

Die Elemente der Gruppe 13: Bor

Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 22.1 – 22.3, Seiten 739 – 748.

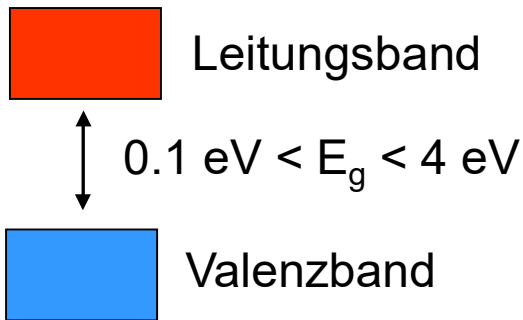
hgruetzmacher@ethz.ch

Hauptgruppenhalbmetalle

Halbmetalle liegen in einem schmalen Bereich $1.9 < \chi_{\text{spec}} < 2.2$.

Strukturen mit lokalisierten als auch schwach lokalisierten Bereichen kovalenter Bindungen.

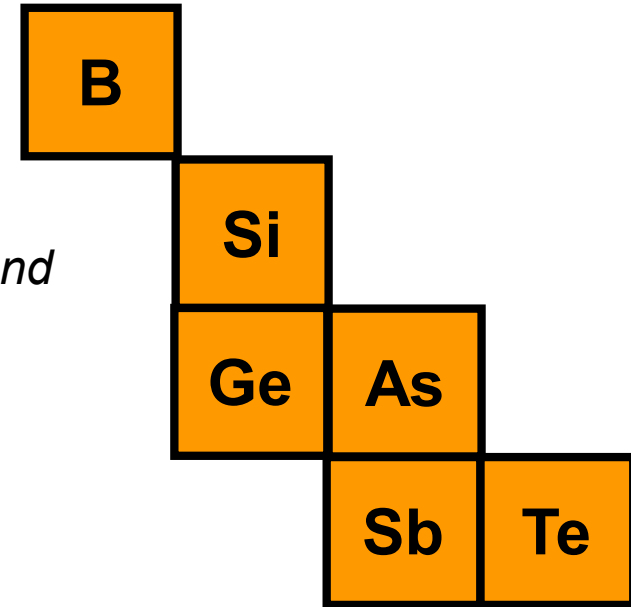
Relativ leichte Anregung von Elektronen aus dem *Valenzband* in das *Leitungsband*.



$E_g = 1.5 - 4 \text{ eV}$: Photohalbleiter

$E_g = 0.1 - 1.5 \text{ eV}$: thermischer Halbleiter

Gruppe 13 14 15 16

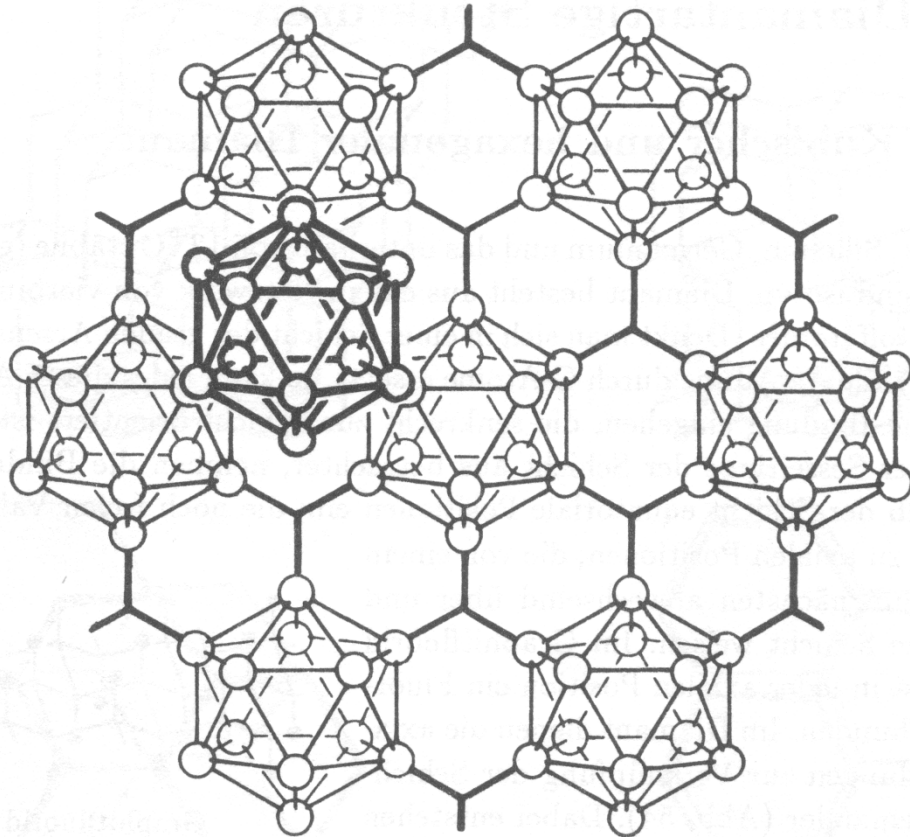


	B	Si	Ge	As	Sb	Te
Leitfähigkeit* L_s [W ⁻¹ cm ⁻¹] = [S cm ⁻¹]	5.6×10^{-7}	5×10^{-6}	0.02	3×10^4	2.3	7.7×10^{-10}

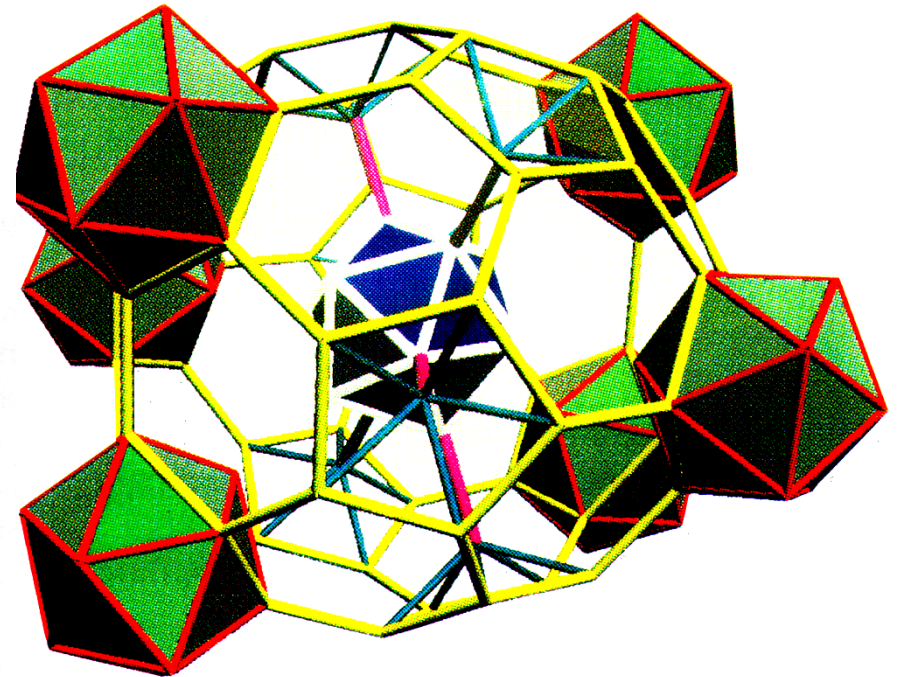
*der thermodynamisch stabilen Modifikation unter Standardbedingungen

Die Struktur von Bor

Weniger Elektronen ($2s^2, 2p^1$) als Valenzorbitale (s, p_x, p_y, p_z)
⇒ *Elektronenmangelverbindung mit Mehrzentrenbindungen.*



