



# Experimentalvorlesung

## Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
Anorganische Chemie  
der Universität Rostock  
2015*



# Die 3. Hauptgruppe – Triefe - Erdmetalle

## ■ Inhalt

.

- **Das Bor – Borsäure – Borate**
- **Das Aluminium**
- **Gallium/Indium/Thallium**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



# Die 3. Hauptgruppe

**B**



**Al**



**Ga**



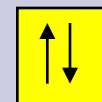
**In**



**Tl**



- nichtmetallischer Charakter?  
(B: Nichtmetalle; Al - Tl: Metall)



- es fehlen 5 Elektronen zur Edelgasschale:  $ns^2 np^1$   
(keine Anionenbildung, 3 Bindigkeit, Elektronenmangelverbindungen),
- Abgabe von Elektronen (z.B.  $Al^{3+}$ ),
- meist werden kovalente Bindungen ausgebildet
- inert pair Effekt (B dreiwertig, Tl einwertig)



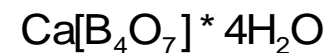
# Bor: Vorkommen

Borax:  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



Borax Flats in Death Valley

Borocalcit:



Borsäure:



Kernit:



- mächtigen Lagerstätten in der Türkei, in den USA (Kalifornien und Nevada), in den GUS-Staaten, in Argentinien, Chile, Italien (Toscana), China und Tibet.



Turmaline:

komplexe Bor-Silikate mit  
Na, Ca, K; Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ti;  
Al, Cr, Fe, V





# Borax-Transport via Muli



**Cleaning With 20 Mule Team® Borax**  
 20 Mule Team® Borax is most often used as a laundry booster, but it is extremely versatile and effective as a household cleaner as well. 20 Mule Team® Borax allows you to clean virtually everything from kitchen to bathrooms.

Postkarte von 1908:  
 "Mule Team Hauling Borax in Death Valley"





# Persil – „das“ Experiment

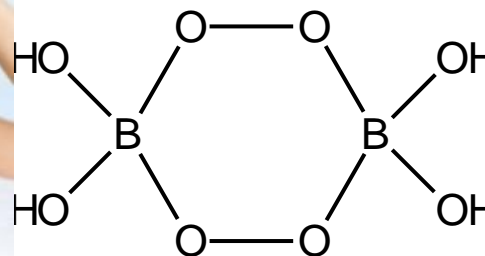
- Nachweis von Peroxid im Persil mit Titanylsulfat

Otto Liebkecht  
(1876-1949)



Peroxoborate

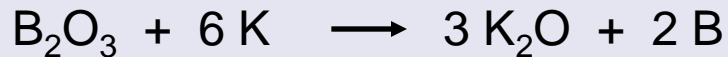
2-





# Bor: Geschichte

- 1808: erstmalige Darstellung von Bor durch J.-L. Gay-Lussac (1778-1850), L. J. Thénard (1777-1857)

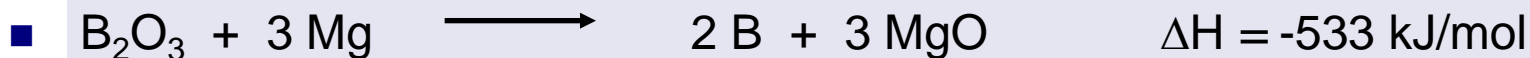


- Sir Humphrey Davy: Elektrolyse von Borsäure ergab Bor
- Davy nannte das neue Element zunächst "Boracium", was später auf "**boron**" verkürzt wurde
- Das chemische Symbol "B" für Bor schlug J.J. Berzelius im Jahre 1814 vor.

**Bor:** von persisch *burah*, arabisch *buraq* und lat. *borax* „borsaures Natron“



# Bor: Darstellung



- Eine nachfolgende Reinigung erfolgt mit Wasserstoff unter Luftabschluss bei 2200°C. Die Thermolyse von Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) bei 650-800°C an Wolfram- oder Tantalflächen:



- Durch die Reaktion von Bor(III)-chlorid mit Zn bei 900°C erhält man kristallines Bor mit einem Reinheitsgrad von ca. 96% oder reines Bor mit einem Reinheitsgrad von 99,9%:





# Bor: Verwendung

Gläser,

Wasch- und Reinigungsmittel,

Kosmetika,

Düngemittel,

Katalysatoren,

Schleifmittel, feuerfeste Materialien

Abschirmmaterialien



# Bor: Physikalische Eigenschaften

- sehr hitzebeständig, besitzt eine geringe Dichte
- sehr hohe Schmelz- und Siedetemperaturen.
- Bor ist nach dem Diamant das zweithärteste Element
- Halbleiter: 20°C auf 600°C Leitfähigkeit 100x größer

