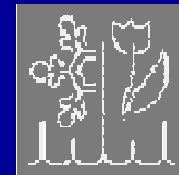




Vortrag zum
Integrierten Synthesepaktikum
Carsten Brandt



Bor

Struktur und Eigenschaften
ausgewählter Boride

Bor allgemein

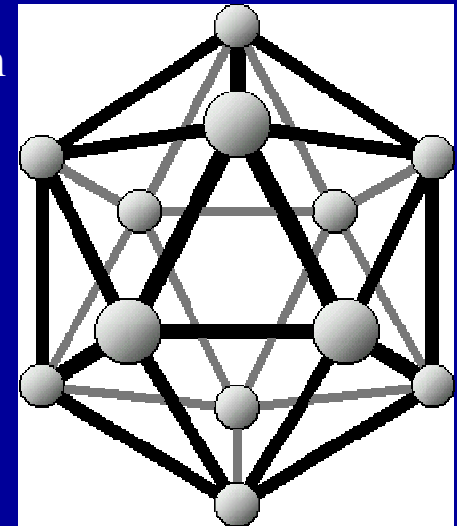
- Relative Atommasse: 10.811 g/mol
- nat. vork. Isotope: ^{10}B (19,9%), ^{11}B (80,1%)
- Elektronenkonfiguration: $[\text{He}] 2s^2 2p^1$
- „Elektronenmangelverbindung“; 3c-2e-Elektronen-Bindungen
- im Wesentlichen vier Modifikationen
- Schmelzpunkt*: 2180 °C
- Härte nach Mohs*: 11 (Diamant: 15)

* Für die stabilste (β -rhomboedr.)

Modifikation



β -rhomboedrische Modifikation



B_{12} -Ikosaeder

Bor in der Natur

Vorkommen:

als Boratminerale, Borsilicate

Kernit – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

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

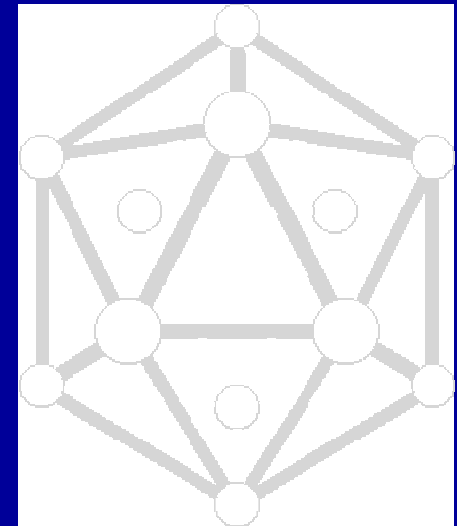
Borocalcit – $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



β -rhomboedrische Modifikation

Darstellung

- Elektrolyse von Boratschmelzen
billig, Reinheit jedoch max. 95%
- Reduktion flüchtiger Verbindungen mit H_2
an erhitztem Ta-Draht ($T = 900\text{-}1300 \text{ }^\circ\text{C}$)



B_{12} -Ikosaeder

Boring history

Antike: Borax, Borsilicate

1808 Entdeckung des Elements

Gay-Lussac/Thenard (F); Davy (GB)

1912 Borane: *A. Stock*

Stocksches Borid ~~Mg₃B₂~~ **Mg + MgB₂**

1950er - Dreizentren-Bindung;

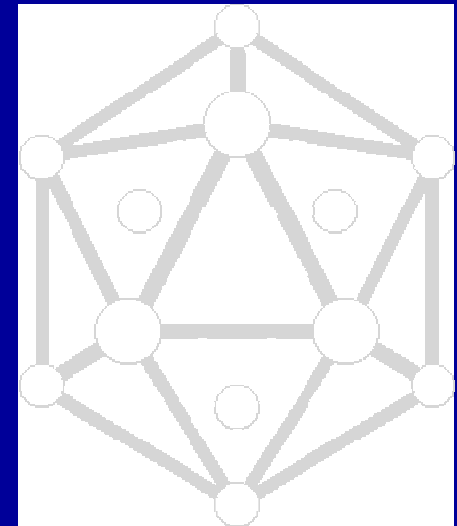
- Darstellung von hochreinem Bor;
- Borane als Raketentreibstoff:



$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -2165 \text{ kJ/mol}$$



β -rhomboedrische Modifikation



B₁₂-Ikosaeder

Boring history

1950er - Dreizentren-Bindung;

- Darstellung von hochreinem Bor;

- Borane als Raketentreibstoff:



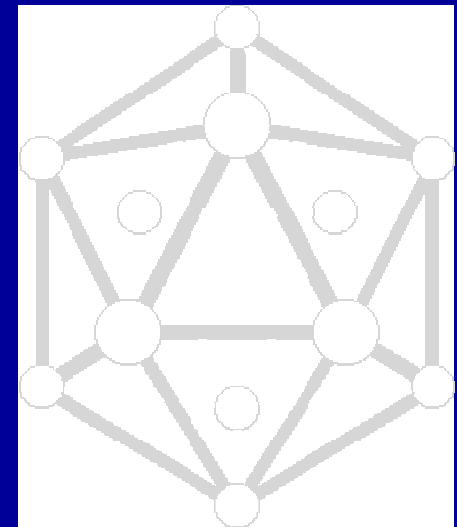
$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = -2165 \text{ kJ/mol}$$