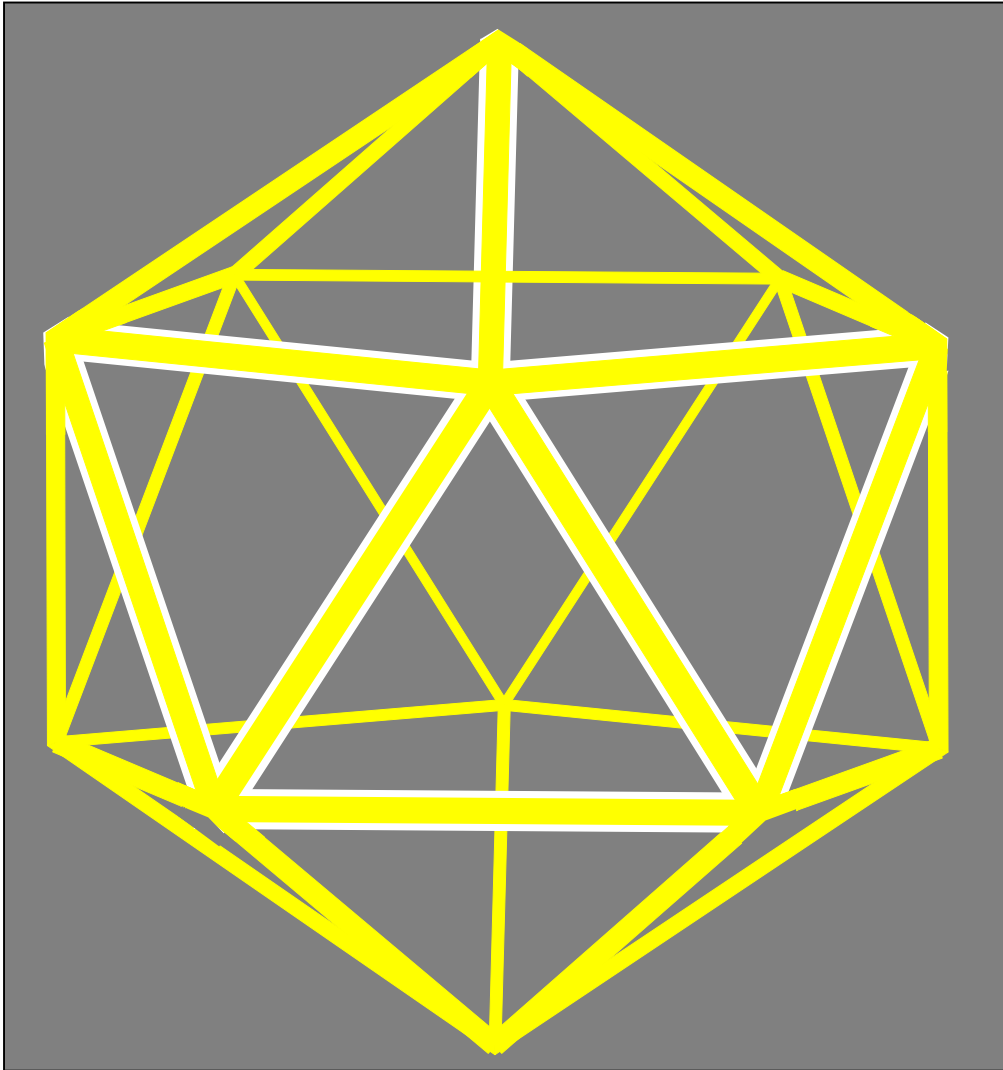
rhomboedrisches α -B₁₂:
kubisch-dichteste Packung von
B₁₂-Ikosaedern.
(trotzdem: schlechte Raumausfüllung)



β -rhomboedrisches B:
Super-Ikosaeder aus
12 B₁₂-Ikosaedern um ein zentrales B₁₂

Der Ikosaeder...

...ist die dichtest mögliche Packung von 12 Atomen um ein Zentrum.



12 Ecken, 20 Dreiecks-Flächen (Deltaeder)

Punktgruppe I_h

Symmetrieelemente:

1 Identität, E

6 Rotationsachsen, C_5

10 Rotationsachsen, C_3

15 Rotationsachsen, C_2

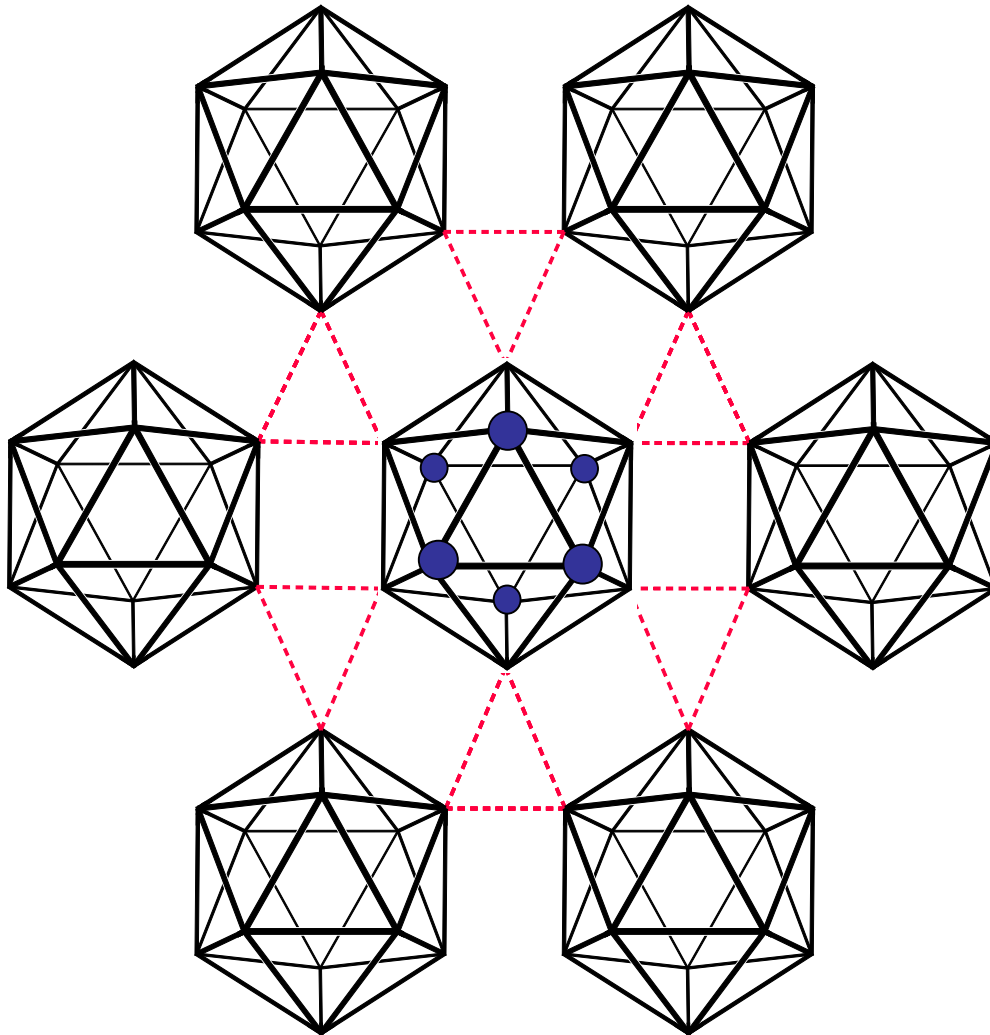
15 vertikale Spiegelebenen, s_v

1 Inversionszentrum, i

5 Drehspiegelachsen, S_{10}

5 Drehspiegelachsen, S_6

Bindungen in α -B₁₂: Valenzelektronenbilanz



12 B im B₁₂ liefern $12 \times 3 =$
36 e Valenzelektronen

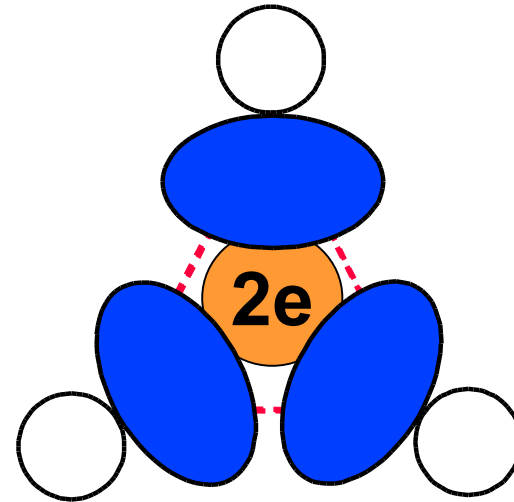
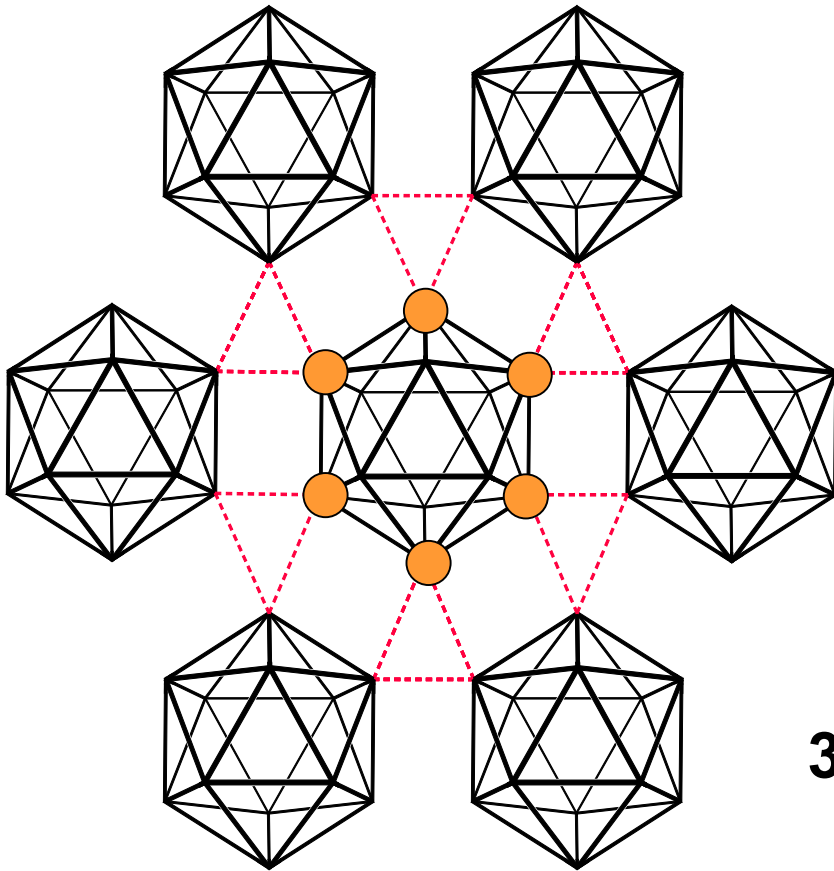
26 e werden für B₁₂ gebraucht.
[*allgemein*: $(2n+2)e = n + 1$ EP in
M_n-Deltaedern]

B₁₂ sind oberhalb und
unterhalb der Schichten durch
sechs klassische 2z-2e-B-B-
Bindungen verknüpft;
jedes B₁₂ liefert **6 e**.

Verknüpfungen B₁₂ innerhalb der
hexagonalen Schichten:
6 3z-2e-Bindungen = $6 \times 2/3 =$ **4e**

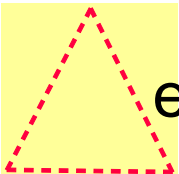
Die geschlossene B-B-B 3z-2e Bindung in α -B₁₂

Annahme:
jedes B ist sp²-valenzkonfiguriert.



3-Zentren-2-Elektronenbindung

**Sechs B sind mit $2/3$ e an einer 3z-2e-Bindung beteiligt:
 $6 \times 2/3 \text{ e} = 4 \text{ e}$**

jedes  entspricht einer *geschlossenen* B-B-B-Bindung

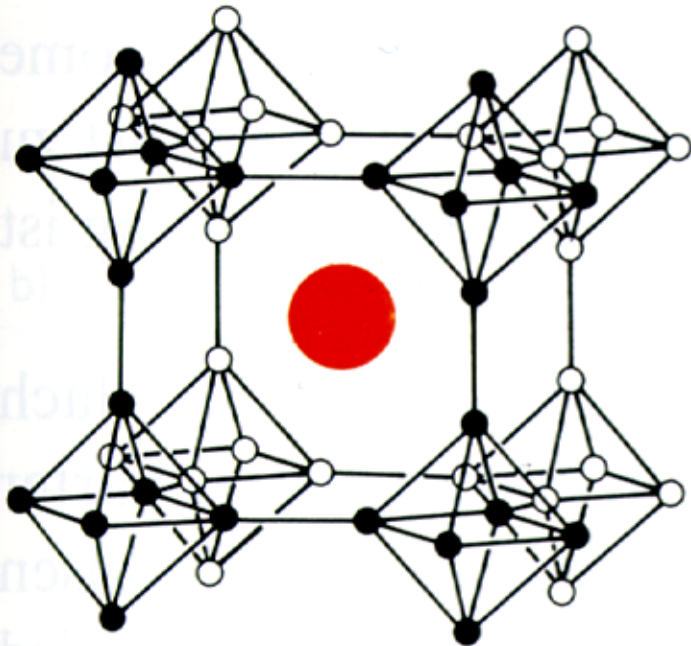
Metallboride

Reaktion von elementarem Bor mit stark reduzierenden Metallen bei erhöhten Temperaturen ergibt *Metallboride*.

B_{12} : Alle bindenden MO's besetzt. Zufuhr von Elektronen führt zur Besetzung von antibindenden B-B-MO's und B-B Bindungsbruch \Rightarrow der B_{12} Käfig wird abgebaut.

Metallarme Boride: MeB_{66} , MeB_{12} , MeB_6 , MeB_4 \Rightarrow anionische 3D B-Wirtsgitter.

Metallreiche Boride: Me_2B_5 , MeB_2 , Me_3B_4 , Me_3B_2 , Me_7B_3 , Me_2B , Me_4B
 \Rightarrow anionische 2D B-Schichten, Ketten, isolierte B-Zentren.



● ○ B

● Me = Metall

Beispiel: MeB_6 (Me = Ca, Sr, Ba)

B-Atome bilden ein *dreidimensionales anionisches Wirtsgitter*.

Durch weitere Reduktion wird dieses über zweidimensionale Schichten und Ketten bis zu isolierten B Einheiten abgebaut.

