

1. Seine Stellung im PSE beschert dem Bor einzigartige Probleme

Elemente ab der IV. Hauptgruppe können untereinander Elektronenpaarbindungen ausbilden, damit sie Zugriff auf 8 Valenzelektronen bekommen und so einen energiearmen Zustand erreichen (**Oktettregel, Edelgasregel**).

Elemente mit 1,2 oder 3 Valenzelektronen bilden hingegen untereinander Metallgitter, also dichteste Kugelpackungen mit **gemeinsamem Elektronengas**. Alle Atome geben ihre Außenelektronen in einen gemeinsamen Pool, auf die Ladungsdichte haben dann alle Atome gleichzeitig Zugriff. Da fällt es nicht weiter auf, dass rechnerisch weniger als 8 Valenzelektronen für jedes einzelne Atom zur Verfügung stehen. Beim Elektronengas handelt es sich makroskopisch betrachtet also um eine **Unendlich-Elektronen-unendlich-Zentren-Bindung**.

Bor ist allerdings eine Ausnahme und zieht kovalente Bindungen vor. Hintergrund ist die mit $EN = 2,0$ deutlich höhere Elektronegativität als bei den anderen Metallen ($EN = 0,9 - 1,6$) und die relativ hohe Ionisierungsenergie. Beide Sachverhalte erschweren die Abgabe von Valenzelektronen in ein gemeinsames Elektronengas.

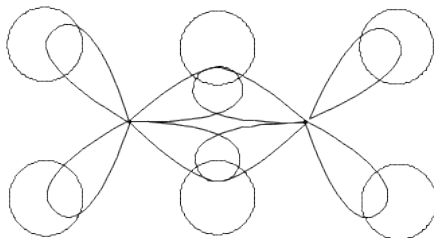
Neutrale Boratome besitzt allerdings nur drei Valenzelektronen. Sie können durch Ausbildung gewöhnlicher Atombindungen untereinander kein Atomgitter bilden, das bezüglich seiner Valenz abgesättigt ist. Das wäre nur bei negativ geladenen Bor-Atomen möglich:

Abb. 1.1 Das von Innen gezeichnete B-Atomgitter mit erfüllter Edelgasregel zeigt, dass die B-Atome dann geladen sind (z.B. im Magnesiumborid MgB_2)

Bor kann aufgrund von nur 3 Valenzelektronen mit anderen elektronenarmen Bindungspartnern und solchen ohne freie Elektronenpaaren (z.B. B-, H-) als neutrale Verbindung nur über **Mehrzentrenbindungen** den Elektronenmangel kompensieren. Bei den **2-Elektronen-3-Zentrenbindungen**, teilen sich 3 Atome ein einziges Elektronenpaar. Solche Bindungen finden sich beispielsweise in den Bormodifikationen und den Borwasserstoffverbindungen (Borane).

1. Diboran (B_2H_6)

Das einfachste borhaltige Molekül mit 3-Zentrenbindungen ist das Diboran. An ihnen sind auch H-Atome beteiligt.



übliche Darstellung der Strukturformel:

Darstellung mit mesom. Grenzformeln und $2e^-$ -2Z-Bindungen:

Abb. 1.1: Valenzbindungsmodell des Diborans (Quelle: e.W.):

2. Bor-Ikosaeder in Bormodifikationen

Das Phänomen, dass einige Elemente in einem gegebenen Aggregatzustand in mehreren Modifikationen (Erscheinungsformen) auftreten, nennt man **Allotropie**. Beim Bor trifft dies für den Feststoff zu.

In allen Bormodifikationen liegen **Bor-Ikosaeder**, also Zwanzigflächner, vor. Sie werden von 12 B-Atomen gebildet. In einigen Bormodifikationen treten darüber hinaus ineinander greifende Bor-Ikosaeder und auch einzelne Bor-Atome auf, die zu keinem Ikosaeder gehören.

Beispiel einer Modifikation: Beim α -rhomboedrischen Bor entspricht die Packung der Ikosaederschichten mit A-B-A-B-A-B-... der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Allerdings ist die Raumauffüllung viel geringer (37%). Innerhalb einer Schicht gruppieren sich 6 Ikosaeder um einen zentralen Ikosaeder. Die 6 Boratome der zentralen Ebene sind an 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen beteiligt, die sich jeweils über drei Ikosaeder erstreckt. 6 B-Atome gehen konventionelle Bindungen ($2e^-$ -2Z) zu den 3 Ikosaedern der Schicht darüber bzw. darunter ein.

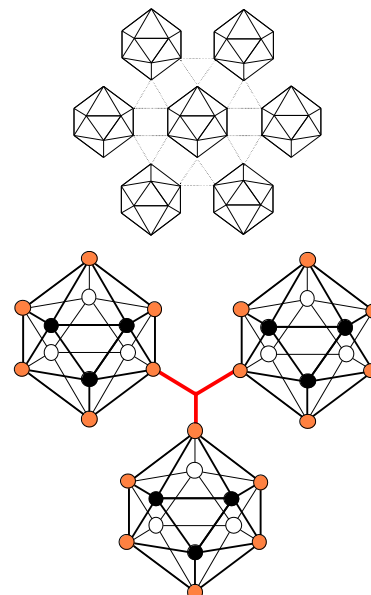


Abb. 2.1 Schicht im α -rhomboed. Bor. 3Z-Bindungen ergänzen. (Q: e.W.)

