

Die Oxidationsstufe, ein Dauerbrenner!

Pavel Karen*

Bindungsgraphen · Bindungsordnung ·
Bindungswert · Lewis-Formeln · Oxidationsstufe

1. Einleitung

Die Oxidationsstufe ist die einfachste Eigenschaft eines Elements in einer Verbindung. Sie wird früh in der chemischen Ausbildung als praktisches Elektronenzählschema für Redoxreaktionen eingeführt. Ihre Anwendungen reichen von der deskriptiven Chemie von Elementen bis zur Nomenklatur und Elektrochemie, oder sie fungiert als unabhängige Variable in Graphen und Datenbanken von Eigenschaften der gebundenen Atome (wie Radius, Bindungswertparameter, Standardreduktionspotential, spektrale Parameter oder Spin).

Die Geschichte der Oxidationsstufe reicht ungefähr 200 Jahre zurück; damals wurde sie beschrieben als schrittweise zunehmende Menge an Sauerstoff, der von Elementen gebunden wird, die mehr als ein Oxid bilden. In seinem 1835 verfassten Lehrbuch *Unorganische Chemie*^[1] spricht Wöhler von solch einer „Oxydationsstufe“. Dieser Ausdruck wird auch in vielen anderen Sprachen genutzt. Ein geläufiger äquivalenter Term ist Oxidationszahl (oxidation number); dieser wird im englischen Sprachgebrauch jedoch eher für den Redoxausgleich als für die chemische Systematik eines Elements verwendet.^[2]

Unter dem Eintrag für die Oxidationsstufe gibt das IUPAC „Gold Book“^[3] einen Algorithmus zur Definition der Oxidationsstufe eines Zentralatoms als eine Ladung an, die es nach dem Entfernen seiner Liganden und geteilten Elektronenpaare erhält. Der Eintrag für die Oxidationsstufe in Lit. [3] ergänzt diesen mit einem Satz von Regeln für den Ladungsausgleich und postulierten Oxidationsstufen für Sauerstoff und Wasserstoff mit Ausnahmen. Details variieren von Lehrbuch zu Lehrbuch. Einige listen die Regeln nach abnehmender Priorität auf, um die expliziten Ausnahmen zu vermeiden; hier ein Beispiel^[4]:

1. Atome in einem Element haben die Oxidationsstufe 0.
2. Die Summe der Oxidationsstufen in einer Verbindung ist 0.
3. Fluor in Verbindungen hat die Oxidationsstufe -1 .
4. Alkalimetalle in Verbindungen haben die Oxidationsstufe $+1$, Erdalkalimetalle $+2$.
5. Wasserstoff in Verbindungen hat die Oxidationsstufe $+1$.
6. Sauerstoff in Verbindungen hat die Oxidationsstufe -2 .

In jüngsten Debatten befürworten Steinborn^[5] und Look^[6] Paulings^[7] Ansatz der Zuordnung geteilter Elektronenpaare zum elektronegativeren Atom. Jensen^[8] arbeitet einige der von Look betrachteten Punkte weiter aus. Smith^[9] und Parkin^[10] befassen sich mit der Oxidationsstufe im Kontext ähnlicher Begriffe. Calzaferri^[11] und Linford et al.^[12] machen Vorschläge für die Oxidationsstufe in organischen Verbindungen. Jansen und Wedig^[13] weisen auf die heuristische Natur der Oxidationsstufe hin und fordern, dass „die ordnenden Konzepte so genau wie möglich definiert und diese Definitionen bei Anwendungen stets beachtet werden müssen“.

Auch die IUPAC hat erkannt, dass eine Annäherung an eine konnotative Definition für die Oxidationsstufe nötig ist. 2009 wurde das Projekt „Toward Comprehensive Definition of Oxidation State“ initiiert, geleitet vom Autor dieses Essays, und seine Ergebnisse wurden kürzlich in einem umfangreichen technischen Bericht veröffentlicht.^[14] Wir haben mit einer generellen Definition der Oxidationsstufe begonnen, mit Begriffen, die allgemein genug sind, um Gültigkeit zu gewährleisten. Anschließend haben wir diese Begriffe verfeinert, um aus Algorithmen, die auf Lewis-, Summen- und Bindungsgraphformeln zugeschnitten sind, typische Werte zu erhalten.

2. Allgemeine Definition

Die Oxidationsstufe ist die Ladung des Atoms nach näherer Darstellung seiner Bindungen als Ionenbindung (ionische Näherung). Die zu klärenden Begriffe sind „Atomladung“, „seiner Bindungen“ und die „ionische Näherung“.

Die Atomladung ist die normale Zählung von Valenzelektronen relativ zum freien Atom. Die Oxidationsstufe ist ein quantitatives Konzept, das mit ganzzahligen Werten von gezählten Elektronen arbeitet. Dies könnte idealisierte visuelle Darstellungen oder Abrunden numerischer Ergebnisse erfordern.

[*] Prof. P. Karen

Department of Chemistry, University of Oslo
P.O. Box 1033 Blindern, 0315 Oslo (Norway)
E-Mail: pavel.karen@kjemi.uio.no



© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Die ionische Näherung könnte zu ungewöhnlichen Ergebnissen führen. Wenn man die NN-Bindung in N_2O zu einer Ionenbindung extrapolieren würde, erhielte das zentrale N-Atom die Oxidationsstufe +5 und das endständige N-Atom –3. Um weniger extreme Werte zu erhalten, sollten Bindungen zwischen Atomen des gleichen Elements bei der ionischen Näherung gleichmäßig aufgeteilt werden.

Diverse Kriterien der ionischen Näherung wurden dafür berücksichtigt: 1) Extrapolation der Bindungspolarität a) von der Elektronegativitätsdifferenz, b) vom Dipolmoment, c) von quantenchemischen Ladungsberechnungen. 2) Zuordnung der Elektronen hinsichtlich der Atombeteiligung am Molekülorbital (MO).

Wie in Anhang B von Lit. [14] diskutiert, hängen die meisten Elektronegativitätsskalen vom Atombindungsstatus ab, was die Zuordnung der Oxidationsstufe zum Zirkelschluss macht. Manche Skalen führen zu ungewöhnlichen Oxidationsstufen, z. B. –6 für Platin in $[\text{PtH}_4]^{2-}$ mit Pauling- oder Mulliken-Skalen. Anhang E von Lit. [14] zeigt, dass ein Lewis-basisches Atom mit geringerer Elektronegativität als sein Lewis-saurer Bindungspartner bei ionischer Näherung des Addukts die oft schwache und lange Bindung verliert und damit eine ungewöhnliche Oxidationsstufe ergibt. Anhang A von Lit. [14] verdeutlicht, dass die Dipolmomente der Moleküle wie CO und NO, die mit positiven Enden zum Sauerstoffatom orientiert sind,^[15–17] zu abnormen Oxidationsstufen führen würden. Anhang C von Lit. [14] zeigt die Vielzahl von berechneten quantenchemischen Atomladungen. Dies lässt die Atombeteiligung zum bindenden MO, die Atomorbitalenergie, als das Kriterium für die ionische Näherung übrig (Abbildung 1).

Abbildung 1 impliziert, dass, während in AA-Bindungen eine gleichmäßige Verteilung vorliegt, in einer AB-Verbindung das mehr zum bindenden Molekülorbital beitragende

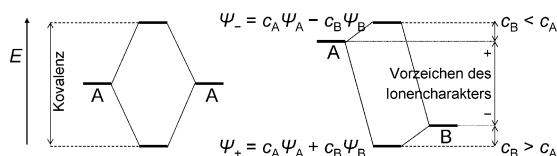


Abbildung 1. Die Essenz der angenommenen ionischen Näherung gemäß der Beteiligung am bindenden MO. Die Mischungskoeffizienten c_A und c_B beziehen sich auf die Atomorbitalwellenfunktionen ψ_A und ψ_B in einem MO-LCAO-Ansatz (LCAO = lineare Kombination von Atomorbitalen).



Pavel Karen studierte am Prager Institut für chemische Technologie, wo er auch seinen Dokortitel erhielt. Nach einer Zeit an der Universität Oslo als Postdoktorand und Forschungsassistent bei Professor Kjekshus und später in der Gruppe von Professor Kofstad wurde er 1998 zum Chemieprofessor berufen. Er ist ein Experimentalist, der nichtstöchiometrische kristalline Feststoffe untersucht, in denen Elektronenkorrelationen zu Phasenübergängen führen.

Atom bei ionischer Näherung der Bindung eine negative Ladung erhält. Lit. [14a] unterstreicht, dass der besagte Beitrag nichts mit dem eigentlichen Ursprung der Elektronen der Bindung bei deren Bildung, sondern lediglich mit der finalen Zugehörigkeit der Elektronen zu tun hat. Weiterhin ist Abbildung 1 keine Anleitung zur Nutzung der Mischungskoeffizienten; sie beschreibt nur ein Konzept. Die gleiche ionische Näherung erhält man unter Berücksichtigung der heuristischen Orbitalenergien.

3. Einfache Abschätzung der ionischen Näherung

Sollten komplizierte MO-Schemata die oben genannten Kriterien unpraktikabel machen, kann die ionische Näherung ausgehend von Elektronegativitäten abgeschätzt werden. Von diversen diskutierten Skalen aus Anhang B in Lit. [14] ist nur Allens Elektronegativität wahrhaftig unabhängig von der Oxidationsstufe, da sie sich auf die durchschnittliche Valenzelektronenenergie des *freien* Atoms bezieht.^[18–20] Eine solche ionische Näherung wird erhalten, wenn die implizierten Bindungen in Abbildung 1 außer Acht gelassen werden (Abbildung 2).

