und Punktgruppen	3
1.2 Das VSEPR-Konzept und seine Grenzen	7
1.2.1 Koordinationszahlen $\leq 6$	7
1.2.2 Koordinationszahlen $> 6$	10
1.3 MO-Theorie der kovalenten Bindung	13
1.3.1 Allgemeines	13
1.3.2 Das $\text{H}_2^+$ -Molekülion als zweiatomiges Molekül mit $\sigma$ -Wechselwirkung	17
1.3.3 Zweiatomige Moleküle mit $\pi$ -Wechselwirkung	25
1.3.4 Dreiatomice Moleküle	27
1.3.5 Tetraedrische und pseudotetraedrische Moleküle	33
1.3.6 Oktaedrische und trigonal-bipyramidale Moleküle	36
1.3.7 Walsh-Mulliken-Diagramme	38
1.4 Bindungstheorie anorganischer aromatischer Verbindungen	40
1.5 $\pi^* \cdot \pi^*$ -Wechselwirkungen	44
1.5.1 Die 4-Zentren-2-Elektronen- $\pi^* \cdot \pi^*$ -Bindung	45
1.5.2 Die 6-Zentren- $\pi^* \cdot \pi^*$ -Wechselwirkungen	48
1.6 Doppelbindungen zwischen Elementen höherer Perioden	49
1.7 Grundlagen von Ab-initio-SCF-Berechnungen	51
1.7.1 Molekulare Probleme	53
1.7.2 Elektronen-Korrelation	56
1.7.3 Lokalisierte Orbitale	59
1.8 Molekülezustände und Struktur	63
1.8.1 Grundlagen	63
1.8.2 UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	65
1.9 Einfluß relativistischer Effekte	71
1.9.1 Theoretische Grundlagen	71
1.9.2 Gold	72
1.9.3 Quecksilber	74
1.9.4 Die Lanthanoiden-Kontraktion	74
1.10 Die d-Block-Kontraktion	75
1.11 Die Ionenbindung	77
1.12 Van der Waals-Wechselwirkungen und -Radien	81
Literatur	84
<b>2 Thermodynamik und Kinetik</b>	87
2.1 Einige thermodynamische Grundlagen	87
2.1.1 Die Bindungsenergie	92
2.1.2 Born-Haber-Kreisprozesse	96

2.2	Verschiedene Elektronegativitätsskalen . . . . .	103
2.3	Halbquantitatives Konzept der harten und weichen Säuren und Basen . . . . .	106
2.3.1	Theorie . . . . .	106
2.3.2	Die Reaktivität von Stickstoff-Basen gegenüber der Lewis-Säure Arsenpentfluorid . . . . .	109
2.4	Einige kinetische Betrachtungen . . . . .	110
2.4.1	Reaktionsdynamik . . . . .	111
2.4.2	Orbitalsymmetrie und Katalyse . . . . .	112
2.4.3	Explosionen . . . . .	115
	Literatur . . . . .	116
<b>3</b>	<b>Ringe, Käfige und Cluster . . . . .</b>	<b>119</b>
3.1	Abhängigkeit der Struktur von der Elektronenzahl . . . . .	120
3.2	Elektronenarme Verbindungen . . . . .	123
3.2.1	Borane . . . . .	123
3.2.2	Zintl-Ionen . . . . .	127
3.3	Klassische Verbindungen . . . . .	129
3.3.1	Chalkogen-Ringe . . . . .	129
3.3.2	Phosphane, Cyclophosphane und Phosphide . . . . .	131
3.4	Elektronenreiche Verbindungen . . . . .	134
3.4.1	Borazin . . . . .	135
3.4.2	Bornitrid . . . . .	136
3.4.3	Fullerene . . . . .	138
3.4.4	Pentazol . . . . .	139
3.4.5	Phosphazene . . . . .	139
3.4.6	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen . . . . .	143
3.4.7	Polyatomare Kationen . . . . .	148
	Literatur . . . . .	151
<b>4</b>	<b>Chemie in wässrigen und nichtwässrigen Lösungsmitteln . . . . .</b>	<b>153</b>
4.1	Fluorwasserstoff . . . . .	154
4.1.1	Eigenschaften . . . . .	154