1971 Elektronenverteilung in den
Boranen: *K. Wade*

1976 Nobelpreis (Struktur- und Bindung
der Borane): *Lipscomb*



β -rhomboedrische Modifikation



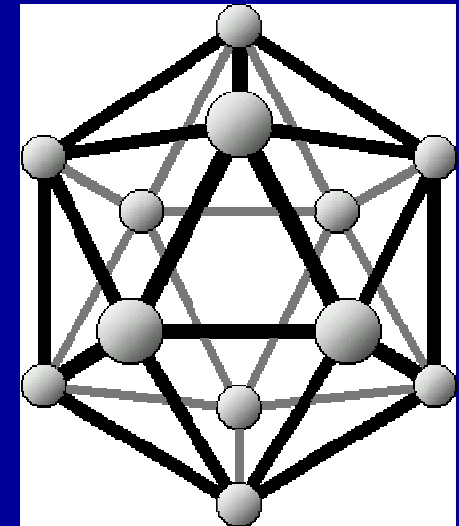
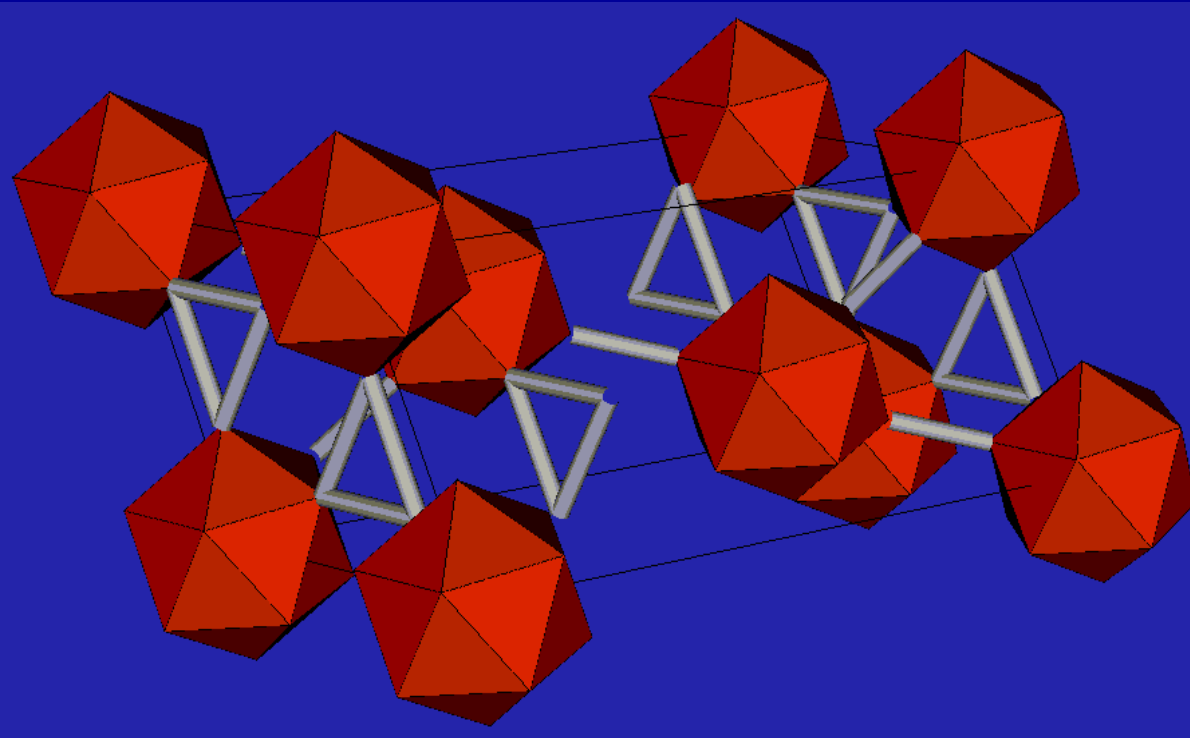
B_{12} -Ikosaeder

