

# Elementwasserstoffverbindungen

## Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> Edition, 2010  
Kapitel 21.3 – 21.10, Seiten 699 – 724.

hgruetzmacher@ethz.ch

# Elementwasserstoffverbindungen: Strukturen

Klassifizierung einiger Elementhydride						
I	II	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub> , B <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr
RbH	SrH <sub>2</sub>	InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI

ionisch

oligo/polymer

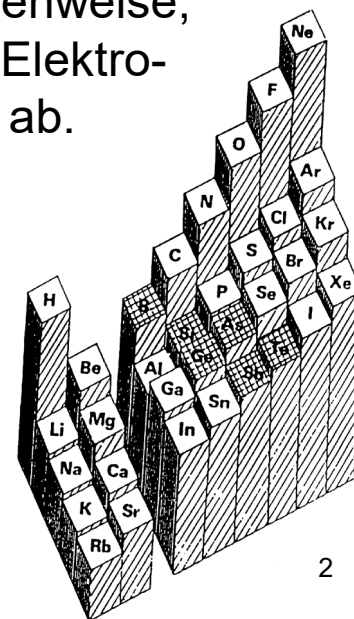
molekular kovalent

Alle Elemente bilden EH<sub>n</sub>-Verbindungen

Elemente mit N ≥ 4 gehorchen der 8-N Regel; molekulare Hydride. (N = Valenelektronenzahl)

Elektropositive Elemente bilden ionische oder polymere Hydride.

Der Übergang salzartig ⇒ molekular erfolgt stufenweise, hängt von Elektropositivität ab.



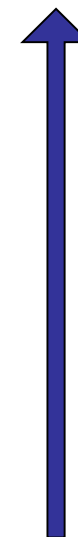
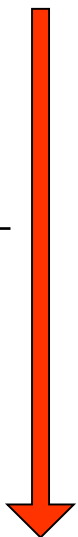
# Elementwasserstoffverbindungen: Bindungspolarität

Hydridischer Charakter,  $X^{\delta+}-H^{\delta-}$ , nimmt innerhalb der Periode ab;  
in der Gruppe zu



Bindungspolarität der Elementhydride						
I	II	III	XIV	XV	XVI	XVII
LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub> , B <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl
KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr
RbH	SrH <sub>2</sub>	InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI

$X^{\delta+}-H^{\delta-}$



$H^{\delta+}-X^{\delta-}$



protischer Charakter,  $X^{\delta-}-H^{\delta+}$ , nimmt innerhalb der Periode zu;  
in der Gruppe ab

# Elementwasserstoffverbindungen: Bindungsstärken & Bildungsenthalpien

$\Delta H_d$	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HF</b>
$\Delta_f H^\circ$	<b>416</b>	<b>391</b>	<b>463</b>	<b>565</b>
	<b>-75</b>	<b>-46</b>	<b>-286</b>	<b>-300</b>
$\Delta H_d$	<b>SiH<sub>4</sub></b>	<b>PH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>HCl</b>
$\Delta_f H^\circ$	<b>323</b>	<b>227</b>	<b>361</b>	<b>429</b>
	<b>+34</b>	<b>-5</b>	<b>-21</b>	<b>-92</b>
$\Delta H_d$	<b>GeH<sub>4</sub></b>	<b>AsH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>Se</b>	<b>HBr</b>
$\Delta_f H^\circ$	<b>289</b>	<b>297</b>	<b>316</b>	<b>365</b>
	<b>+91</b>	<b>+66</b>	<b>+73</b>	<b>-35</b>
$\Delta H_d$	<b>SnH<sub>4</sub></b>	<b>SbH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>Te</b>	<b>HI</b>
$\Delta_f H^\circ$	<b>253</b>	<b>257</b>	<b>266</b>	<b>297</b>
	<b>+163</b>	<b>+145</b>	<b>+100</b>	<b>+26</b>
$\Delta H_d$		<b>BiH<sub>3</sub></b>		
$\Delta_f H^\circ$		<b>194</b>		
		<b>+278</b>		

Thermodynamische Stabilitäten der Elementhydride						
I	II	III	XIV	XV	XVI	XVII
<b>LiH</b>	<b>BeH<sub>2</sub></b>	<b>BH<sub>3</sub>, B<sub>n</sub>H<sub>m</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HF</b>
<b>NaH</b>	<b>MgH<sub>2</sub></b>	<b>AlH<sub>3</sub></b>	<b>SiH<sub>4</sub></b>	<b>PH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>HCl</b>
<b>KH</b>	<b>CaH<sub>2</sub></b>	<b>GaH<sub>3</sub></b>	<b>GeH<sub>4</sub></b>	<b>AsH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>Se</b>	<b>HBr</b>
<b>RbH</b>	<b>SrH<sub>2</sub></b>	<b>InH<sub>3</sub></b>	<b>SnH<sub>4</sub></b>	<b>SbH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>Te</b>	<b>HI</b>

**metastabile Hydride:**

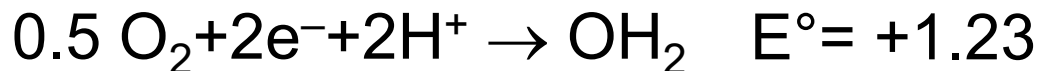
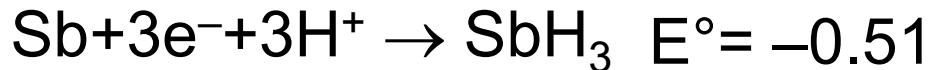
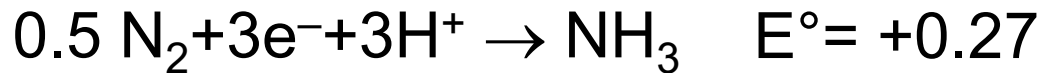
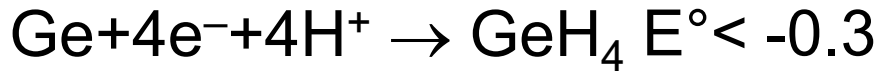


Die X-H-Bindungsstärke,  $\Delta H_{\text{diss}}$  [kJ mol<sup>-1</sup>], nimmt innerhalb der Periode zu;  
Ausnahme: CH<sub>4</sub>(416) > NH<sub>3</sub>(391).

Innerhalb der Gruppe nimmt die X-H-Bindungsstärke ab.

Bildungsenthalpien,  $\Delta_f H$  [kJ mol<sup>-1</sup>], sind für ionische Hydride MH (M = Li – Rb), MH<sub>2</sub> (M = Be – Sr) und CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S und HHal (Hal = F – Br) exotherm.

## Elementwasserstoffverbindungen: Redoxpotentiale



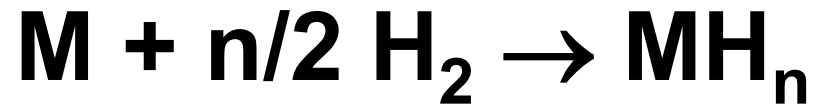
Reduktionskraft eines Elementhydrids nimmt in einer Gruppe zu (zunehmend negatives Potential)

Die Oxidationskraft nimmt bei den Elementen der 2. Periode stark zu:  $\text{O} \gg \text{N} > \text{C}$ . Die  $E^\circ$  der Hydride der Elemente der höheren Perioden ändern sich weniger stark.

$$\Delta G = -nF\Delta E^\circ$$

## Salzartige Hydride

Direktsynthese aus den Elementen:



LiH und MgH<sub>2</sub>: erhöhte Temperaturen und H<sub>2</sub>-Drücke. Zusatz von Katalysatoren (z.B. MgI<sub>2</sub> für MgH<sub>2</sub>-Synthese).