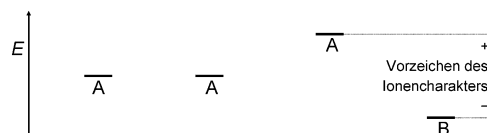


Abbildung 2. Die ionische Näherung entsprechend der relativen Energien der Valenzorbitale der freien Atoms, die von Allens Elektronegativitäten abgeleitet werden.

Das Elektronegativitätskriterium für die ionische Näherung enthält eine Ausnahme, wenn das elektronegravere Atom reversibel als Lewis-Säure gebunden wird (ein so genannter Z-Ligand; Anhang E von Lit. [14]): Sein Akzeptororbital ist hoch, und das weniger elektronegative Lewis-Base-Donoratom behält die Elektronen wegen seines größeren Beitrags zum bindenden MO. Ein Zugehörigkeitskriterium von Haaland^[21] identifiziert ein solches Addukt: Angewendet auf die ionische Näherung fragt man sich, wohin die Bindungselektronen gehen, wenn die Verbindung thermisch getrennt wird. Wenn die Trennung heterolytisch ist, folgt die ionische Näherung den Elektronen; wenn sie homolytisch ist, gilt die Elektronegativität. Tabelle 1 listet die Allensche Skala auf.

4. Algorithmus für die Summenformel

Die Oktettregel^[22] ist relevant für die elektronegravsten Atome im Periodensystem. In einer ausreichend einfachen Summenformel, die solche Atome enthält, diktiert sie allein die Oxidationsstufen. Der Algorithmus heißt DIA in Lit. [14] (direct ionic approximation, direkte ionische Näherung): Atome werden entsprechend der abnehmenden Elektronegativität Oktetts zugeordnet, bis alle verfügbaren Valenz-

Tabelle 1: Allensche Elektronegativitäten^[18–20] (in Pauling-Einheiten).

H 2.300								He 4.16		
Li 0.912	Be 1.576	B 2.051	C 2.544	N 3.066	O 3.610	F 4.193		Ne 4.787		
Na 0.912	Mg 1.293	Al 1.613	Si 1.916	P 2.253	S 2.589	Cl 2.869		Ar 3.242		
K 0.734	Ca 1.034	Ga 1.756	Ge 1.994	As 2.211	Se 2.424	Br 2.685		Kr 2.966		
Rb 0.706	Sr 0.963	In 1.656	Sn 1.834	Sb 1.984	Te 2.158	I 2.359		Xe 2.582		
Cs 0.659	Ba 0.881	Tl 1.789	Pb 1.854	Bi 2.01	Po 2.19	At 2.39		Rn 2.60		
Sc 1.19	Ti 1.38	V 1.53	Cr 1.65	Mn 1.75	Fe 1.80	Co 1.84	Ni 1.88	Cu 1.85	Zn 1.59	
Y 1.12	Zr 1.32	Nb 1.41	Mo 1.47	Tc 1.51	Ru 1.54	Rh 1.56	Pd 1.58	Ag 1.87	Cd 1.52	
Lu ^[a] 1.09	Hf 1.16	Ta 1.34	W 1.47	Re 1.60	Os 1.65	Ir 1.68	Pt 1.72	Au 1.92	Hg 1.76	

[a] Variationen entlang der Lanthanoidreihe wurden nicht untersucht.

elektronen verbraucht sind. Die Atomladung entspricht dann der Oxidationsstufe.

Typische DIA-freundliche Spezies sind homoleptische binäre Verbindungen mit mindestens einem sp-Element (Abbildung 3): CO, HF₂[–], NO₃[–], NO₂, NH₄⁺, CrO₄^{2–}, BF₄[–],

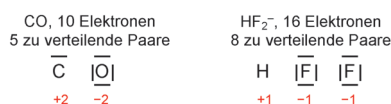


Abbildung 3. Bestimmung der Oxidationsstufen (rot) in CO und HF₂[–] durch DIA (direkte ionische Näherung), die an einer Summenformel durch Verteilen der Valenzelektronen (hier in Paaren gezeichnet) in Ok-tetts nach abnehmender Elektronegativität ausgeführt wurde.

SF₆, SnCl₆^{2–}, CuCl₄^{2–}, RuO₄, AuI₄[–] ...; oder Feststoffe mit einer homoleptischen periodischen Bindungseinheit: KBr, SiC, AlCl₃, SnCl₂ usw. DIAs von Verbindungen mit drei oder mehr Elementen können mehrdeutig werden, mit Begren-zungen, die in Anhang D von Lit. [14] diskutiert werden.

5. Algorithmus für die Bindungszuordnung

Dieser Algorithmus funktioniert mit Lewis-Formeln, die sämtliche Valenzelektronen aufzeigen: Bindungen werden dem negativeren Bindungspartner, der durch ionische Nähe-rung identifiziert wird, zugeordnet. Die resultierenden Atomladungen repräsentieren dann die Oxidationsstufe (Abbildung 4). Da nur homonukleare Bindungen (gleichmä-

Big) geteilt werden, sind korrekte Bindungsordnungen nur essenziell zwischen aus demselben Element bestehenden Atompaaren, die asymmetrisch innerhalb des Seg-ments der Bindungen dieses Paares sind, inklusive des Vorzeichens ih-rer ionischen Näherung: Während die OO-Bindungsordnung in Ab-bildung 4 nicht wichtig ist, solange das -OO-Segment symmetrisch ge-halten wird, ist die NN-Bindungs-ordnung in der N₂O-Lewis-Formel immer von Bedeutung.

Ein Beispiel für eine Ausnahme von der Regel der ionischen Nähe-rung hinsichtlich der Elektronega-tivität ist [(C₅H₅)(CO)₂Fe-B(C₆H₅)₃]^[23] auf der rechten Seite von Abbildung 5. Trotz höherer Elektronegativität von B behält das Lewis-basische Fe-Atom die Elek-tronen, die es übertragen hat, um Triphenylboran zu binden. Wenn B durch Al ersetzt wird^[24] (Abbil-

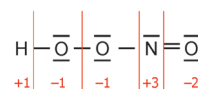


Abbildung 4. Oxidationsstufen in peroxysalpetriger Säure, erhalten durch Zuordnung der Bindungen zu den elektronegativeren Partnern der Lewis-Formel, die mit sämtlichen Valenzelektronenpaaren (Striche) gezeichnet ist.

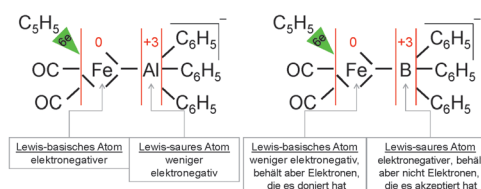


Abbildung 5. Oxidationsstufen durch Zuordnung von Metall-Metall-Bindungen entsprechend der Beteiligung des Atoms am bindenden MO. Eine Ausnahme der Zuordnung entsprechend der Elektronegati-vität stellt dar, wenn das Lewis-basische Atom weniger elektronegat-iv ist als das Lewis-saure Atom (siehe rechte Struktur).

dung 5, links), gilt das gleiche Prinzip, jetzt gemäß den Elektronegativitäten von Fe und Al. Die schwachen Donor-Akzeptor-Bindungen in diesen beiden Addukten sind An-zeichen des Reversibilitätskriteriums von Haaland,^[21] das in Lit. [14] vorgeschlagen wurden, um Fälle von Elektronenzu-gehörigkeit gegenüber Elektronegativität, wie in Abbil-dung 5, rechts, zu identifizieren.

6. Algorithmus zur Summierung von Bindungsordnungen

Dieser Algorithmus ist auf Bindungsgraphen zugeschnitten. Ein Bindungsgraph repräsentiert das unendliche periodische Netzwerk eines ausgedehnten Feststoffs.^[25,26] Er wird auf einer stöchiometrischen Formel der Wiederholungseinheit des Netzwerks konstruiert, wobei die Atomsymbole so verteilt sind, dass eine gerade Linie für jeden Fall von Atombindungskonnektivität gezeichnet wird. Jede Linie trägt ihre eigene spezifische Bindungsordnung. Um die Oxidationsstufe zu erhalten, wird an jedem Atom eine Summe, die aus seinen Bindungsordnungen gewichtet nach ihrem ionischen Vorzeichen am Atom erhalten wird, berechnet. Solch eine „Summe der ionisierten Bindungsordnungen“, *iBOS*, ist gleich der Oxidationsstufe des Atoms. Abbildung 6 erklärt

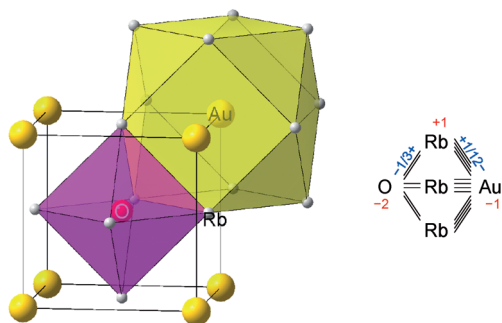


Abbildung 6. Die Elementarzelle und Koordinationspolyeder des Au-ORb₃-Perowskits mit seinem Bindungsgraph aus idealen Bindungsordnungen (Werte in Blau), die nach der 8–N-Regel für O, 8+N-Regel für Rb und 12–N-Regel für Au erhalten wurden. Die Bindungsordnungen sind mit Vorzeichen versehen und ergeben summiert an jedem Atom die jeweilige Oxidationsstufe (in Rot).

dies anhand einer AuORb₃-Struktur, die vom Perowskit-Typ ist^[27] und deren Bindungsordnungen nach der 8+N-Regel für Rb, 8–N-Regel für O und 12–N-Regel für Au erhalten wurden.

