

# Vorlesung zum Forschungspraktikum für Studierende des Lehramts

## wann und wo?

2 SWS, Do 11–13, Seminarraum C 3.003,  
Beginn: 20. Oktober 2016.

## für wen und warum?

Lehramtstudium Chemie: Studierende im Hauptstudium. Die Vorlesung ist die Begleitveranstaltung zum "LAF-Praktikum". Die Veranstaltung soll für ein tieferes Verständnis der Dinge sorgen, die im Praktikum beispielhaft angesprochen werden. Während die modernen Untersuchungsmethoden in praktikumsbegleitenden Seminaren vorgestellt werden, geht es in der Vorlesung um Konzepte (chemische Bindung, Ablauf und Thermodynamik von Reaktionen, Prinzipien bioanorganischer und organometallchemischer Umsetzungen).

## Klausur

Organisatorisches zur Klausur erfahren Sie von Dr. P. Mayer.

Der Anteil der Fragen, die aus der begleitenden Vorlesung stammen, war über die Jahre nicht konstant. Zuletzt betrug er ungefähr die Hälfte. Dabei gab es die folgenden Fragen aus der Vorlesung (in Klammern die ganze Klausur):

2013 (WS und SS):	<u>1.</u> <u>Klausur</u> (alles)	<u>2.</u> <u>Klausur</u> (alles)	2012 (WS und SS):	<u>1.</u> <u>Klausur</u> (alles)	<u>2.</u> <u>Klausur</u> (alles)	<u>3.</u> <u>Klausur</u> (alles)	<u>4.</u> <u>Klausur</u> (alles)
2011:	<u>1.</u> <u>Klausur</u> (alles)	<u>2.</u> <u>Klausur</u> (alles)					
2010:	<u>2.</u> <u>Klausur</u>	<u>3.</u> <u>Klausur</u>					
2009:	<u>1.</u> <u>Klausur</u>	<u>2.</u> <u>Klausur</u>					
2008:	<u>1.</u> <u>Klausur</u>	<u>2.</u> <u>Klausur</u>	<u>3.</u> <u>Klausur</u>	<u>4.</u> <u>Klausur</u>			

## Technisches

Prüfen Sie [hier](#), ob Ihr Browser das Skript korrekt darstellt.

Sie können dort, wo es angegeben ist, einzelne Graphiken als pdf herunterladen, wenn Sie wollen, aber auch den [gesamten Text](#).

## was?

Die Vorlesung greift typischen Grundvorlesungsstoff auf, da dort viele Themen angeschnitten werden, die auch schulrelevant sind. Naturgemäß wird dabei aber um etliche Lehrinhalte ein Bogen gemacht, die dem Fortgeschrittenen-Unterricht zuzuordnen sind. Ein Beispiel: die MO-Theorie lässt sich mit Kenntnis der Atomorbitale des Kohlenstoffs prima auf Methan anwenden, da sich in diesem geschickt ausgewählten Fall die Valenzorbitale des C-Atoms in der Punktgruppe des Methans ( $T_d$ ) in jeweils *einer* irreduziblen Darstellung wiederfinden (s in  $a_1$  und p in  $t_2$ ). Solche Dinge wollen wir jetzt systematischer angehen. Wir ordnen dabei die fortgeschrittenen Lehrinhalte Schwerpunktthemen zu, deren Relevanz der aktuellen gesellschaftlichen Diskussion entspringt (Treibhausgase, Energieerzeugung, -speicherung und -umwandlung, Lichterzeugung, Elektromobilität), zumindest aber wichtige Aspekte schulischer Konzepte aufgreift (Donor-Akzeptor-Modell) oder für das wissenschaftliche Weltbild eines gebildeten Staatsbürgers wichtig sind (aerobes Leben, Biokatalyse).

## Grundwissen

Den Teilnehmerinnen und Teilnehmern wird ein paar Wochen vor dem Praktikum Literatur mitgeteilt, die vor dem Kurs zur Wiederholung durchgearbeitet werden soll. Diesmal war es der „Mortimer“.

# 1 Struktur und Bindung

## 1.1 Elektrostatische Modelle

Unsere Diskussion beginnt mit elektrostatischen Modellen einschließlich des Kristallfeldmodells.

### Die Ionenbindung

NaCl und MgO bilden sich in stark exothermer Reaktion, die Standardbildungsenthalpien betragen  $-411$  und  $-602 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wir diskutieren, warum das so ist, um die Edelgasregel auf den Punkt zu bringen. Danach sollte uns klar sein, warum es kein  $\text{NaCl}_2$  gibt. Grundlage ist das Kapitel „[Die Ionenbindung](#)“ im AC1-Skript.

### Strukturprinzipien von Ionenkristallen

Wir schauen uns die Strukturtypen ionischer Verbindungen aus der Grundvorlesung wiederholend an (Kapitel „[Feststoffe](#)“ im AC1-Skript).