Alle Hydride haben relativ kleine Bildungsenthalpien:

$\Delta_f H^\circ$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
LiH	-91
NaH	-57
KH	-56
RbH	-55
CsH	-50

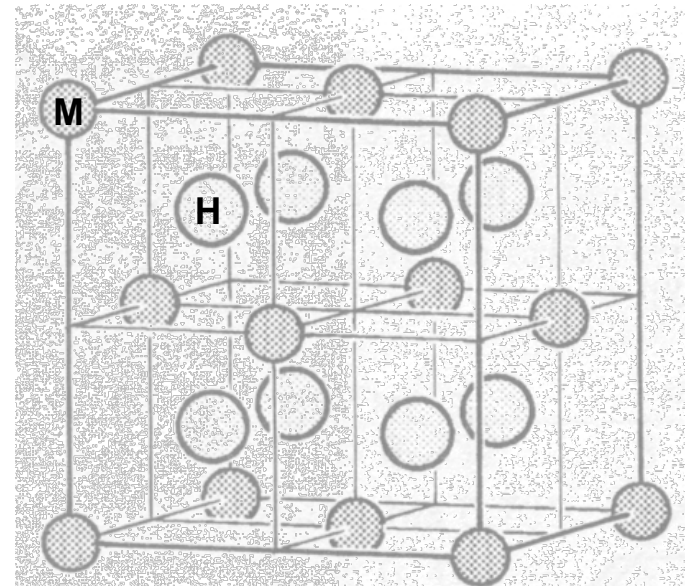
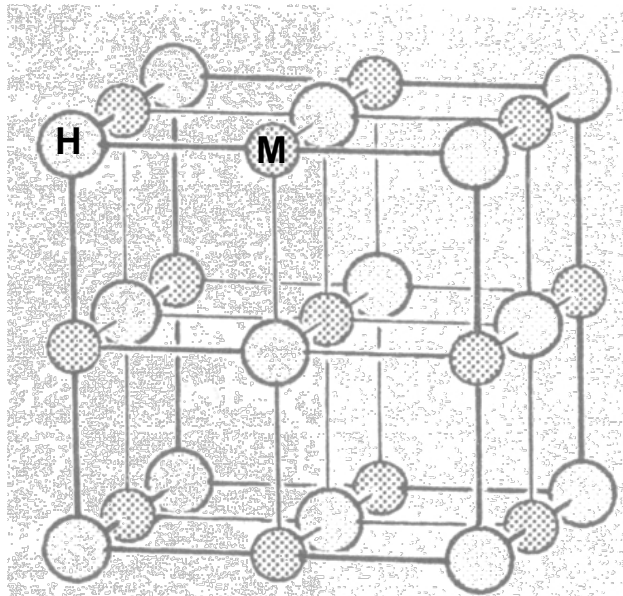
# Strukturen von Alkali- und Erdalkalihydriden

Alkalimetallhydride

MH (M = Li – Cs): *NaCl-Struktur*.

Erdalkalimetallhydride:

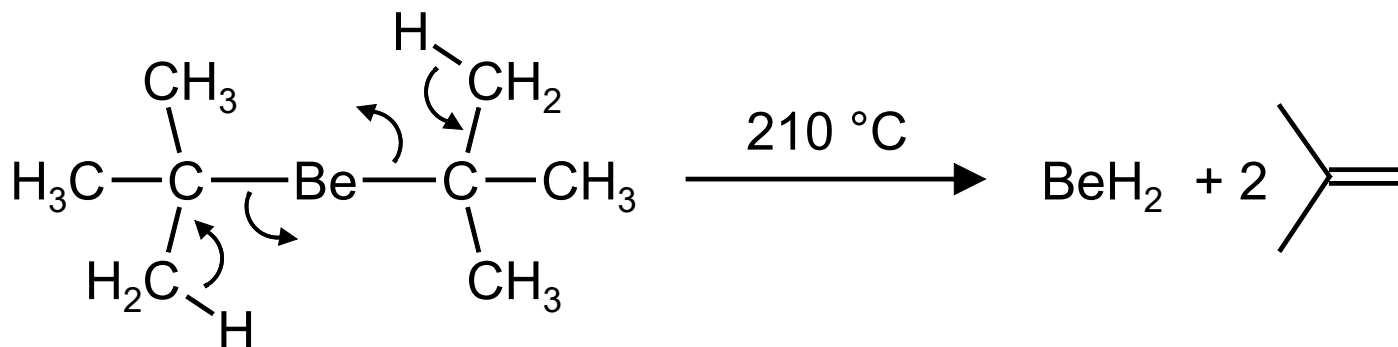
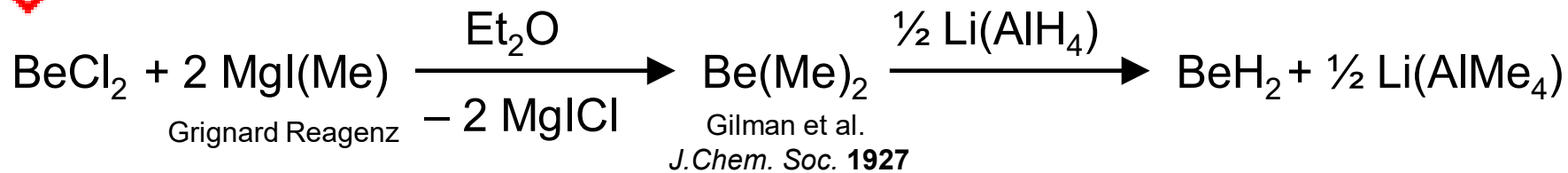
MH<sub>2</sub> (M = Mg – Ba)  $\alpha$ -Modifikation (K.Z. 9 an M<sup>2+</sup> und 4/5 an H<sup>-</sup>),  
 $\beta$ -Modifikation mit Fluorit (CaF<sub>2</sub>)-Struktur