Bor elementar

α -rhomboedrisches Bor



β -rhomboedrische Modifikation



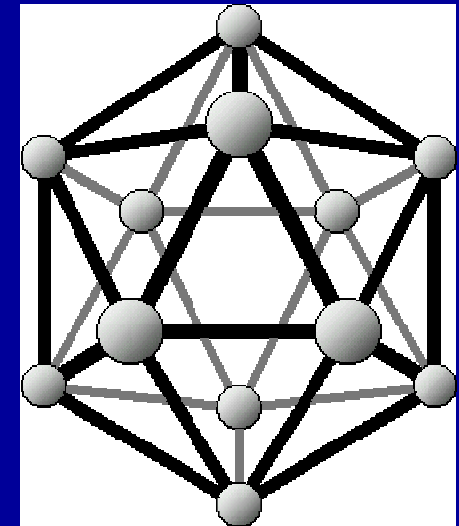
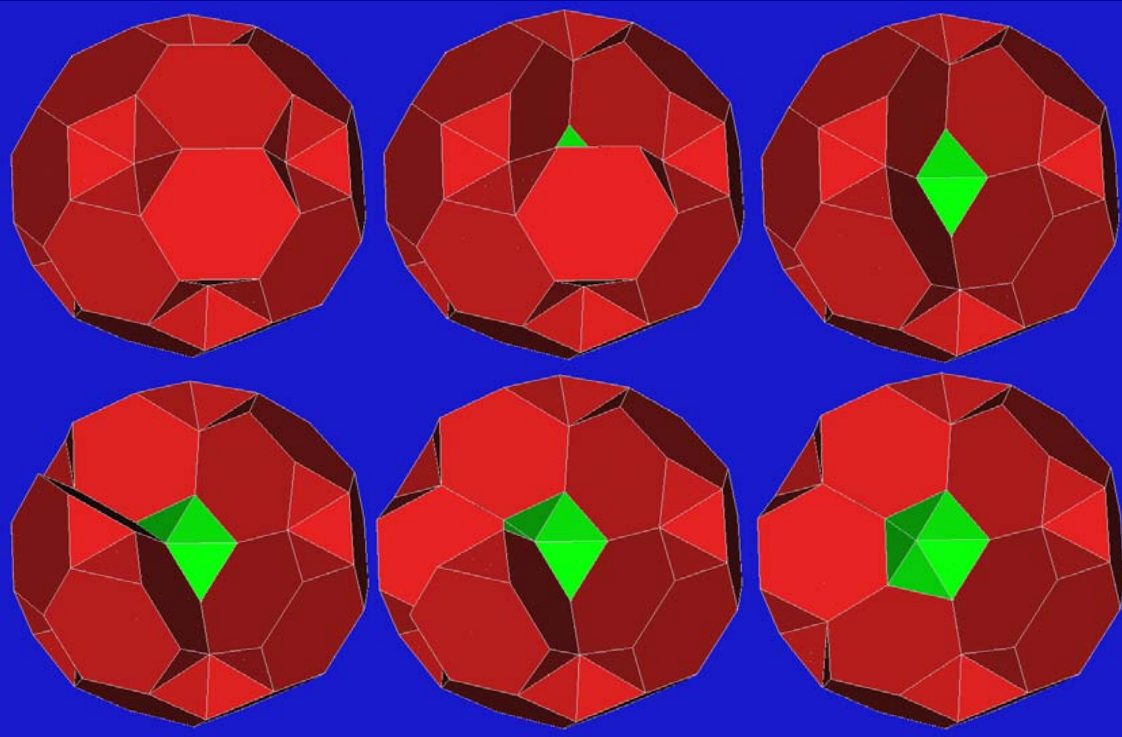
B_{12} -Ikosaeder

Bor elementar

β -rhomboedrisches Bor
(thermodynamisch stabile Form)



β -rhomboedrische Modifikation



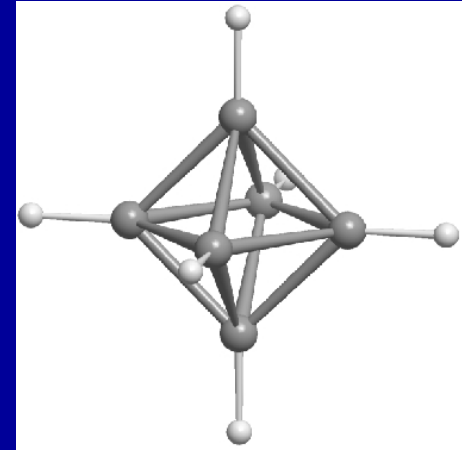
B_{12} -Ikosaeder

Borane

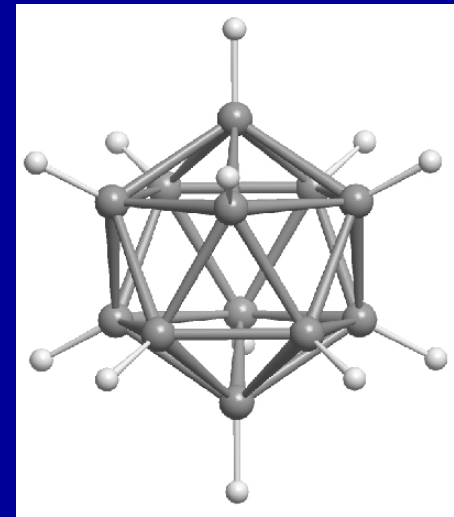
Einteilung der Borane in Typen

Wadesche Regeln (nach Kenneth Wade)

1. **closo-Typ** (von *closed* bzw. lat. "Käfig")
geschlossener Körper, z.B. Oktaeder
für Gerüstaufbau sind $n+1$
Elektronenpaare nötig



Hexahydro-*closo*-hexaborat(2-)



Dodekahydro-*closo*-dodekaborat(2-)