## **vier kristalline Modifikationen:**

$\alpha$ -rhomboedrisches Bor (rot, durchscheinend)

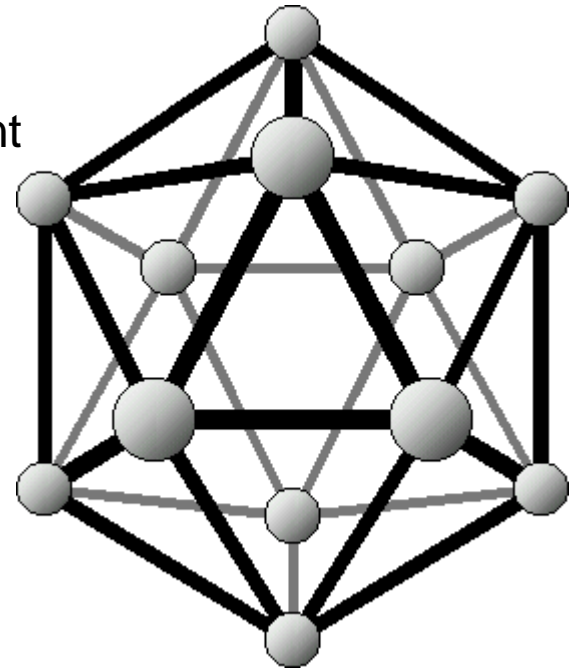
**$\beta$ -rhomboedrisches Bor** (schwarz-grau glänzend)

$\alpha$ -tetragonales Bor (schwarz)

$\beta$ -tetragonales Bor (rot)

## **Bestimmendes Strukturelement $B_{12}$ -Icosaeder**

Zwanzigflächner



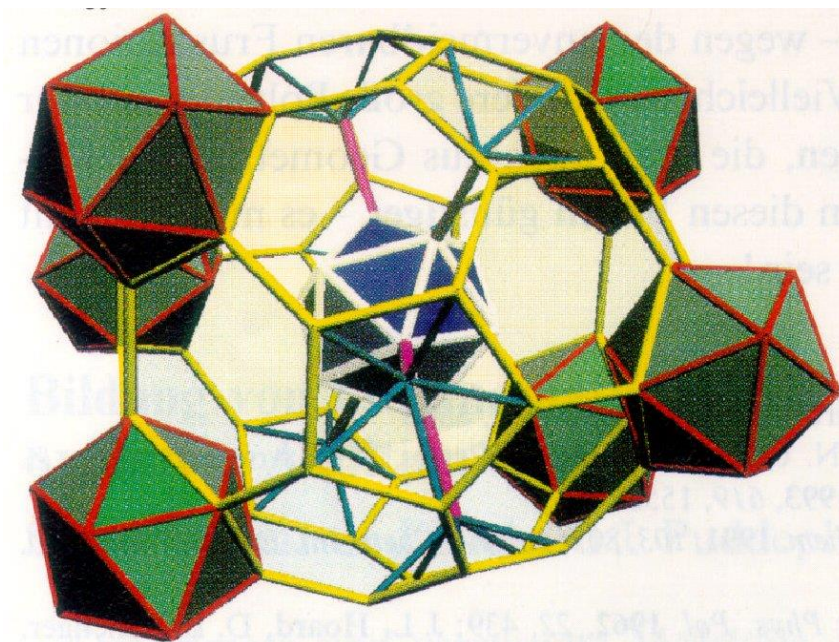
**12 Ecken**

**20 Dreiecks-Flächen (Deltaeder)**



# Zur Struktur des Bors

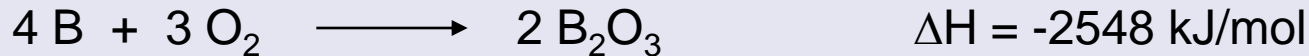
- **$\beta$ -rhomboedrisches B:**  
**12  $B_{12}$ -Icosaeder um ein  
 zentrales  $B_{12}$**





# Chemische Eigenschaften des Bors

- Bor ist relativ unedel, **nicht sehr reaktionsfähig**.
- Das amorphe Bor entzündet sich an der Luft bei ca. 700°C und verbrennt mit rötlicher Flamme zu Bor(III)-oxid:



- Bei höheren Temperaturen reagiert Bor mit Stickstoff, Chlor, Brom und Schwefel.
- Heiße, konzentrierte  $\text{HNO}_3$  oxidiert Bor leicht zu Borsäuren
- Bor und seine Salze färben die Brennerflamme in der **Flammprobe grün**.
- Borsäure + Methanol = **Borsäuretrimethylester**, der die Flamme beim Verbrennen des Methanols grün färbt.