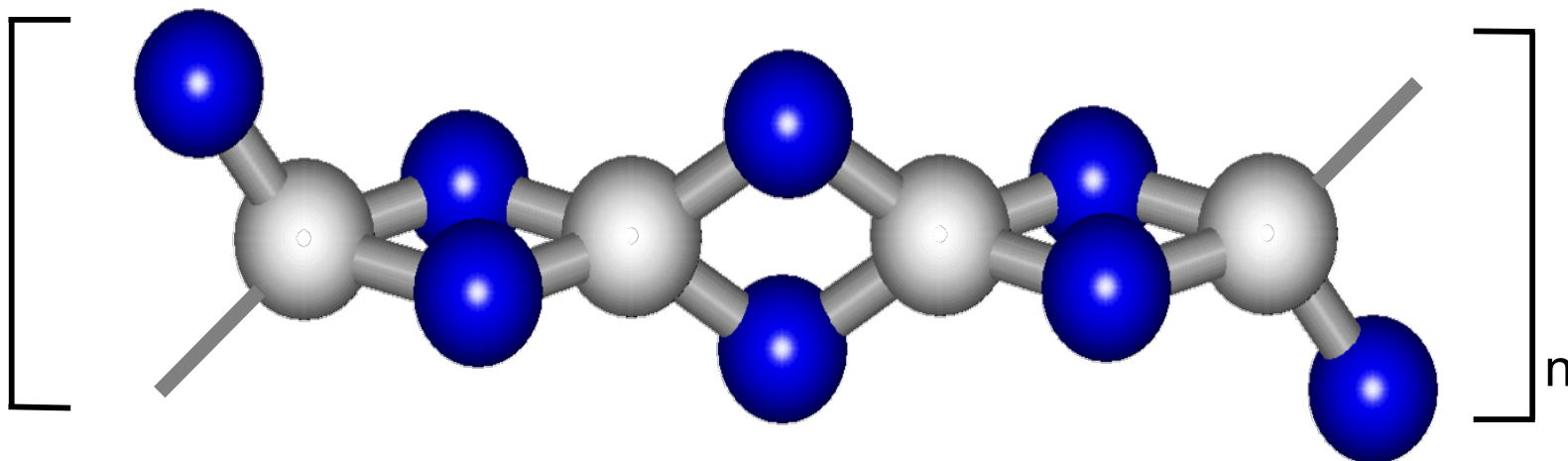
# Beryllium Hydrid



Beryllium Verbindungen sind hochtoxisch.



$\text{BeH}_2$  ( $\Delta_f H^\circ \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ): 3-Zentren-2-Elektronen *Be-H-Be* Bindungen (siehe  $\Rightarrow$  Borane).

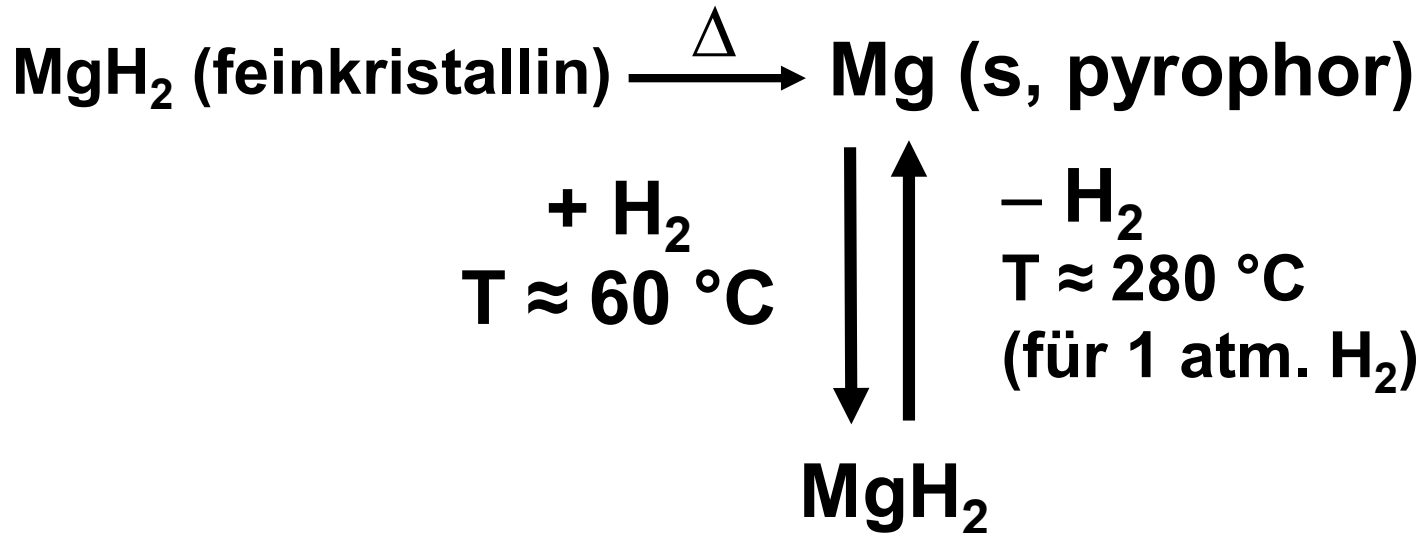


$\text{BeMe}_2$  hat eine ähnliche Struktur mit *Be-C-Be* 3Z-2e-Bindungen



## Salzartige Hydride: MgH<sub>2</sub> als H<sub>2</sub>-Speichermaterial

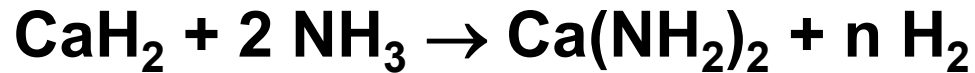
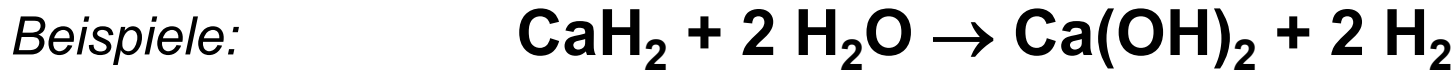
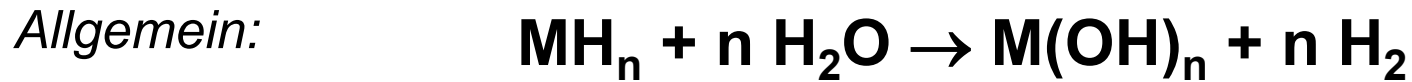
Wegen ihrer kleinen Bildungsenthalpien zersetzen sich Alkali/Erdalkalihydride leicht. Diese Eigenschaft ist interessant für die H<sub>2</sub>-Speicherung.



7.7 Gewichts% H<sub>2</sub>  $\Leftrightarrow$  9'000 kJ kg<sup>-1</sup>

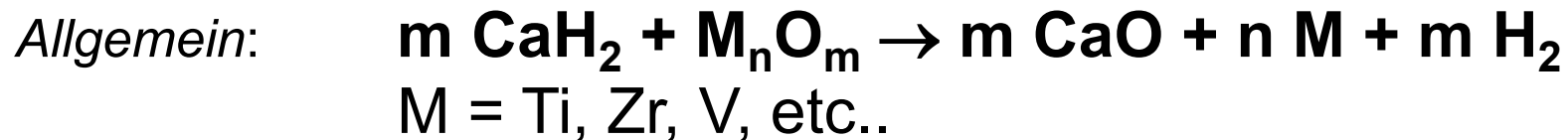
## Salzartige Hydride: Reaktivität

Salzartige Hydride reagieren exotherm mit protischen Verbindungen:



1 kg  $\text{CaH}_2$  liefert 1 m<sup>3</sup>  $\text{H}_2$ . Trockenmittel für Gase und organische Lösungsmittel.

