

Chemie der Elemente der 3. Hauptgruppe, Bor

a) Gruppeneigenschaften

b) Elementmodifikationen und Darstellung

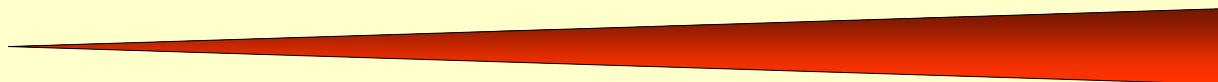
c) Wasserstoffverbindungen

d) Sauerstoffverbindungen

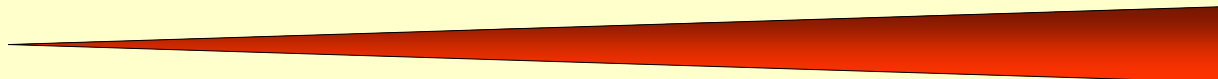
Gruppeneigenschaften

	Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
VK	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Smp. [°C]	~2250	660.37	29.78	156.61	303.5
Sdp. [°C]	3660	2330	2403	2070	1453
IE [eV]	8.30	5.98	6.00	5.79	6.11
X (Allred-Rochow)	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44

Metallcharakter



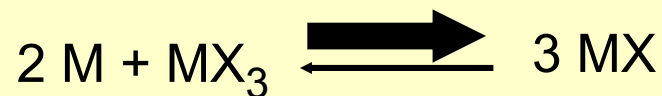
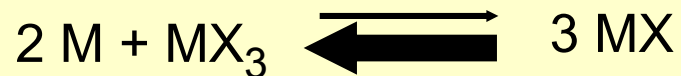
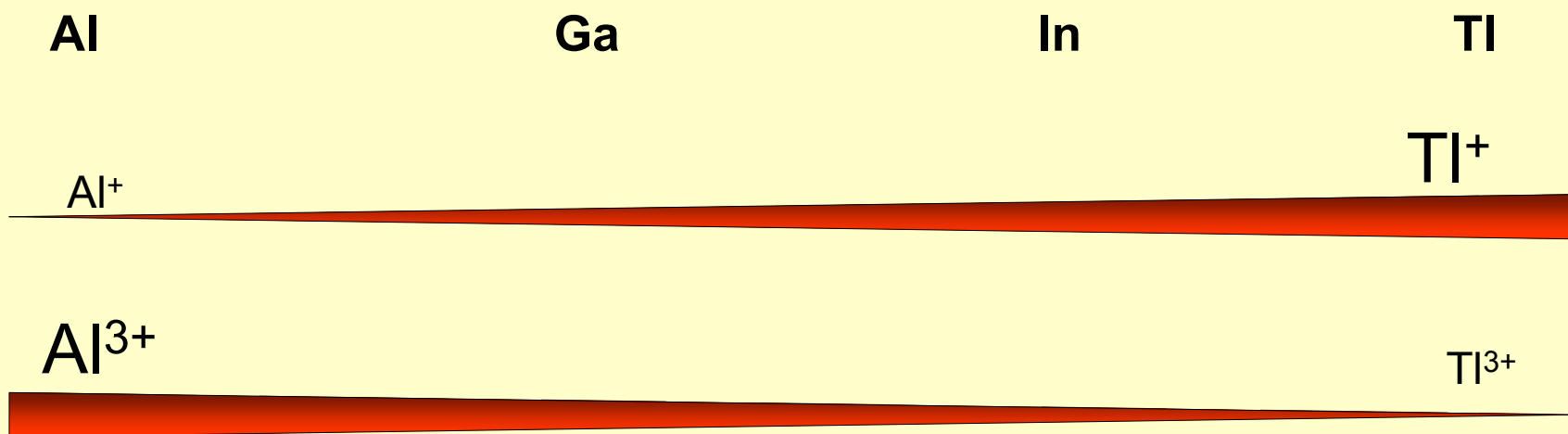
Beständigkeit E⁺



Beständigkeit E³⁺



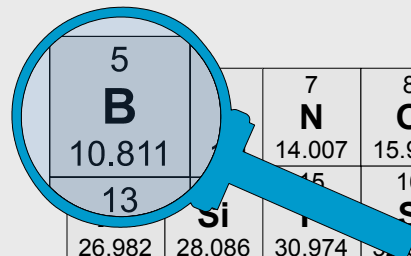
Komproportionierungsneigung



- Al(I)-Verbindungen sind endotherm
stabil nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen
- Tl(I) stabiler als Tl(III)
Tl(I)-Verbindungen ähneln Alkalimetallsalzen ($TlOH$, $TlCl$, Tl_2CO_3 , ...)

Bor

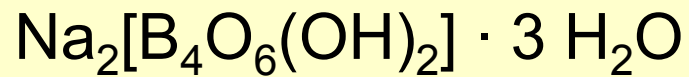
1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122																
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc* 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33																
87 Fr* 223.02	88 Ra* 226.03																
		72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po* 208.98	85 At* 209.99	86 Rn* 222.02	
		104 Rf* 261.11	105 Db* 262.11	106 Sg* 263.12	107 Bh* 262.12	108 Hs* 265	109 Mt* 268	110 Eka-Pt 271	111 Eka-Au 272	112 Eka-Hg							
		57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm* 146.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
		89 Ac* 227.03	90 Th* 232.04	91 Pa* 231.04	92 U* 238.03	93 Np* 237.05	94 Pu* 244.06	95 Am* 243.06	96 Cm* 247.07	97 Bk* 247.07	98 Cf* 251.08	99 Es* 252.08	100 Fm* 257.10	101 Md* 258.10	102 No* 259.10	103 Lr* 260.11	



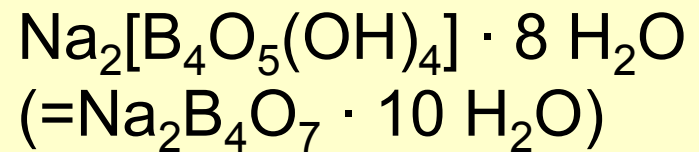
Bor



Kernit

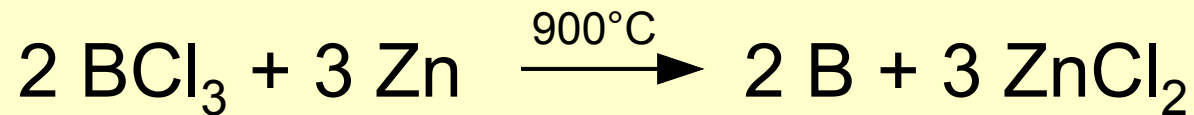
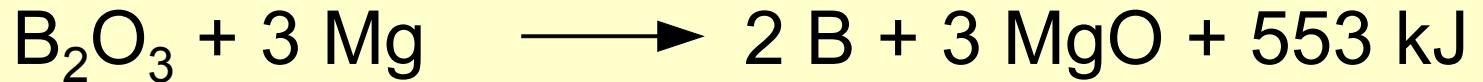