# Experiment

## ■ Borsäuretrimethylester

In einen 250ml Rundkolben werden 5g Orthoborsäure, etwa 50 ml Methanol und 5ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Auf den Rundkolben wird ein Glasrohr gesetzt. Jetzt wird das Reaktionsgemisch erhitzt und die entweichenden Dämpfe entzündet. Orthoborsäure bildet mit Methanol einen flüchtigen Borsäuretrimethylester, der mit **grüner Flamme** brennt.



# Experiment

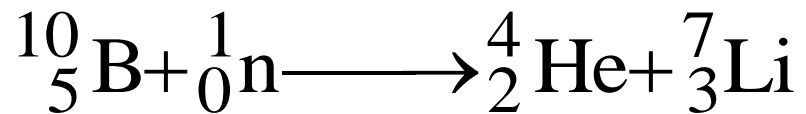
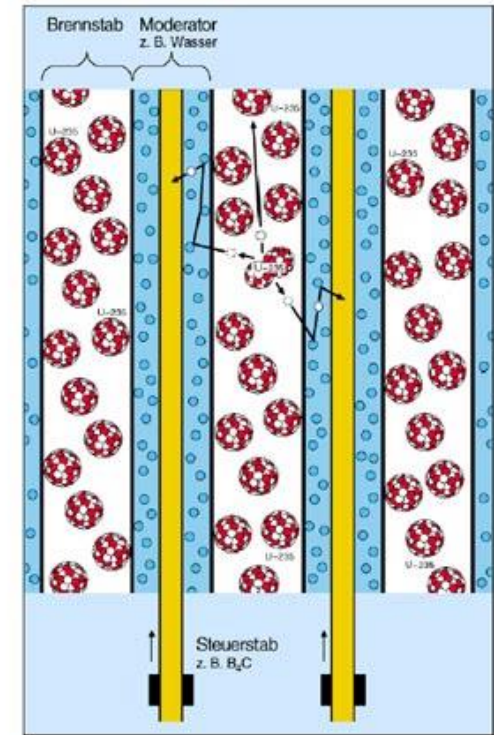
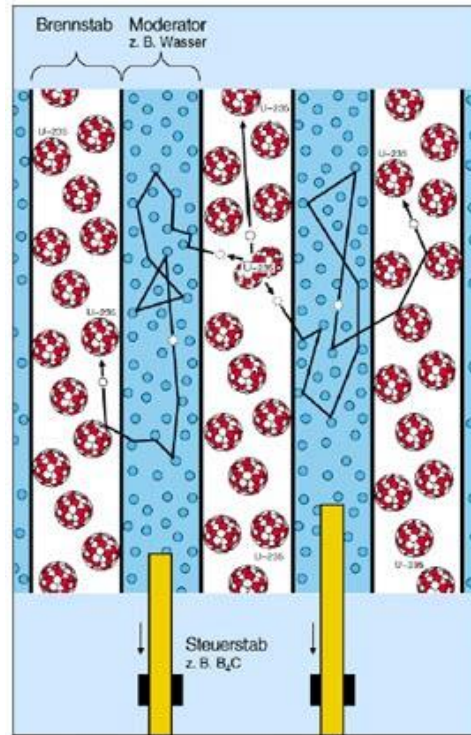
## Flaschengeist

In einen großen Rundkolben gibt man 5 g feste Borsäure, sowie 10 ml Methanol und konzentrierte Schwefelsäure. Der Kolben wird geschüttelt damit sich in der Dampfphase ein zündfähiges Gemisch aus Luft und Borsäureester bildet. Nun entzündet man die Dampfphase und beobachtet im Dunkeln den Tanz grüner Flammen.



# Atomare Eigenschaften des Bors

- $^{10}\text{B}$  ( $I = 3$ ) 19.9%,
- $^{11}\text{B}$  ( $I = 3/2$ ) 80.1%
  
- Neutronen-einfangquerschnitt: 3800 ( $^{10}\text{B}$ ) und 0.005 ( $^{11}\text{B}$ )
  
- Kerntechnik: Abschirmmaterialien



(die entstehenden He und Li Isotope sind **nicht-radioaktiv!!**)



# Bor-Wasserstoff-Verbindungen

- Borane  $B_nH_m$ , Hydroborat-Anionen (Boranate), Carborane und Carborat-Anionen (BH<sup>-</sup> ersetzt durch CH)
- **Begründer:** Alfred Stock (1912-1936)
- **Bindungseigenschaften:** W. N. Lipscomb 1976 Nobelpreis
- **Literatur:** L. Muetterties, *Boron Hydrogen Chemistry*, Academic Press, London, New York, 1975  
R. Köster, M. A. Grassberger, *Angew. Chemie*, **1967**, 79, 197.  
W. N. Lipscomb, *Angew. Chemie*, **1977**, 89, 685.