Hydride als Reduktionsmittel in der Metallurgie (*Hydrimet-Verfahren*) eingesetzt:



Ternäre (allgemein: multinäre) Hydride:

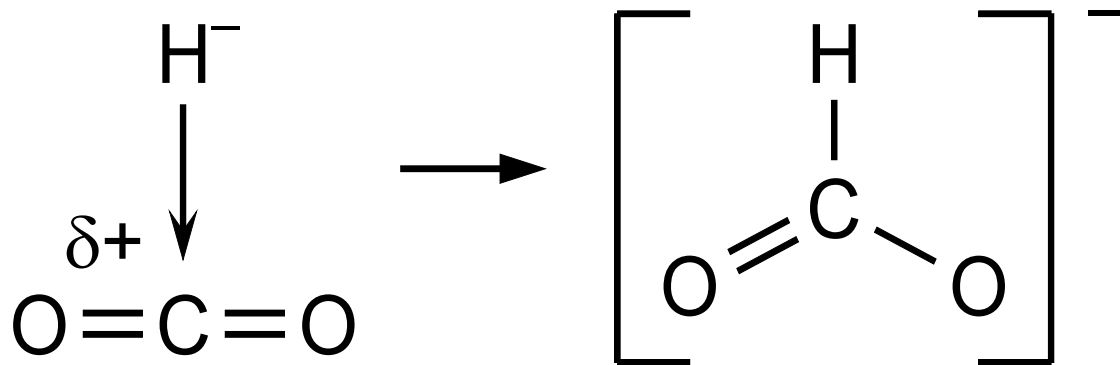
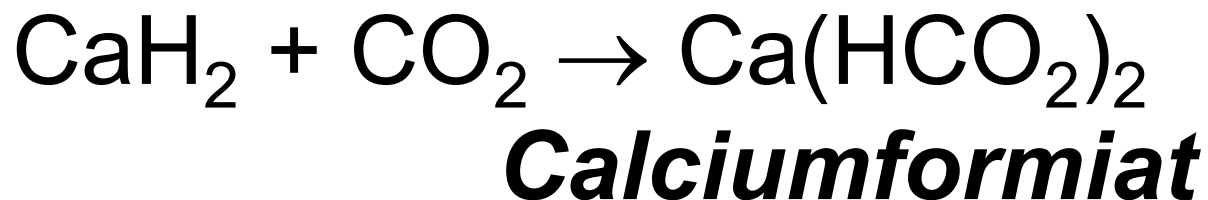


verbesserte Löslichkeitseigenschaften und höhere Reaktivität

# Salzartige Hydride: Reaktivität

Ionische Hydride reagieren als Hydrid-Donoren (Lewis-Basen):

*Beispiel:*

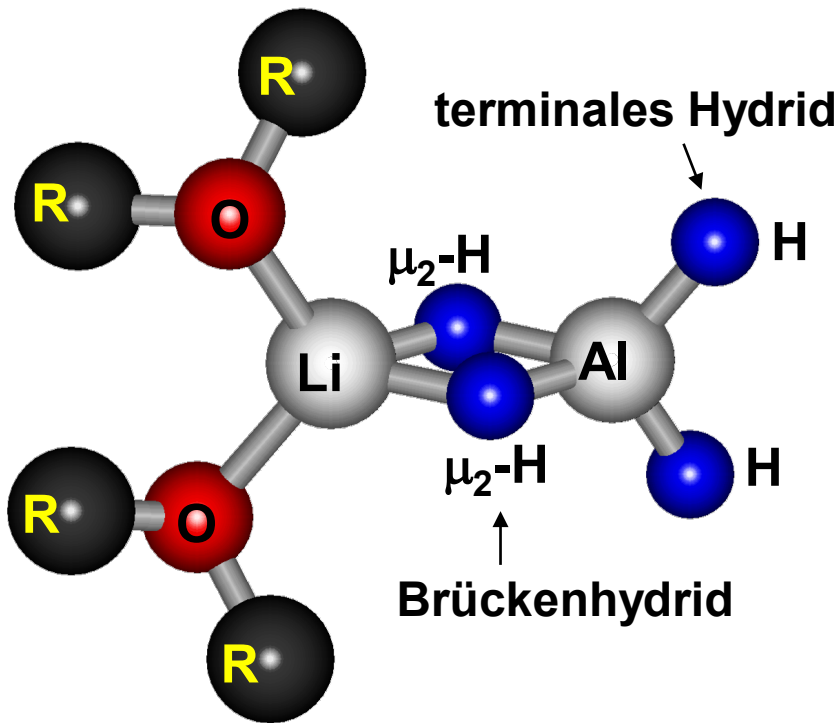


*(Lewis)-saurer Oxid*



## Salzartige Hydride: Li(AlH<sub>4</sub>)

LiAlH<sub>4</sub> ist extrem reaktiv. Löslich als *Kontaktionenpaar* { (Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Li[AlH<sub>4</sub>] }.

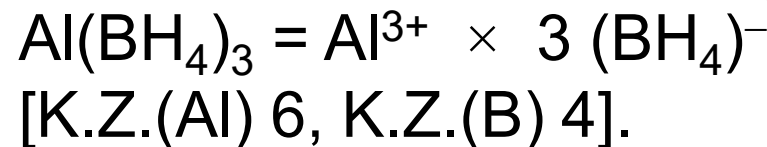
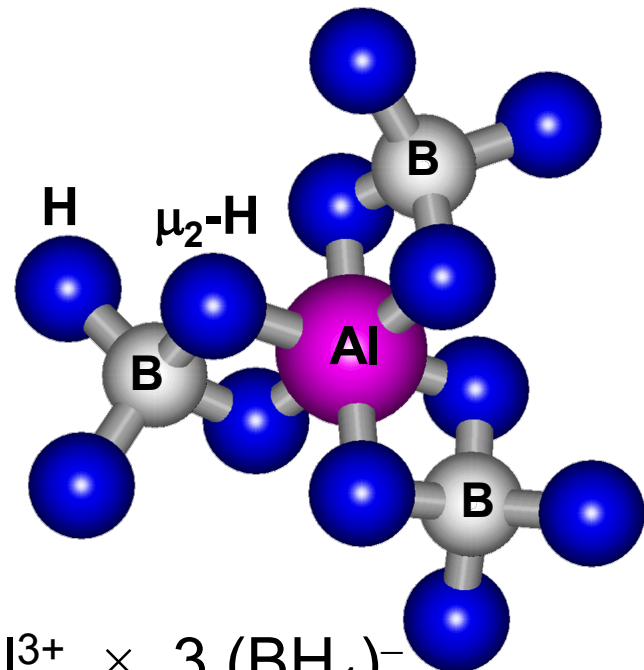


R = Alkylgruppe wie Et, Pr, Bu, etc

Bemerkung:

Die Bindung zwischen dem *Brücken-Hydrid*  $\mu_2\text{-H}$  und Li<sup>+</sup> ist ionisch, Li<sup>+</sup>-H<sup>-</sup> (keine 3Z-2e-Bindung).