Metallboride

Metallreiche Boride

Isolierte B-Atome

Die B—B-Abstände liegen zwischen 210 und 330 pm

Mn_4B ; Me_3B (Tc, Re, Co, Ni, Pd); Pd_5B_2 ;

Me_7B_3 (Tc, Re, Ru, Rh); Me_2B (Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni)

Isolierte B_2 -Paare

B—B-Abstände: 179–180 pm

Cr_5B_3 ; Me_3B_2 (V, Nb, Ta)

Bor-Zickzackketten

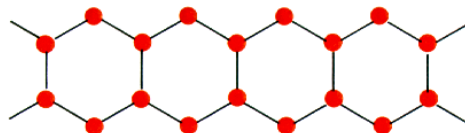


B—B-Abstände: 175–185 pm

Me_3B_4 (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Ni)

MeB (Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni)

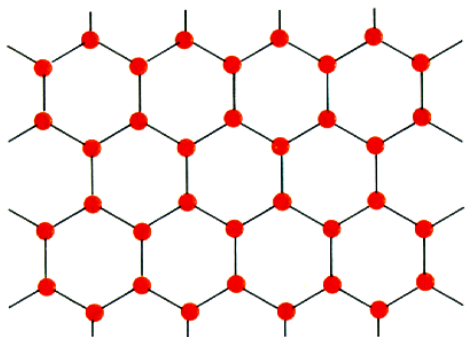
Bor-Doppelketten



B—B-Abstand: 175 pm

Me_3B_4 (V, Nb, Ta, Cr, Mn)

Bor-Schichten



B—B-Abstände: 170–186 pm

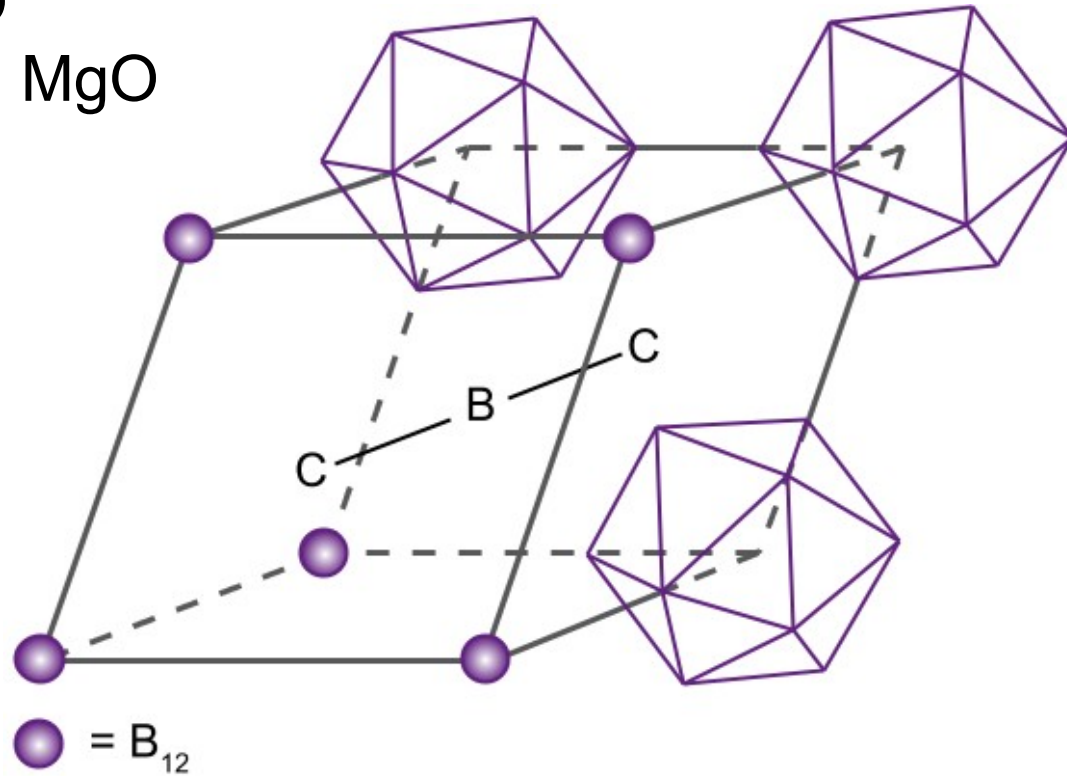
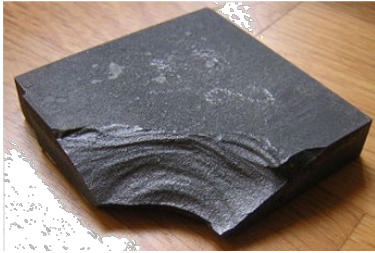
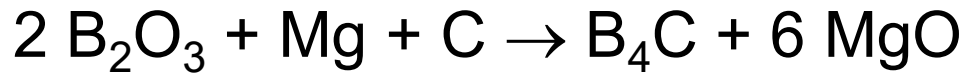
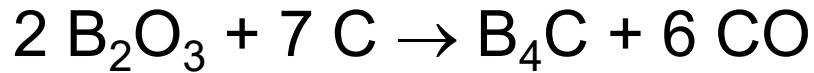
MeB_2 (Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, U, Pu)

Me_2B_5 (Ti, W, Mo)

Zunahme des Me/B-Verhältnisses
⇒ Spaltung von B-B-Bindungen.

Me = Metall

«Magic Gold» (cooperation Hublot /EPFL)

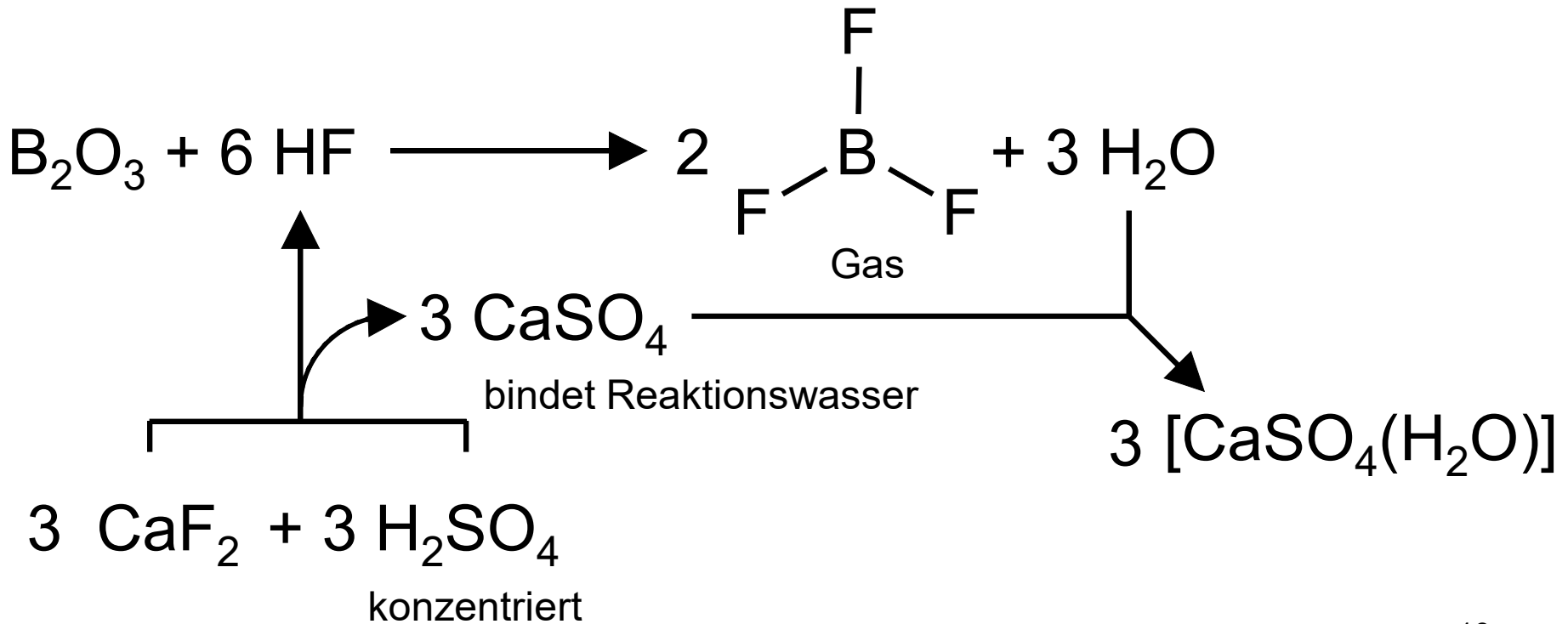
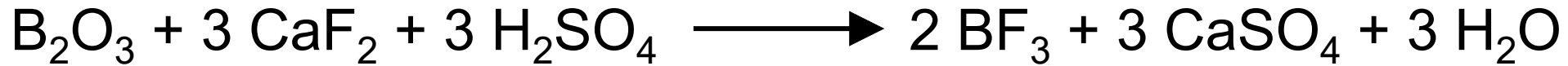


Struktur von B₁₃C₂:

B₁₂ auf den Ecken der Elementarzelle,
lineare BC₂ Einheit (11e) auf Raumdiagonale.
Struktur von B₄C (= B₁₂C₃) ist ähnlich,
enthält jedoch eine C₃ (12e) Einheit.