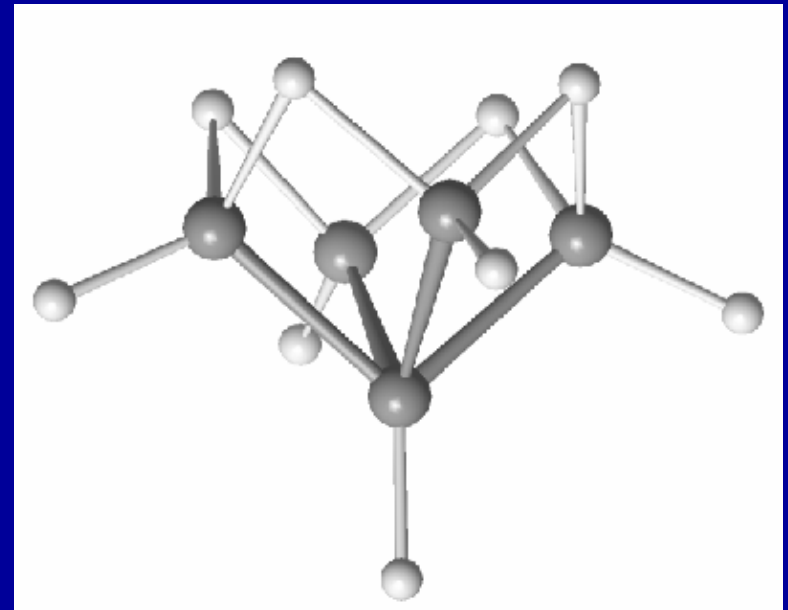


Borane

Einteilung der Borane in Typen

Wadesche Regeln (nach Kenneth Wade)

2. **nido-Typ** (von lat. „Nest“) vom geschlossenen Körper eine Spitze abgeschnitten für Gerüstaufbau sind $n+2$ Elektronenpaare nötig



nido-Pentaboran

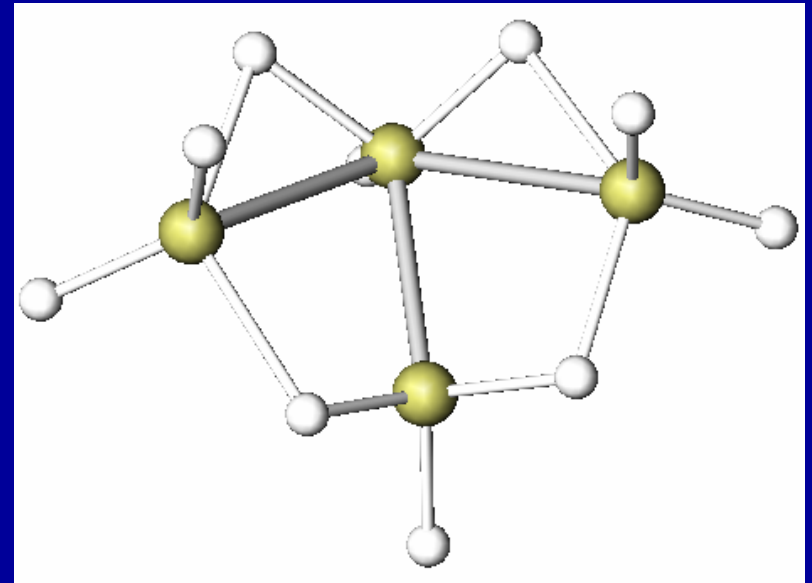


Borane

Einteilung der Borane in Typen

Wadesche Regeln (nach Kenneth Wade)

3. **arachno-Typ** (von griech. „Spinnennetz“) vom geschlossenen Körper zwei Spitzen abgeschnitten für Gerüstaufbau sind $n+3$ Elektronenpaare nötig

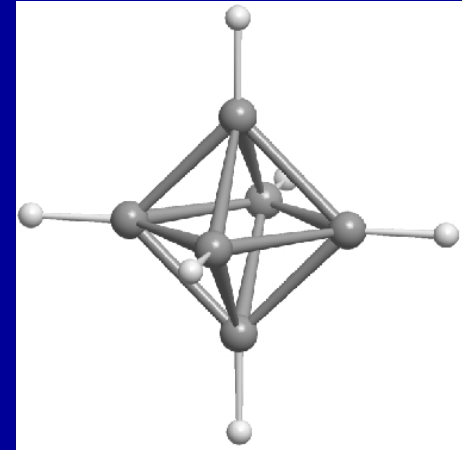


arachno-Tetraboran



Borane Elektronensituation

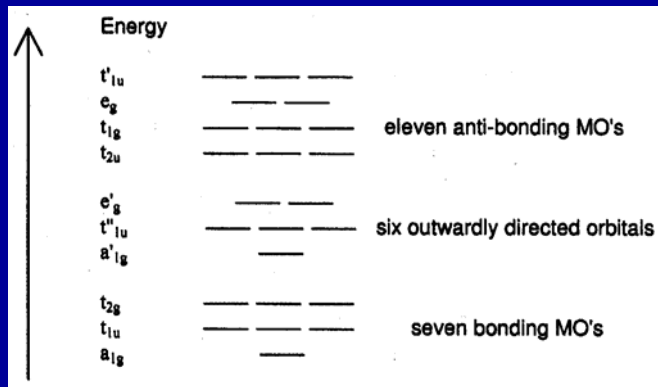
closo-Typ (von *closed* bzw. lat. “Käfig”)
geschlossener Körper, z.B. Oktaeder
für Gerüstaufbau sind $n+1$
Elektronenpaare nötig
also **14 Elektronen** bei $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$