Häufiger Koordinationstyp von (AlH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, (BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup> an Metallkationen:



<https://www.lcc-toulouse.fr/article836.html?lang=en>

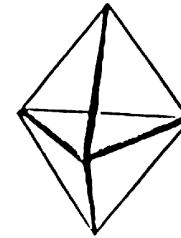
La fin des années 80 a été marquée par une catastrophe, l'incendie du bâtiment de chimie de l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier (UPS).



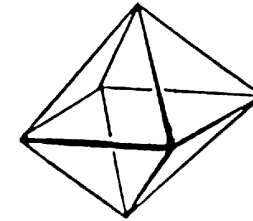
# Borwasserstoff-Verbindungen

Die Gerüste von Borwasserstoffen leiten sich von n-atomigen Polyederstrukturen ab, die durch Dreiecksflächen begrenzt sind (**Deltaeder**).

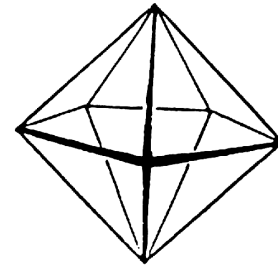
Der Grund ist, dass in diesen Gerüsten geschlossene 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen ausgebildet werden.



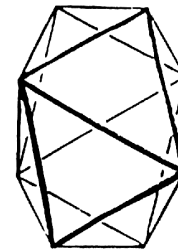
n = 5



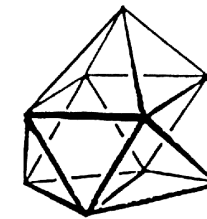
n = 6



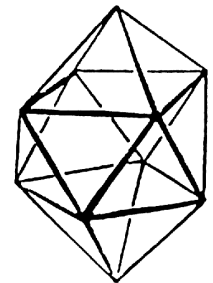
n = 7



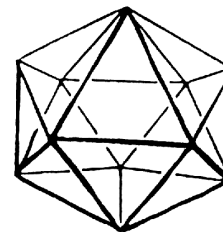
n = 8



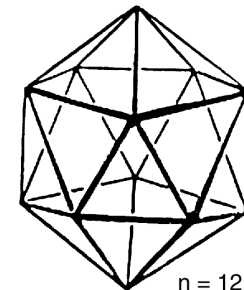
n = 9



n = 10



n = 11



n = 12

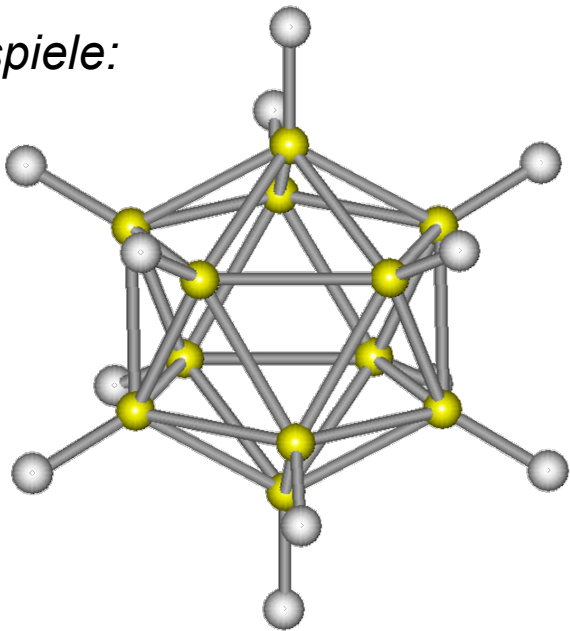
Delta-eder -Gerüste von Boranen (n = Anzahl der Boratome)

# Borwasserstoff-Verbindungen

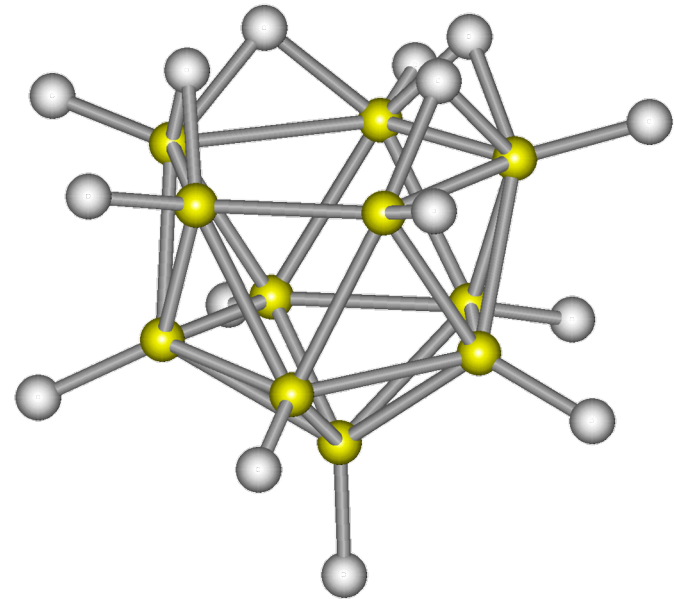
Man unterscheidet folgende Klassen von Borwasserstoff-Verbindungen:

Name	Formel	Strukturgerüst
closo-Boranate	$(B_nH_n)^{2-}$	n-eckiger Deltaeder
nido-Borane	$B_nH_{n+4}$	(n+1)-eckiger Deltaeder dem 1 Ecke fehlt
arachno-Borane	$B_nH_{n+6}$	(n+2)-eckiger Deltaeder dem 2 Ecken fehlen
hypho-Borane	$B_nH_{n+8}$	(n+3)-eckiger Deltaeder dem 3 Ecken fehlen

Beispiele:



$(B_{12}H_{12})^{2-}$ , closo-Boranat:  
12 B-Atome  $\Rightarrow$  geschlossener 12eckiger  
Deltaeder  $\Rightarrow$  Ikosaeder



$B_{11}H_{15}$ , nido-Boran:  
11 B-Atome  $\Rightarrow$  offener Deltaeder  $\Rightarrow$   
Ikosaeder – 1 Ecke