Borax



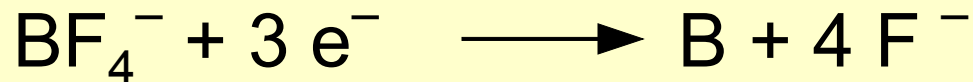
Bor geringerer Reinheit

Darstellung:



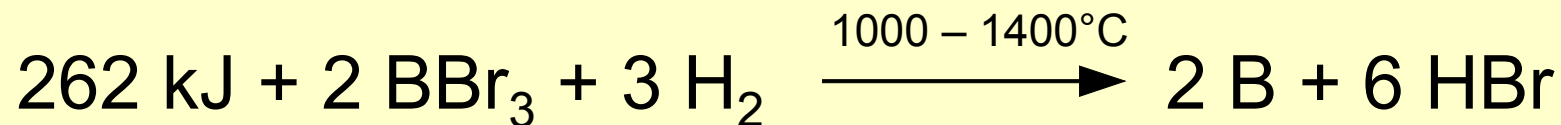
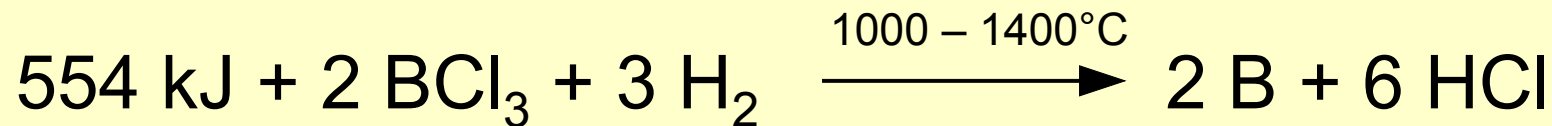
Elektrochemisch durch Schmelzflusselektrolyse:

aus B_2O_3 , KCl , KBF_4

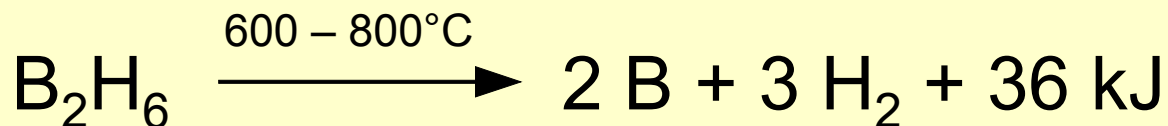
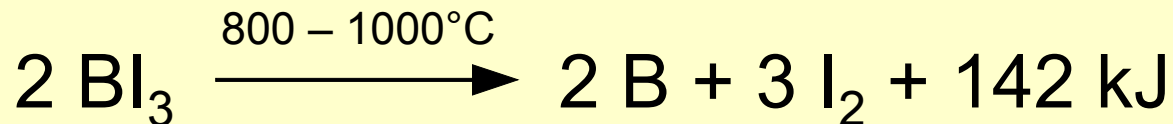


Hochreines Bor

Darstellung:



Abscheidung an Wolfram oder Tantaldrähten



Verwendung Bor

Vorwiegend in gebundener Form:

Borate und Perborate in der Waschmittelindustrie (vgl. H_2O_2)

Borate in der Keramik und Glasindustrie (Netzwerkwaner)

Metallboride und Borcarbide aufgrund ihrer Härte

(Schleifmittel, Brems- und Kupplungsbeläge, Panzerungen, ...)

Amorphes Bor als Additiv in pyrotechnischen Mischungen

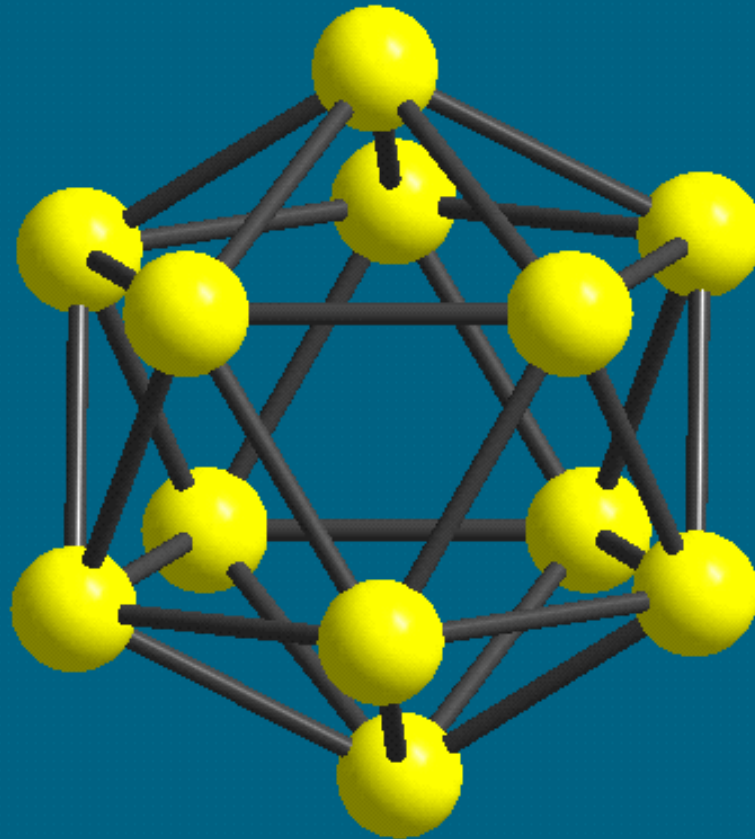
(Raketenstreibstoff, Airbag, ...)

Isotop ^{10}B als Neutronenabsorber in Kernkraftwerken zur Regelung

Allotrope

- **Bor** existiert in **sechs** Modifikationen
 - a) schwarzes Bor (amorph)
 - b) Hochdruckmodifikation
 - c) α -rhomboedrisch (rot)
 - d) β -rhomboedrisch (grau, **stabile** Mod.)
 - e) α -tetragonal (schw.) vgl. $B_{24}C$
 - f) β -tetragonal (rot)
- **Aluminium** ist ein silbrigweißes Leichtmetall im **Cu-Typ** (ccp).
- **Gallium** kristallisiert in einer Schichtstruktur unter Ausbildung von **Ga₂-Pärchen** (unitäre Struktur).
- **Indium** ist ein weiches Metall mit niedrigem Schmelzpunkt. Kristallisiert im **Cu-Typ** (allerdings tetragonal verzerrt).
- Thallium ist weich und zäh (analog zum Blei). Kristallisiert im **Mg-Typ** (hcp).