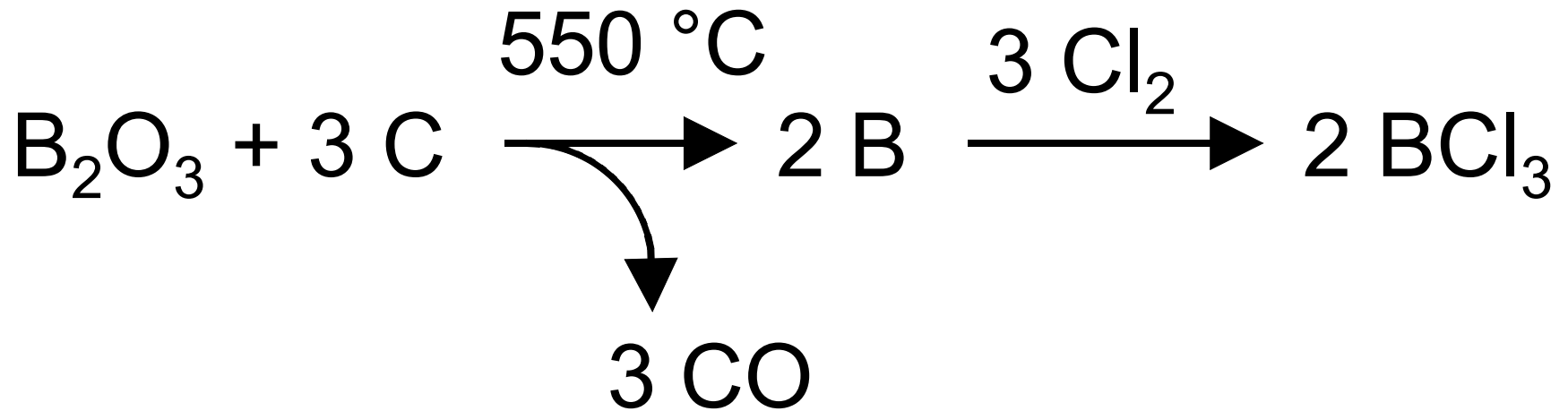
Bor(III)trihalogenide: BX_3 , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Nettogleichung



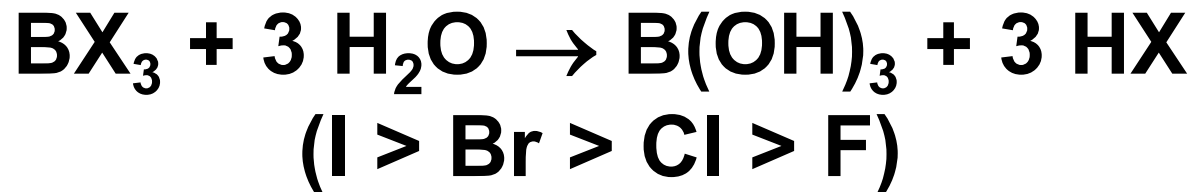
Bor(III)trihalogenide: BX_3 , $X = F, Cl, Br, I$

Direktsynthese

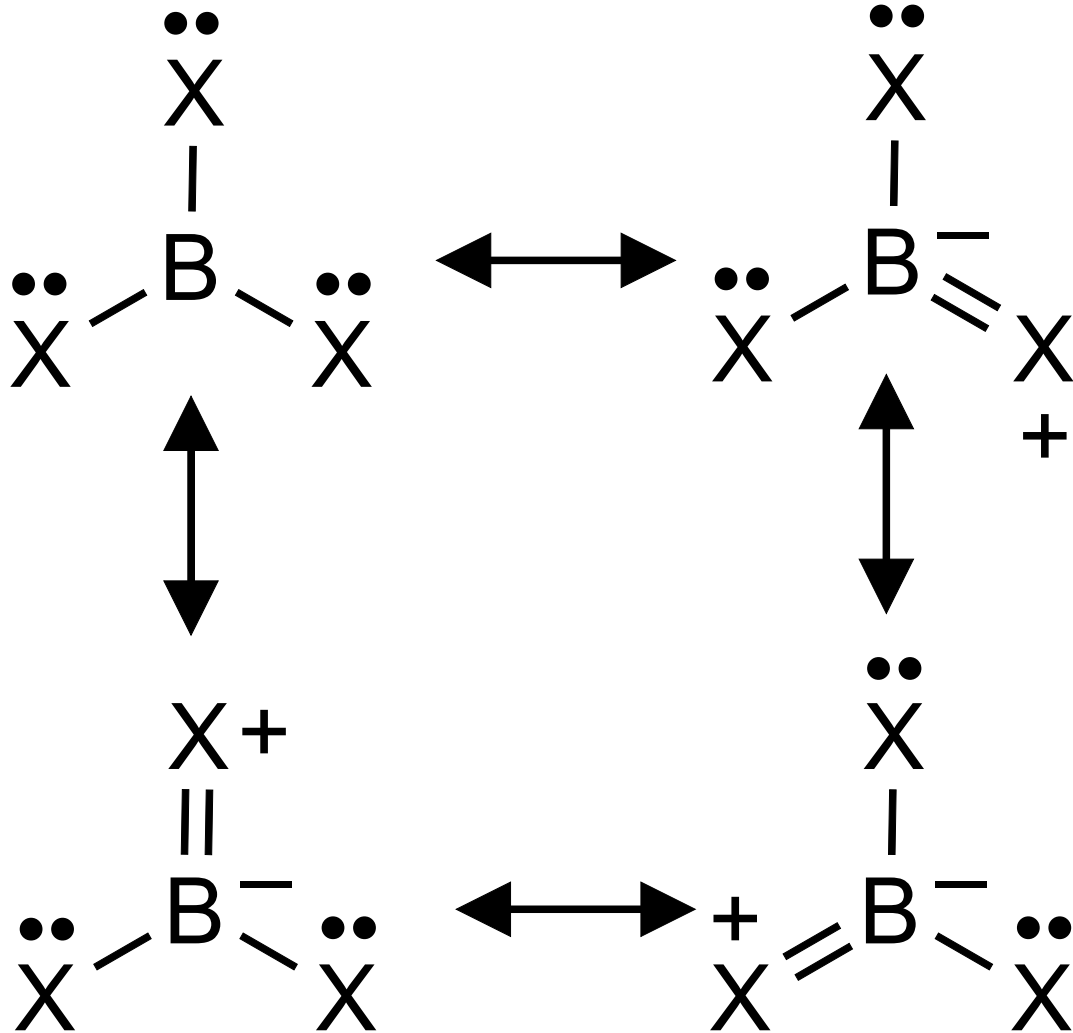


BCl_3 : Gas; BBr_3 : flüssig; BI_3 : fest

hydrolyse empfindlich:



Borhalogenide

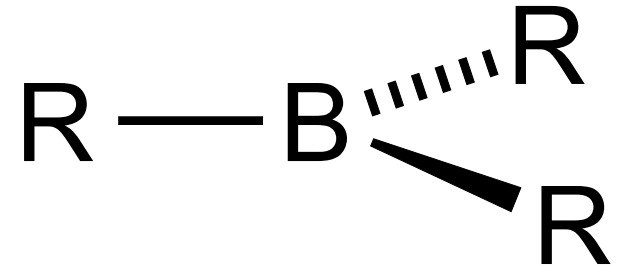


Borverbindungen mit Liganden die:

i) ein freies Elektronenpaar besitzen
oder/und

ii) sterisch anspruchsvoll sind

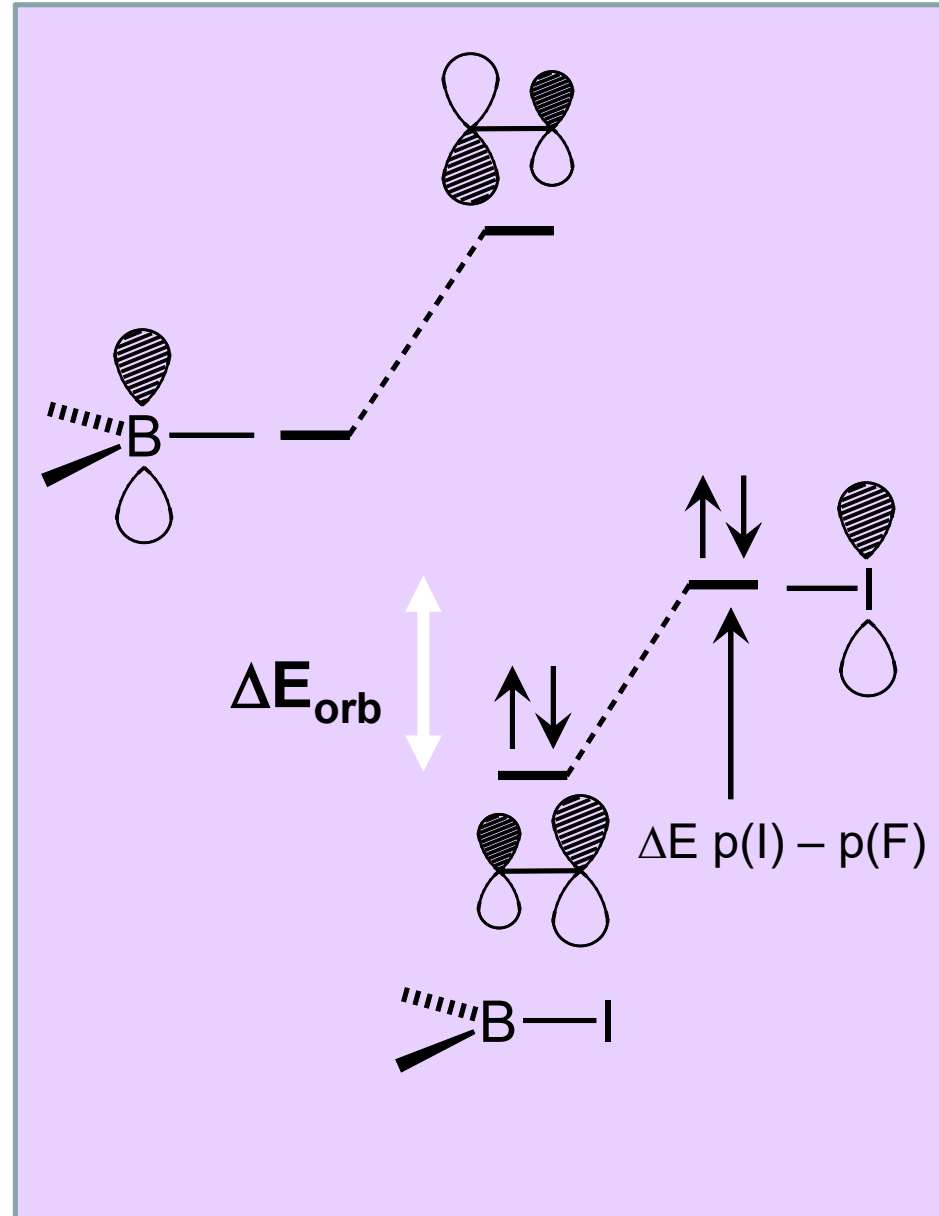
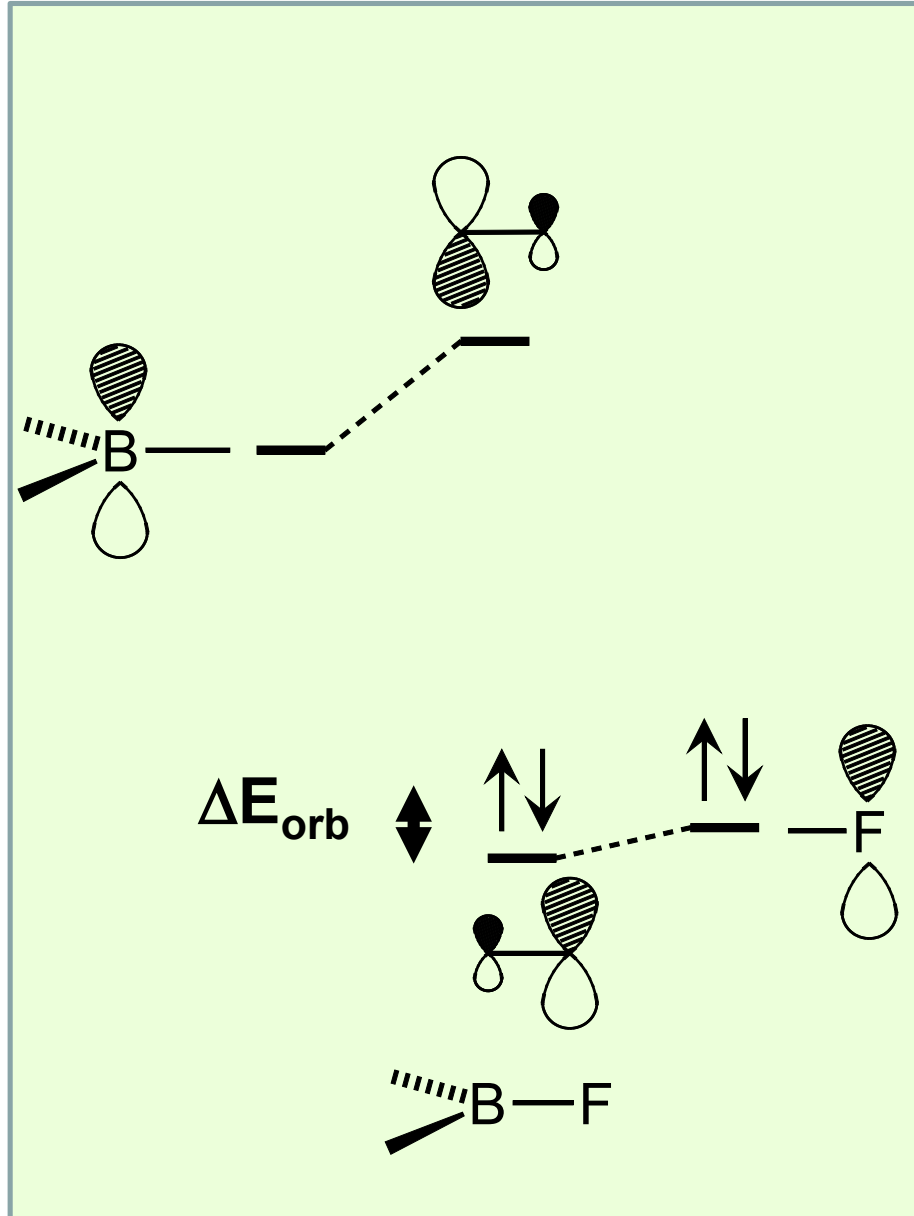
⇒ **trigonal planar**