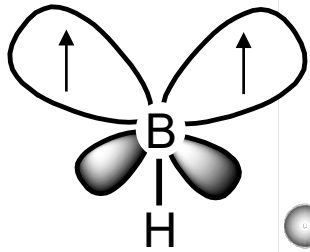


# Borwasserstoff-Verbindungen

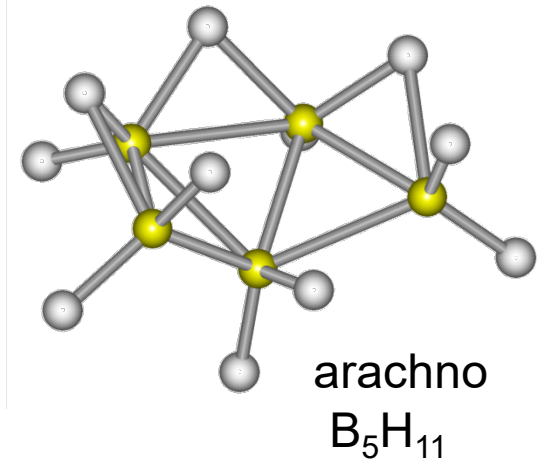
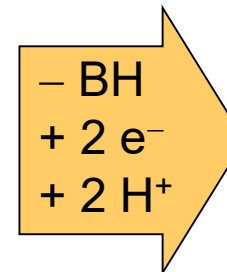
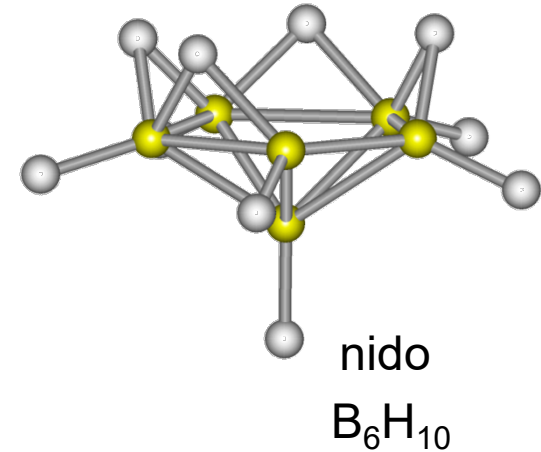
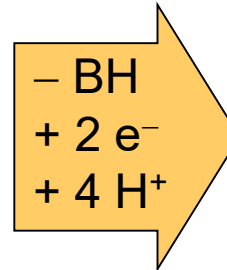
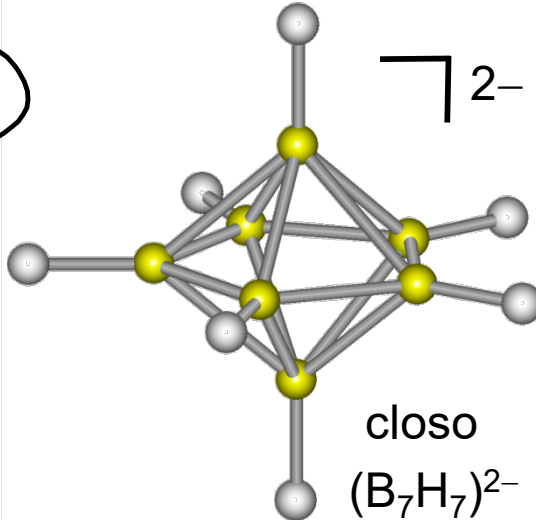
Formale Umwandlung: Jede BH-Einheit gibt 2 Elektronen an das Gerüst ab.

Verlust muss durch 2 Elektronen ersetzt werden.

Negative Ladungen werden durch Protonen neutralisiert (Ausnahme: closo-Boranate)



*Beispiel:*



## Wade-Mingos-Rudolph-Regeln

Wade-Mingos-Rudolph-Regeln erlauben Strukturvorhersage von Boranen (Elektronenmangel-Cluster).

Hängt nur von der Zahl der Gerüstelektronen(paare) ab.

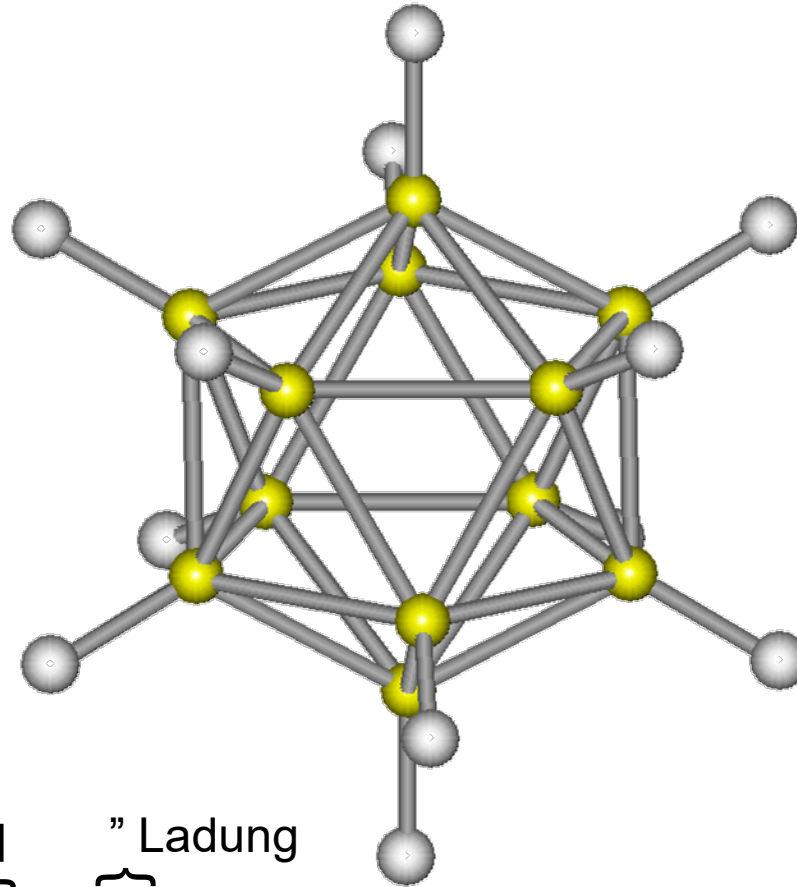
Name	Formel	Strukturgerüst
<b>closo-Boranate</b>	$(B_nH_n)^{2-}$	<b>n+1 Gerüstelektronenpaare</b>
<b>nido-Borane</b>	$B_nH_{n+4}$	<b>n+2 Gerüstelektronenpaare</b>
<b>arachno-Borane</b>	$B_nH_{n+6}$	<b>n+3 Gerüstelektronenpaare</b>
<b>hypho-Borane</b>	$B_nH_{n+8}$	<b>n+4 Gerüstelektronenpaare</b>

A) Ermittle die gesamte Valenzelektronenzahl, VEK

B) Ziehe zwei Elektronen für jedes der n Boratome ab (terminale BH-Bindung).

C) Verbleibende Elektronenzahl durch zwei = Anzahl der n+x Elektronenpaare

# Beispiel: $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$



$\underbrace{\text{B}}$        $\underbrace{\text{H}}$        $\underbrace{\text{'' Ladung}}$

$$\text{VEK} = (12 \times 3) + (12 \times 1) + 2 = 50 \text{ e}$$

$$12 \text{ terminale BH-Bindungen} \quad -24 \text{ e}$$

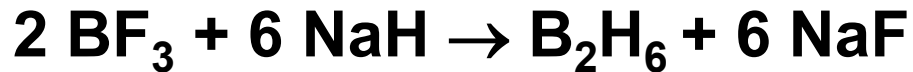
$$26 \text{ e} = 13 \text{ Elektronenpaare}$$

$$= n + 1; \text{ mit } n = 12$$

$\Rightarrow$  **closo-Struktur**

## Synthese von Borwasserstoff-Verbindungen

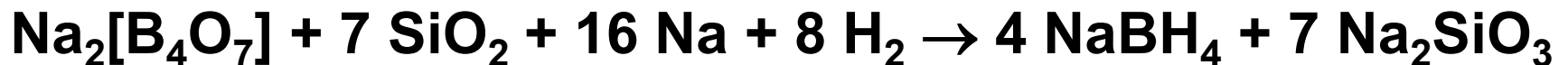
Die Synthese von Boranen beginnt meist bei  $B_2H_6$ , das entweder durch Reduktion von  $BF_3$ ,



oder durch Zersetzung von  $NaBH_4$  hergestellt wird:



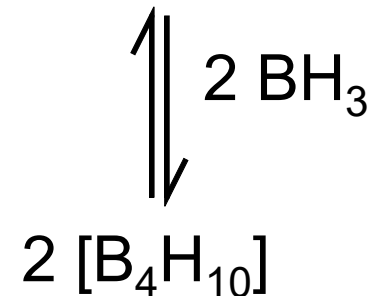
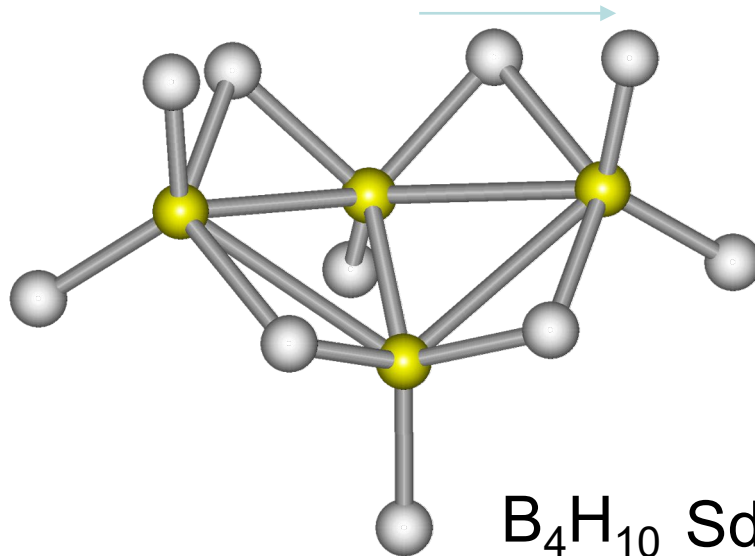
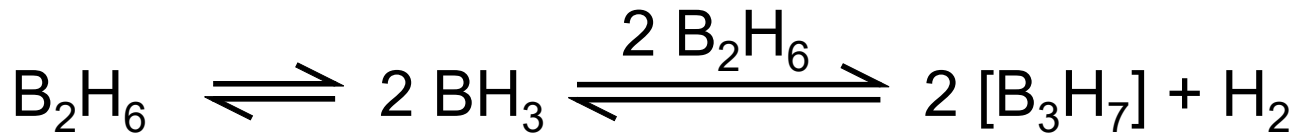
Bayer-Verfahren zur Herstellung von  $NaBH_4$  durch Reduktion von Borax (Borhaltiges Mineral  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \times 8 H_2O$ ):



## Synthese von Borwasserstoff-Verbindungen

Als *endotherme Hydride* lassen sich Borane thermisch leicht zersetzen.

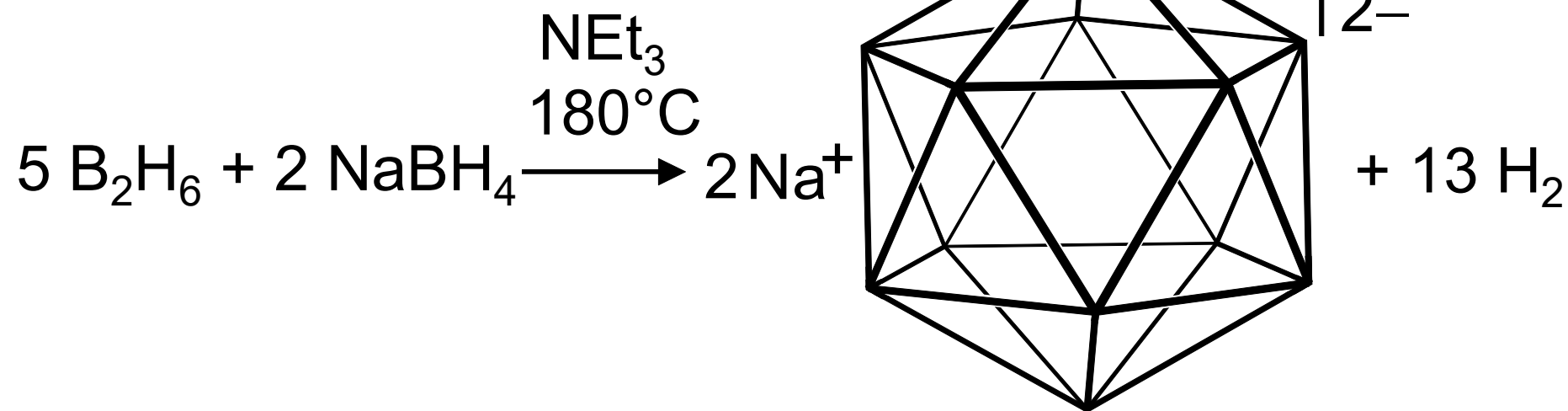
Die Thermolyse von  $B_2H_6$  führt zu  $B_4H_{10}$  als erstem isolierbaren Produkt (Alfred Stock 1912):



$$\begin{array}{l} \text{B} \quad \text{H} \\ \text{VEK} = (4 \times 3) + (10 \times 1) = 22 e \\ \text{4 BH-Bindungen} \quad - 8 e \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 14 e = 7 \text{ Elektronenpaare} = n + 3 \\ \text{mit } n = 4 \Rightarrow \textit{arachno-Struktur} \end{array}$$

# Synthese von Borwasserstoff-Verbindungen



$$\text{VEK} = (12 \times 3) + (12 \times 1) + 2 = 50 \text{ e}$$

$$12 \text{ terminale BH-Bindungen} \quad -24 \text{ e}$$

$$26 \text{ e} = 13 \text{ Elektronenpaare}$$

$$= n + 1; \text{ mit } n = 12$$

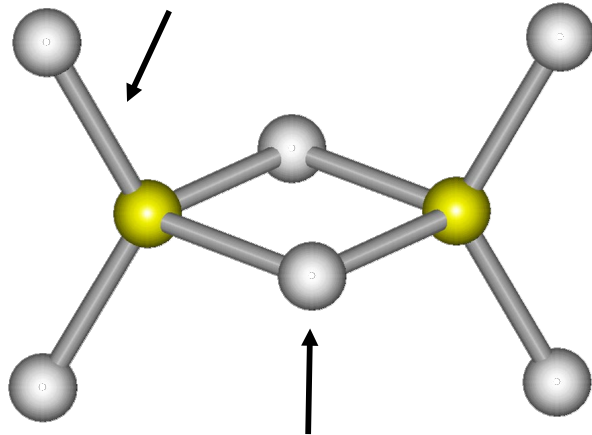
⇒ **closo-Struktur**

# Die Bindung in Borwasserstoff-Verbindungen

In Boranen gibt es folgende Bindungstypen:

- a) terminale 2Z-2e-(BH)-Bindungen
- b) verbrückende 3Z-2e-(BHB)-Bindungen
- c) geschlossene 3Z-2e-(BBB)-Bindungen
- d) offene 3Z-2e-(BBB)-Bindungen