Bor- Baustein



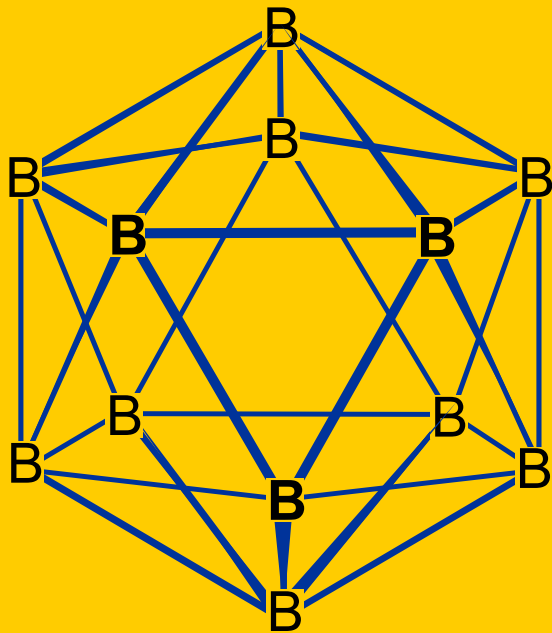
Allotrope - Bor

Kristalline Bormodifikationen enthalten **Cluster** von B-Atomen.

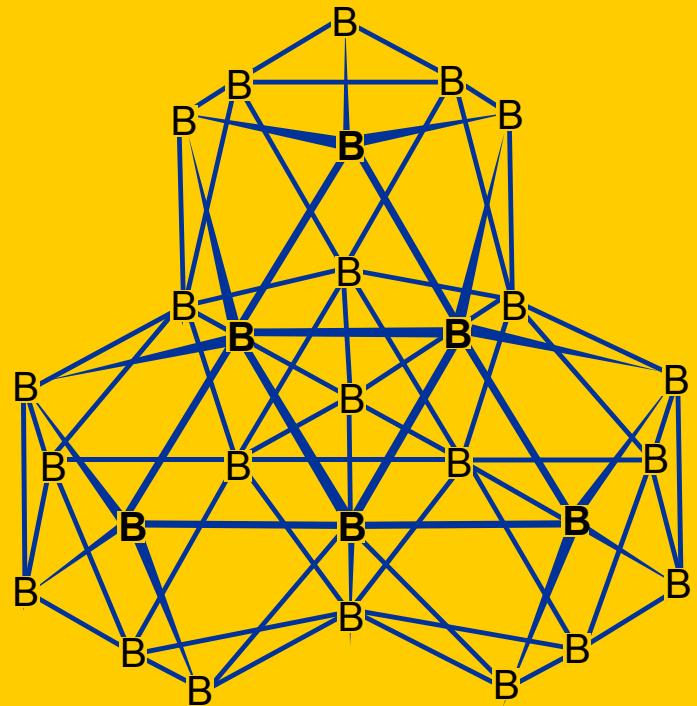
α -rhomboedrisch: **B₁₂-Icosaeder** (sind verzerrt kubisch-dicht gepackt)

β -rhomboedrisch: B₁₂-Icosaeder und **B₂₈-Einheiten**

α -tetragonal: B₁₂-Icosaeder und verbrückende einzelne B-Atome



B₁₂-Icosaeder



B₂₈-Einheit

Verbindungen

Elemente der 3. Hauptgruppe besitzen **drei Valenzelektronen**.

Um ein Elektronenoktett zu erlangen bieten sich folgende Möglichkeiten:

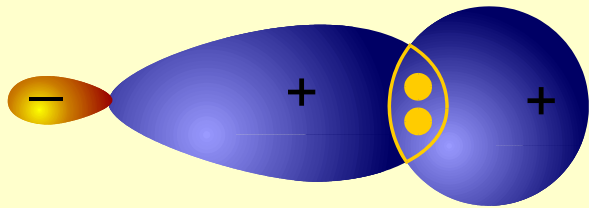
- 1) **Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen**
- 2) **Ausbildung von p_{π} - p_{π} -Bindungen**
- 3) **Adduktbildung mit Lewis-Basen** (intermolekularer Valenzausgleich)
- 4) **Ausbildung ionischer Bindungen durch Abgabe der Elektronen**

In **Borverbindungen** wirken die Mechanismen **1) – 3)**

Verbindungen der **höheren Homologen** beruhen auf **3) - 4)**

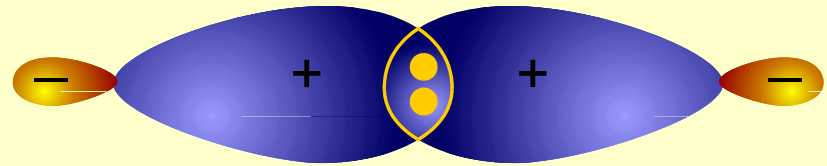
(Ausnahme AlH_3)