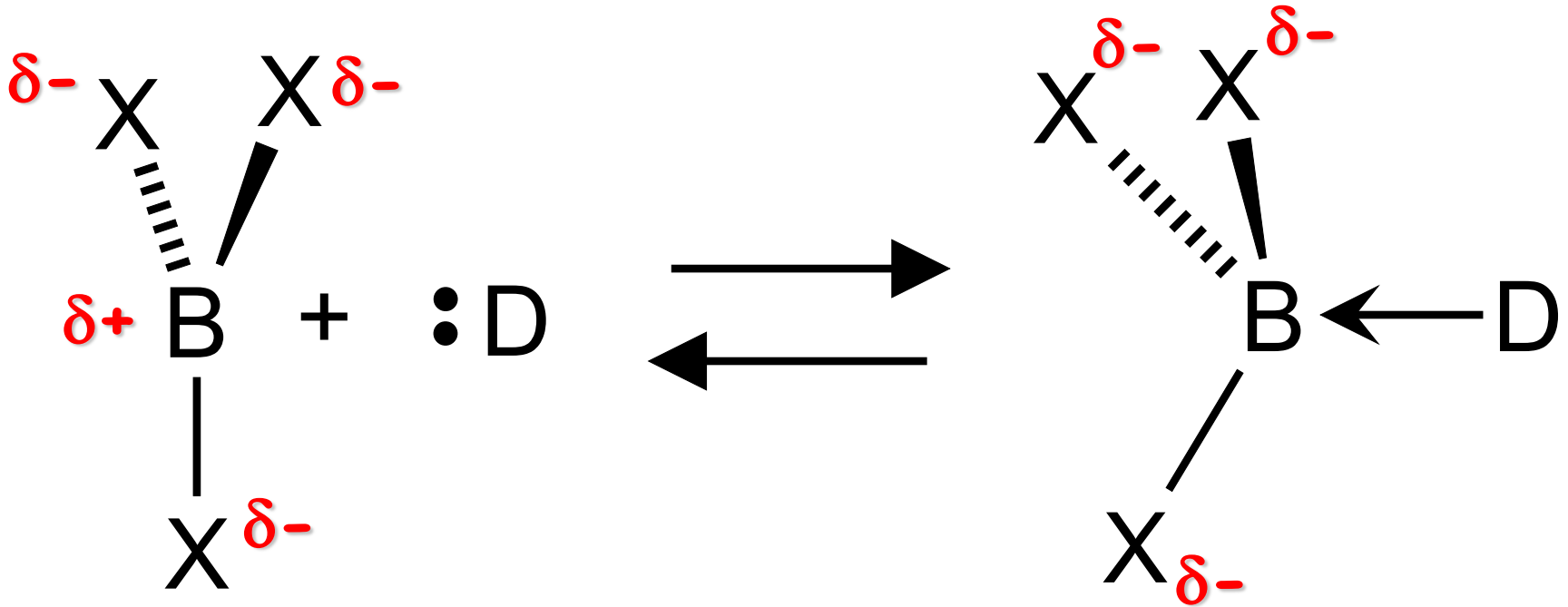
R = Alkyl, Aryl

X = NR₂, OR, F, Cl, Br, I;

Borhalogenide: Qualitatives MO für die B-X pp(π) Wechselwirkung



Borhalogenide als Lewis Säuren



stabilisiert durch
kurze B-X Bindungen

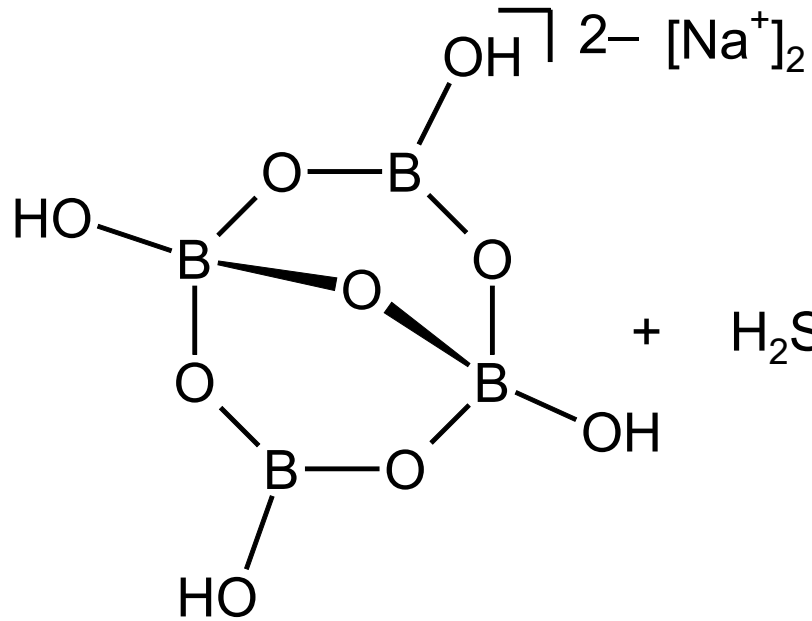
Lewis-Acidität

$$K = \frac{[X_3B-X]}{[BX_3][D]}$$

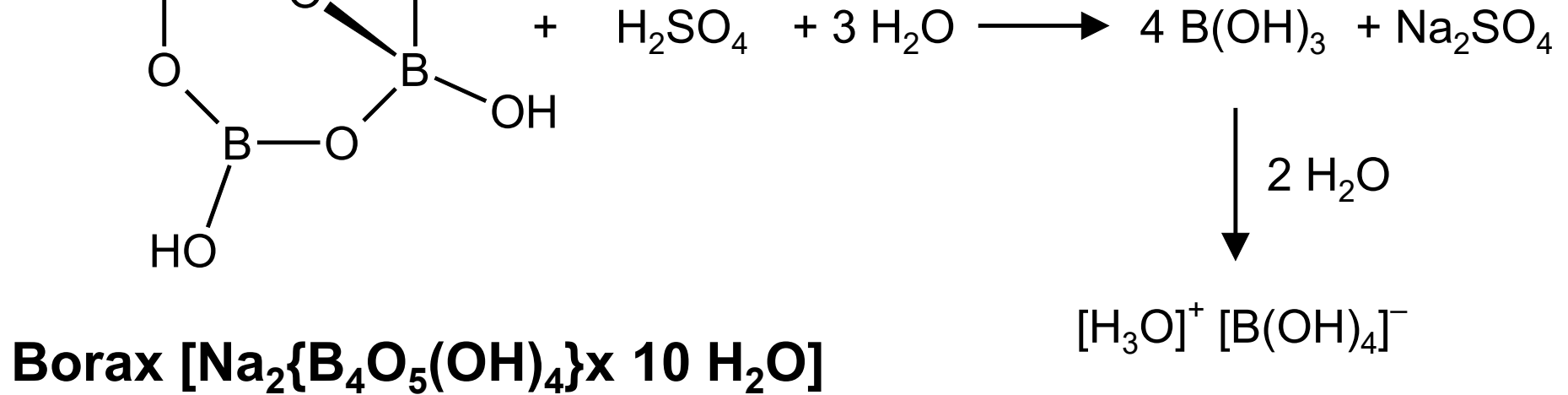
- destabilisiert durch
lange B-X Bindungen
- Repulsive Wechselwirkungen
zwischen $X^{\delta-}$