Hexahydro-*closo*-hexaborat(2-)
 $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$

6 Boratome liefern	18 Elektronen
6 Wasserstoffatome	6 Elektronen
2fach negative Ladung	2 Elektronen
	<hr/>
	26 Elektronen
6 B-H-Bindungen	-12 Elektronen
	<hr/>
	14 Elektronen ???

Borane Elektronensituation



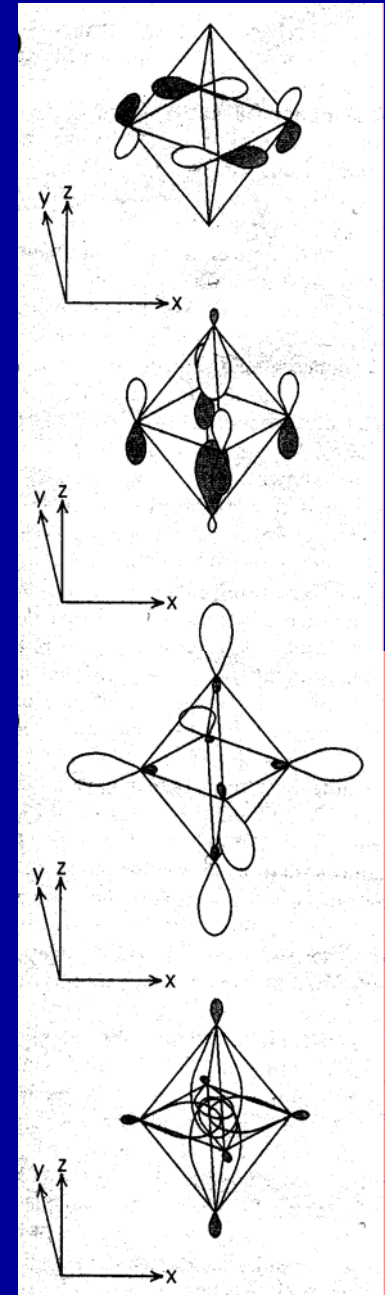
Boratome sp -hybridisiert

1 Hybridorbital nach außen - B-H-Bindung

1 Hybridorbital nach innen - a_{1g} -MO

pro Boratom 2 p-Orbitale tangential z. Oktaeder

→ weitere 6 bindende MO (t_{1u} ; t_{2g})