Die 8+N-Regel: Ein elektropositives sp-Atom mit *N* Valenzelektronen bildet *N* Zwei-Elektronen-Bindungen zu Atomen mit höherer Elektronegativität. Die Regel umfasst Alkali- und Erdalkalimetalle. Die 8 im Namen symbolisiert die vorangegangene Edelgasschale.

Die 8–N-Regel: Ein elektronegatives sp-Atom mit *N* Valenzelektronen neigt zur Bildung von 8–N, aber nicht mehr als vier Zwei-Elektronen-Bindungen zu Atomen der gleichen oder geringerer Elektronegativität. Als Beispiel: Phosphor mit 5 Valenzelektronen bildet 3 Zwei-Elektronen-Bindungen im P₄-Tetraeder, und Stickstoff macht das Gleiche in N₂. In heteroatomaren Molekülen wird die 8–N-Regel durch höhere Elektronegativität erzwungen. Beispiele: In Schwefelfluoriden gilt die 8–N-Regel für Fluor. Bindungen in SF₂, SF₄ und SF₆ haben alle ungefähr die Länge einer Einfachbindung.^[28] In der Reihe BF, CO und N₂ tritt die von der Oktettregel vorgeschlagene Dreifachbindung nur in N₂ auf, wohingegen O und F die Bindungsordnung zu 2 bzw. 1 zwingen.^[29] Die 8–N-Regel ist nicht die gleiche wie die Oktett-

regel, da gegen beide individuell verstoßen werden kann: Die Lewis-Formel von N₂O kann in der Form $\text{N}\equiv\text{N}-\text{O}$ gezeichnet werden, in der sie die Oktettregel erfüllt, jedoch gegen die 8–N-Regel beim Sauerstoffatom verstößt. Wasserstoff folgt einer analogen 2–N-Regel.

Die 12–N-Regel: Ein Element, das um die 12 dsp-Elektronen in seinen äußersten Schalen hat, neigt bei einer Zahl > 12 zu einer Abgabe der überzähligen Elektronen oder bei einer Zahl < 12 zur Aufnahme der fehlenden Elektronen, indem es Bindungen eingeht. Während der erste Trend (zur Bildung von s²-Kationen) durch andere Trends in den Hauptgruppen des Periodensystems verstärkt wird, gilt der zweite (zur Bildung von s²-Anionen) spezifisch für Pt und Au, die in solchen Verbindungen relativistisches Chalkogen bzw. Halogen genannt werden.^[30]

Außer für Bindungsgraphen funktioniert der Algorithmus auch für Lewis-Formeln, die Bindungsordnungen anzeigen. Er gilt direkt, wenn die Formel keine Formalladung trägt. Wenn sie dies tut, wird die Formalladung *FC* des Atoms zur positiven oder negativen Bindungsordnung *iBOS* des Atoms addiert, um die Oxidationsstufe zu erhalten [Gl. (1)].^[14b] Diese Beziehung wird an CO und [Cr(CO)₆] in Abbildung 7 gezeigt.

$$OS = iBOS + FC \quad (1)$$

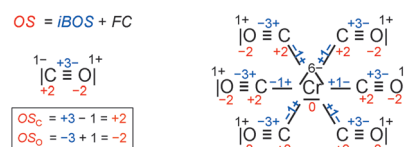


Abbildung 7. Oxidationsstufen in Kohlenmonoxid (links) und Chromhexacarbonyl (rechts), berechnet aus Lewis-Formeln von idealisierten Bindungsordnungen und von null verschiedenen Formalladungen (schwarz).

Die Bindungsordnungen in ausgedehnten Feststoffen sind nicht immer offensichtlich und müssen möglicherweise anhand der Bindungslänge abgeschätzt werden. Dies erfolgt durch Umwandlung jeder Bindungslänge in eine so genannte Bindungsalenz, die ein Wert ist, der vollständig äquivalent zur Bindungsordnung in Bezug auf die Zwei-Elektronen-Bindung in Molekülen ist. Die Ursprünge des Bindungsalenzansatzes – einer^[31] ionisch und einer^[32] kovalent – sind mit Linus Pauling verbunden. In Lit. [32] ist ein Ausdruck gegeben, aus dem sich die heutige Beziehung zwischen Bindungsalenz und Bindungslänge entwickelt hat [Gl. (2)].

$$BV_{ij} = \exp[(R_{ij}^0 - d_{ij})/B] \quad (2)$$

In dieser Beziehung sind *BV_{ij}* und *d_{ij}* die Bindungsalenz bzw. der Abstand der Atome *i* und *j*, *R_{ij}⁰* ist die Einfachbindungslänge zwischen ihnen und *B* ist eine Variable, die oft auf 0.37 festgelegt wird. Während bei bester Genauigkeit *R_{ij}⁰* eine Funktion der Koordinationszahl und Oxidationsstufe des „Kations“ für ein gegebenes „Anion“ (angepasst^[33,34] für einen Satz solcher Strukturen) darstellt, zeigt ein genereller Ansatz^[35] zwei Parameter für jedes Atom, bezogen auf Größe

und Elektronegativität, aus denen R_{ij}^0 für jedes Atompaar i und j berechnet wird. Da die Oxidationsstufe mit ganzzahligen Elektronen arbeitet, ist das Runden der erhaltenen Bindungswerten/-ordnungen oder der Summen der ionisierten Bindungsordnungen an einem Atom erforderlich.

Wir wollen nun WCl_4 in Abbildung 8 analysieren. Der Bindungsgraph der unendlichen Kette hat eine W-W-Gruppe

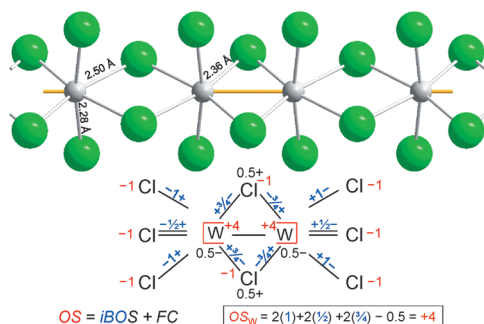


Abbildung 8. Oben: Ausschnitt der unendlichen WCl_4 -Kette mit alternierenden W-W-Bindungen. Unten: Bindungsgraph der Kette mit idealen Bindungsordnungen (gerundet, erhalten aus Bindungslängen- und Bindungswertenbetrachtungen), die sich bei jedem Atom mit der Formalladung zur Oxidationsstufe des Atoms summieren.

und acht Cl-Atome, mit jedem W-Atom koordinieren sechs Cl-Atome durch zwei Einfach-, zwei $\frac{3}{4}$ - und zwei $\frac{1}{2}$ -Bindungen, wie anhand experimenteller Bindungslängen^[36] in Lit. [14c] geschätzt wurde. Die Beteiligung von mehr als einem p-Orbital an der Cl-Brücke über und unter W-W führt dazu, dass ihre Bindungsordnungssumme (1.5 an Cl) die 8-N-Regel übersteigt. Ein Kettenende ähnelt lokal einem Molekül, und ein solches Cl-Atom in der Lewis-Formel würde eine Formalladung von 0.5 + tragen, kompensiert durch 0.25– an jedem der beiden W-Atome, die es überbrückt. Diese Eigenschaft ist im Bindungsgraph in Abbildung 8 zu sehen.

Der Bindungswertansatz für Bindungsordnungen kann auch auf endliche Spezies angewendet werden. Ein Beispiel ist $\text{Cu}_5\text{I}_7^{2-}$ ^[37] in Abbildung 9. Eines von fünf Cu-Atomen bindet an vier Iodatome, während die restlichen vier Cu-Atome drei binden. Zwei der sieben Iodatome binden an drei Cu-Atome, die restlichen fünf nur an zwei. Die Oxidationsstufe wird als Rundungswert der positiven und negativen Summen der Bindungswerten von Gleichung (2), erhalten aus den Bindungsabständen d_{CuI} von Lit. [37] und $R_{\text{CuI}}^0 = 2.188 \text{ \AA}$ aus Parametern in Lit. [35], berechnet. Da die Cu-Cu-Bindungen nicht ionisch genähert werden können, sind neben den $\frac{2}{7}$ -Bindungen von jedem Iodatom zu dem hier nicht gezeigten Kation nur die CuI-Bindungen relevant und ergeben die Summen der ionisierten Bindungswerten von $-1.05(4)$ pro Iod- und $+1.07(2)$ pro Cu-Atom. Eine Rundung führt zu einer einzelnen Oxidationsstufe für jedes Element in einer guten Demonstration von Paulings Regel.^[31]

Ein Beispiel eines sp-Moleküls zeigt eine andere Art von Bindungskompromiss: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Diese extreme Lewis-Formel betont die hohe Ordnung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung aufgrund der 8-N-Regel, die für das elektronegrativere Kohlenstoffatom gilt. Eine Bindungsordnung

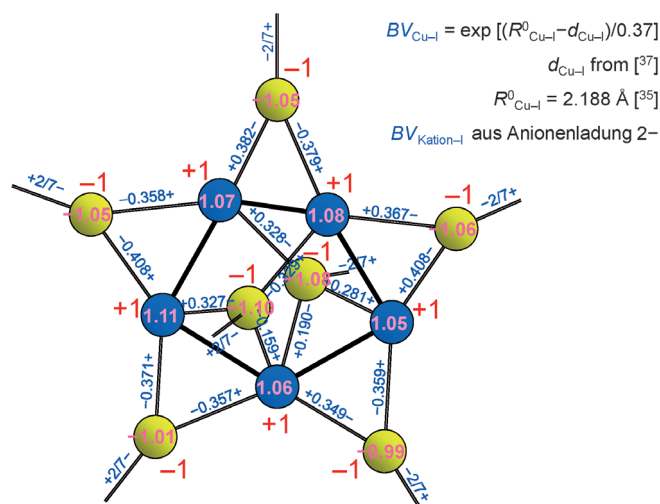


Abbildung 9. Bindungswerte in $\text{Cu}_5\text{I}_7^{2-}$ (in Blau); die Summen der ionisierten Bindungswerte an den Atomen (in Pink) ergeben gerundet die Oxidationsstufe (in Rot). Blaue Kugeln Cu, gelbe Kugeln I.