## 1.2 Die kovalente Bindung im MO- und VB-Modell

In diesem Abschnitt erweitern wir die einführende Behandlung der kovalenten Bindung der Grundvorlesung (Kapitel „[Die kovalente Bindung](#)“ im AC1-Skript) um die Symmetriehlehre.

### Das Chlormolekül

Wir schauen auf das Chlormolekül, stellen die Lewisformel auf, fragen nach der Natur der einzelnen Elektronenpaare, konstruieren das MO-Schema und reden über die Lokalisierung von Wellenfunktionen.

## Das Stickstoffmolekül

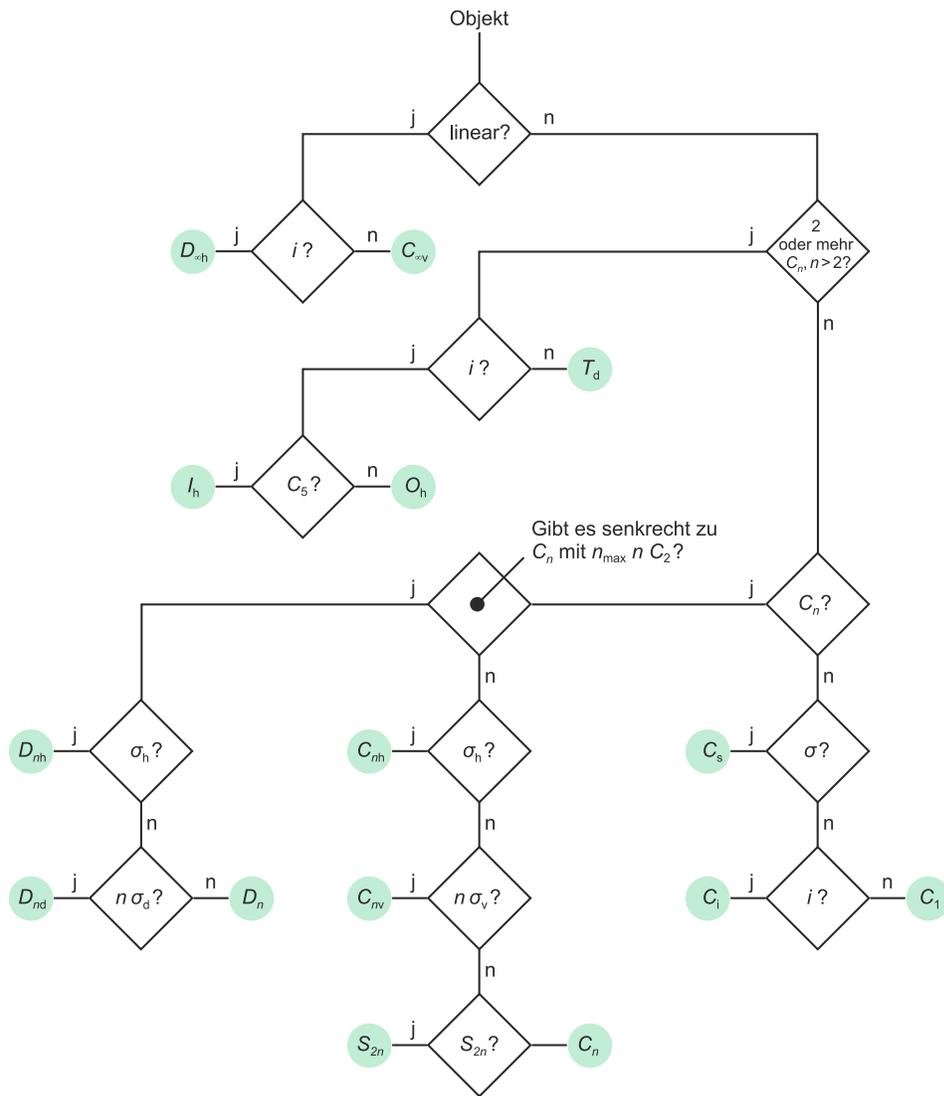
Stickstoff ist viel reaktionsträger, als es einfache Bindungsmodelle nahelegen. Wird die Lewis-Formulierung betrachtet, so könnte man erwarten, dass  $N_2$  ähnlich bereitwillig Additionsreaktionen zeigt wie Ethin. Auch als Base oder Ligand könnte das  $N_2$ -Molekül gesehen werden, wenn die Verwandtschaft mit Ammoniak betont wird. Warum trifft nichts von alledem zu? Wir diskutieren das MO-Schema des  $N_2$ -Moleküls, benutzen dann aber die Lokalisierung nach dem NBO-Formalismus, um die s- und p-Orbitalbeteiligung an den einzelnen Orbitalen abzuleiten.

## Das Sauerstoffmolekül

Auch der zweite Luftbestandteil, Sauerstoff, ist hinsichtlich der Bindungsbeschreibung nicht unkritisch. Hier ist der Paramagnetismus zu erklären, was mit Hilfe des MO-Modells gelingt.