Terminale 2Z-2e-BH-Bindung



Verbrückende  
3Z-2e-BHB-Bindung

$$\text{VEK} = \underbrace{(2 \times 3)}_{\text{B}} + \underbrace{(6 \times 1)}_{\text{H}} = 12 \text{ e}$$

(4 × 2 e) = 8 e für die terminalen B-H-Bindungen

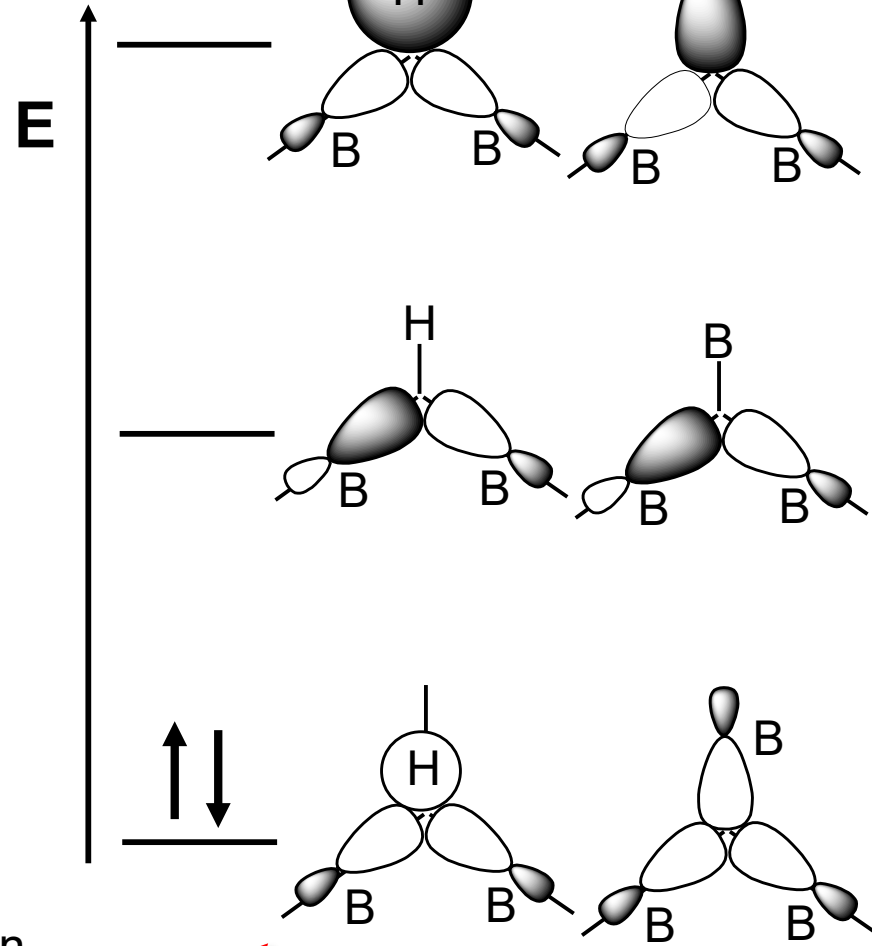
4 e bleiben für zwei verbrückende BHB-Bindungen  
und besetzen die beiden bindenden Molekülorbitale.

3-Z-2e

B-H-B-Bindung

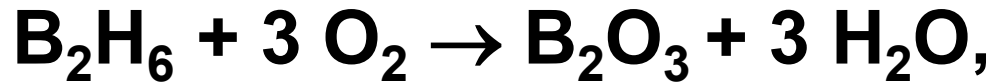
3-Z-2e

B-B-B-Bindung



## Reaktivität von Borwasserstoff-Verbindungen

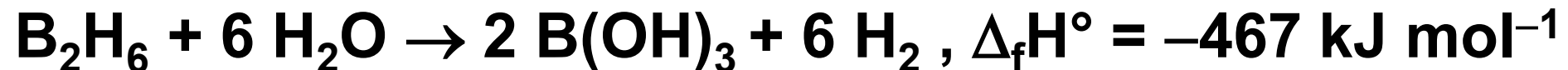
Die Reaktion von Boranen mit  $O_2$  gehört zu den am stärksten exothermen Reaktionen:



$$\Delta_f H^\circ = -2066 \text{ kJ mol}^{-1}$$



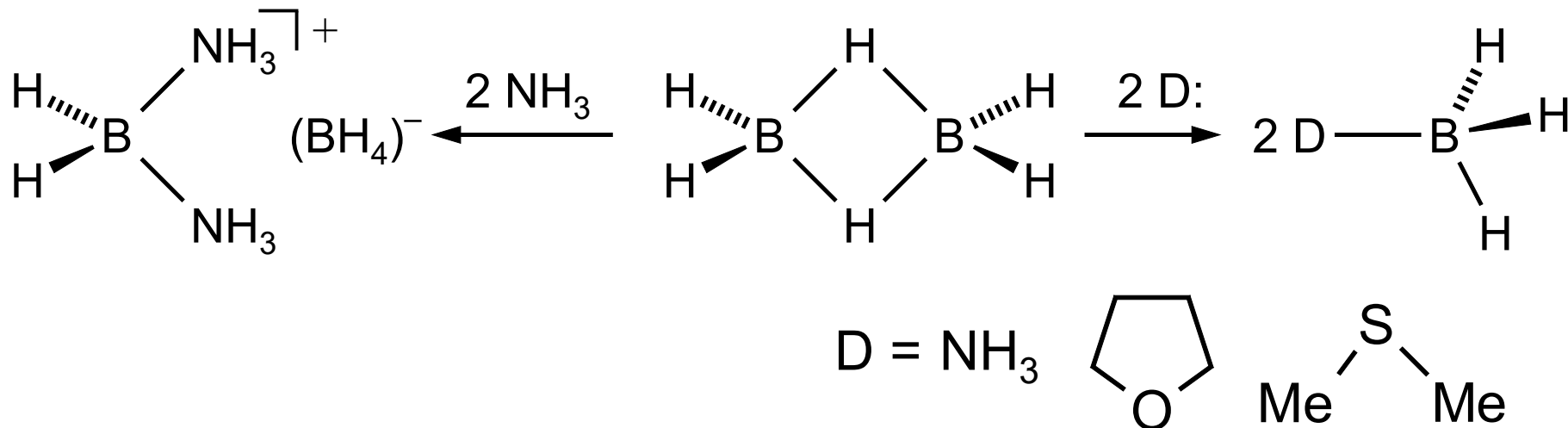
Als starkes Reduktionsmittel mit hydridischen  $B^{\delta+}-H^{\delta-}$  reagiert  $B_2H_6$  mit protischen Reagenzien unter  $H_2$ -Entwicklung:





# Reaktivität von Borwasserstoff-Verbindungen

Von Elektronenpaardonoren D: (Nukleophilen) wird  $B_2H_6$  gespalten:



*Aber auch unsymmetrische Spaltung  
(harte & kleine Donoren)*

*symmetrische Spaltung,  
Handelsform von „ $BH_3$ “ :  
THF- oder  $Me_2S$ -Addukt  
in einem organischen  
Lösungsmittel.*

*Allgemein:*

Borane werden in der Reihe closo, nido, arachno und hypho offener und reaktiver.