von 1.9 wird wie oben aus dem Abstand^[38,39] von 1.63 \AA berechnet. Da der PCP-Winkel nicht 180° , sondern nur 134° beträgt,^[39] wird wegen der nur geringen Elektronegativitätsdifferenz von P und C gegen die 8-N-Regel verstoßen, und es ist offensichtlich, dass diese Bindung eine starke ionische Beteiligung aus den Formalladungen $1+$, $2-$, $1+$ aufweist, die auf dem PCP-Segment auftreten würden, wenn es σ -gebunden wäre. Da diese Ladungen mit der Elektronegativität übereinstimmen, verstärkt sich die Bindung und wird zu einer „Art von Doppelbindung“.^[40] Wenn diese ionokovalente Wechselwirkung wie oben mit zwei vollen Strichen gezeichnet ist, verliert die Formel die Formalladungen, und die Oxidationsstufen gleichen direkt der Summe der ionisierten Bindungsordnungen: -4 am Kohlenstoff- und $+5$ am Phosphoratom. Dies ist redoxtechnisch sowohl im Molekül^[41] als auch in seiner vollständigen^[42,43] Synthese sinnvoll. Angesichts der Bindungsstärke ist es unwahrscheinlich, dass das Haaland-Kriterium in diesem Fall zutrifft.

Ein Beispiel für einen sp-Cluster ist As_4S_4 . Es tritt als zwei verschiedene Moleküle auf, in denen beide Elemente der 8-N-Regel folgen (ein elektronenpräziser Cluster). Diese Information ist ausreichend, um ihre Oxidationsstufen über die Summen der ionisierten Bindungsordnungen zu erhalten (Abbildung 10).

Ein Cluster, in dem die 8-N-Regel wegen sterischer Kompromisse abgeschwächt ist, ist S_4N_4 . Die Situation ist die

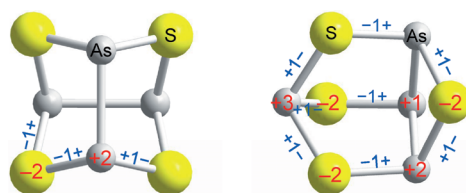


Abbildung 10. Bestimmung der Oxidationsstufen über Summierung der Bindungsordnungen in zwei σ -gebundenen As_4S_4 -Clustern, die die 8-N-Regel befolgen.

gleiche wie auf der linken Seite in Abbildung 10, außer dass N das S sowie S das As ersetzt. Keines der Atome befolgt die 8–N-Regel, welche die Bildung von drei kurzen Zwei-Elektronen-Bindungen vom kleinen N- zum größeren S-Atom fordern würde. Da die Bindungslängen und -winkel im S_4N_4 -Feststoff^[44] irregulär sind, wollen wir uns hier auf die Daten für S_4N_4 -Gas^[45] beziehen: Das Molekül hat ein Schwefel-tetraeder mit einer $42m$ -Punktsymmetrie und Bindungslängen von 2.666 und 2.725 Å, wesentlich länger als die Einfachbindung von 2.055 Å.^[46] Ein Ansatz zu sinnvollen Oxidationsstufen ist das Vernachlässigen dieser schwachen S-S-Wechselwirkungen, um S_4N_4 als cyclisches Tetramer mit SN-Summenformel zu betrachten, auf das DIA angewendet wird, was +3 und –3 für die Oxidationsstufen ergibt. Bindungsbasierte Algorithmen liefern das gleiche Ergebnis (Abbildung 11) für

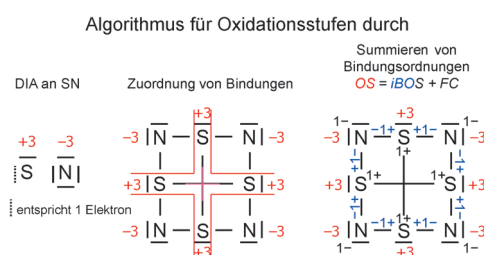


Abbildung 11. Aus sich an S_4N_4 annähernden Formeln berechnete Oxidationsstufen: eine periodische Einheit eines Rings (links; vernachlässigt die schwachen Bindungen zwischen den Schwefelatomen in der realen Verbindung) und eine Lewis-Formel aus Oktetten (mittig und rechts; nähert sich dem tetraedrischen Schwefelcluster an, zeigt jedoch nur zwei S-S-Bindungen).

eine symmetrische Lewis-Formel mit 22 Elektronenpaaren. Der SNS-Bindungswinkel von $105.3(7)^\circ$ wird als tetraedisch betrachtet und von zwei freien Elektronenpaaren am N-Atom ergänzt, wobei jedes S-Atom eine Einfachbindung zu einem anderen S-Atom eingeht (mit einer Formalladung von 1– an N und 1+ an S). Die Wirklichkeit liegt irgendwo zwischen diesen beiden Vereinfachungen: Die S-N-Bindungsvalenz, die mit Parametern aus Lit. [35] ausgehend von der S-N-Bindungslänge von 1.623(4) Å^[45] berechnet wird, beträgt 1.40(2) – mehr als die Einfachbindung der Lewis-Formel, aber nicht ganz der Wert von 1.50, wie von der 8–N-Regel gefordert. Die gleichermaßen berechnete Summe der homonuklearen Bindungsvalenz an jedem S-Atom des Tetraeders ist ungefähr 0.5, die Hälfte von 1.0, wie es durch die Einfachbindung in der Lewis-Formel generiert wird.

Im Allgemeinen lässt sich die Bindung in nichtmetallischen binären sp-Verbindungen C_cA_a mithilfe des Zintl-Konzepts^[47] und seiner Formalisierung zu einer verallgemeinerten 8–N-Regel wiedergeben [Gl. (3)].^[48,49] In dieser Be-

$$VEC_A = 8 + CC(c/a) - AA \quad (3)$$

ziehung ist VEC_A die Valenzelektronenzahl pro „Anion“ A, CC ist die Zahl der Elektronen pro „Kation“ C, die C-C-Bindungen bilden oder als freie Elektronenpaare am Kation lokalisiert sind, und AA ist die Zahl der Elektronen pro A, die A-A-Bindungen bilden. Der VEC_A -Wert eignet sich dazu, die

Regel in Worten wiederzugeben: Während Elektronen, die über die Zahl 8 hinausgehen, beim weniger elektronegativen Atom in Form von Bindungen oder freien Elektronenpaaren verbleiben, werden die Elektronen, die nötig sind, um die Zahl 8 zu erreichen, durch Bindungen zwischen den elektronegativeren Atomen gewonnen.

Für unser S_4N_4 -Beispiel von oben erhalten wir $VEC_A = 11$. Die drei Elektronen jenseits der 8 bleiben in unserer Lewis-Formel am Schwefel in Form einer S-S-Bindung und eines freien Elektronenpaars pro S-Atom; hiergegen wird in der Realität leicht verstoßen, da wegen der ähnlichen Elektronegativitäten die 8–N-Regel für Schwefel fast so streng gilt wie für Stickstoff.

Mit einer ausreichenden Elektronegativitätsdifferenz sind Bindungsvorhersagen mit der verallgemeinerten 8–N-Regel präzise. Betrachten wir GaSe mit $VEC_A = 9$: Das einzelne Elektron jenseits der 8 sollte am Ga-Atom bleiben und Ga-Ga-Hanteln bilden. Dies ist auch tatsächlich der Fall, und die Oxidationsstufen in GaSe werden durch Summierung der Bindungsordnungen in Abbildung 12 berechnet.

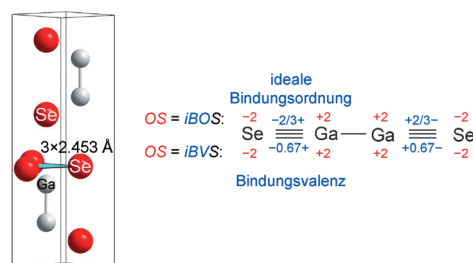


Abbildung 12. GaSe-Elementarzelle. Eine komplette Ga-Koordinationsumgebung ist gezeigt (links; zwei der drei koordinierten Se-Atome befinden sich außerhalb der Elementarzelle); die Oxidationsstufen wurden aus dem Bindungsgraphen bestimmt (rechts). Die von der 8–N-Regel vorgegebene Bindungsordnung ist über den drei Konnektivitätslinien aufgezeigt. Unter ihnen ist die Bindungsvalenz angegeben, berechnet aus der röntgenographisch ermittelten Bindungslänge.^[50]

Borane der allgemeinen Formel $B_bH_h^c$ ($b > 4$, $c \leq 0$) sind sp-Cluster, die nicht elektronenpräzise sind (die Gerüstbindungen sind keine Einfachbindungen). Wenn alle B-Atome äquivalent sind, kann die Oxidationsstufe mit DIA einer Wiederholungseinheit (wie $BH^{(1/3)-}$ mit $4\frac{1}{3}$ Elektronen für $B_6H_6^{2-}$) berechnet werden. Das Wasserstoffatom der Einheit erhält zwei Elektronen (2–N-Regel), und es verbleiben $2\frac{1}{3}$ Elektronen an B, was bedeutet, dass $OS_B = +\frac{2}{3}$ (immer noch berechnet mit ganzen Elektronen; zwei pro drei Atome). Für die Verallgemeinerung $OS_H = -1$ ergibt sich durch Ladungsausgleich $(h+c)/b$ für die durchschnittliche Bor-Oxidationsstufe in $B_bH_h^c$. Um individuelle Bor-Oxidationsstufen zu erhalten, werden zuerst die Wade-Mingos-Regeln^[51–54] angewendet: Zum Beispiel hat B_6H_{10} 14 Valenzelektronenpaare, von denen sich sechs in B-H-Einfachbindungen und eines immer in einem radialen Gerüst-MO befinden, während die verbleibenden sieben (in den tangentialen Gerüst-MOs) ein siebeneckiges Stammdeltaeder (pentagonale Bipyramide) definieren, von dem in B_6H_{10} ein Eckpunkt (ein nido-Boran) „fehlt“ (Abbildung 13). Seine B-Atome sind nicht alle äqui-