# Systematik

- 4 allgemeine Bruttoformel:

$B_n H_{n+2}$   
**closo**  
Käfig

$B_n H_{n+4}$   
**nido**  
-1 Ecke

$B_n H_{n+6}$   
**arachno**  
-2 Ecken

$B_n H_{n+8}$   
**hypho**  
-3 Ecken

- Beispiel  $B_n H_{n+4}$ :  $B_2 H_6$ ,  $B_4 H_8$ , ...  $B_{18} H_{22}$
- Beispiel  $B_n H_{n+6}$ :  $B_4 H_{10}$ ,  $B_5 H_{11}$ , ...  $B_{20} H_{26}$

- Elektronen-Mangelverbindungen
- Stark endotherme Verbindungen:



$$\Delta H^\circ(298) = -2138 \text{ KJ/mol}$$

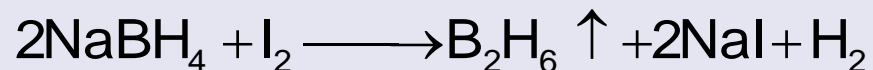
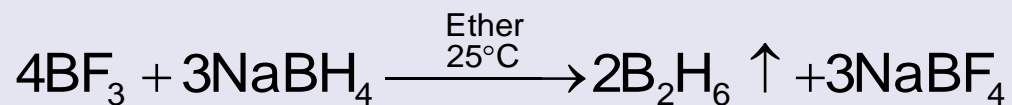
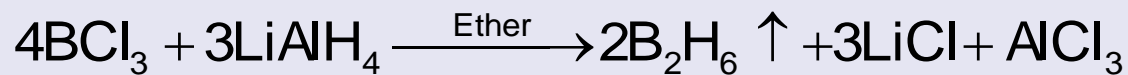


# Nomenklatur - Darstellung

$\text{BH}_3$ : Boran (3)

$\text{B}_2\text{H}_6$ : Diboran (6)

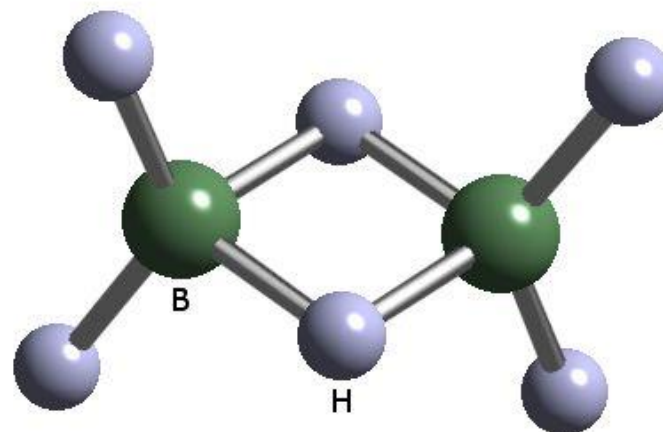
$\text{B}_4\text{H}_{10}$ : Tetraboran (10)



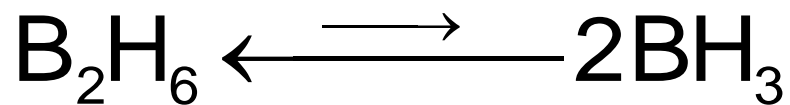


# Das Diboran

- farbloses Gas (Sdp.  $-92.5^{\circ}\text{C}$ )



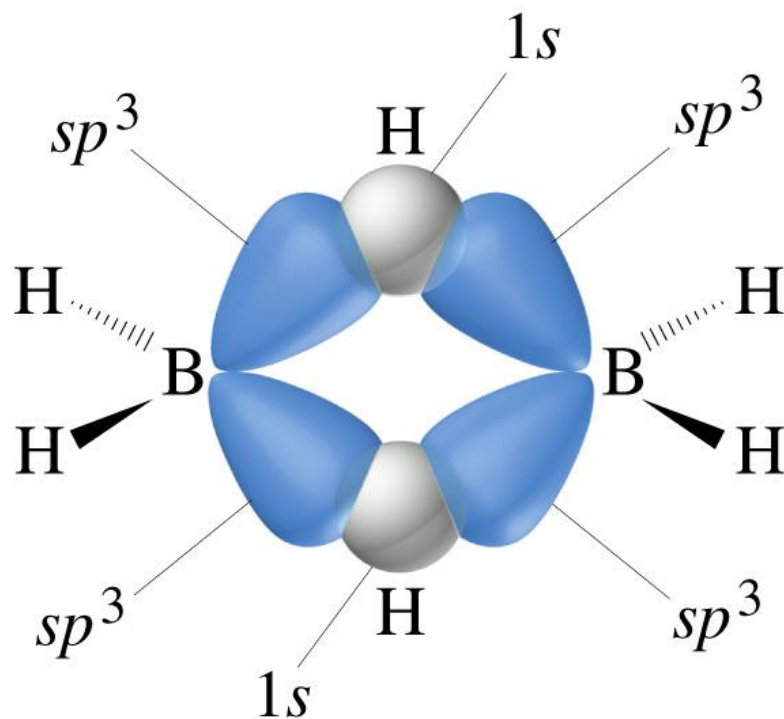
- Gleichgewicht:



$$\Delta H_{\text{Diss.}}(298) = 150 \text{ kJ/mol}$$

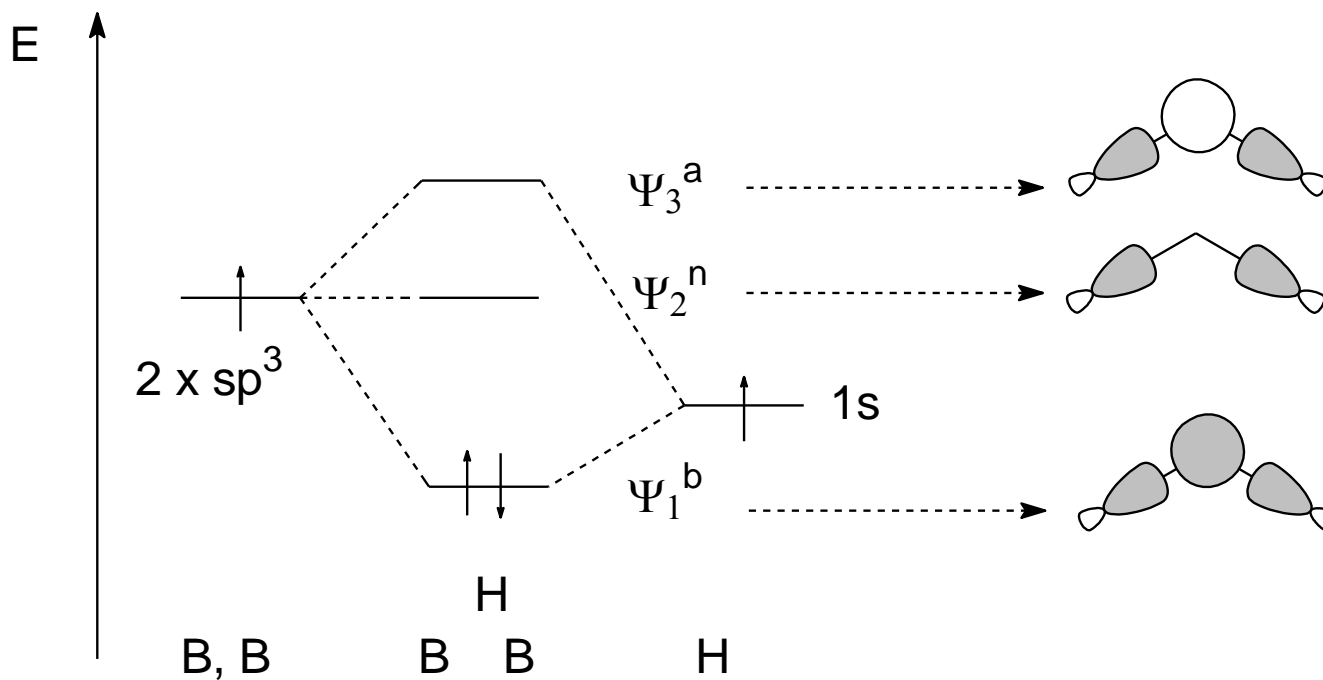


# Struktur und Bindung im Diboran



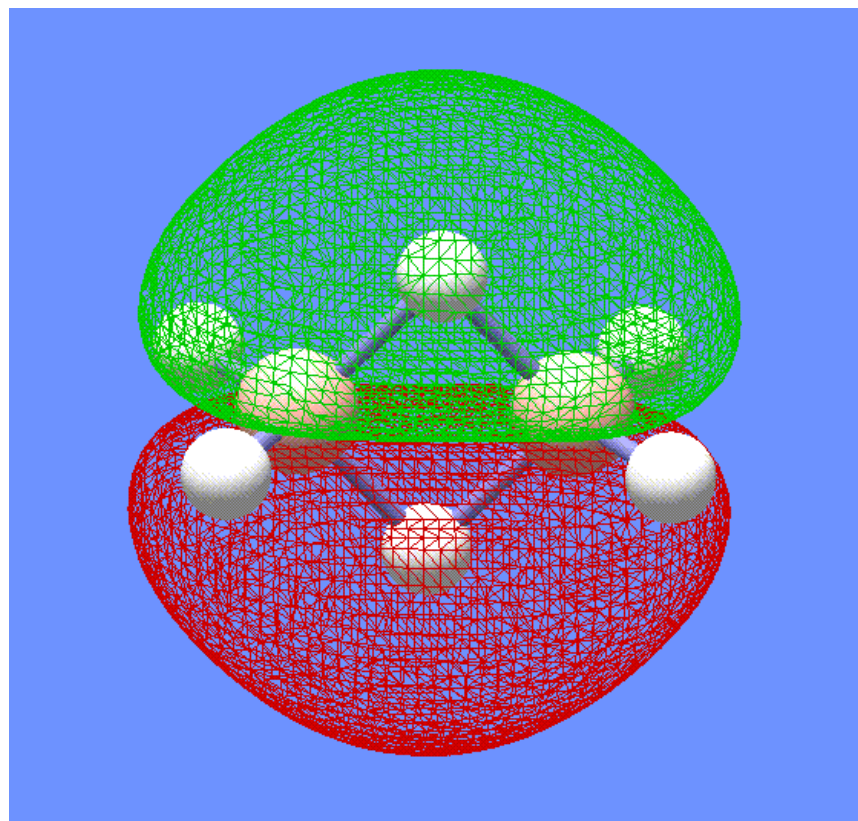