## Molekülsymmetrie

Fließschema zur Ermittlung der häufigsten Punktgruppen (als [pdf](#)):

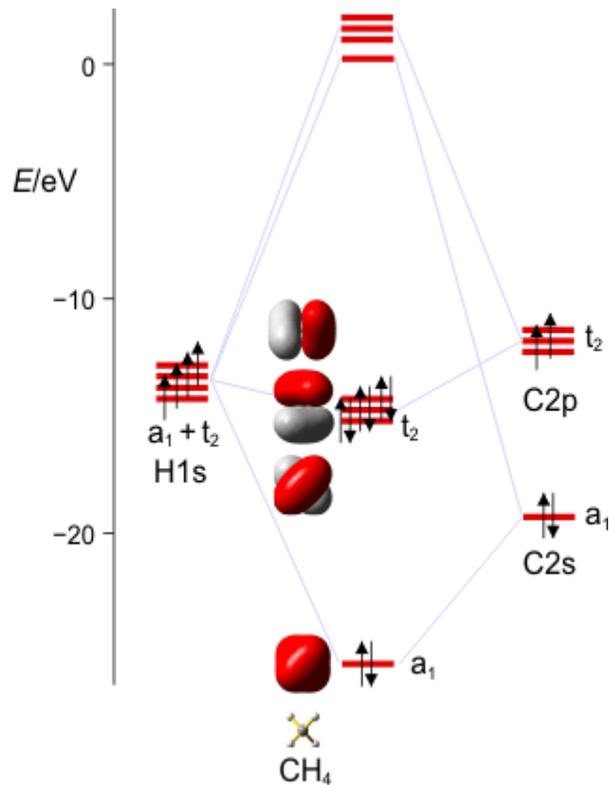


## Methan

Wir stellen das MO-Schema für Methan auf. Einzelschritte: Darstellung der Valenzschale des C-Atoms und der vier H-Atome im Rahmen der Gruppentheorie. Arbeitsmaterialien hierzu:

Charaktertafel für die Punktgruppe  $T_d$ :

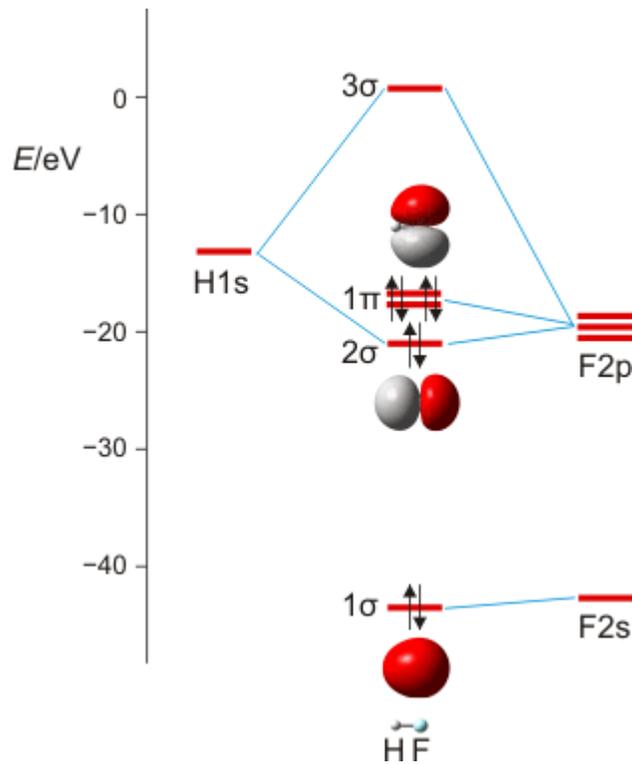
$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$x^2 - y^2$
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ $(xy, yz, zx)$



Das MO-Schema von Methan (als [pdf](#)):

### Fluorwasserstoff, HF

Wir machen uns am Beispiel von HF die zwei Schritte klar, mit denen man im MO-Schema eine nachrangige Wechselwirkung konstruiert: (1) zuerst wird anhand ähnlicher Orbitalenergien die dominante Wechselwirkung berücksichtigt – hier die H(1s)-F(2p<sub>z</sub>)-Überlappung, wenn z als Bindungsachse gewählt wird. Anschließend wird (2) im Sinne einer Störungsbetrachtung die nachrangige, aber symmetrieerlaubte Überlappung konstruiert – hier die H(1s)-F(2s)-Überlappung, durch die das stabile Orbital aus Schritt 1 (1  $\sigma$ ) weiter stabilisiert und das unstabilere (2  $\sigma$ ) weiter destabilisiert wird.