4.1.2	Chemie in Fluorwasserstoff . . . . .	155
4.2	Supersäuren . . . . .	157
4.3	Chemische Werkstoffe . . . . .	161
4.4	Ammoniak und Schwefeldioxid als Lösungsmittel . . . . .	162
4.5	Salzschmelzen . . . . .	163
	Literatur . . . . .	165
<b>B</b>	<b>Stoffchemie der Nichtmetalle . . . . .</b>	<b>167</b>
<b>5</b>	<b>Der Wasserstoff . . . . .</b>	<b>169</b>
5.1	Elementarer Wasserstoff . . . . .	169
5.2	Verbindungen des Wasserstoffs — Hydride . . . . .	174
	Literatur . . . . .	174

<b>6</b>	<b>Die 13. Gruppe: Bor</b>	175
6.1	Elementares Bor	175
6.2	Metallboride und Borcarbide	179
6.3	Borane	182
6.4	Borhalogenide	186
6.4.1	Bortrihalogenide	187
6.4.2	Dibortetrahalogenide und Bormonohalogenide ( $BX_n$ )	190
6.5	Bor-Sauerstoff-Verbindungen	193
6.5.1	Borsäure und Boroxid	193
6.5.2	Borate	195
6.6	Bor-Stickstoff-Verbindungen	196
6.6.1	Amin-Boran-Addukte	196
6.6.2	Aminoborane	197
6.6.3	Iminoborane und Borazin	198
6.7	Weitere Bor-Verbindungen	199
	Literatur	202
<b>7</b>	<b>Die 14. Gruppe: Kohlenstoff und Silicium</b>	203
7.1	Kohlenstoff	203
7.1.1	Elementarer Kohlenstoff	203
7.1.2	Modifikationen	204
7.1.3	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	207
7.1.4	Graphit-Einlagerungsverbindungen	209
7.1.5	Chemie der Buckminsterfullerene	210
7.1.6	Carbide	211
7.1.7	Methan, Halogenverbindungen und Oxidhalogenide	213
7.1.8	Kohlenstoff-Chalkogen-Verbindungen	216
7.1.9	Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen	222
7.2	Silicium	231
7.2.1	Elementares Silicium	231
7.2.2	Silicide	237
7.2.3	Carbide und Nitride des Siliciums	238
7.2.4	Silicium-Sauerstoff-Verbindungen	241
7.2.5	Halogenide des Siliciums	246
7.2.6	Silane und Organosilane	247
7.2.7	Weitere Silicium-Stickstoff- und Silicium-Schwefel-Verbindungen	253
	Literatur	256
<b>8</b>	<b>Die 15. Gruppe</b>	259
8.1	Stickstoff	259
8.1.1	Elementarer Stickstoff	259
8.1.2	Nitride	261
8.1.3	$HN_3$ , Azide und verwandte Verbindungen	264
8.1.4	Stickstoff-Halogen-Verbindungen	270
8.1.5	Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen	277
8.1.6	Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen	287

8.1.7	Weitere Verbindungen des Stickstoffs .....	298
8.2	Phosphor .....	303
8.2.1	Elementarer Phosphor .....	303
8.2.2	Phosphide .....	306
8.2.3	Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen .....	310
8.2.4	Phosphor-Halogen-Verbindungen, Pseudohalogenide, Oxo- und Thio-Halogenide .....	312
8.2.5	Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen .....	316
8.2.6	Phosphor-Schwefel-Verbindungen .....	323
8.2.7	Phosphor-Stickstoff-Verbindungen .....	325
8.2.8	Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen .....	327
8.3	Arsen, Antimon, Bismut .....	328
8.3.1	Die Elemente .....	328
8.3.2	Wasserstoff-Verbindungen .....	329
8.3.3	Halogen-Verbindungen .....	330
8.3.4	Sauerstoff-Verbindungen .....	336
8.3.5	Sulfide .....	338
	Literatur .....	339