Abb. 2.2: Bindungszustand der B-Atome der Ikosaeder im α -rhomboedrischen Bor (Quelle: e.W.)

3. Typen von 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen

In den Bormodifikationen und auch in Borverbindungen treten zwei Arten der 2-Elektronen-BBB-Bindungen auf, die *geschlossene Form* und die *offene Form*:

Übliche Symbole in der Strukturformelschreibweise:

geschlossen

offen

Valenzbindungsmodell:

geschlossen

offen

4. Höhere Borane am Bsp. des Pentaborans-11 (B_5H_{11})

Die Borwasserstoff-Verbindungen und ihre Derivate werden als **Borane** bezeichnet. Die **neutralen oder geladenen Borwasserstoffmoleküle** ($B_xH_y^{z+/-}$) zeigen eine **außergewöhnliche Vielfalt an Käfig- und Netzstrukturen**. Bei vielen Vertretern finden sich auch **3-Zentren-Bindungen**. Für einige dieser Vertreter kann man sogar **mesomere Grenzformeln formulieren**.

So besitzt Pentaboran-11 (B_5H_{11}) eine offene Käfigstruktur:

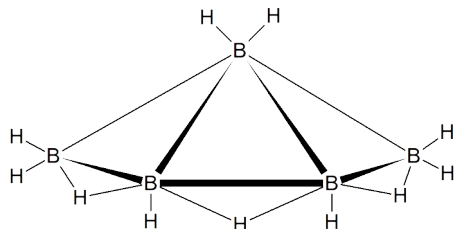


Abb. 4.1: Räumlicher Bau von Pentaboran-11. Alle perspektivischen Keile sind keine Bindungen und dienen nur dem räumlichen Eindruck! (Q: e.W.)

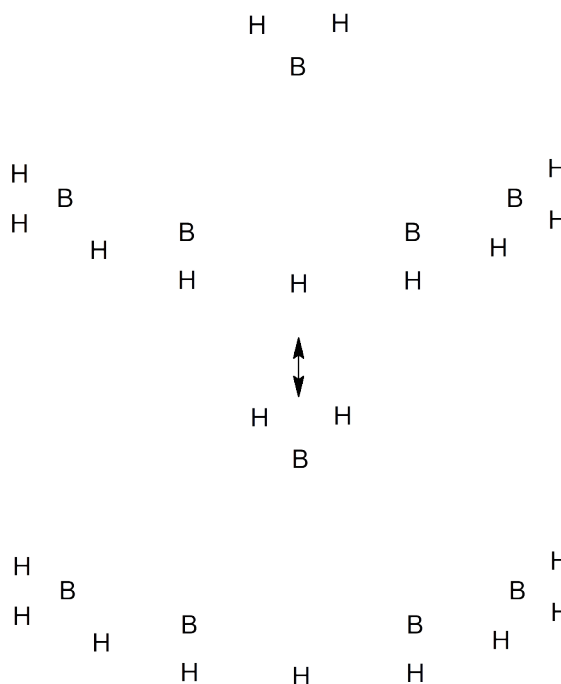
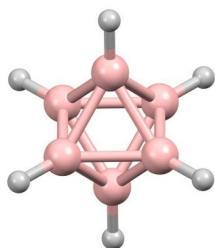


Abb. 4.2: Mesomere Grenzformeln von Pentaboran-11.

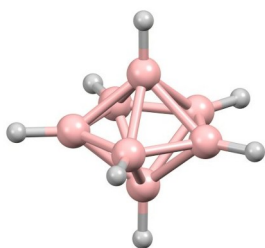
4.1 a) Ergänzen Sie mit dem Lehrer die Bindungen in Abb. 4.2. Überzeugen Sie sich, dass die Edelgasregel von jedem B-Atom formal erfüllt wird, d.h. 4 Striche daran zu finden sind.

4.1b) Wie viel Außen- e^- wurden verbaut? Passt das zu B_5H_{11} ?

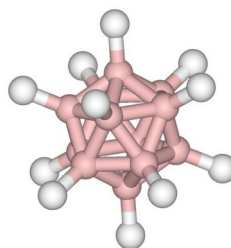
Boran-Anionen (Boranate) der Formel $B_nH_n^{2-}$ besitzen geschlossene Käfigstrukturen.



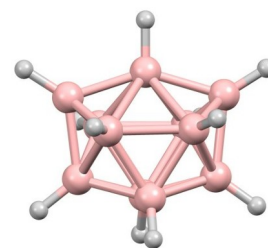
Hexaboranat-6



Heptaboranat-7



Dodekaboranat-12



Undecaboranat-11

Abb.4.2 Einige Boranate. (Q aller Abb. : commons.wikimedia.org)