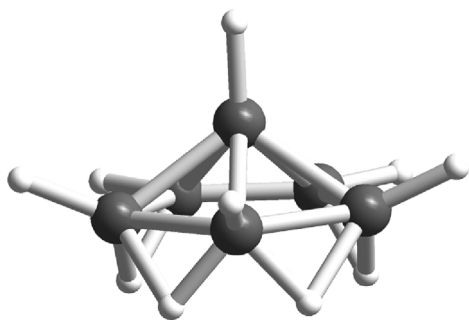


Abbildung 13. Das *nido*-Boran B_6H_{10} .

valent: Die fünf basalen Boratome sind an neun Wasserstoffatome gebunden, welche die 2-*N*-Regel befolgen. Die Aufsummierung der Bindungsordnungen mit positiven Vorzeichen ergibt die Oxidationsstufe +2 für drei dieser Boratome (die vorderen) und $+3/2$ für die anderen zwei. Das apikale B-Atom hat die Oxidationsstufe +1 infolge einer Einfachbindung zu H.

7. Und wenn die Verbindung metallisch ist?

Wenn bindende und antibindende Orbitale/Banden in einem Metall überlappen, können wir nicht mehr die ionische Extrapolation wie in Abbildung 1 durchführen. Es gibt allerdings einfache metallische Verbindungen mit offensichtlichen Oxidationsstufen, wie das goldene TiO , dunkle RuO_2 oder silberne ReO_3 . Einige sp-Elemente bilden auch stöchiometrische metallische Verbindungen: Ba_3Si_4 folgt dem Zintl-Konzept,^[47] indem es Schmetterlings-förmige Si_4^{6-} -Anionen bildet, in denen entsprechend der verallgemeinerten 8-*N*-Regel zwei Si-Atome zwei Bindungen und zwei Si-Atome drei Bindungen zueinander haben. Diese Verbindung ist schwach metallisch.^[55]

Letztlich hat die Zuordnung leitender Elektronen zu einem der beiden gebundenen Atome ihre Grenzen. Ein Hinweis auf dieses Problem ist eine unerwartete Elektronenkonfiguration oder ein unerwartetes Bindungsmuster. Der erste Fall wird durch den $AuNCa_3$ -Perowskit^[56] illustriert (Abbildung 14), in dem bei Vernachlässigung des Metallcharakters das Vorliegen von Au^{3-} -Anionen vorhergesagt wird, was von der Theorie nicht gestützt wird. Der zweite Fall kann durch zwei Platinide veranschaulicht werden: rot-transparentes Cs_2Pt ^[57] und schwarzes $BaPt$.^[58] In Übereinstimmung mit der 12-*N*-Regel enthält Cs_2Pt isolierte Pt^{2-} -Anionen – ein relativistisches Sulfid. Dagegen hat $BaPt$ solche Anionen nicht; es enthält vielmehr Ketten aus Pt, als ob es ein Elektronendefizit aus Pt-Atom gäbe. Das heißt, dass manche



Abbildung 14. Bindungsgraph für den metallischen Perowskit $AuNCa_3$, in dem die summierten Bindungsordnungen von N und Ca, erhalten aus der 8-*N*- bzw. 8 + *N*-Regel, eine ungültige Oxidationsstufe für Au ergeben.

Elektronen von Pt^{2-} abgegeben werden, um $BaPt$ metallisch zu machen, und es ist dieses Defizit, das durch die Bildung von Pt-Pt-Bindungen kompensiert wird. Wären diese Pt-Pt-Bindungen Einfachbindungen, entspräche ihre Kette einem neutralen relativistischen Schwefel, und $BaPt$ würde aus Ba^{2+} , $2e^-$ und Pt in unendlichen Ketten gebildet werden. Da $BaPt$ formal stöchiometrisch erscheint, führt die Oxidationsstufe von +2 für Ba zu –2 für Pt, was nicht der tatsächlichen Bindung entspricht.

Unzulängliche Oxidationsstufen werden auch erhalten, wenn DIA auf geordnete Legierungen einer Zusammensetzung und Struktur angewendet wird, die hauptsächlich von der Größe bestimmt werden, z. B. auf $LiPb$ oder Cu_3Au , bei denen die 8-*N*- oder 12-*N*-Regel für die elektronegativsten Elemente nicht gilt. Wenn die Oxidationsstufe benötigt wird, um Redoxreaktionen auszugleichen, wird sie am besten als null für alle Elemente angenommen.

8. Nominelle Oxidationsstufen

Oxidationsstufen finden breite Anwendung in der Chemie, und ein Wert passt nicht immer für alle Fragestellungen. In der systematischen beschreibenden Chemie regeln die Oxidationsstufen die Verbindungen eines Elements; in der Elektrochemie repräsentieren sie die elektrochemisch relevanten Verbindungen oder Ionen in Latimer-Diagrammen und Frost-Diagrammen von Standard(reduktions)potentialen. Solche zweckorientierten Oxidationsstufen, die sich von den per Definition vorgegebenen unterscheiden, können „nominell“ genannt werden, in den beiden genannten Fällen auch „systematisch“ und „elektrochemisch“.

Ein Beispiel für beide ist Thiosulfat. Struktureigenschaften^[59] sprechen dafür, dass all seine endständigen Atome einen Teil der Anionenladung tragen, auch wenn die S-S und S-O-Bindungsordnungen nicht komplett gleich sind. Die S-S-Bindung ist mit 2.025 \AA ^[59] kürzer als die Einfachbindung von 2.055 \AA ^[46] im kristallinen S_8 oder 2.056 \AA ^[60] im H_2S_2 -Gas, aber wesentlich länger als die Doppelbindung von 1.883 \AA ^[61,62] in S_2O oder 1.889 \AA ^[63] in S_2 . Auch wenn die S-S-Einfachbindung die genaueste Näherung ist, sind in Abbildung 15 zwei Lewis-Grenzstrukturen einander gegenübergestellt:

Die linke Struktur sieht die Oxidationsstufe –1 am endständigen Schwefelatom vor, was an den Wert in Peroxiden erinnert. Die rechte Struktur postuliert Oxidationsstufen, die, wenn sie für die Lewis Säure-Base-Reaktion $S + SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$ genutzt werden, die Reaktion zum Nicht-Redoxprozess machen. Dies ist nicht unbedingt ein Vorteil, da diese Reaktion in wässriger Umgebung gut durch Halbreaktions-Standardpotentiale beschrieben ist, wobei die durchschnittliche Schwefeloxidationsstufe +2 verwendet wird, die Thiosulfat in Latimer- und Frost-Diagrammen repräsentiert – eine „elektrochemische Oxidationsstufe“. Der einzige Weg zu eindeutigen Oxidationsstufen für beide S-Atome in Thiosulfat wäre eine Berücksichtigung der S-S-Bindungspolarität, wie in manchen Lehrbüchern beschrieben: Das endständige Schwefelatom erhält –2, das zentrale Schwefelatom +6, unabhängig von ihrer Bindungsordnung, was die Ähnlichkeit

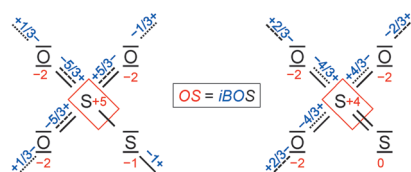


Abbildung 15. Oxidationsstufen in Thiosulfat durch Zuordnung der Bindungen sowie durch Summierung der Bindungsordnungen in zwei Lewis-Grenzstrukturen (in denen sich der Autor dafür entschied, iono-kovalente Bindungen zu den hier nicht gezeigten Kationen zu zeichnen, um Formalladungen zu vermeiden); links: S-S-Einfachbindung einfach, rechts: S-S-Doppelbindung.

der O- und S-Liganden unterstreicht – eine „systematische Oxidationsstufe“.

9. Non-innocent Liganden: H_2

Jørgensen^[64,65] prägte das Adjektiv „non-innocent“ für redoxaktive Liganden, die die Oxidationsstufe des Zentralatoms weniger offensichtlich machen. Zusätzliche Informationen aus Diffraktion, Spektren oder magnetischen Messungen werden benötigt. Von zahlreichen Beispielen^[66–68] ist molekulares H_2 der einfachste non-innocent Ligand.

Komplexe mit molekularem H_2 ähneln η -Komplexen von Olefinen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, allerdings hat H_2 lediglich eine σ -Bindung. Ungeachtet dessen bindet H_2 sogar in der Gasphase an Metallkationen, frei von Lösungsmitteln, Substraten und intervenierenden Atomen, wie kürzlich in einem Übersichtsartikel von Bieske et al. ausge-
arbeitet wurde.^[69] Es tritt eine interessante Uneindeutigkeit auf: Bei einigen Metallionen bleiben die Atome des H_2 -Moleküls miteinander verbunden, mit anderen bilden sie ein Dihydrid. Crabtree^[70] führt dies darauf zurück, dass das zentrale Übergangsmetallatom leere und gefüllte d-Orbitale aufweist: Erstere sind am dreizentri-
gen, H_2 bindenden MO beteiligt, während letztere dies durch Rückbindung in das leere, antibindende MO von H_2 sabotieren. Die zwei extremen Ergebnisse sind schematisch in Abbildung 16 gezeigt.