# 2-Elektronen-3-Zentrenbindung im Diboran



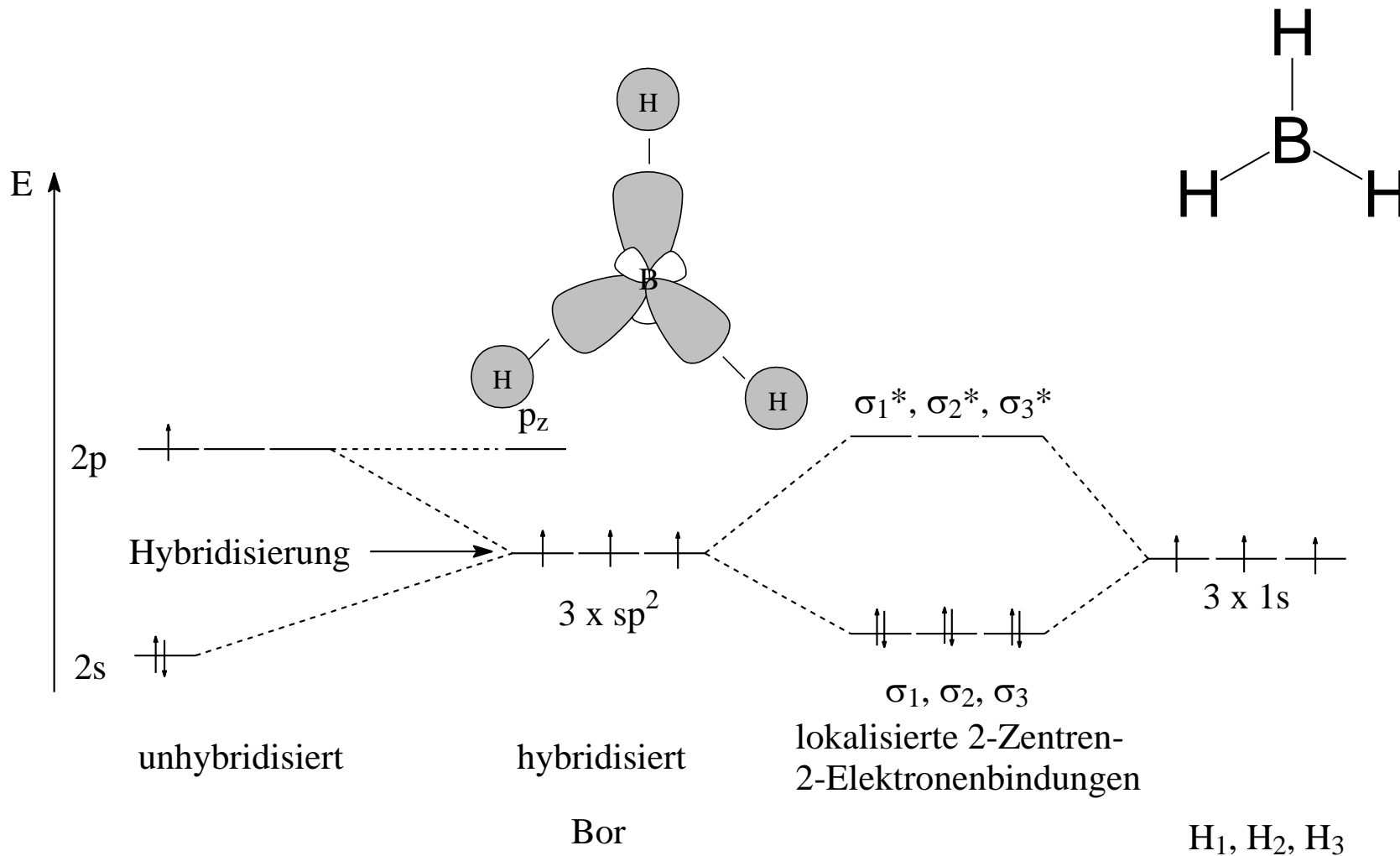


# Zusatz



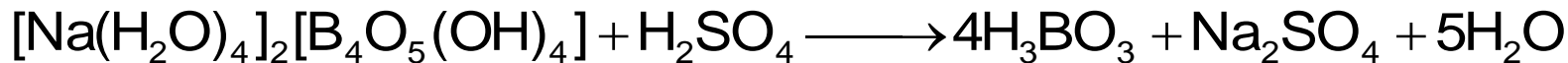


# VB-Bild vom $\text{BH}_3$

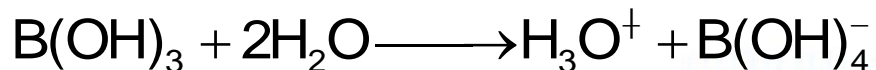
