

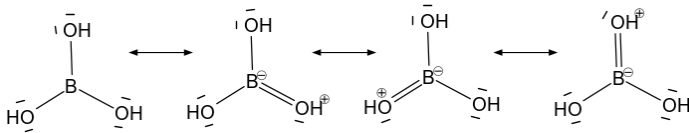
Highlights der Borverbindungen



Vorbemerkung: Die in kleinerer Schriftgröße gedruckten Informationen werden bei Abschlussprüfungen nicht als bekannt vorausgesetzt.

1. Borsäuren

In reiner **ortho-Borsäure** (H_3BO_3 oder $\text{B}(\text{OH})_3$) ist für das B die Edelgasregel nicht erfüllt. Im Reinstoff erfolgt deshalb partielle **π -Rückbindung**:



Der schuppig-blättchenartige Charakter der Verbindung begründet sich durch den zweidimensionalen zwischenmolekularen Zusammenhalt:

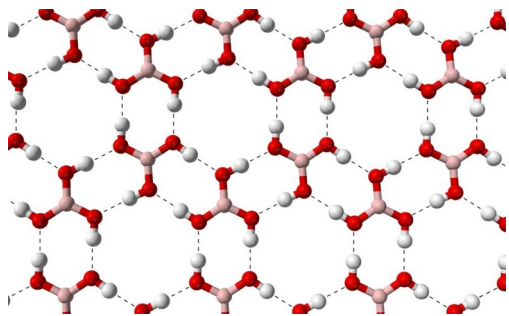


Abb. 1.1: Zwischenmolekulare Kräfte in der ortho-Borsäure (Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Ben Mills)

Beim Lösen in Wasser reagiert $\text{B}(\text{OH})_3$ nicht als BRØNSTED-Säure (H^+ -Donor), sondern als **Lewis-Säure (Elektronen-paar-Akzeptor)**. Durch die koordinative Bindung des H_2O kann das Borsäuremolekül den Elektronenmangel etwas kompensieren. Solche koordinativen Zusammenlagerungen werden auch **Addukte** genannt.

1.1 Formulieren Sie die Addukt-Bildung mit Wasser in Strukturformeln.

Das Addukt protolysiert nur in sehr geringem Ausmaß:
 $\text{p}K_s = 9,25$: $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_3\text{O}^+$

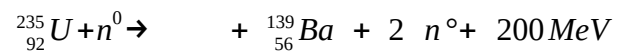
Borsäure ist also eine ausgesprochen schwache Säure.

Verwendung im Kernkraftwerk

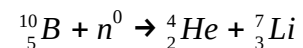
Die meisten Kernkraftwerkstypen nutzen zur Wärmeentwicklung die Spaltung von ^{235}U durch Beschuss von Neutronen in verschiedenartige Fragmente, die selbst großteils instabil sind und weiter zerfallen.

Bei der Spaltung des ^{235}U werden große Mengen Energie in Form von Wärme und darüber hinaus noch 2-3 Neutronen frei, die nach vorheriger Abbremsung durch Wasser eine geeignete Geschwindigkeit haben, um weiteres ^{235}U in den Brennstäben spalten können.

1.2 Vervollständigen Sie das folgende Bsp. einer Spaltungsreaktion ausgehend von ^{235}U :



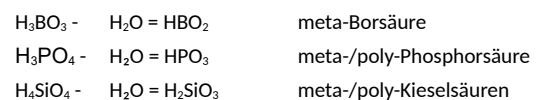
Die Regulation der Kettenreaktion erfolgt durch Einfang der entstehenden Neutronen durch Bor-10-haltige Stoffe. Bor-10 macht ca. 20% der natürlichen Isotopenzusammensetzung des Bors, z.B. in Borsäure, aus. Die Regulation erfolgt durch Variation der Borsäurekonzentration im Bremswasser (Moderator) und darüber hinaus durch das Einfahren von Steuerstäben zwischen den Brennelementen, die Borverbindungen enthalten. **Bor-10 zerfällt bei der Neutronenabsorption ausschließlich zu zwei ungefährlichen, weil nicht-radioaktiven Spaltprodukten. Dies macht ^{10}B -haltige Stoffe als Neutronenabsorber besonders geeignet.**



Meta-Borsäure

Neben der ortho-Borsäure gibt es noch verschiedene meta-Borsäuren HBO_2 . Wie auch bei anderen *meta-Säuren* oder *poly-Säuren*, entsteht aus der OH-reichen ortho-Form durch H_2O -Entzug.

Auch hier entstehen lineare oder zyklische Kondensate.



„meta“: i.d.R. zyklisch oder kurzkettig. „poly“: i.d.R. verzweigt, vernetzt oder sehr viele Einheiten

Beispielsweise können 3 Borsäuremoleküle zu sechseckigen planaren B-O-B-...-Molekülen kondensieren, oder es entstehen kettige Strukturen: In jedem Fall greift die Summenformel $(\text{HBO}_2)_x$.