Abbildung 16. Die zwei Extreme eines H_2 -Addukts mit einem Metallatom M.

1984 haben Kubas et al.^[71] den ersten Übergangsmetallkomplex mit einem H_2 -Liganden, das gelbe $[W(CO)_3(\eta^2-H_2)\{P(C_6H_{11})_3\}_2]$, durch Ausfällen mit H_2 -Gas aus einer Lösung von $[W(CO)_3\{P(C_6H_{11})_3\}_2]$ in Toluol synthetisiert. Ein Beispiel für die Hydridbildung ist $[Ir(CO)Cl(H)_2\{P(C_6H_5)_3\}_2]$,^[72,73] das von H_2 und dem quadratisch-planaren $[Ir(CO)Cl\{P(C_6H_5)_3\}_2]$,^[74] auch als „Vaskas Komplex“ bekannt, erhalten wird. Beide Arten von gebundenem Wasserstoff kommen in $[Ru(H)_2(\eta^2-H_2)_2\{P(C_5H_9)_3\}_2]$ vor,^[75] dessen Oxidationsstufen in Abbildung 17 berechnet werden.

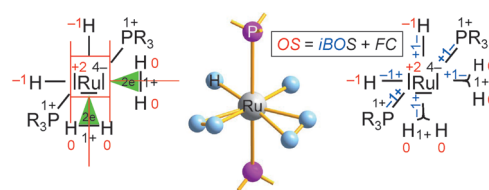


Abbildung 17. Oxidationsstufen von Wasserstoff und Ruthenium in $[Ru(H)_2(\eta^2-H_2)_2\{P(C_5H_9)_3\}_2]$,^[75] erhalten durch Zuordnung von Bindungen zum elektronegativen Partner (links) und durch Summierung der ionisierten Bindungsordnungen (rechts).

Der oktaedrische Komplex in Abbildung 17 ist durch die d^6 -Elektronenkonfiguration und das 18-plett am Ru-Zentrum stabilisiert. Während die beiden *cis*-Hydridanionen 2.13 Å voneinander entfernt sind, beträgt der H-H-Abstand im H_2 -Liganden 0.83 Å (0.09 Å größer als im H_2 -Gas). Seine Bindungsordnung ist 0.78, ein wenig mehr als $2/3$ für eine Dreizentrenbindung gleicher Partner, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die 2–*N*-Regel für den elektronegativeren Wasserstoff gilt.

Ein Übersichtsartikel von Morris^[76] über H_2 -Komplexe der Eisengruppe zeigt, dass der H-H-Abstand variiert, bis zu ungefähr 1.60 Å für das größte Atom Os,^[77] auch abhängig vom Liganden in *trans*-Stellung zu H_2 : Ist dieser Ligand ein elektronenreiches sp-Atom, wie Sauerstoff oder ein Halogen,^[78] und fähig zu starker π -Donierung zum Zentralatom, ist der H-H-Abstand groß. Ist dieser Ligand π -acide, wie CO, oder elektronenarm, ist der H-H-Abstand klein.^[76] Der Abstand nimmt mit dem Ausmaß der Rückbindung vom Zentralatom zum σ^* -MO von H_2 zu, die durch die Größe des Metallatoms und den *trans*-Liganden gesteuert wird. Gemäß unserer Oxidationsstufendefinition erhält das rückbindende Metallatom seine Elektronen zurück, da es den größten Beitrag zu dieser zusätzlichen Metall-Liganden-Bindungswechselwirkung liefert, die antibindend hinsichtlich der H-H-Bindung ist. Die Allenschen Elektronegativitäten ergeben null für die Oxidationsstufe all dieser η^2 -Wasserstoffatome.

10. Non-innocent Liganden: Nitrosyl

Der vielleicht bekannteste Nitrosylkomplex ist Nitroprussid. Während CN in $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ einfach ist, bietet NO drei Alternativen für die Oxidationsstufe von Stickstoff; NO^+ , NO und NO^- . Sie unterscheiden sich in der Bindungsordnung, entweder $|N\equiv O|^+$ mit $OS_N = +3$, oder $|N=O|^+$ mit $OS_N = +1$ (durch DIA) oder das Stickstoffmonoxid dazwischen mit $OS_N = +2$.

Wir gehen nach dem Bindungswalenzansatz vor: Die Einkristallneutronendiffraktion von $Ba[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 3H_2O$ ^[79] ergibt die NO-Bindungslänge 1.12 Å, was kleiner als die Länge von 1.15 Å^[80] in NO-Gas ist. Berücksichtigt man, dass die 8–*N*-Regel für Sauerstoff dazu neigt, die wirkliche Bindungsordnung in Richtung zwei zu reduzieren, lässt die beobachtete Bindungslänge auf $|N=O|^+$ schließen; folglich handelt es sich um Fe^{2+} . Der Diamagnetismus von Nitroprussid bestätigt dies: Die Elektronenkonfiguration am Fe-Zentrum ist Low-Spin- d^6 und $OS_{Fe} = +2$. Das oktaedrische

Feld von stark aufspaltenden Liganden behält die Low-Spin-Konfiguration sogar bei Reduktion zum $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$; nicht Eisen wird reduziert, sondern der NO^+ -Ligand zu NO. Ein wahrhaftig non-innocent Ligand!

Viele Nitrosylkomplexe sind nicht so unkompliziert. Das MNO-Segment sollte für $|\text{N}=\text{O}|^+$ linear sein, aber gebogen für $|\text{N}=\text{O}|^-$.^[81,82] Der Haken ist, dass die MNO-Winkel variieren und damit auf gebrochene Zahlige NO-Bindungsordnungen und problematische Oxidationsstufenzuordnungen hinweisen.^[83–85] Enemark und Feltham^[86] haben die Oxidationsstufe in Nitrosylkomplexen komplett vermieden, indem sie eine $[\text{MNO}]^n$ -Notation eingeführt haben, in der n der Zahl der Valenzelektronen des Metallzentrums entspricht, wenn der Ligand formal NO^+ ist.

In einer aktuellen Studie^[87] wurde noch einmal $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ untersucht, das isoelektronisch zu $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ mit Eisen in der Oxidationsstufe -2 scheint – ein Austausch lediglich von CO gegen NO^+ . Etwas stimmte jedoch nicht: Der FeNO-Winkel ist linear, allerdings lässt die NO-Bindungs-länge von 1,21 Å auf eine Doppelbindung $|\text{N}=\text{O}|^-$ schließen. Spektroskopische und quantenchemische Überlegungen in Lit. [87] lieferten eine Erklärung: Das Lewis-basische N-Atom des $|\text{N}=\text{O}|^-$ -Anions überträgt beide Elektronenpaare als π -Bindungen an das Fe-Zentralatom (keine σ -Bindung), was den FeNO-Winkel linearisiert und die Doppelbindung in NO bestätigt. Die resultierende Oxidationsstufe 0 von Eisen wird in Lit. [87] durch den Diamagnetismus des Komplexes bekräftigt, der hauptsächlich durch antiferromagnetische Kopplung von zwei ungepaarten Elektronen am tetraedrisch koordinierten d^8 -Eisenzentrum mit zwei ungepaarten Elektronen am NO^- -Liganden, der isoelektronisch zu O_2 ist, verursacht wird. Lit. [87] listet daher auch diese d -Konfigurationselektronen in einer erweiterten Enemark-Feltham-Notation auf: $\{\text{Fe}^{8.2}(\text{NO})\}^{10}$ (8.2 wurde berechnet). Abbildung 18 zeigt das stabilisierende 18-plett an Fe.



Abbildung 18. Die Lewis-Formel von $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ (links) zeigt das 18-plett und die Oxidationsstufe des Eisenzentrums durch Zuordnung von Bindungen. Intramolekulare antiferromagnetische Kopplung führt zu Diamagnetismus des Anions (rechts).

11. Oxidationsstufentautomerie

Oxidationsstufentautomerie, auch bekannt als Valenztautomerie, bezeichnet thermisch induzierte Oxidationsstufenänderungen unter Einbeziehung redoxaktiver Liganden und redoxanfälliger Zentralatome. Magnesiumcatecholats ist ein Beispiel: Bei niedrigen Temperaturen enthält $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ magnetischen Messungen zufolge einen Catecholats- und zwei Semichinonatligenanden um das Mn-Zentrum mit der Oxidationsstufe $+4$.^[88] Bei hohen Temperaturen lässt das magnetische Moment auf eine Reduktion zu High-Spin- Mn^{3+} durch Oxidation des Catecholats zu Semichinonat schließen. Lewis-Formeln für die beiden Ligandenalternativen sind in Abbildung 19 dargestellt, wo auch der Übergang

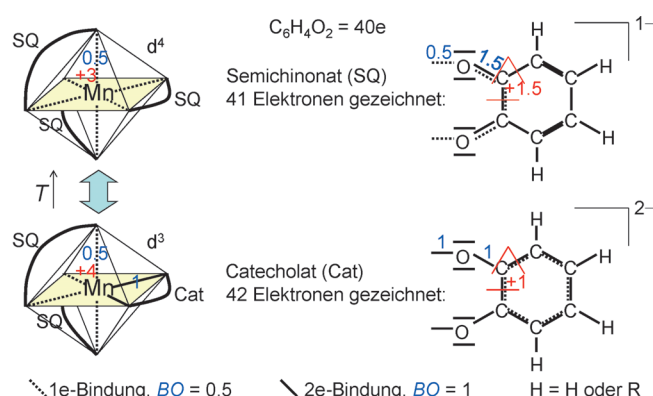


Abbildung 19. Oxidationsstufentautomerie von $[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$.

und die relevanten Oxidationsstufen (berechnet durch beide Algorithmen) angegeben sind. Weitere Beispiele sind untersucht worden.^[89–91] Eine Oxidationsstufentautomerie ausschließlich unter Zentralatomen wurde in Lit. [14d] erläutert.