Bindungsverhältnisse



B-H

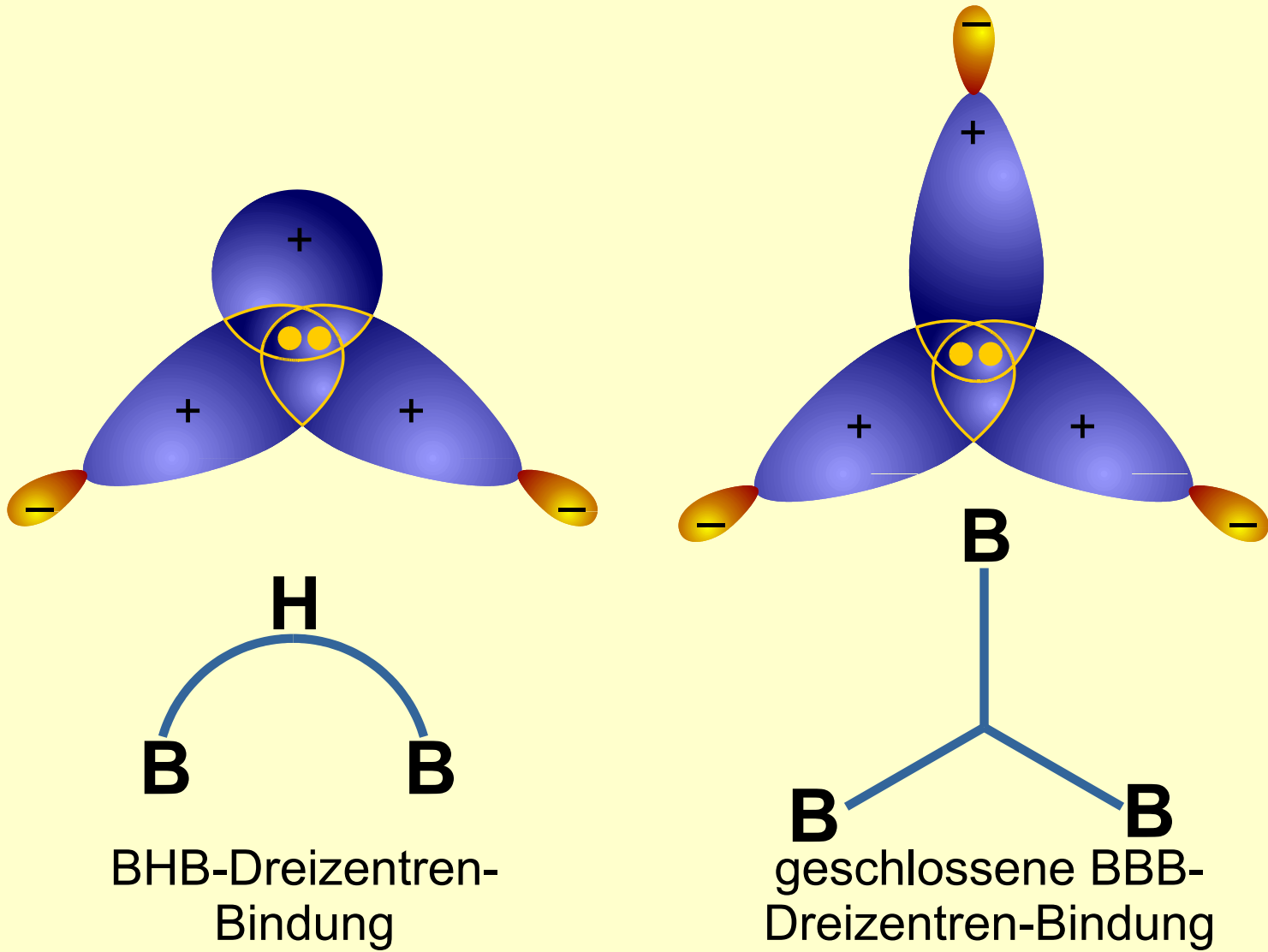
BH-Einfachbindung



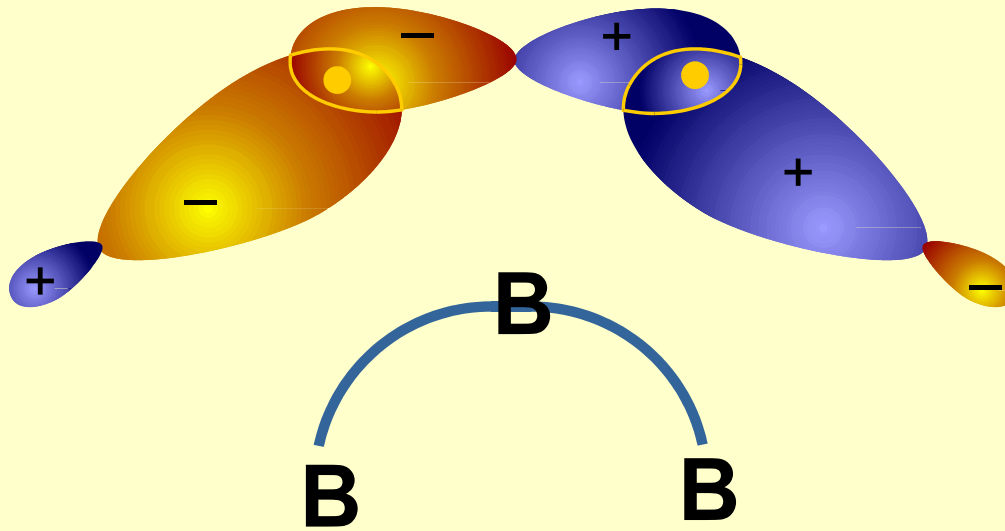
B-B

BB-Einfachbindung

Bindungsverhältnisse

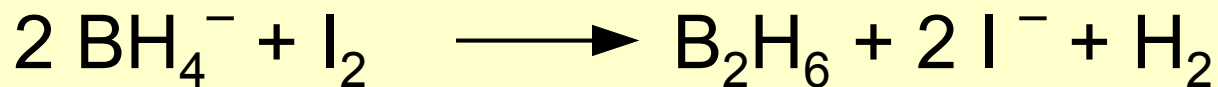
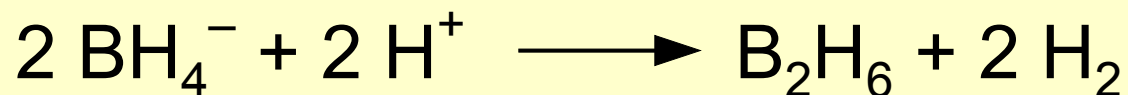
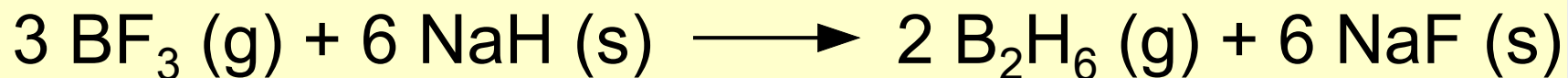
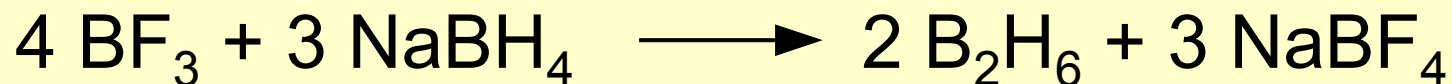
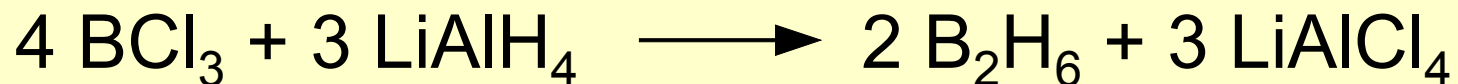