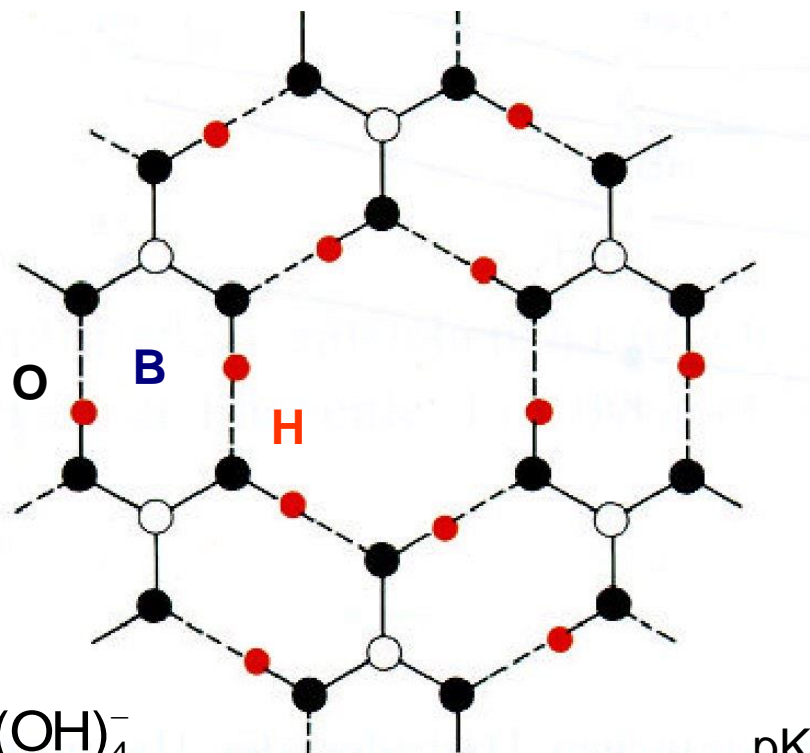




# Bor-Sauerstoff-Verbindungen



**Borsäure:** Schichtenstruktur mit  $\text{BO}_3$ -Einheiten über H-Brücken zusammengehalten, schwache Säure - **OH<sup>-</sup>-Acceptor:**

