

Gruppe 13

Beispiel 1:

Bor und Aluminium besitzen jeweils nur 3 Valenzelektronen. Ihre Verbindungen zählen daher zu den Elektronenmangelverbindungen. Bor und Aluminium gleichen in ihren Verbindungen den Elektronenmangel auf unterschiedliche Weise aus.

Die Analyse der Bindungen von Bortrifluorid findet einen Bindungsabstand $d_{\text{B-F}} = 130 \text{ pm}$ für alle Bindungen. Eine B-F-Einfachbindung besitzt eine Bindungslänge von 145 pm , eine B=F-Doppelbindung ist 125 pm lang.

a) Erklären Sie anhand der Bindungsverhältnisse im BF_3 wie hier der Elektronenmangel am Borzentrum ausgeglichen wird. Welche Möglichkeiten zum Ausgleich des Elektronenmangels des Bors in seinen Verbindungen sind außerdem bekannt?

Neben der in der Natur vorkommenden ortho-Borsäure (H_3BO_3 bzw. $\text{B}(\text{OH})_3$) gibt es auch die wasserärmere α -Borsäure (HBO_2), die ein trimeres Oligomer ausbildet.

Wird die schwach sauer reagierende Borsäure in Wasser gelöst, bilden sich abhängig vom pH-Wert unterschiedliche Bor-Sauerstoff-Spezies, unter anderen:



b) Auf welcher Reaktion beruht die saure Reaktion von ortho-Borsäure haltigen wässrigen Lösungen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

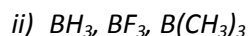
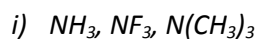
c) Zeichnen Sie die Lewis-Strukturformeln der α -Borsäure sowie der oben aufgeführten drei Bor-Sauerstoff-Spezies i), ii) und iii).

Festes Aluminiumtrichlorid leitet den elektrischen Strom. Die Leitfähigkeit findet sich nicht in der Schmelze, da Aluminiumtrichlorid in dieser als Dimer vorliegt.

d) Zeichnen Sie eine Lewis-Strukturformel dieses Dimers.

Viele Aluminium- und Borverbindungen sind Lewis-Säuren. Die Stärke von Lewis-Säuren und Lewis-Basen wird u. a. durch elektronische und sterische Effekte beeinflusst.

e) Ordnen Sie jeweils die drei Basen und Säuren in Richtung ansteigender Stärke (>) und begründen Sie kurz die gewählte Reihenfolge.



Für die Borhalogenide würde man aufgrund der Elektronegativität folgende Reihenfolge vorhersagen: $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$. Experimentell wird aber die umgekehrte Reihenfolge gefunden.

f) Warum ist Bortrichlorid eine stärkere Lewis-Säure als Bortrifluorid? Erklären Sie!

Beispiel 2:

Ein Forschungszweig der heutigen anorganischen Chemie befasst sich mit Boranen. Dies sind Verbindungen des Bors mit Wasserstoff. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse weist, entsprechend der Außenelektronenzahl des Boratoms, die Zusammensetzung BH_3 auf. In Untersuchungen wurde allerdings festgestellt, dass die monomere Form BH_3 instabil ist und nicht der tatsächlichen Molekülmasse entspricht. Stattdessen wurde das Dimer $(\text{BH}_3)_2 = \text{B}_2\text{H}_6$ beobachtet.

- Begründen Sie die Dimerisierung!
- Zeichnen Sie eine räumliche Struktur des Diborans!
- Welche Koordination weisen die beiden Borzentren mit ihren unmittelbaren Nachbaratomen im Dimer auf?

Borazin (Cyclotriborazan, $M = 80,5 \text{ g/mol}$) enthält neben Bor und Wasserstoff das Element Stickstoff und wurde um 1926 von dem deutschen Chemienobelpreisträger Alfred Stock synthetisiert.

- Welche Summenformel besitzt Borazin und mit welchem bekannten Kohlenwasserstoff ist es isoelektronisch? (Hinweis: Als isoelektronisch bezeichnet man zwei Atome, Ionen oder Moleküle, wenn sie die gleiche Atomanzahl und exakt die gleiche Elektronenanzahl besitzen, obwohl sie aus anderen Elementen bestehen.)
- Zeichnen Sie alle möglichen mesomeren Grenzstrukturen des Borazins!
- Es ist ungeklärt, ob Borazin ein Aromat ist. Nennen Sie drei Gründe, die dafür sprechen könnten!

Beispiel 3:

Die Strukturvielfalt von Borwasserstoffen kann mit Hilfe der Wade-Regeln eingeordnet werden. Hierfür werden den Baueinheiten Gerüstelektronen zugewiesen: Jede Einheit $:\text{B-H}$ liefert 2 Gerüstelektronen, jeder zusätzliche Wasserstoff ($\cdot\text{H}$) liefert 1 Gerüstelektron, negative Ionenladungen werden addiert.