Bindungsverhältnisse

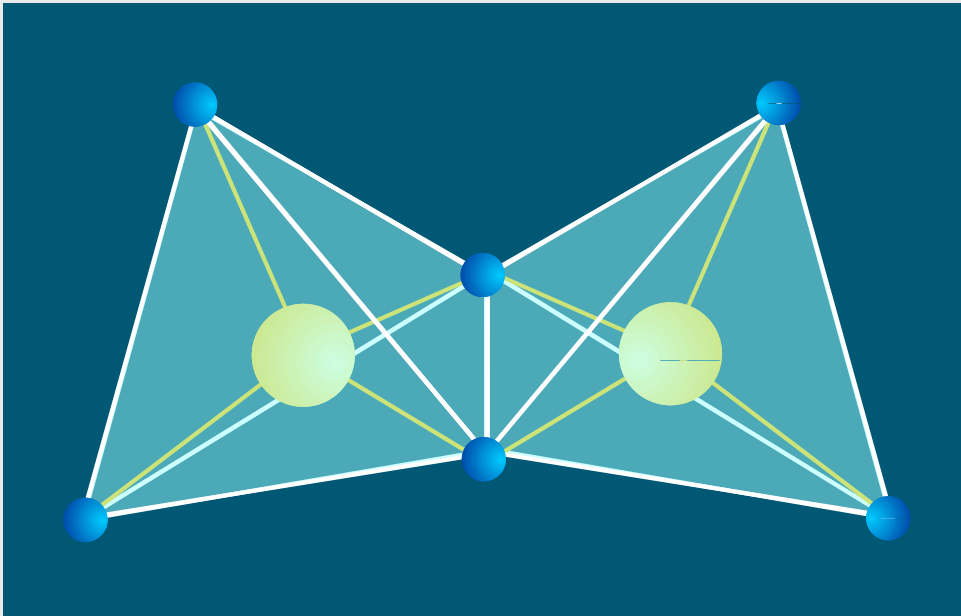
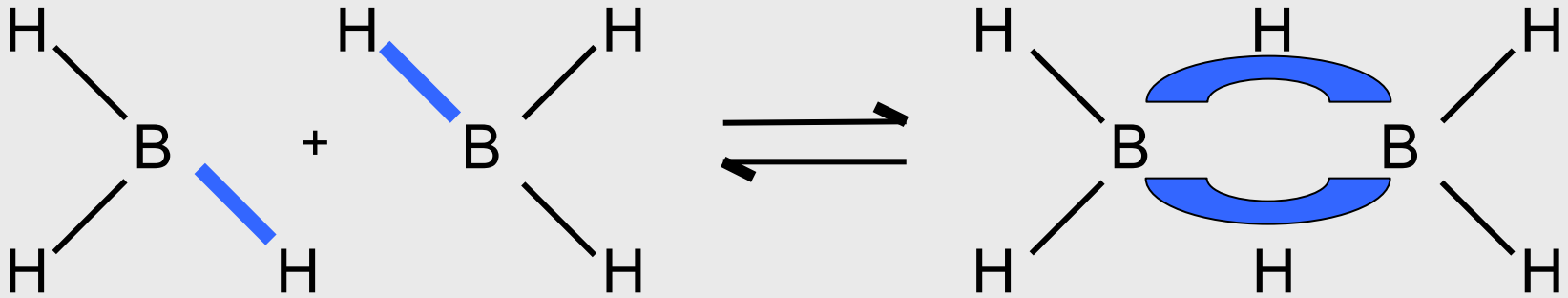


offene BBB-
Dreizentren-Bindung

Diboran - Darstellung



Borwasserstoffe - Diboran



Ausbildung von 2 Dreizentrenbindungen

Boratome sind tetraedrisch umgeben

BH_3 -Monomere sind unbekannt

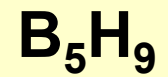
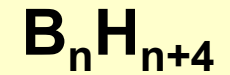
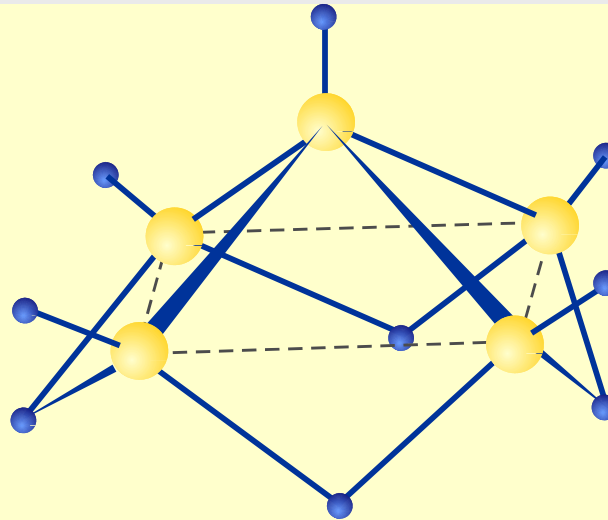
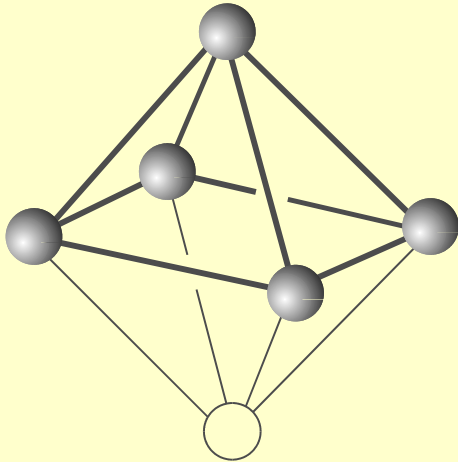
Borwasserstoffe – Struktur – Wade Regeln

- Höhere Borwasserstoffverbindungen entstehen durch Bildung von BB-Bindungen.
- Die Boratome bilden dabei Käfigstrukturen aus hochsymmetrischen Polyedern.
- Können in eine der folgenden Reihen eingeordnet werden.

Reihe	Bezeichnung	n	Unbesetzte Ecken im B-Polyeder
$B_n H_{n+2}$	Closo-Borane	nur als $[B_n H_n]^{2-}$ bekannt	0
$B_n H_{n+4}$	Nido-Borane	2, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18	1
$B_n H_{n+6}$	Arachno-Borane	4, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 20	2
$B_n H_{n+8}$	Hypho-Borane	8, 10, 14, 15, 30	3

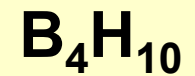
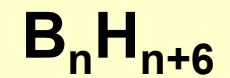
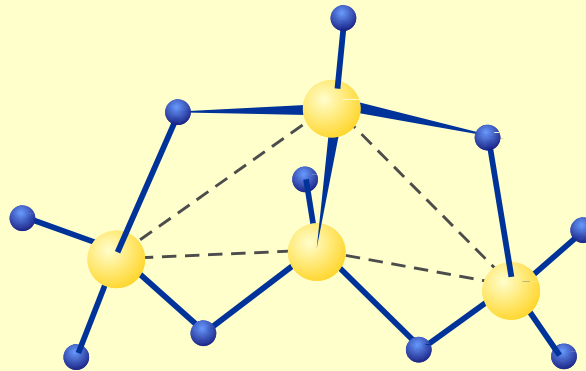
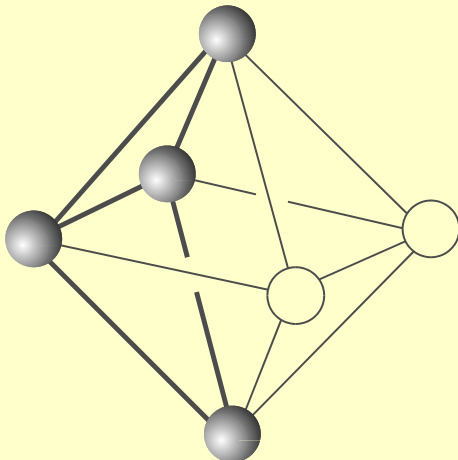
Die Wade-Regeln - Beispiele

Pentaboran(9)