Boride

Metallreiche Boride / Borarme Boride

Schichten, Ketten, isolierte B-Zentren

z.B. M_2B_5 ; MB_2 ; M_3B_4 ; M_3B_2

Borreiche Boride / Metallarme Boride

z.B. MB_{66} ; MB_{12} ; MB_6 ; MB_4

dreidimensionale anionische B-Wirtsgitter

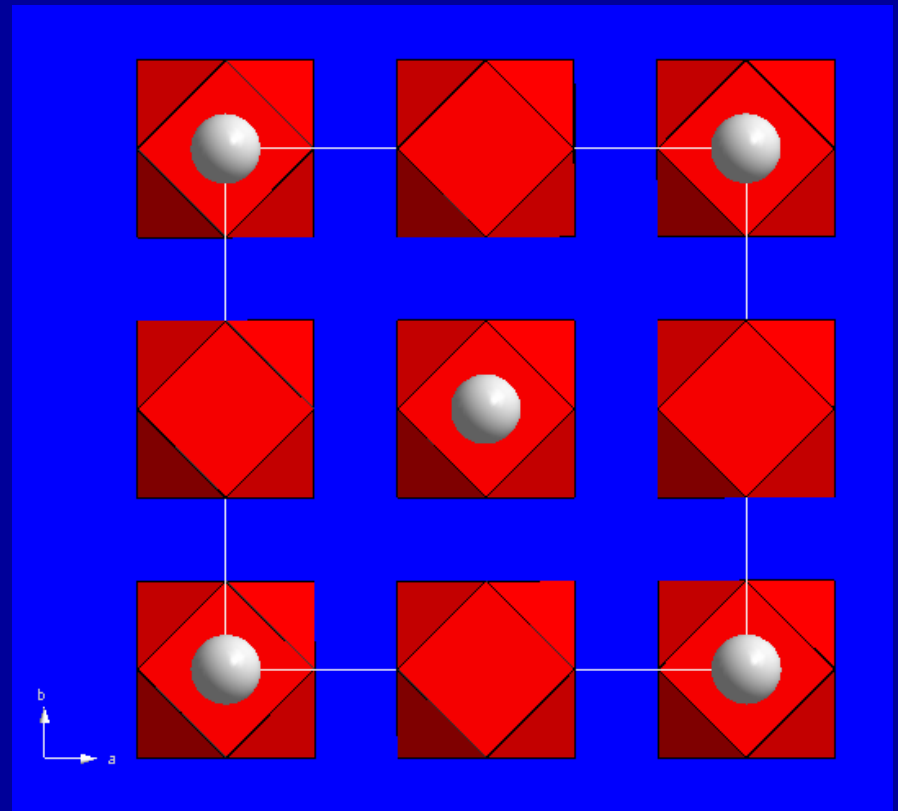
Boride: MB_{12}

ZrB_{12}

M= Zr, Sc, Y,
Lanthanoide, Actinoide

NaCl-Struktur

B_{12} -Kuboktaeder



Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$

Gitterkonstante: $a = 740.80 \text{ pm}$

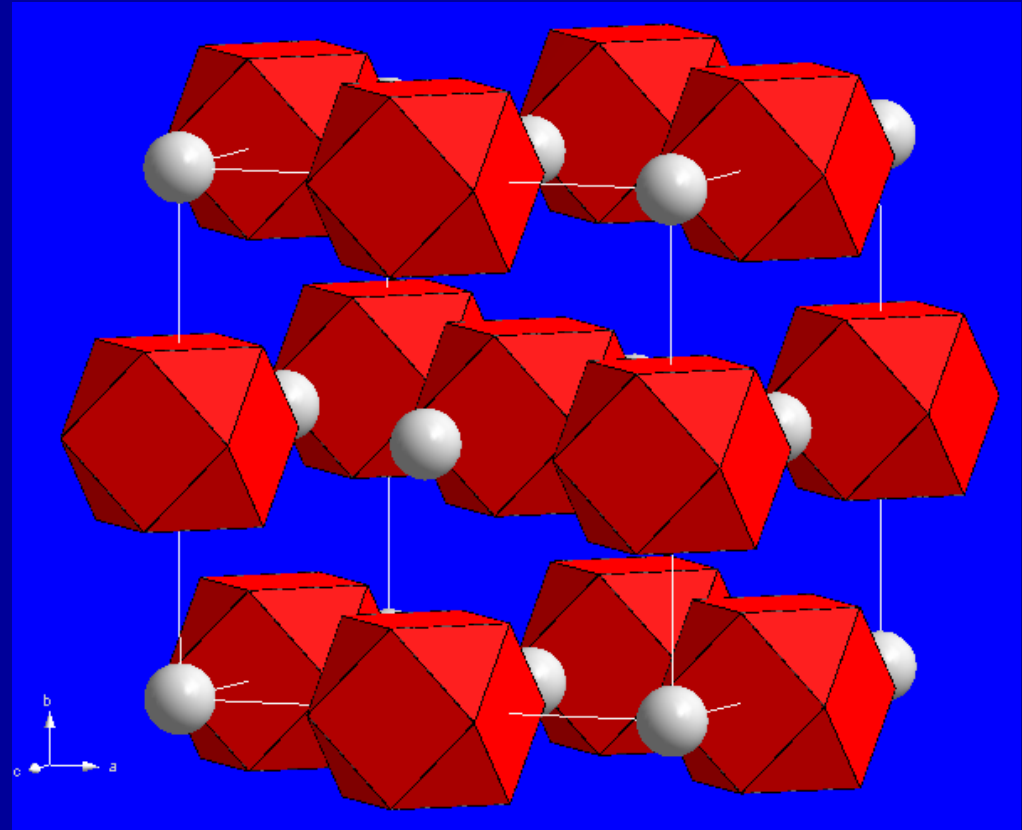
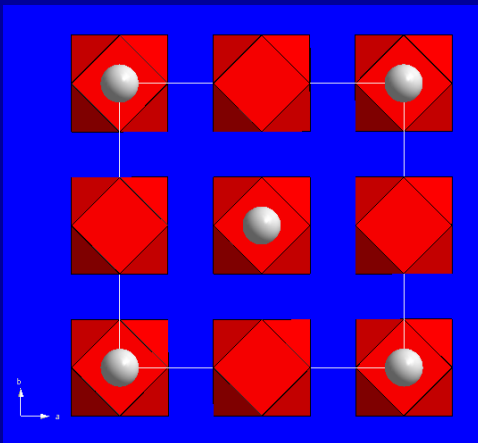
Boride: MB_{12}