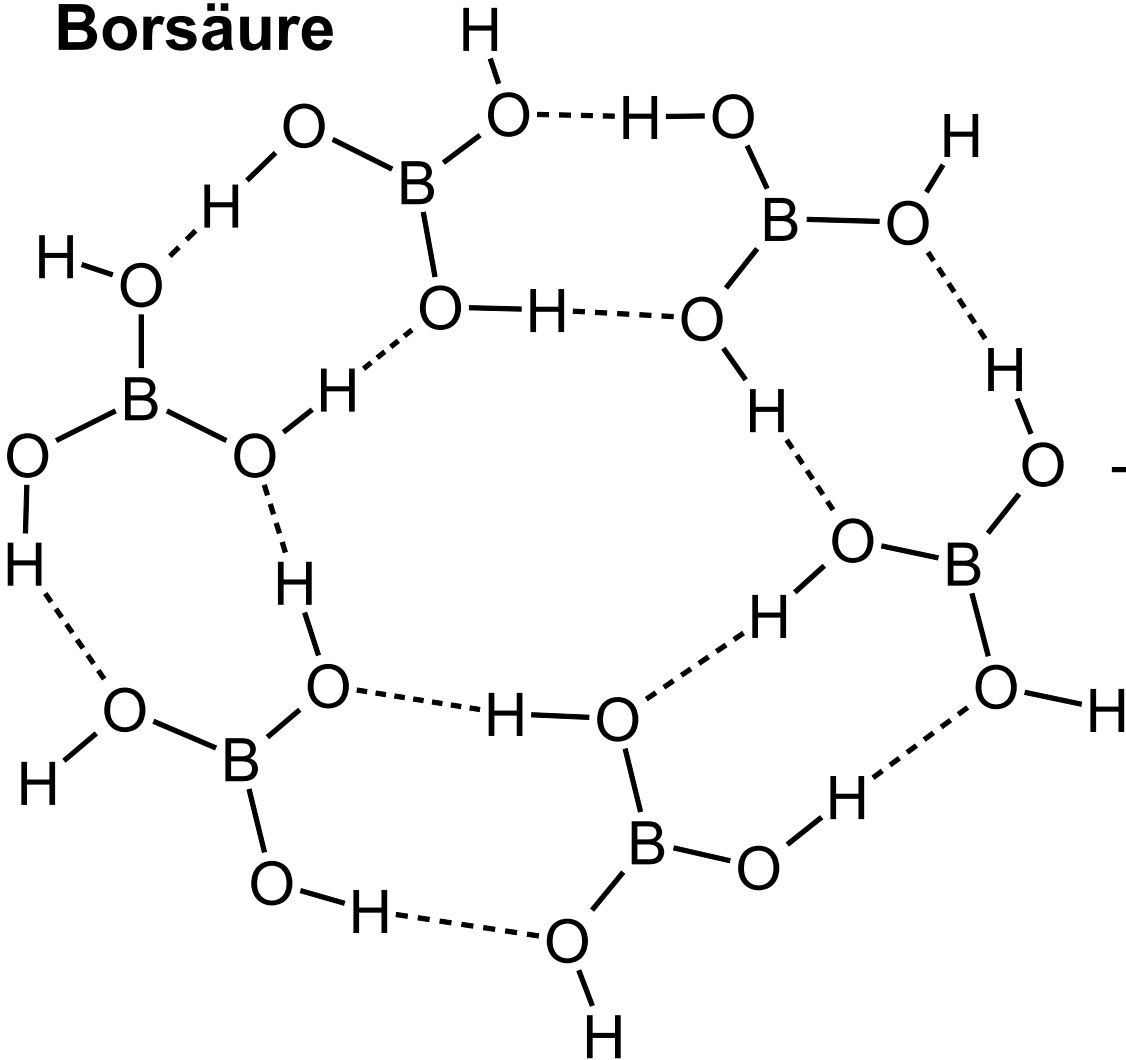
Boroxide und Hydroxide



Borsäure $pK_a = 9.1$

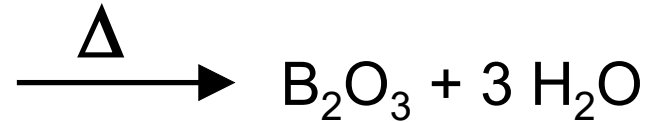


Borsäure



Schichtstruktur

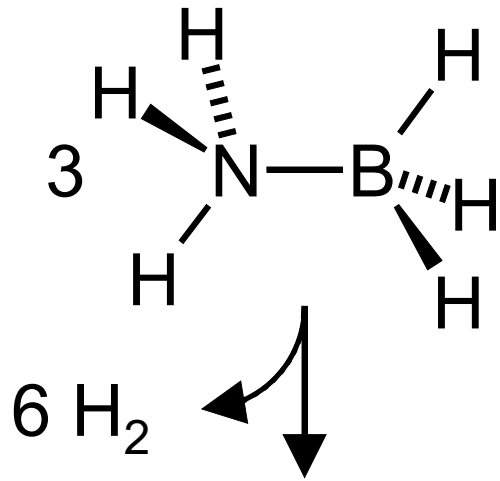
Hochtemperaturschmiermittel



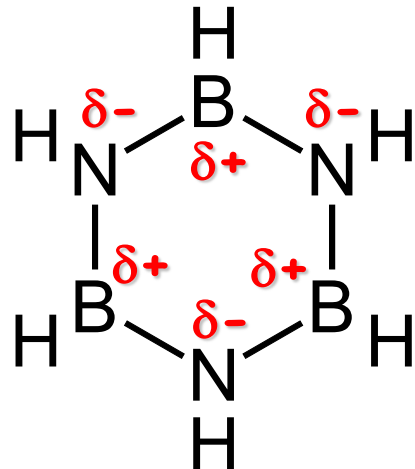
Boroxid

**Irreguläres Oxid mit
drei- und vierfach
koordinierten B-Zentren
Glasbildner
Sehr geringer thermischer
Ausdehnungskoeffizient
Borosilikatgläser (Pyrex)**

Borazine und Bornitrid

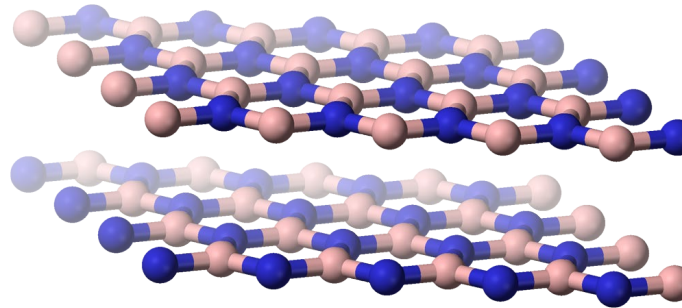
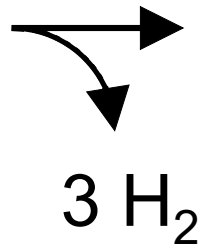


Bornitrid

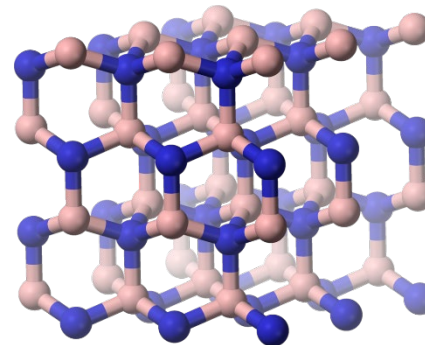


Borazin
Sdp. 55 °C

«anorganisches» Benzol
iselektronisch zu C₆H₆
aber nicht aromatisch



α -BN (hexagonal)
Strukturanalog
zu Graphit



β -BN (kubisch)
Strukturanalog
zu Diamant