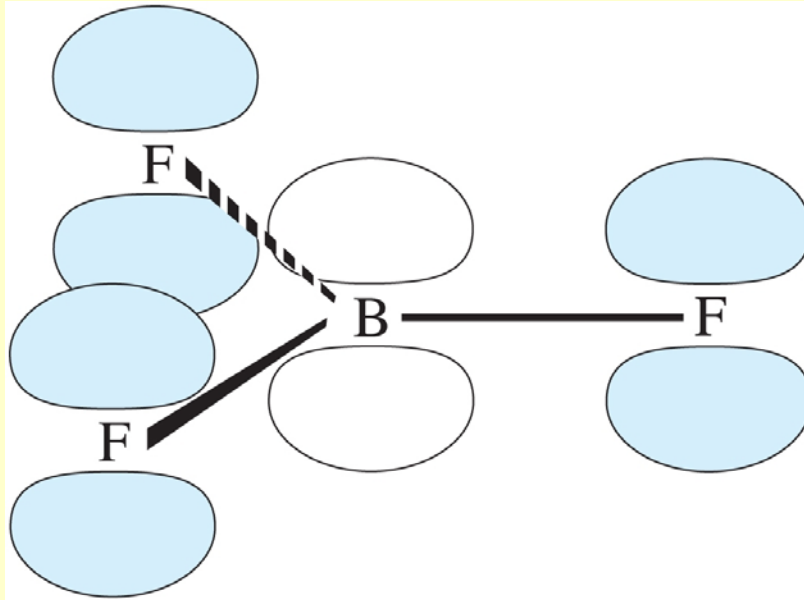
nido

Tetraboran(10)



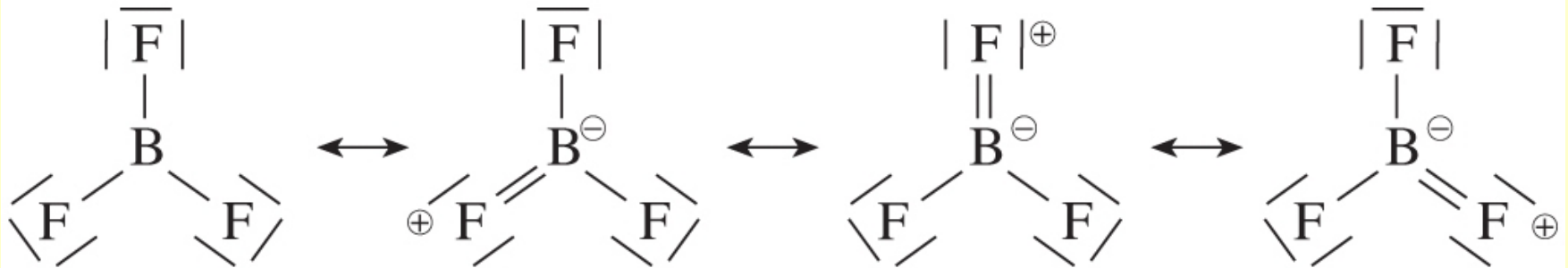
arachno

Elektronenoktett durch $p_{\pi}-p_{\pi}$ - Bindungen



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung17-12.jpg

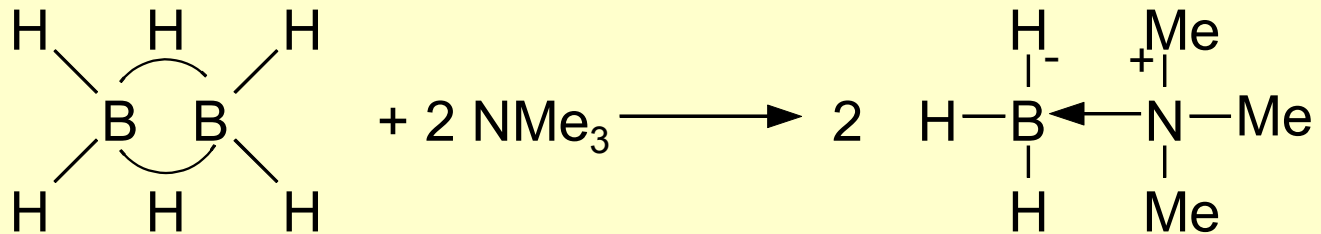
sp^2 - Hybridisierung



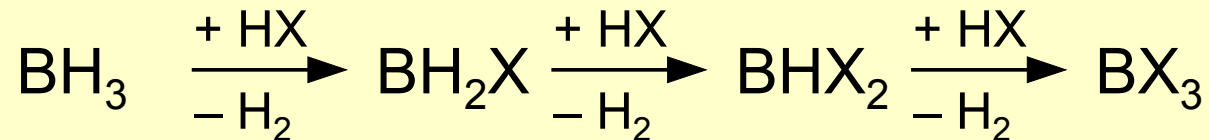
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung17-13.jpg

Diboran

Adduktbildung mit Lewis-Basen

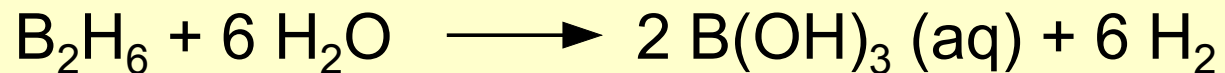


Adduktbildung mit protischen Donatoren



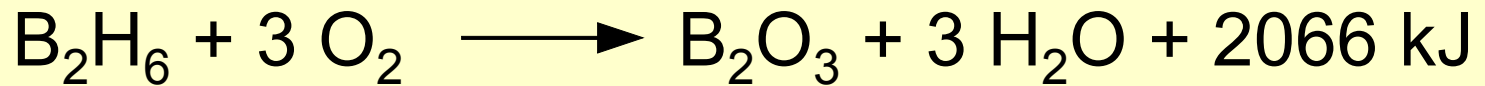
X = NH₂, NHR, NR₂, OH, OR, Cl

z.B. Hydrolyse

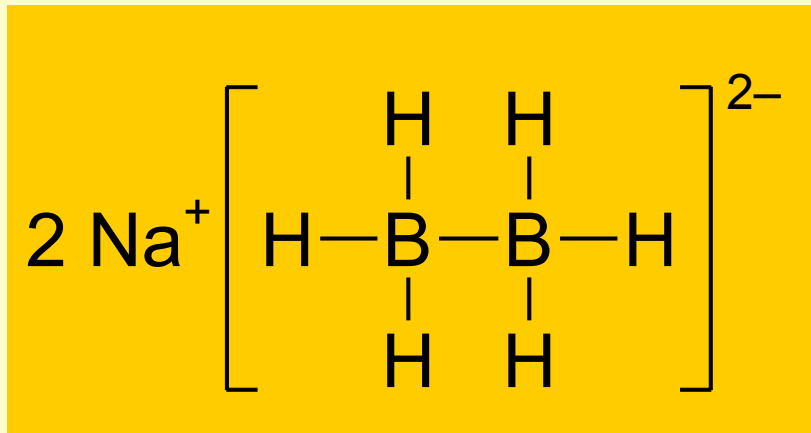
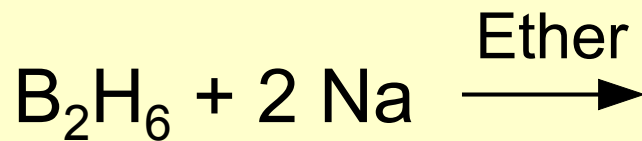