12. Oxidationsstufe und d^n -Konfiguration

Die Konfiguration d^n ist ein Zentralatomdeskriptor für Übergangsmetallkomplexe. Es wird schwierig, wenn der Ligand durch ein elektronegativeres Atom als Lewis-Säure gebunden ist. Ein in Lit. [14e] diskutiertes Beispiel ist $[\text{Au}(\text{B}(\text{PC}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5))\text{Cl}]$.^[92] In diesem Addukt bevölkert Au das schwach bindende Au-B-MO, sodass das Mößbauer-Spektrum dieses MO zusammen mit dem Rest der d-Elektronen an Au immer noch als d^{10} sieht, woraus $+1$ als Oxidationsstufe für Au resultiert, trotz der quadratisch-planaren Koordination am Au-Zentrum, die typisch für Au^{3+} mit d^8 -Konfiguration ist (Abbildung 20). Das quadratisch-planare

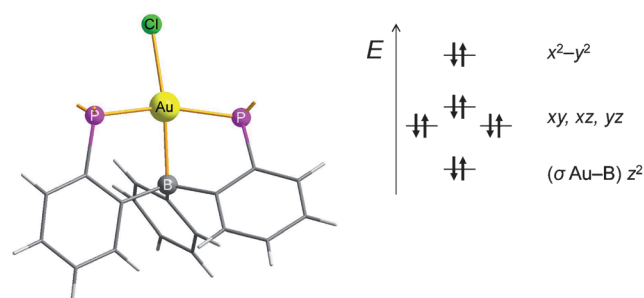


Abbildung 20. Quadratisch-planares Au in $[\text{Au}\{\text{B}(\text{PC}_6\text{H}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{Cl}]$.^[92]

Au ergibt sich, da das donierte Au-Elektronen-Paar zur Au-B-Bindung wurde, seinen Ligandenfeldeffekt verlor und die Koordinationsgeometrie jetzt von den acht Elektronen von Au kontrolliert wird, die in schwach antibindenden MOs verbleiben. Auch unsere allgemeine Definition schlägt $+1$ für das Goldzentrum vor. Damit diese Oxidationsstufe die wichtige Formel $n = N - \text{OS}$ beibehalten kann, die für d^n an einem Übergangsmetallatom mit N Valenzelektronen gilt, muss n das schwach bindende, vom Zentralatom donierte

Elektronenpaar enthalten. Zum Erfüllen dieser Gleichung und zur Vermeidung von Mehrdeutigkeit (wie oben bei der „spektroskopischen“ d^{10} - gegenüber der „Ligandenfeld-“ oder „magnetischen“ d^8 -Konfiguration) schließen wir uns Parkin^[93] an und vermerken die Konfiguration als $n = 10$ in d^{n-2} , wobei „2“ das schwach bindende „donierte“ Paar symbolisiert.

13. Wahlmöglichkeiten, Schätzungen und Abrundungen

Für intermetallische Verbindungen ist die Wahl der Oxidationsstufe null an allen Atomen die beste, wenn sie in der Redoxchemie benötigt wird. Anwendungsbezogene Wahlmöglichkeiten definieren auch die nominellen Oxidationsstufen (siehe Abschnitt 8).

Feinere Abschätzungen und Abrundungen werden für Verbindungen mit über nichtäquivalente Atome delokalisierten Elektronen benötigt, die durch mehrere Resonanzstrukturen mit Gewichtungen in beliebig langen Dezimalzahlen ausgedrückt werden. Ohne Abrundungen von Bindungsordnungen in Lewis-Formeln würde man dezimale Oxidationsstufen für bestimmte Bindungskonnektivitäten erhalten (für die DIA nicht möglich ist; Lit. [14], Appendix D). Beispiele sind 1*H*-Pentazol,^[14f] N_5^{+14g} und Thiosulfat (siehe Abschnitt 8). Verbindungen mit sterischen Bindungskompromissen sind verwandt, z. B. S_4N_4 (siehe Abschnitt 6). Verbindungen mit Widersprüchen in den Bindungsstabilitätsregeln sind eine ähnliche Gruppe, veranschaulicht an N_2O in Lit. [14g] (DIA ist nicht möglich).

Andererseits erhält man eindeutige und sinnvolle Brüche von kleinen ganzen Zahlen für Oxidationsstufen in z. B. Dithiolat und Catecholat (siehe Abschnitt 11) oder in (Car)boranen, wie B_6H_{10} (siehe Abschnitt 6) und $B_{10}C_2H_{12}$,^[14h] oder auch für den Fall, dass benachbarte Oxidationsstufen ununterscheidbar gemischt sind, z. B. in $YBaFe_2O_5$,^[14d] Sinnvolle gebrochenzahlige Oxidationsstufen treten auch in Ionen mit Ladungsverteilung über mehrere äquivalente Atome auf, wie in $C_7H_7^+$, $B_6H_6^{2-}$,^[14i] I_3^- oder N_3^- .^[14j]

Abrundungen sind für Summen der aus Gleichung (2) erhaltenen Bindungswerten erforderlich. Ihre dezimalen Werte sind der statistischen Verteilung von Bindungskompromissen inhärent, wenn die Länge einer gegebenen Bindung mit der durchschnittlichen Länge einer ausgewählten Gruppe von Referenzbindungen verglichen wird. Zusätzlich wird eine empirische Funktion für die Umformung von Bindungslänge zu Bindungsordnung verwendet.

14. Ausblick auf Computer-gestützte Ansätze

Die allgemeine Definition in Lit. [14] stellt fest: „The oxidation state of a bonded atom equals its charge after ionic approximation“. Nur heteronukleare Bindungen werden ionisch extrapoliert, und das Atom, das mehr zum bindenden MO beiträgt, wird negativ. Das heuristische MO-Diagramm in Abbildung 1 lässt darauf schließen, dass quantenchemische Rechnungen genutzt werden können, um Oxidationsstufen zu

bestimmen. Wie im Anhang C von Lit. [14] diskutiert, bringt dies wegen der Vielfalt verfügbarer rechenbasierter Methoden und Basissatzdaten von Natur aus einen Grad an Mehrdeutigkeit mit sich. Innerhalb dieser Grenzen kann ein möglicher MO-Ansatz eine Verallgemeinerung nutzen, der zufolge ein Atom, das sich reversibel stärker an einem gegebenen MO oder MO* einer heteronuklearen Bindung beteiligt, die Elektronen des MO behält,^[14k] unter der Bedingung, dass sich homonukleare Bindungen gleichmäßig aufteilen. Dies ist an Stickstoffmonoxid in Abbildung 21 gezeigt. Wir sehen, dass sich, etwas von der sp-Wechselwirkung verdeckt, ein MO energetisch näher bei einem seiner zwei beitragenden AOs befindet. Bei der ionischen Näherung erhält dieses AO die Elektronen des MO. Wenn dies für alle MOs wiederholt wird, werden die erwarteten Oxidationsstufen erhalten (Abbildung 21).

N_2O , ein Molekül mit einer homonuklearen Bindung, wird in Abbildung 22 gleichermaßen behandelt. Während eines solchen „manuellen“ Ansatzes muss darauf geachtet werden, welche Atome wirklich oder vorwiegend durch jedes einzelne MO miteinander verbunden sind. Auch wenn er lediglich eine Illustration eines konzeptionellen Vorschlags ist, umgeht der Oxidationsstufenansatz in Abbildung 22 das Dilemma zweier alternativer Lewis-Formeln für N_2O aus Lit. [14f].

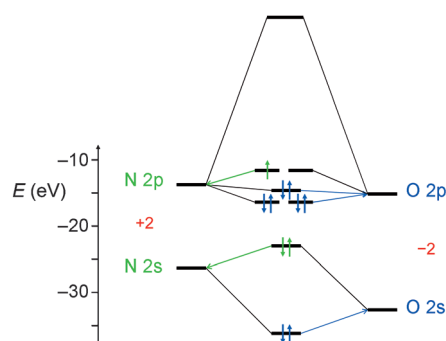


Abbildung 21. Bestimmung der Oxidationsstufen in Stickstoffmonoxid durch Zuordnung der MO-Elektronen zu den energetisch am nächsten liegenden AOs in einem MO-Satz, abgeleitet aus der Schätzung von Orbitalenergien mithilfe eines Extended-Hückel-Programms.^[94]

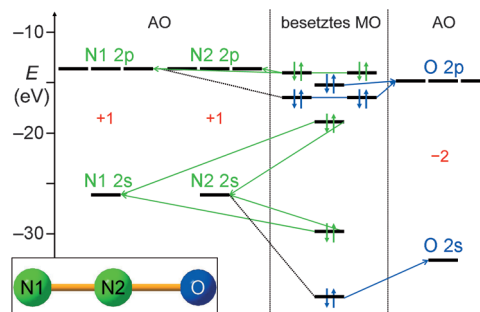


Abbildung 22. Bestimmung von Oxidationsstufen in N_2O durch Zuordnung der MO-Elektronen zu den energetisch am nächsten liegenden AOs in einem MO-Satz aus einer Rechnung mithilfe eines Extended-Hückel-Programms.^[94] Vier unbesetzte MOs wurden ausgelassen.

Tabelle 2: Überblick über die drei Oxidationsstufen-Algorithmen auf Grundlage ionischer Näherung entsprechend der Elektronegativität.