MO-Schema für HF; Ladung auf F nach Mulliken-Populationsanalyse:  
 -0.43 e (technische Anmerkung: rmp2/6-31g(d,p)//rmp2/aug-cc-pvqz,  
 bei F über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spins gemittelt)

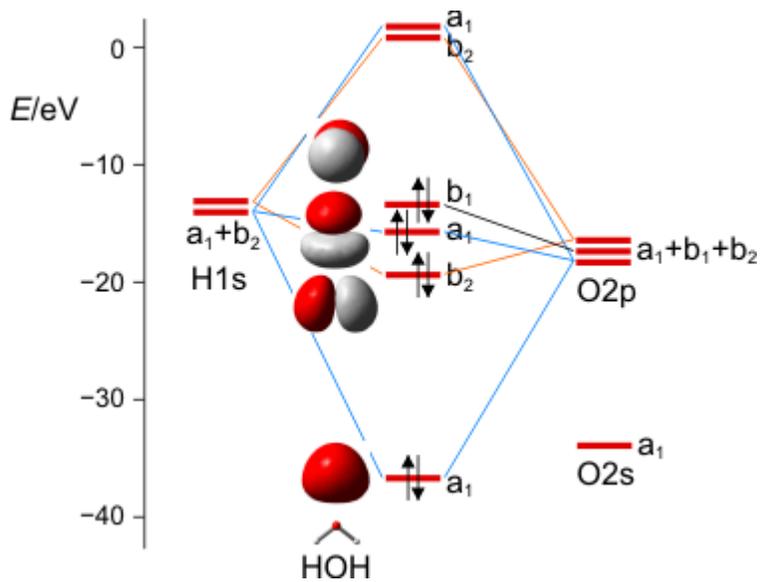
Anschließend die VB-Betrachtung: Lokalisierung der MOs ergibt als Fluor-Beitrag zur Bindung ein Orbital mit 15% s- und 85% p-Charakter.

## Wasser

Charaktertafel für  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$zx$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Wir wählen das Koordinatensystem so, dass  $\sigma_v'$  in der Molekülebene liegt.



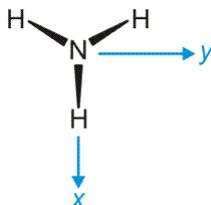
MO-Schema des Wasser-Moleküls.

Wir diskutieren, warum das nichtbindende Orbital im Molekül gegenüber dem Atom destabilisiert ist, vor allem aber, wie wir die drei  $a_1$ -Zustände zu drei MOs kombinieren können. Man beachte hierbei, dass die beiden Zustände bei Wasserstoff nicht jeweils für ein 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms stehen, sondern für die symmetrische ( $a_1$ ) und antisymmetrische ( $b_2$ ) Kombination der beiden AOs.

Zum Schluss werden wir die MOs des Wassers lokalisieren und über den Zusammenhang mit der VB-Vorstellung reden. Dabei ergeben sich Bindungen, zu denen das O-Atom jeweils 25% s- und 75% p-Charakter beisteuert. Es wird besprochen, was das für das VSEPR-Modell zu bedeuten hat.

### Ammoniak: MOs und IR-Spektrum eines $C_{3v}$ -Moleküls

Das Ammoniak-Molekül ist gut geeignet, um die umfassende Bedeutung der Symmetriebeschreibung zu demonstrieren. Das Molekül hat  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die Charaktertafel der Punktgruppe  $C_{3v}$  wird mehrmals benutzt: (1) Um qualitativ die Symmetrieeigenschaften der MOs zu erfassen, (2) um die Zahl der N-H-Valenzschwingungen vorherzusagen, (3) um alle Molekülschwingungen vorherzusagen. Vorab legen wir ein Koordinatensystem fest; wir wählen eines, dessen Ursprung im N-Atom liegt und bei dem z auf den Betrachter zuweist:



Nun zuerst das qualitative MO-Diagramm. Wir gehen ganz formal vor und machen das Ergebnis erst anschließend anhand einer computerchemischen Rechnung anschaulich. Im Anschluss an die Charaktertafel ist zusammengestellt, wie die Stickstoff-Valenzorbitale N(2s) und N(2p) sowie die Gruppe der drei H(1s)-Orbitale in  $C_{3v}$  transformieren.

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A <sub>1</sub>	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A <sub>2</sub>	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	(x, y) ( $R_x, R_y$ )	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
N(2s)	1	1	1
N(2p)	3	0	1
3 H(1s)	3	0	1

Das Ergebnis der Analyse: N(2s) ist ein  $a_1$ -Orbital. Auch die übrigen beiden Objekte enthalten die Rasse A<sub>1</sub>. Wenn diese von 3 0 1 subtrahiert wird, verbleibt 2 -1 0, also E. Die 7 Atomorbitale ergeben also 7 Molekülorbitale: 3 ×  $a_1$  und 2 × e. Bei der Konstruktion eines qualitativen MO-Schemas beachten wir bei den  $a_1$ -Orbitalen, wie man drei Orbitale korrekt kombiniert (dieselbe Frage tritt zum Beispiel bei HF auf, wo ein H(1s)-Orbital symmetriee erlaubt mit F(2s) und F(2p<sub>z</sub>) wechselwirken kann, ferner völlig analog bei Wasser). Wie sich diese Überlegungen in der quantitativen Behandlung wiederfinden, sehen Sie weiter unten.