Diboran

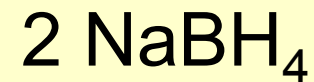
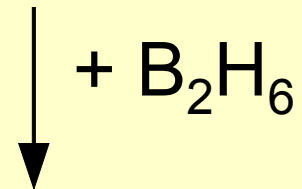
Verbrennung



Reduktion mit Metallen

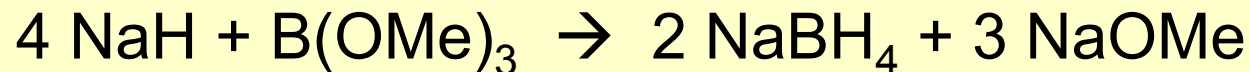
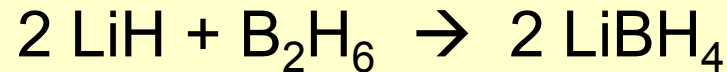


?

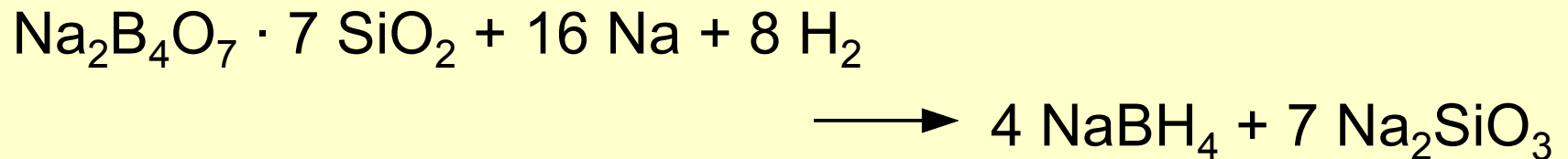


Hydridoborane, Natriumborhydrid (Natriumboranat)

Durch Anlagerung eines H^- -Ions kann BH_3 Elektronenlücke schließen

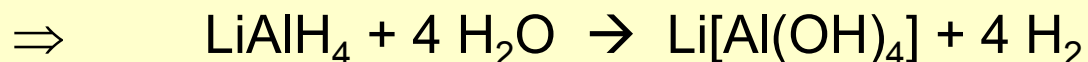


Technisch aus Borosilicatglas:



Bewährte Reduktions- und Hydrierungsmittel

Borane extrem hydrolyseempfindlich:



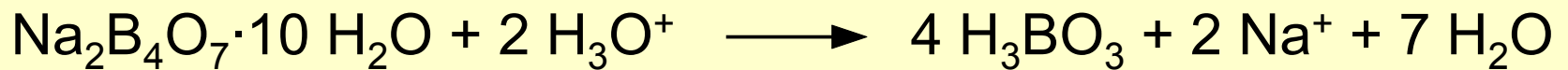
Sauerstoffverbindungen

Alle Elemente der 3. HG bilden Verbindungen der Stöchiometrie $\mathbf{M(OH)_3}$

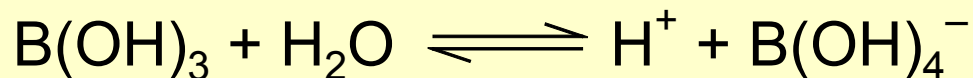
$\mathbf{B(OH)_3}$ reagiert als Säure die höheren Homologen als Basen

Orthoborsäure

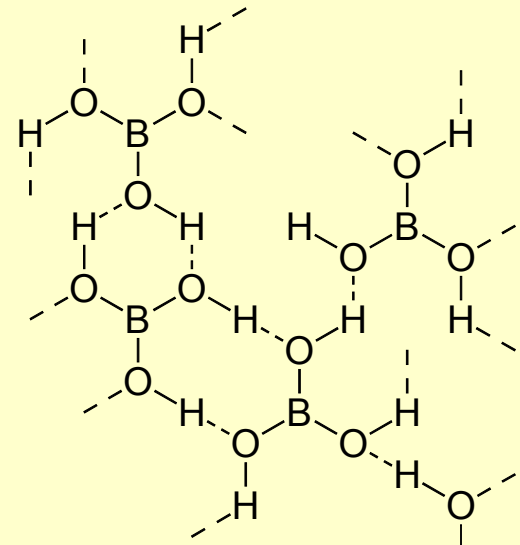
Gewinnung: saure Hydrolyse von Boraten wie Borax



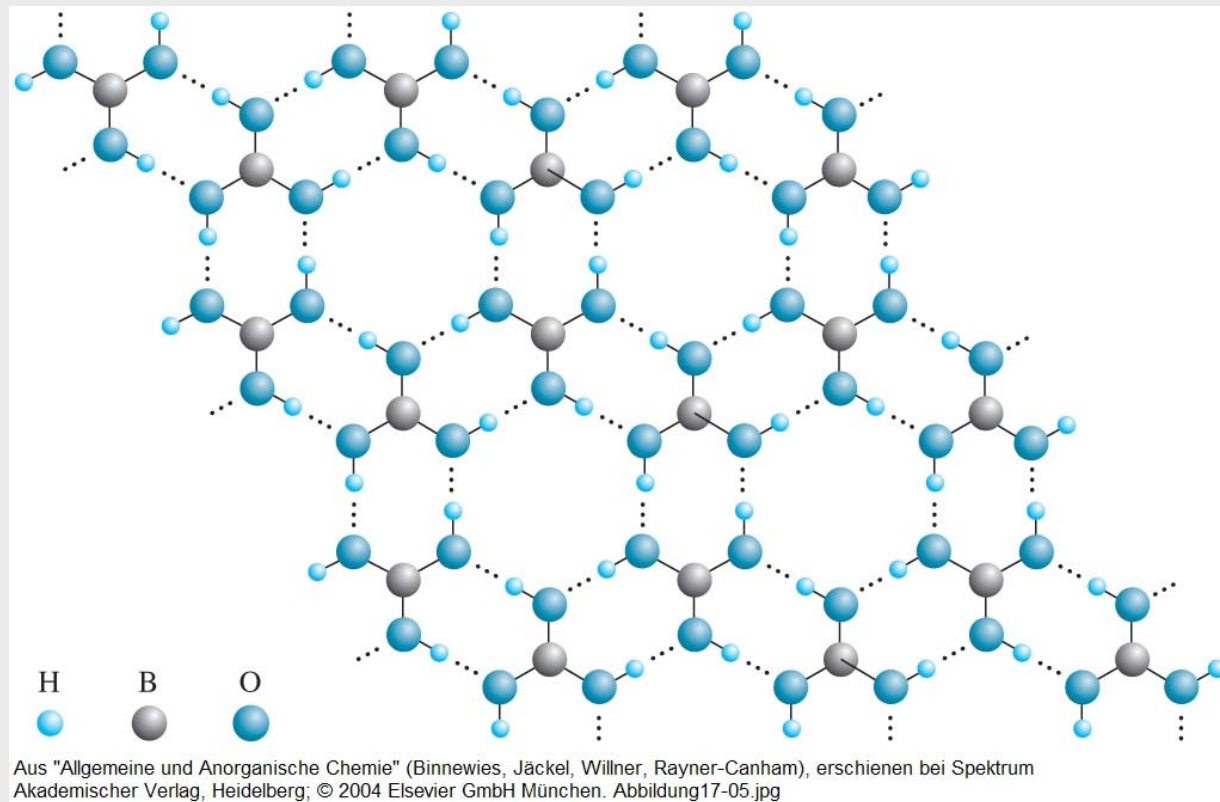
Schwache 1-protonige Säure ($\text{pK}_\text{S} = 9.2$)