ZrB₁₂

M= Zr, Sc, Y,
Lanthanoide, Actinoide

NaCl-Struktur

B₁₂-Kuboktaeder
eckenverknüpft



Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$

Gitterkonstante: $a = 740.80 \text{ pm}$

Boride: MB_6

CaB_6

M= Ca, Sr, Ba, Eu(II), Yb(II),
La, Lanthanoide, Th

CsCl-Struktur

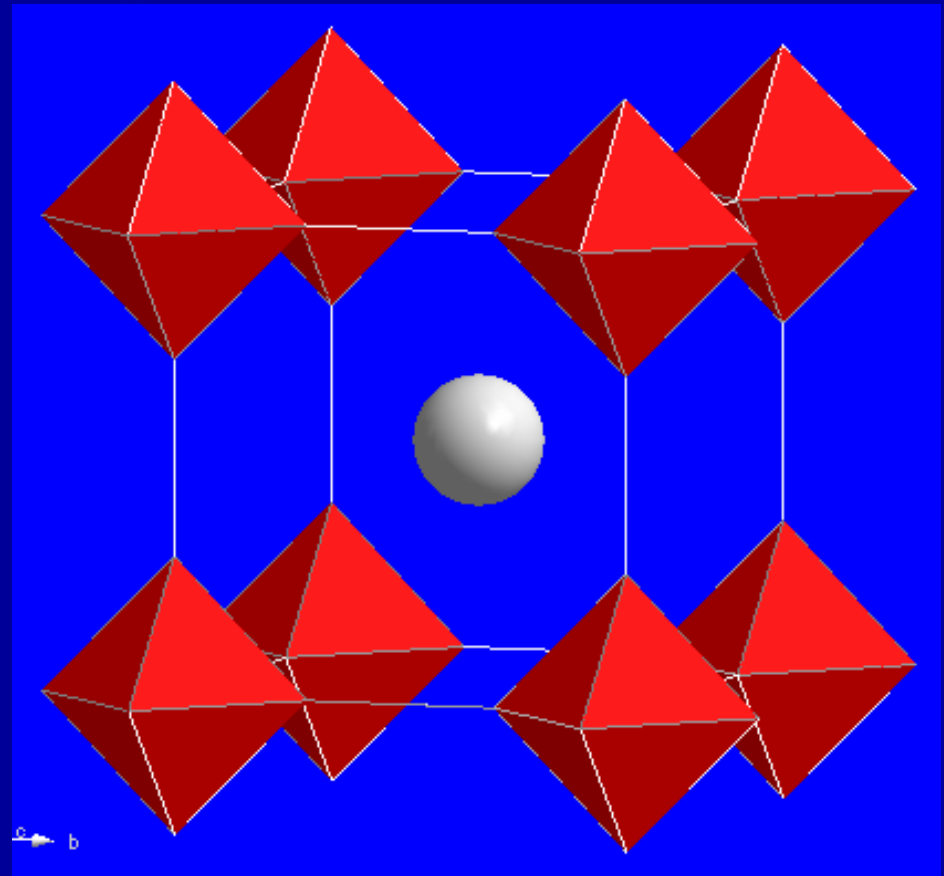
B_6 -Oktaeder

eckenverknüpft

Gerüstaufbau $14 e^-$

Eckenverknüpfung $6 e^-$

Calcium gibt 2 Elektronen
an Bor-Gitter ab



Raumgruppe: $P m -3 m$

Gitterkonstante: $a = 414.50 \text{ pm}$

Boride: MB_4

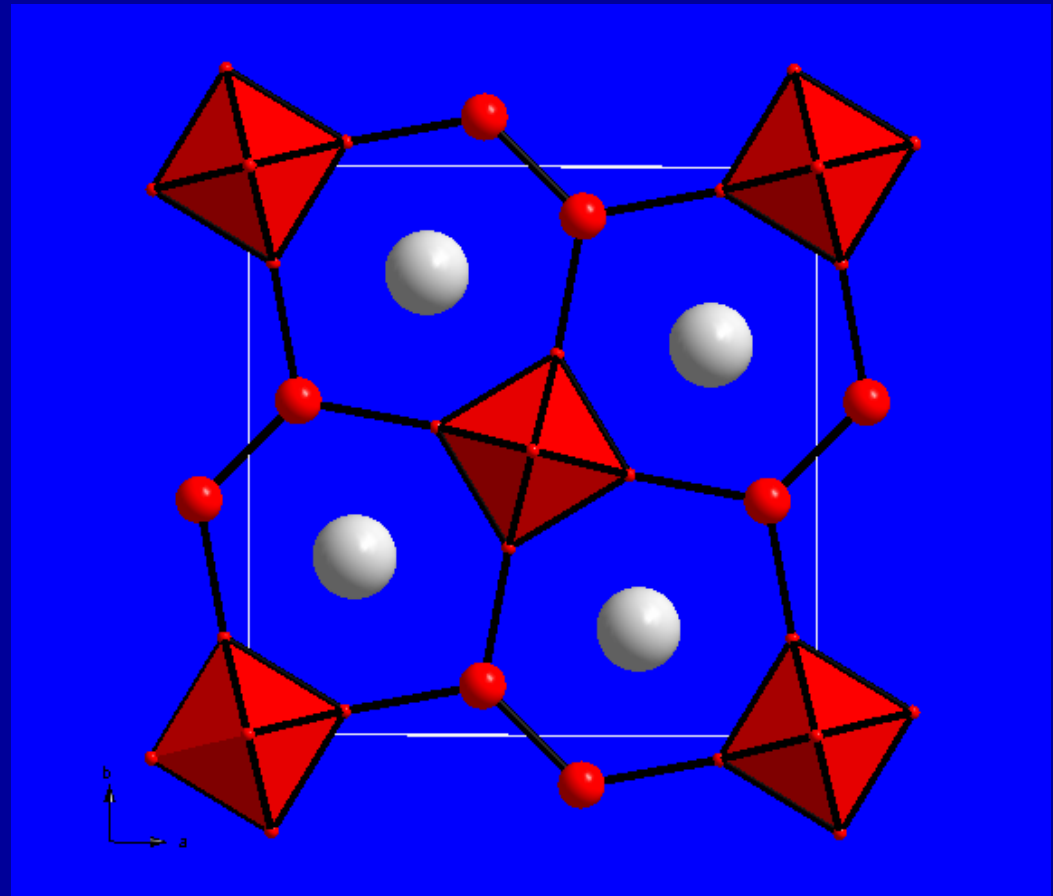
M= Th, Lu, Ca, Y, Mo, W

tetragonale Struktur

B_6 -Oktaeder