Boran	Gerüstelektronenpaare (GEP)	Strukturtyp	Gerüststruktur
B_nH_{n+2}	$n+1$	closo (geschlossen)	Polyeder mit n Ecken, 0 Ecken unbesetzt
B_nH_{n+4}	$n+2$	nido (Nest)	Polyeder mit $n+1$ Ecken, 1 Ecke unbesetzt
B_nH_{n+6}	$n+3$	arachno (Spinne)	Polyeder mit $n+2$ Ecken, 2 Ecken unbesetzt

Die Borwasserstoffe $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$, B_4H_{10} und B_5H_9 lassen sich alle auf einen Oktaeder als Gerüststruktur zurückführen.

Bestimmen Sie die Anzahl der Gerüstelektronenpaare (GEP) in den drei Boranen $B_6H_6^{2-}$, B_4H_{10} und B_5H_9 und ordnen Sie den jeweiligen Strukturtyp zu. Fertigen Sie jeweils eine räumliche Darstellung der drei Borane an (beschränken Sie sich hierbei auf die Bor-Gerüste).

Beispiel 4:

Rosa blühende Hortensien treiben (angeblich) in Böden mit einem pH-Wert unter 6 durch Aufnahme von Aluminiumverbindungen blaue Blüten.

Dazu kann man die Pflanze mehrmals mit einer Lösung, die durch Auflösen von 40 bis 50 g Alaun ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$) in 10 L Wasser hergestellt wird, gießen.

- a) Geben Sie die Gleichung für die Protolyse an, die dazu führt, dass diese Lösung sauer reagiert.
- b) Bestimmen Sie den pH-Wert einer Lösung von 40 g Alaun in 1 L Wasser.
($pK_s(Al^{3+}_{aq}) = 4,85$)

Ein Säure/Base-Indikator kann als schwache Base oder als schwache Säure betrachtet werden.

Seine Säurekonstante lässt sich mit Hilfe photometrischer Methoden bestimmen.

Ein Indikator, HIn, absorbiert stark bei 520 nm.

Drei wässrige Lösungen mit jeweils gleicher Konzentration an HIn wurden mit Hilfe von Pufferlösungen auf bestimmte pH-Werte eingestellt. Ihre Absorptionen wurden bei 520 nm gemessen:

pH - Wert	2,0	7,4	12,0
Absorption	0,9	0,64	0,1

- c) Bestimmen Sie die Säurekonstante des Indikators!

Beispiel 5:

Nach Stahl ist Aluminium das wichtigste Gebrauchsmetall. Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aluminium ist der Bauxit, mit den Hauptbestandteilen Aluminium- und Eisenoxid.

- a) Nennen Sie mindestens drei Vorteile, die Aluminium gegenüber Eisen als Werkstoff bietet. Geben Sie auch Nachteile an.

Zur Herstellung von Aluminium muss zunächst Aluminiumoxid (Korund) aus Bauxit abgetrennt werden. Dann wird eine Lösung von Korund in Kryolith einer Schmelzflusselektrolyse unterzogen. Die Badtemperatur beträgt ungefähr 970 °C, man arbeitet z.B. mit einem Strom von 130 kA und 95%-iger Stromausbeute bei einer Spannung von 5 bis 7 V.

- b) Beschreiben Sie den heute verwendeten Prozess zur Abtrennung von Aluminiumoxid. Verwenden Sie dazu auch Reaktionsgleichungen.
- c) Geben Sie die Formel für Kryolith und den Grund an, warum es verwendet wird.
- d) Geben Sie bei der Elektrolyse die Primär- und gegebenenfalls Sekundärreaktion(en) an der Anode und Kathode an. Formulieren Sie ein Gesamtreaktionsschema, das auch die Sekundärreaktion(en) berücksichtigt.

Es soll der Verbrauch für die Herstellung von 1 t Aluminium festgestellt werden.

- e) Berechnen Sie, wie viel Energie (in kWh), wie viel Bauxit (mit einem prozentualen Massenanteil von $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60\%$) und wie viel Anodenmaterial Graphit dazu nötig sind. Nehmen Sie eine Elektrolysespannung von 5,0 V und wieder eine Stromausbeute von 95% an.

Die thermodynamischen Daten der folgenden Tabelle gelten überschlägig für 970°C und sollen für die folgende Teilaufgabe verwendet werden.

	$\text{Al}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$
ΔH_f in kJ/mol bei 970 °C	48	38	- 1610
S in J/(K mol) bei 970 °C	78	238	98

Aus der freien Enthalpie für die Reaktion $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$ kann man näherungsweise die Spannung bestimmen, die theoretisch für die Elektrolyse mit den Produkten Aluminium und Sauerstoff nötig ist. (Tatsächlich muss eine höhere Spannung angelegt werden.)

- f) Berechnen Sie, bei welcher Spannung die Schmelzflusselektrolyse stattfinden müsste.
- g) Begründen Sie, warum man Aluminium nicht durch Elektrolyse einer sauren wässrigen Al^{3+} -Lösung herstellen kann.

Beispiel 6:

Was versteht man unter einer Thermit-Mischung? Welche Reaktionsprodukte liefert das Thermit-Verfahren? Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.