Algorithmus	gültig für	Input	ausgeführt an
direkte ionische Näherung	homoleptische binäre Verbindungen terminaler sp-Atome	Summenformel, Gesamtzahl von Valenzelektronen	individuellen Atomsymbolen aus der Summenformel
Zuordnung von Bindungen	endliche Moleküle oder Ionen ^[a]	Lewis-Formel des oben Genannten, die Folgendes zeigt: alle Bindungspaare und Ionenpaare sowie (falls vorhanden) alle gebrochenzahligen Bindungspaare und Ionenpaare	Lewis-Formel
Summierung von Bindungsordnungen	endliche Moleküle oder Ionen ^[a]	Lewis-Formel mit allem oben Genannten und Formalladungen für alle Atome	Lewis-Formel
	Feststoff mit unendlichem 1D-, 2D- ^[b] oder 3D-Netzwerk	Bindungsgraph mit allen Bindungskonnektivitäten als Linie markiert, Bindungsordnung (Bindungswalenz) für alle Konnektivitätslinien	Bindungsgraph

[a] Der vereinfachende Gebrauch der Elektronegativität als Kriterium für die ionische Näherung (Abbildung 1 gegenüber Abbildung 2) hat eine Ausnahme: In reversiblen Addukten von einem Lewis-sauren Atom mit höherer Elektronegativität als sein Lewis-basischer Gegenpart behält die Base das übertragene Paar. [b] In ein- (1D-) und zweidimensionalen (2D-) Netzwerken müssen mögliche Formalladungen von Atomen an molekülähnlichen Kanten oder Seitenflächen im Bindungsgraph identifiziert werden (siehe Beispiel in Abbildung 8).

15. Eine Zusammenfassung der Algorithmen

Ein vereinfachter Ansatz zur ionischen Näherung für die Bestimmung von Oxidationsstufen identifiziert das negative Atom durch Vergleichen der Allenschen Elektronegativitäten, mit der Ausnahme, dass das elektronegativer Atom als Lewis-Säure gebunden ist. Dieser Ansatz enthält drei Algorithmen für drei verschiedene Typen von chemischen Formeln (Summenformel, Lewis-Formel, Bindungsgraph), die Moleküle, Ionen sowie ein- (Ketten), zwei- (Flächen) oder dreidimensionale unendliche Netzwerke von Feststoffen abdecken. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die jeweiligen Inputs und die Gültigkeit.

16. Zusammenfassung

Die vorgeschlagene Definition von Oxidationsstufen rechtfertigt beide IUPAC-Algorithmen in Lit. [3], wobei sie Ausnahmen eliminiert und auch einige anspruchsvolle Fälle umfasst, darunter denjenigen, dass die Liganden-Akzeptor-atom elektronegativer als der Donor sind. Da unsere Definition auf chemischer Bindung beruht, ersetzt sie nicht die Algorithmen, die zu Beginn der chemischen Ausbildung benötigt werden; sie könnte jedoch auf einem höheren Niveau hilfreich sein.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4716–4726
Angew. Chem. **2015**, 127, 4798–4809

- [1] F. Wöhler, *Grundriss der Chemie, Unorganische Chemie*, 3. Aufl., Duncker und Humblot, Berlin, **1835**, S. 4.
- [2] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2010**, S. 61.
- [3] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2. Aufl. (the „Gold Book“), (Compiled by A. D. McNaught, A. Wilkinson), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**. XML on-line corrected version <http://dx.doi.org/10.1351/goldbook> **2006**,

created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. Version 2.3.2, S. 1049.

- [4] B. Pedersen, *Generell kjemi*, 2. Aufl., Universitetsforlaget, Oslo, **1998**, S. 67.
- [5] D. Steinborn, *J. Chem. Educ.* **2004**, 81, 1148–1154.
- [6] H.-P. Looock, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 282–283.
- [7] L. Pauling, *General Chemistry*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, CA, **1948**, S. 173.
- [8] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1599–1600.
- [9] D. W. Smith, *J. Chem. Educ.* **2005**, 82, 1202–1204.
- [10] G. Parkin, *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 791–799.
- [11] G. Calzaferri, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 362–363.
- [12] V. Gupta, H. Ganegoda, M. H. Engelhard, J. Terry, M. R. Linford, *J. Chem. Educ.* **2014**, 91, 232–238.
- [13] M. Jansen, U. Wedig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10026–10029; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10176–10180.
- [14] P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2014**, 86, 1017–1081; a) S. 1048; b) S. 1029; c) S. 1043; d) S. 1058; e) S. 1049–1053; f) S. 1055; g) S. 1038; h) S. 1041; i) S. 1040; j) S. 1037; k) S. 1061 (<http://dx.doi.org/10.1515/pac-2013-0505>).
- [15] B. Rosenblum, A. H. Nethercot, C. H. Townes, *Phys. Rev.* **1958**, 109, 400–412.
- [16] J. S. Muentzer, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, 55, 490–491.
- [17] A. Gijbbersen, W. Siu, M. F. Kling, P. Johnsson, S. Stolte, M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 213003.
- [18] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9003–9014.
- [19] J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2780–2783.
- [20] J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5132–5137.
- [21] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 992–1007; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1017–1032.
- [22] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 762–785.
- [23] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1702–1709.
- [24] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1097–1105.
- [25] I. D. Brown, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 255–272.
- [26] G. H. Rao, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, 54, 221–230.
- [27] C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1045–1046.
- [28] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7915–7926, zit. Lit.

- [29] R. J. Martinie, J. J. Bultema, M. N. V. Wal, B. J. Nirkhart, D. A. V. Friend, R. L. DeKock, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1094–1097.
- [30] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [31] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.
- [32] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.
- [33] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [34] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197.
- [35] M. O’Keeffe, N. E. Brese, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226–3229.
- [36] V. Kolesnichenko, D. C. Swenson, L. Messerle, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3257–3262.
- [37] E. Jalilian, S. Lidin, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 768–772.
- [38] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617–622.
- [39] G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska, J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8001–8002.
- [40] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, S. 9.
- [41] P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Shriver & Atkins’ Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2010**, S. 788–789.
- [42] F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6273–6276.
- [43] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540.
- [44] S. H. Irsen, P. Jacobs, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 321–325.
- [45] M. J. Almond, G. A. Forsyth, D. A. Rice, A. J. Downs, T. J. Jeffery, K. Hagen, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2631–2636.
- [46] S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *43*, 2260–2262.
- [47] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1–48.
- [48] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2379–2384, zit. Lit.
- [49] E. Parthé, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 2808–2815.
- [50] S. Benazeth, N. H. Dung, M. Guittard, P. Laruelle, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 234–236.
- [51] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792–793.
- [52] D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *236*, 99–102.
- [53] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [54] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- [55] U. Aydemir, A. Ormeci, H. Borrmann, B. Böhme, F. Zürcher, B. Uslu, T. Goebel, W. Schnelle, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, F. Haarmann, M. Baitinger, R. Nesper, H. G. von Schnering, Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1651–1661.
- [56] J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709–710; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738–739.
- [57] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818–4821; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4966–4969.
- [58] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14123–14128.
- [59] G. C. Lisensky, H. A. Levy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1975–1977.
- [60] J. Hahn, P. Schmidt, K. Reinartz, J. Behrend, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1338–1342.
- [61] E. Tiemann, J. Hoeft, F. J. Lovas, D. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 5000–5004.
- [62] T. J. Dudley, M. R. Hoffmann, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1303–1310.
- [63] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [64] C. K. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 164–178.
- [65] „Electric Polarizability, Innocent Ligands and Spectroscopic Oxidation States“: C. K. Jørgensen in *Structure and Bonding*, Vol. 1, Springer, Berlin, **1966**, S. 234–248.
- [66] „Forum on Redox-Active Ligands“ (Hrsg.: P. J. Chirik): *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9737–9914.
- [67] „Ditholenes and non-innocent redox active ligands“ (Hrsg.: A. Vlec): *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1357–1588.
- [68] W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 343–348.
- [69] V. Dryza, B. L. J. Poad, E. J. Bieske, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14954–14965.
- [70] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 95–101.
- [71] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451–452.
- [72] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679–680.
- [73] C. E. Johnson, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3148–3160.
- [74] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784–2785.
- [75] M. Grellier, L. Vendier, B. Chaudret, A. Albinati, S. Rizzato, S. Mason, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17592–17593.
- [76] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381–2394.
- [77] D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 2601–2603 (supporting information).
- [78] T. Hascall, D. Rabinovich, V. J. Murphy, M. D. Beachy, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11402–11417.
- [79] G. Chevrier, J. M. Kiat, J. Guidac, A. Navaza, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, *59*, i59–i62.
- [80] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. IV, Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1979**, S. 476.
- [81] D. J. Hodgson, N. C. Payne, J. A. McGinnety, R. G. Pearson, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4486–4488.
- [82] C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1088–1094.
- [83] D. M. P. Mingos, D. J. Sherman, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 293–377.
- [84] G. B. Richter-Ado, P. Legzdins, *Metal Nitrosyl*, Oxford University Press, Oxford, **1992**.
- [85] T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935–991.
- [86] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.
- [87] J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1790–1794; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1820–1824.
- [88] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3051–3056.
- [89] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 99–125.
- [90] D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 63–95.
- [91] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23–40.
- [92] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, N. Saffon, M. Takahashi, G. Bouhadir, L. Maron, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8583–8586; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8737–8740.
- [93] G. Parkin, *Organometallics* **2006**, *25*, 4744–4747.
- [94] J. Ren, W. Liang, M. H. Whangbo, *Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR*, PrimeColor Software, Inc., Cary, NC, **1998**.

Eingegangen am 24. Juli 2014,
veränderte Fassung am 9. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 10. März 2015