<b>9</b>	<b>Die 16. Gruppe .....</b>	<b>343</b>
9.1	Sauerstoff .....	343
9.1.1	Elementarer Sauerstoff .....	343
9.1.2	Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen .....	348
9.1.3	Sauerstoff-Kationen und -Anionen .....	352
9.1.4	Sauerstoff-Fluoride und Halogen-Oxide .....	353
9.2	Schwefel .....	353
9.2.1	Elementarer Schwefel .....	353
9.2.2	Schwefel-Kationen .....	359
9.2.3	Schwefel-Anionen .....	361
9.2.4	Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen .....	362
9.2.5	Halogen-Verbindungen und Oxidhalogenide .....	363
9.2.6	Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen .....	370
9.2.7	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen .....	381
9.3	Selen und Tellur .....	386
9.3.1	Die Elemente .....	386
9.3.2	Polyatomare Selen- und Tellur-Ionen .....	388
9.3.3	Wasserstoffverbindungen .....	389
9.3.4	Halogenide und Oxohalogenide .....	390
9.3.5	Oxide, Oxosäuren und deren Anionen .....	391
9.3.6	Stickstoff-Verbindungen .....	393
	Literatur .....	394
<b>10</b>	<b>Die 17. Gruppe .....</b>	<b>397</b>
10.1	Die Elemente .....	397
10.2	Interhalogen-Verbindungen .....	403
10.3	Halogenwasserstoffe .....	408

10.4	Lösungen der Halogene und Charge-Transfer-Komplexe .....	411
10.5	Halogen-Kationen .....	412
10.6	Halogen-Anionen .....	415
10.7	Sauerstoff-Verbindungen .....	420
	Literatur .....	436
<b>11</b>	<b>Die 18. Gruppe .....</b>	<b>439</b>
11.1	Die Elemente .....	439
11.2	Xenon, Krypton .....	440
11.2.1	Edelgashalogenide .....	441
11.2.2	Binäre Xenonoxide und ternäre Xenonoxidfluoride .....	447
11.2.3	Xenon-Kohlenstoff-Verbindungen .....	449
11.2.4	Xenon- und Krypton-Stickstoff-Verbindungen .....	451
11.2.5	Weitere nichtbinäre Xenon- und Krypton-Sauerstoff-Verbindungen .....	454
11.2.6	Eine Xenon-Wolfram-Verbindung .....	456
11.3	Helium, Neon, Argon .....	456
	Literatur .....	457
<b>C</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>459</b>
1	Physikalische Daten von Hauptgruppenelementen: $r_{\text{kov}}$ , $r_{\text{vdW}}$ , $I$ , $A$ , $\chi_M$ , $\chi_{\text{AR}}$ .....	461
2	Ausgewählte thermodynamische Daten einiger Nichtmetallverbindungen .....	462
3	Fluoridionenaffinitäten ( <i>FIA</i> ) .....	466
4	Fluor-plus-detachment-Energien ( <i>FPDE</i> ) .....	466
5	Molvolumina .....	467
6	Kerneigenschaften einiger für die NMR-Spektroskopie wichtiger Kerne .....	467
7	Gebräuchliche Standards für die NMR-Spektroskopie .....	468
8	Hyperfeinkopplungskonstanten $a_{\text{iso}}(X)^\circ$ in der ESR-Spektroskopie .....	468
9	Einige zur Strukturbestimmung geeignete Methoden .....	469
10	Vergleich von Röntgen- und Neutronenbeugung an einkristallinen Proben .....	470
11	Kristallsysteme, Bravais-Gitter und kristallographische Punktgruppen .....	471
12	Abkürzungen und Konstanten .....	472
13	Einheiten und Umrechnungsfaktoren .....	476
	Literatur .....	478