-Ketten direkt verknüpft
in c-Richtung

über B_2 -Paare verknüpft
in a- und b-Richtung



Raumgruppe: $P 4/m b m$

Gitterkonstante: $a = 725.60 \text{ pm}$; $c = 411.30 \text{ pm}$

Boride: MB_4

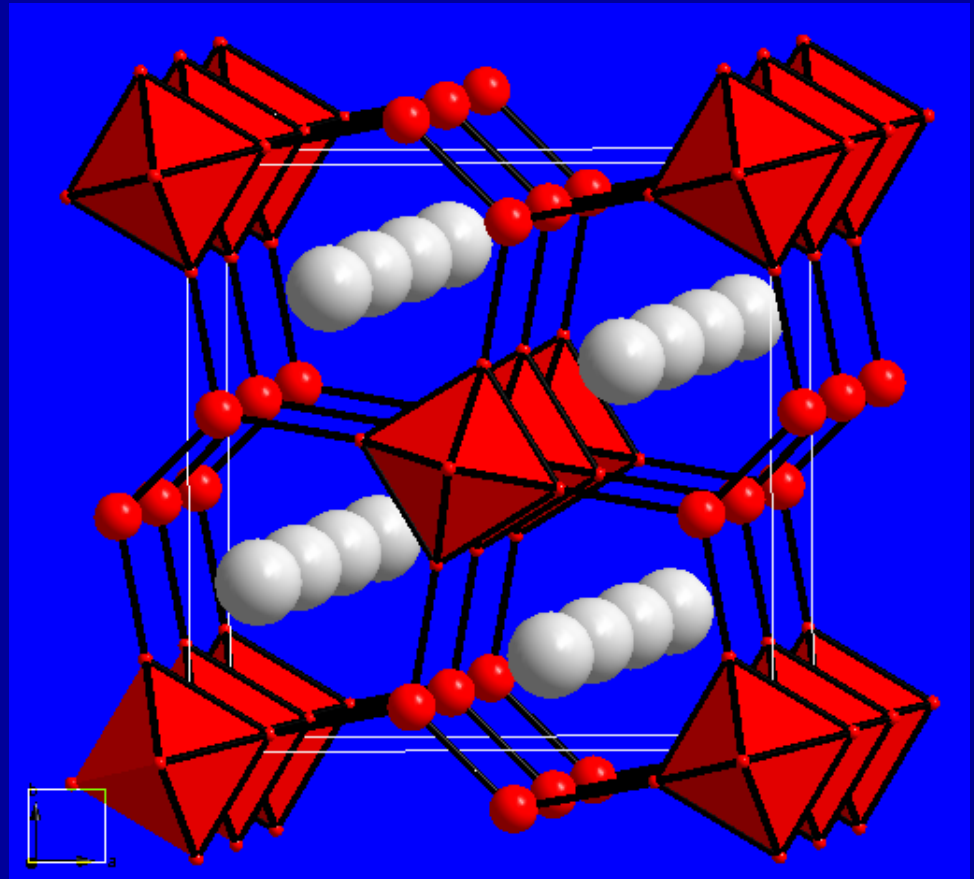
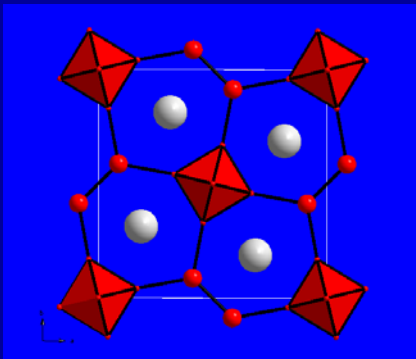
M= Th, Lu, Ca, Y, Mo, W

tetragonale Struktur

B_6 -Oktaeder

- Ketten direkt verknüpft
- über B_2 -Paare verknüpft

Metallatome liegen in
Kanälen in c-Richtung



Raumgruppe: $P 4/m b m$

Gitterkonstante: $a = 725.60 \text{ pm}$; $c = 411.30 \text{ pm}$

Boride: MB_2

M= Mg, Al, Sc...

Boratome besetzen häufig
Mittelpunkte von
trigonalem Prisma
der Metallatome