Der zweite Punkt ist die Vorhersage, wieviele Valenzschwingungen im IR-Spektrum erwartet werden dürfen. Es ist sinnvoll, das Vorgehen zu besprechen, auch wenn gleich Punkt 3 folgt (alle Schwingungen), da eine vollständige Analyse oft sehr zeitraubend und nervtötend ist, man aber nur die Valenzschwingungen wissen will. Das typische Lehrbuchbeispiel hierzu ist die Frage, ob Pentacarbonylisen(0)  $D_{3h}$ - oder  $C_{4v}$ -Symmetrie hat. Hierzu bestimmt man in beiden Punktgruppen die Zahl der IR-aktiven C-O-Valenzschwingungen und vergleicht mit dem Experiment. Für Ammoniak geht das so: man betrachtet die Valenzschwingung als Vektor von N zu H und fragt, wie die drei Vektoren in  $C_{3v}$  transformieren, nämlich:

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{valenz}}$	3	0	1

... wie die drei H(1s)-Orbitale, die ja den Vektorspitzen äquivalent sind.  $\Gamma_{\text{valenz}}$  transformiert also wie  $A_1 + E$ , wir erwarten demnach zwei Valenzschwingungen, also zwei Banden im typischen Bereich oberhalb  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Analyse des kompletten Schwingungsspektrums ist erheblich mühsamer. Wir werden sehen, dass es für ein Molekül wie Fe(CO)<sub>5</sub>, das mit 11 Atomen über 33 Freiheitsgrade verfügt, keine rechte Freude macht.

Bei Ammoniak ist es halbwegs überschaubar. Zuerst eine allgemein gültige Überlegung. Eine Schwingung hat mit einer Molekültranslation und einer Rotation gemeinsam, dass die Atome um einen bestimmten Vektor mit den Komponenten xyz verschoben werden.

$N$  Atome haben insgesamt  $3N$  Freiheitsgrade. Werden (bei einem nichtlinearen Molekül) für die Translation und die Rotation jeweils 3 Freiheitsgrade abgezogen, verbleiben  $3N-6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Um diese zu ermitteln, werden bei jedem Atom die drei Basisvektoren  $x$ ,  $y$  und  $z$  transformiert.

Für Ammoniak mit  $N = 4$  sind dies 12 Vektoren. Deren Transformation wird nun betrachtet, und zwar als reduzierbare Darstellung  $\Gamma_{\text{tot}}$ :

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{tot}}$	12	0	2

Der Charakter 0 unter  $2C_3$  ergibt sich als  $3 \times 0$  für die Koordinaten der H-Atome +  $(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1)$  für  $xyz$  des N-Atoms. Der Charakter 2 unter  $3\sigma_v$  errechnet sich aus  $2 \times 0$  für die H-Atome außerhalb der Spiegelebene +  $1(x_N) - 1(y_N) + 1(z_N) + 1(x_H) - 1(y_H) + 1(z_H)$ , wenn die Spiegelebene in  $xz$  betrachtet wird.

Als nächstes werden nun die Zusatzangaben der Charaktertafel genutzt. Um die Rassen der Molekültranslation und -rotation zu ermitteln, werden die Einträge  $x$ ,  $y$  und  $z$  (Translation) und  $R_x$ ,  $R_y$  und  $R_z$  (Rotation) gesucht. Die sich dabei ergebenden Rassen für die Translation ( $A_1 + E$ ) und die Rotation ( $A_2 + E$ ) werden von  $\Gamma_{\text{tot}}$  abgezogen. Es bleibt  $\Gamma_{\text{vib}}$  übrig. Die reduzierbare Darstellung  $\Gamma_{\text{vib}} (6\ 0\ 2)$  lässt sich nun zusammensetzen aus  $2 A_1 + 2 E$  (man kann das durch Probieren herausbekommen oder mit einer **Reduktionsformel**). Beide Rassen sind IR-aktiv (sie transformieren wie  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), es sollten also 4 Banden beobachtet werden – zusätzlich zu den beiden Valenzschwingungen noch zwei weitere bei wahrscheinlich niedriger Energie.

Für  $\text{NH}_3$  werden im Standardwerk von Herzberg zwei schwache Banden bei 3414 (e) und 3336  $\text{cm}^{-1}$  ( $a_1$ ) angegeben, außerdem starke Banden bei 1628 (e) und 968  $\text{cm}^{-1}$  ( $a_1$ ). In der nachfolgenden Tabelle bedeutet „*ab initio*“ das Ergebnis einer MP2/6-311+G(2d,p)-Rechnung, die Spalte „ $\times 0.965$ “ korrigiert mit einem üblichen Faktor, der berücksichtigt, dass berechnete Frequenzen aufgrund der Annahme einer harmonischen Schwingung meist zu hoch sind. In der Spalte „Intensität“ ist das Ergebnis der Rechnung angegeben.