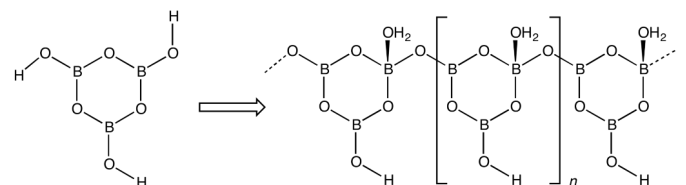


Abb. 1.2: meta-Borsäure(n) Q:wikicommons. A: Smokefoot

Die Salze aller Borsäuren werden Borate genannt. Sie enthalten als Baueinheit BO_3^{3-} , entweder isoliert oder zu Käfigstrukturen kondensiert. Durch Anlagerung von H_2O -Einheiten als Kristallwasser können Teile der Boratome innerhalb der Struktur ihre Valenz zur Vierbindigkeit absättigen (vgl. Abb. 1.2).

Einige H_2O -Moleküle werden dabei nicht als Ganzes angelagert, sondern chemisch in OH^- und H^+ , gespalten. Das H^+ dient der Protonierung von $\dots\text{B}-\text{O}^-$, das OH^- zur Valenzabsättigung eines Bor-Atoms.

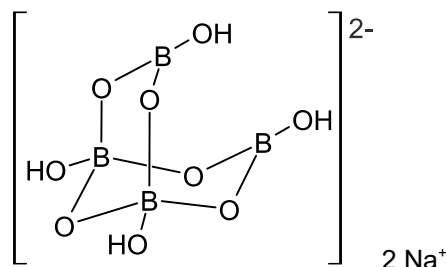


Abb. 1.2: Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): Zwei H_2O als $\text{H}^+ + \text{OH}^-$ angelagert. Weiteres koordinatives H_2O einzeichnen!

Weiterer Kondensation, d.h. H_2O -Abzug, führt schlussendlich direkt oder indirekt zum Säure-Anhydrid, hier **Bortrioxid**. Ist in der Ausgangsform nur noch 1 H-Atom enthalten, so muss vor H_2O -Abzug die Summenformel verdoppelt werden!

$(\text{HBO}_2) \cdot 2 - \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{O}_3$ (Anhydrid aller Borsäuren)

$(\text{HPO}_3) \cdot 2 - \text{H}_2\text{O} = \dots\dots\dots$ (Anhydrid der Phosphor(V)-Säuren)

$(\text{HNO}_3) \cdot 2 - \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_5$ (Anhydrid der Salpetersäure)

Die Weltjahresproduktion an B_2O_3 liegt bei vielen Millionen Tonnen. Es dient als Ausgangsstoff für die meisten Borverbindungen, auch von Borosilikatglas (Fiolax®, Duran®, Jenaer Glas® etc.).

Beim Lösen von B_2O_3 in Alkohol ($\text{R}-\text{OH}$) entstehen beispielsweise die bekannten Borsäureester.

1.5 Allgemeine Reaktionsgleichung zur Bildung der Borsäureester (zuerst mit H_2O freie ortho-Borsäure als Zwischenstufe entstehen lassen, dann die Dreifachester-Bildung mit Alkohol, $\text{R}-\text{OH}$, dann zusammenfassen!)

2. Anorganischer Graphit, anorganischer Diamant: Bornitrid

α -Bornitrid (hexagonales Bornitrid) lässt sich strukturell mit Graphit vergleichen. Es besteht ebenfalls aus Schichten einer planaren, hexagonalen Wabenstruktur, bei der die B- und N-Atome jeweils abwechselnd vorkommen. Im Gegensatz zum Graphit sind die Hexagone der einzelnen Schichten in Deckung angeordnet, so dass unterhalb und oberhalb eines jeden B-Atoms je ein N-Atom zu finden ist (und umgekehrt).

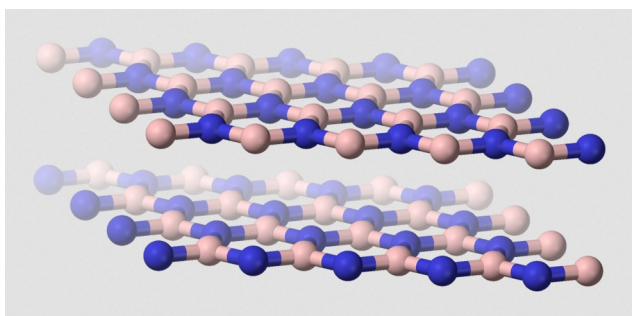


Abb. 2.1 Struktur von anorganischem Graphit. (Quelle: commons.wikimedia.org, Autor: Benjah-bmm27)

Die physikalischen Eigenschaften von α -BN und Graphit sind sich sehr ähnlich. Ihre Dichten sind praktisch identisch und

beide haben einen sehr hohen Schmelzpunkt. Zudem fühlen sie sich auf der Haut beim Zerreiben talkähnlich an. Genauso wie Graphit, wird es in der Technik als Hochtemperaturschmiermittel eingesetzt. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit gibt es dennoch einen Unterschied. α -BN leitet bei Raumtemperatur den Strom nicht. Die π -Elektronen befinden sich aufgrund der EN-Differenz vorzugsweise beim Stickstoff. Die π -Elektronen sind somit nicht frei beweglich und eine Stromübertragung ist nicht möglich.