Neigt zur Kondensation sowie zur Ausbildung von Netzwerken aus Wasserstoffbrücken



Orthoborsäure



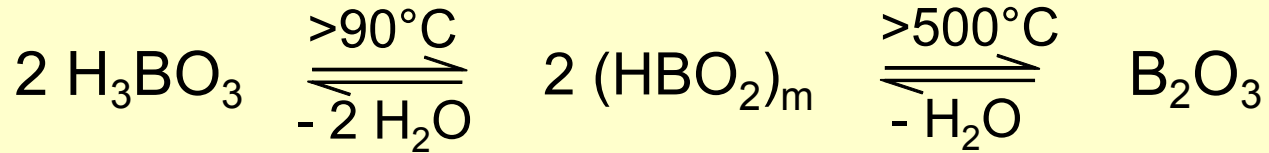
Schichtstrukturen aus planaren $B(OH)_3$ Molekülen,

→ H-Brückenbindungen

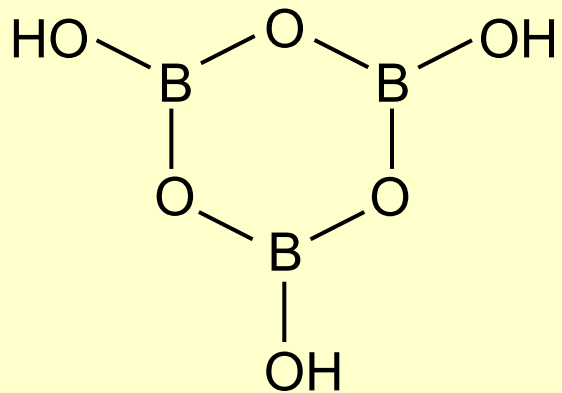
zwischen den Schichten: van-der-Waals-Wechselwirkungen

→ schuppige Blättchen

Metaborsäure und Bortrioxid

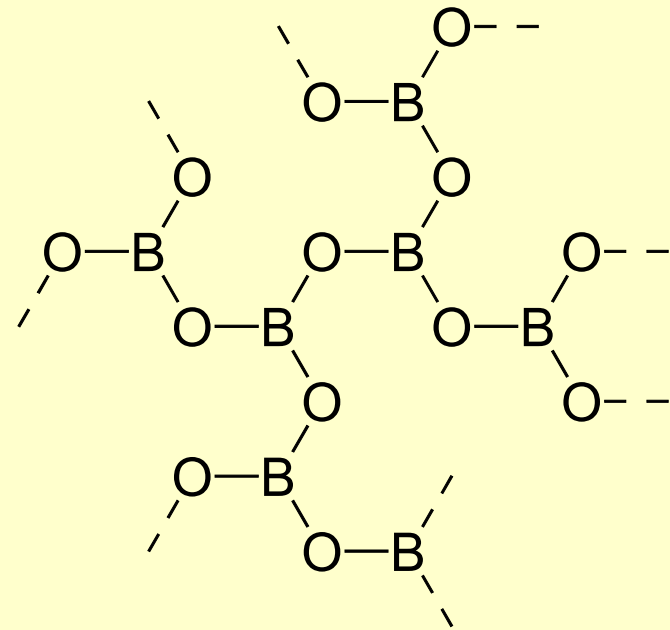


Metaborsäure HBO_2



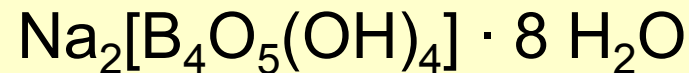
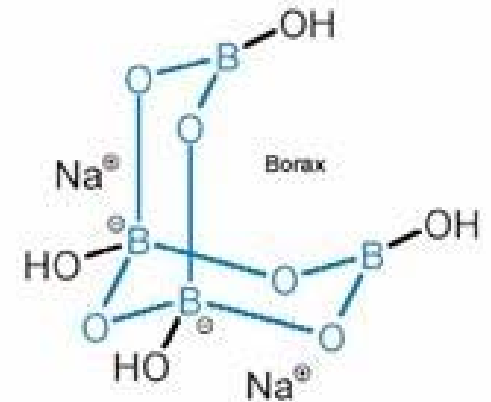
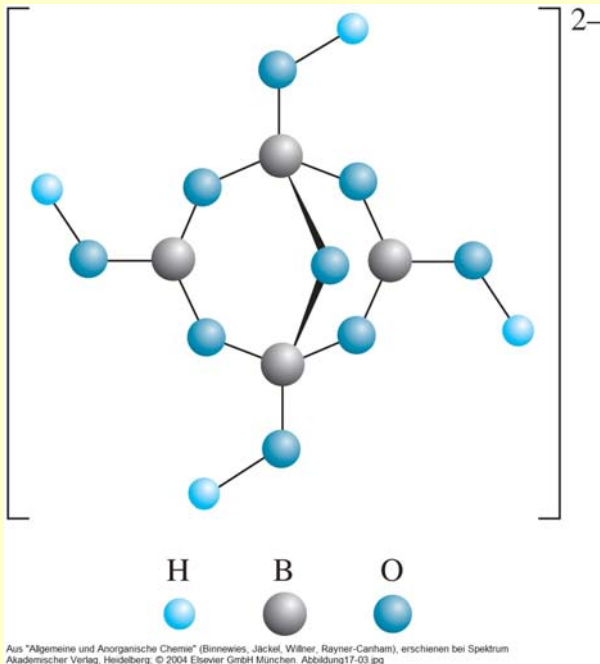
Sechseringe mit partiellem
Doppelbindungscharakter

Boroxid B_2O_3



Raumnetz aus trigonalen Einheiten

Borax – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



- als Lebensmittelzusatzstoff hat es die Bezeichnung E 285
- im Haushalt findet Borax als Desinfektions- und Putzmittel und als Insektizid (bei Ameisenfallen) Verwendung
- wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Borsäure und Perboraten

Perborate – $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

= Peroxoborate

1907 kam Natriumperborat
als ein Bestandteil von „Persil“®
auf den Markt