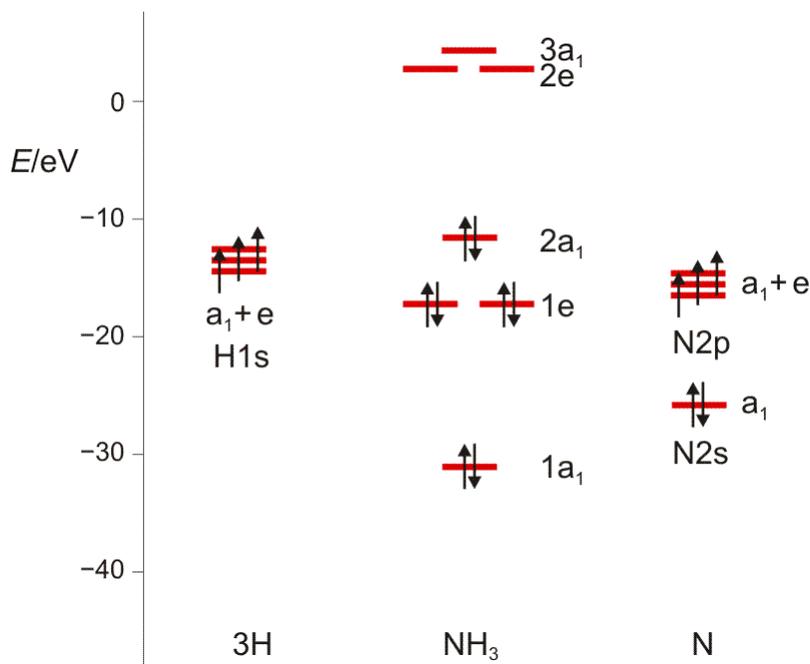
	exp./ $\text{cm}^{-1}$	<i>ab initio</i>	$\times 0.965$	Intensität/%
e	3414	3646	3518	4.5
$a_1$	3336	3499	3377	1.3
e	1628	1679	1620	24
$a_1$	968	1051	1014	100

Die Tabelle leitet zum computerchemischen Teil über. Sowohl die MO-Betrachtung als auch die Ausführungen zum IR-Spektrum werden erheblich plastischer, wenn sie durch eine Rechnung konkretisiert werden. Wir besprechen hier kurz den Praktikumsversuch, bei dem Sie diese Rechnungen selbst ausführen. Zur Übung machen wir genau das auch und erzeugen einige Dateien, darunter die folgenden, die wir dann mit Hilfe von GaussView visualisieren:

Datei	enthält Information zu
<a href="#">nh3_opt_mp2.out</a>	Energien der MOs
<a href="#">nh3_opt_mp2.chk</a>	Konturen der MOs für Graphikprogramme
<a href="#">nh3_freq_nbo_mp2.chk</a>	NBOs
<a href="#">nh3_freq_nbo_mp2.out</a>	Schwingungen

„NBOs“ (natürliche Bindungorbitale) stellen eine Möglichkeit dar, MOs unter Aufgabe der Energieinformation in – wenn möglich – 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen zu lokalisieren.

Noch einige Zahlenangaben, um im ersten Schritt ein MO-Diagramm zu zeichnen: Auf dem gewählten theoretischen Niveau hat das H(1s)-Orbital die Energie  $-13.6$  eV, das N(2s)-Orbital  $-25.7$  eV (als Mittelwert aus  $-31.6$  [ $\alpha$ -Spin-Elektron] und  $-19.8$  eV [ $\beta$ -Spin-Elektron]), die entarteten N(2p)-Orbitale  $-15.5$  eV. Für die Valenzelektronen des NH<sub>3</sub>-Moleküls ergibt sich:  $1a_1$   $-31.0$  eV,  $1e$   $-17.1$  eV,  $2a_1$   $-11.6$  eV. Um diese in eV angegebenen Energiewerte der Rechnung zu entnehmen, wird die übliche Angabe in atomaren Einheiten („Hartree“) durch 96.485 dividiert. Die Energie der unbesetzten Orbitale 2.7 (2e) und 4.3 eV ( $3a_1$ ) muss man nicht ernst nehmen. Das Ergebnis:

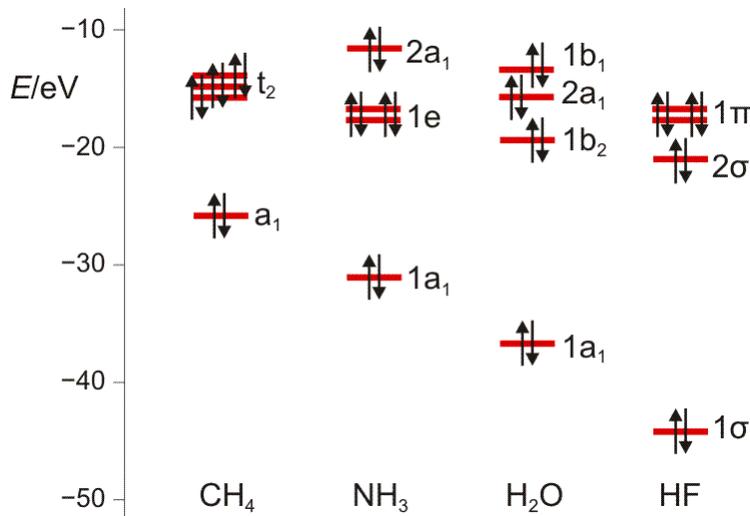


Wir schauen vor allem auf die Verteilung der  $a_1$ -MOs entlang der Energieachse, und stellen den Bezug zu HF und H<sub>2</sub>O her. (Damit Sie in das Schema hineinmalen können, hier ein [pdf](#).)

Wenden Sie jetzt das Gelernte an, um eine stereochemische Frage zu beantworten: Ammoniak könnte doch auch trigonal-planar sein, so wie BH<sub>3</sub>. Könnte man dies IR-spektroskopisch entscheiden? Berücksichtigen Sie nur die N-H-Valenzschwingungen. (Wenn Sie herausbekommen haben, dass diese entsprechend 3 0 1 3 0 1 transformieren, haben Sie bis hierhin alles richtig gemacht und es kann weitergehen.)

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$x^2 - y^2, xy$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

Es ist übrigens recht lehrreich, die MO-Schemata von Methan, Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff im Zusammenhang zu sehen und die „Spuren“ von Dingen wie der Elektronegativität, der Basizität oder der Ligandeneigenschaften dieser Moleküle zu suchen:



### Einschub: $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Pentacarbonylisen(0) ist eine wasserklare Flüssigkeit, deren IR-Spektrum im C-O-Valenzschwingungsbereich zwei Banden aufweist: eine schwächere bei  $2034$  und eine stärkere bei  $2013 \text{ cm}^{-1}$ . Anhand dieses Befunds lässt sich die Struktur wahrscheinlich machen. Spielen Sie hierzu zwei Möglichkeiten durch: wieviele Valenzschwingungen sind bei trigonal-bipyramidalem Aufbau zu erwarten ( $D_{3h}$ , benutzen Sie die Charaktertafel oben), wieviele bei quadratisch-pyramidaler Struktur ( $C_{4v}$ )? Beachten Sie, dass IR-aktive Schwingungen wie die Koordinatenachsen  $x, y, z$  transformieren, bei  $C_{4v}$  wären also  $A_1$  und  $E$  IR-aktiv, bei  $D_{3h}$   $A_2''$  und  $E'$ .

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

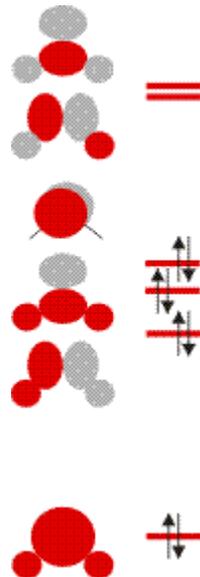
Ausführlichere Informationen finden Sie im Skript zur Vorlesung Koordinationschemie (Kapitel „[Carbonyl-Metall-Komplexe](#)“).

### Übungsaufgaben zur Klausurvorbereitung

Wenn Sie die folgenden Aufgaben zur Gruppentheorie lösen können, ist für die Klausur alles gut:

Wir betrachten das Wassermolekül. Dazu erhalten Sie die Charaktertafel für  $C_{2v}$ . Sie sehen dort außer  $E$  die Symmetrieelemente  $C_2$ ,  $\sigma_v$  und  $\sigma_v'$ . Die Molekülebene falle mit  $\sigma_v'$  zusammen. Zeichnen Sie die übrigen Symmetrieelemente ein.

Schauen Sie als nächstes die Molekülorbitale des Wasser-Valenzbereichs an. Sie sind so gezeichnet, dass man die Beiträge der Atomorbitale gut erkennen kann. Bestimmen Sie nun mit Hilfe der Charaktertafel die jeweilige Rasse für jedes Orbital.



Verwenden Sie anschließend wieder die Charaktertafel, um die Zahl und Rasse der O-H-Valenzschwingungen zu bestimmen. Welche davon sind im IR-Spektrum beobachtbar? Skizzieren Sie, welche Schwingung durch die jeweilige Rasse beschrieben wird.

Eine Übung aus dem Bereich der Carbonyl-Metall-Komplexe: Das tetraedrische  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  ist  $T_d$ -symmetrisch. Im C-O-Valenzschwingungsbereich wird eine Bande bei  $2060 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Verwenden Sie die Charaktertafel der Punktgruppe  $T_d$ , um diese Beobachtung zu erklären.