Ein poröser Schwamm aus α -Bornitrid ist in der Lage, etwa sein 33-faches Eigengewicht an Erdöl und organischen Lösungsmitteln aufzunehmen. Nach Verbrennen oder Verdampfen der aufgenommenen Flüssigkeiten kann der Filterschwamm unverändert zurückgewonnen werden. Diese Eigenschaft könnte zur Wasseraufbereitung oder zur Beseitigung von Mineralölteppichen eingesetzt werden.

Die Herstellung von anorganischem Graphit erfolgt beispielsweise katalytisch aus Bortrioxid mit Stickstoff oder NH_3 bei 800 – 900 °C.
Bsp.: $\text{B}_2\text{O}_3 + 2 \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{BN} + \text{NO} + \text{NO}_2$

Genauso wie man bei hohem Druck Graphit zu Diamant umwandeln kann, lässt sich *anorganisches Graphit* in *anorganischen Diamant*, dem **β-Bornitrid (kubisches Bornitrid, cubic boron nitride CBN)** umwandeln. Die Umwandlung erfolgt bei ca. 2000 °C und 50-90 kbar unter Katalyse.

Wie auch Diamant ist β-Bornitrid ein technisch bedeutendes Schleifmittel und als Schneidstoff von Stahl, da es – im Gegensatz zum Diamanten – unter Temperatureinwirkung keinen Kohlenstoff an Stahl abgeben kann, im Einsatz. Aus demselben Grund wird es auch zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

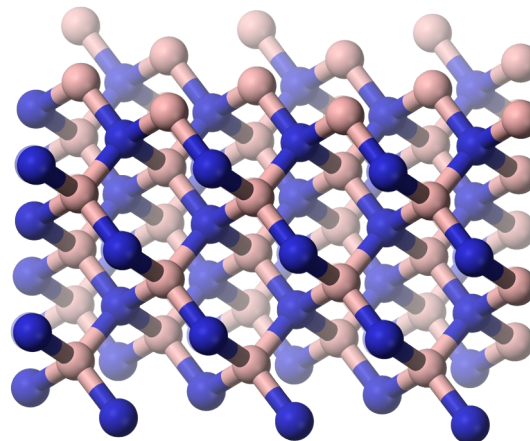


Abb. 2.1 Struktur von anorganischem Diamant. (Quelle: commons.wikimedia.org, Autor: Benjah-bmm27)

3. Borazin – ist das wirklich anorganisches Benzen?

Es existiert eine räumlich dem Benzen analoge Struktur mit der Summenformel: $B_3N_3H_6$. Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Bor (2,04 nach Pauling-Skala) und Stickstoff (3,04) sowie der Elektronenmangel am Bor-Atom und das freie Elektronenpaar beim Stickstoff begünstigen die Ausbildung 3 mesomerer Grenzformeln, 2 davon unter Beteiligung der Elektronenpaare der N-Atome. Hier kommt es zu einer ungünstigen Ladungsverteilung (warum???), jedoch zu einer Valenzabsättigung des Bors.

3.1 Notieren Sie rechts die mesomeren Grenzformeln.

Hier hört jedoch die Gemeinsamkeit auch schon wieder auf. So ist Borazin deutlich reaktiver als das Benzen und hydrolysiert in Wasser zu Borsäure, Ammoniak und Wasserstoff.

3.2 Reaktionsgleichung:

Abb. 3.1: mesomere Grenzformeln

4. Weitere Bemerkungen

Anders als die schwereren Homologe der Hauptgruppe tritt Bor niemals als B^{3+} -Kation auf! Dies ist ein ausgeprägtes Zeichen dafür, das Bor eben nicht metallisch, sondern allenfalls ein Halbmetall ist. Die hohe Elektronegativität verhindert die Elektronenabgabe und begünstigt die Teilhabe an den Ladungsdichten der Bindungselektronen. Verbindungen wie **Bortrichlorid (BCl_3)** oder **Bortrifluorid (BF_3)** sind kovalente Verbindungen und bilden im Reinstoff zur Valenzabsättigung π -Rückbindungen aus.

Mesomere Grenzformeln von BCl_3 :