Noch einmal  $C_{2v}$ : Isoelektronisch mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  ist  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ . Der Ersatz zweier Carbonyl- durch Nitrosyliganden erniedrigt die Symmetrie. Im IR-Spektrum werden im Bereich der N-O- und C-O-Valenzschwingungen zwei Bandenpaare beobachtet: bei  $2087$  und  $2034 \text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1810$  und  $1756 \text{ cm}^{-1}$ . Ordnen Sie die Bandenpaare den

Liganden zu und finden Sie mit Hilfe der Charaktertafel heraus, wieso es sich um Bandenpaare handelt.

### 1.3 Lewis-Formeln in der Nichtmetallchemie

Wir formulieren im Einklang mit der Oktettregel:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ähnliche Moleküle, die auch in aktuellen Lehrbüchern oft noch mit mehr als einem Elektronenoktett formuliert werden, obwohl keine nennenswerte d-Orbitalbeteiligung vorliegt. Wir achten darauf, dass zum Beispiel bei  $\text{H}_2\text{SO}_3$  eine ungefähr doppelt so große Bindungsordnung der S-O- im Vergleich zur S-OH-Bindung zum Ausdruck kommt. In der Grundvorlesung wird dieser Abschnitt im Kapitel „Chalkogene“ behandelt.

### 1.4 „Hypervalenz“

Die Oktettregel gilt auch bei  $\text{I}_3^-$ , den Xenonhalogeniden, Interhalogenverbindungen wie  $\text{ClF}_3$ , und Halogeniden von Nichtmetallen in deren höchster Oxidationsstufe wie  $\text{PF}_5$  und  $\text{SF}_6$ . Wir machen uns klar, dass der Begriff „Hypervalenz“ Blödsinn ist – hier ist nichts „hyper“. (In der Grundvorlesung wird auch dieser Abschnitt im Kapitel „Chalkogene“ behandelt.)

### 1.5 Die koordinative Bindung

Zum Schluss dieses Kapitels behandeln wir auch die koordinative Bindung durch ein Orbitalmodell und erweitern damit die elektrostatische Betrachtung vom Beginn der Vorlesung. Wir verwenden zu Beginn den Abschnitt „Aqua-Komplexe“ des AC3-Skripts, um die Bindung in Amminboran im Vergleich mit Ethan zu untersuchen, anschließend das  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ion. Dann schauen wir noch einmal in das Kapitel „Die Elektronenstruktur von Koordinationsverbindungen“, um im Rahmen einer MO-Betrachtung eine Beschränkung des Kristallfeldmodells zu überwinden. Es geht um ...

### 1.6 Farben, Spektren und Magnetismus

Spektrenvergleich:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  – was ist falsch an der rein elektrostatischen Betrachtung der Kristallfeldtheorie? Weiter geht es um: MO-Schema

eines oktaedrischen Komplexes,  $\pi$ -Effekte von Liganden, NO: Botenstoff in der Biologie und  $\pi$ -saurer Ligand; spektrochemische Reihe, Bioliganden

# 2 Reaktionen

## 2.1 Das chemische Gleichgewicht: Thermodynamik von Komplexbildungsreaktionen

Vorübungen zu den thermodynamischen Betrachtungen: Warum löst sich NaCl endotherm in Wasser? Warum lässt sich aus Kohle und Eisenoxid durch Erhitzen Eisen gewinnen? – Vielleicht überlegen Sie schon 'mal. Anschließend: Massenwirkungsgesetz, Stabilität eines Komplexes, Gleichgewichtskonstante und wichtige thermodynamische Größen (Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie), Chelateffekt. In den einführenden Vorlesungen wurden diese Fragen angeschnitten (1) am Schluss des Kapitels „Die Ionenbindung“ im AC1-Skript und (2) im Kapitel „Massenwirkungsgesetz und Komplexbildung“ im AC3-Skript.

## 2.2 Kinetik der Komplexbildung

Inert und labil, Racemattrennung bei optisch aktiven Komplexen, Ligandsubstitution, Ligandfeldstabilisierungsenergie – hier greifen wir Aspekte auf, die in den Kapiteln „Geschwindigkeit und Mechanismus der Ligandsubstitution“ und „Isomerie“ im AC3-Skript behandelt wurden.

## 2.3 Elektrochemie und Komplexbildung

Nernstsche Gleichung, elektrochemisches Potential und Komplexbildungskonstante, Stabilität von Oxidationsstufen – hier noch einmal das AC3-Skript, und zwar „Thermodynamik und Mechanismen von Redoxreaktionen“.

## 2.4 Literatur

Lehrbücher der Anorganischen Chemie für Fortgeschrittene. Eine Liste mit Angaben zu Buchbesprechungen finden bei den Literaturempfehlungen für die Vorlesung "Einführung in die Koordinationschemie".