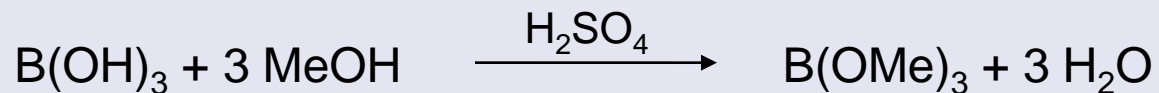


$\text{pK}_\text{S} = 9.25$

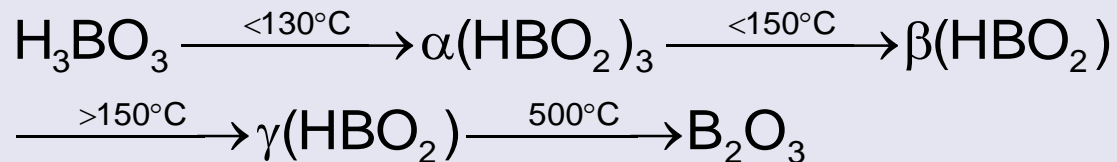


# Boroxide und Borsäureester

**Borsäureester:** Borsäure + Polyhydroxo-Verbindung = Borsäureester



**Boroxid:** intramolekulare Kondensation beim Erhitzen:

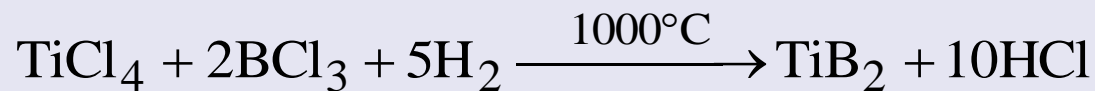


Gasphase: O=B-O-B=O



# Metallboride und Borcarbid

- **extrem harte chemisch inerte und feuerfeste Materialien** zwischen Halbleiter bis Leiter
- $M_5B$  bis  $MB_{100}$ , häufigsten Phasen:  $M_2B$ ,  $MB$ ,  $MB_2$ ,  $MB_6$ , und  $MB_{12}$

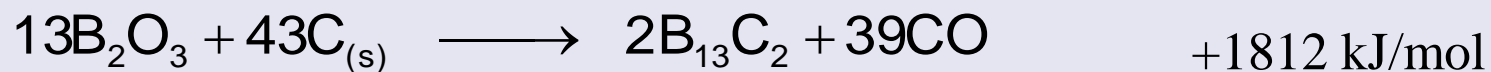


## Strukturelemente:

isolierte Boratome,  $B_2$ -Hanteln, Zickzack-Ketten, verzweigte Kette, Doppelkette, Dreifachketten



# Borcarbid



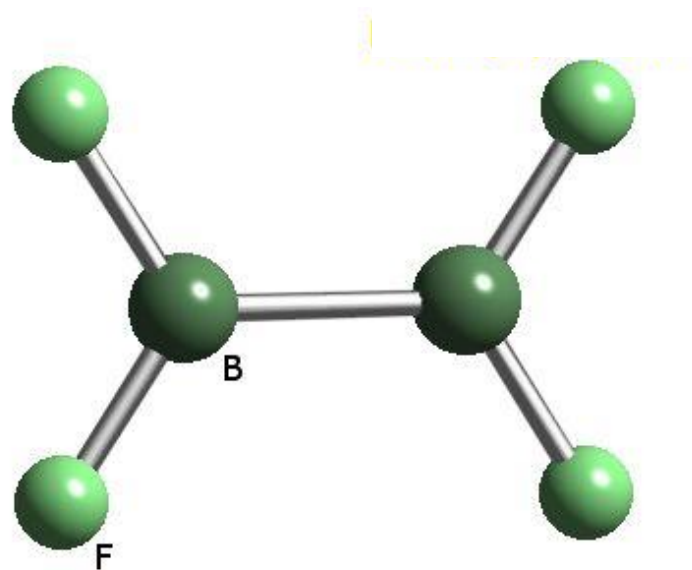
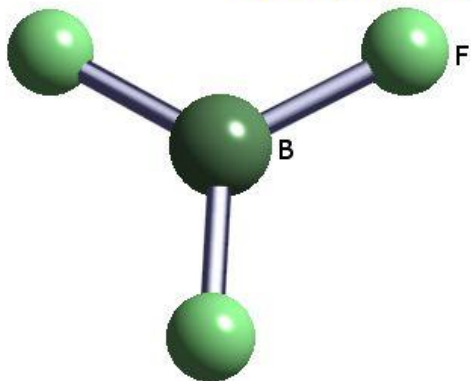
**C-Gehalt:** liegt oft zwischen 9-20 Atom %

**Strukturelement:**  $\text{B}_{12}$  und  $\text{B}_{11}\text{C}$  Ikosaeder



# Borhalogenide

- $BX_3$ ,  $B_2X_4$  und *closo*-polyedrische Verbindungen  $(BX)_n$   
→ elektronenarme Verbindungen → Lewis-Säuren
- "Stabilisierung" durch:  
(i) **Dimerisierung**, (ii) **Adduktbildung** und (iii) **partielle Doppelbindungen**





# Eigenschaften der Bortrihalogenide

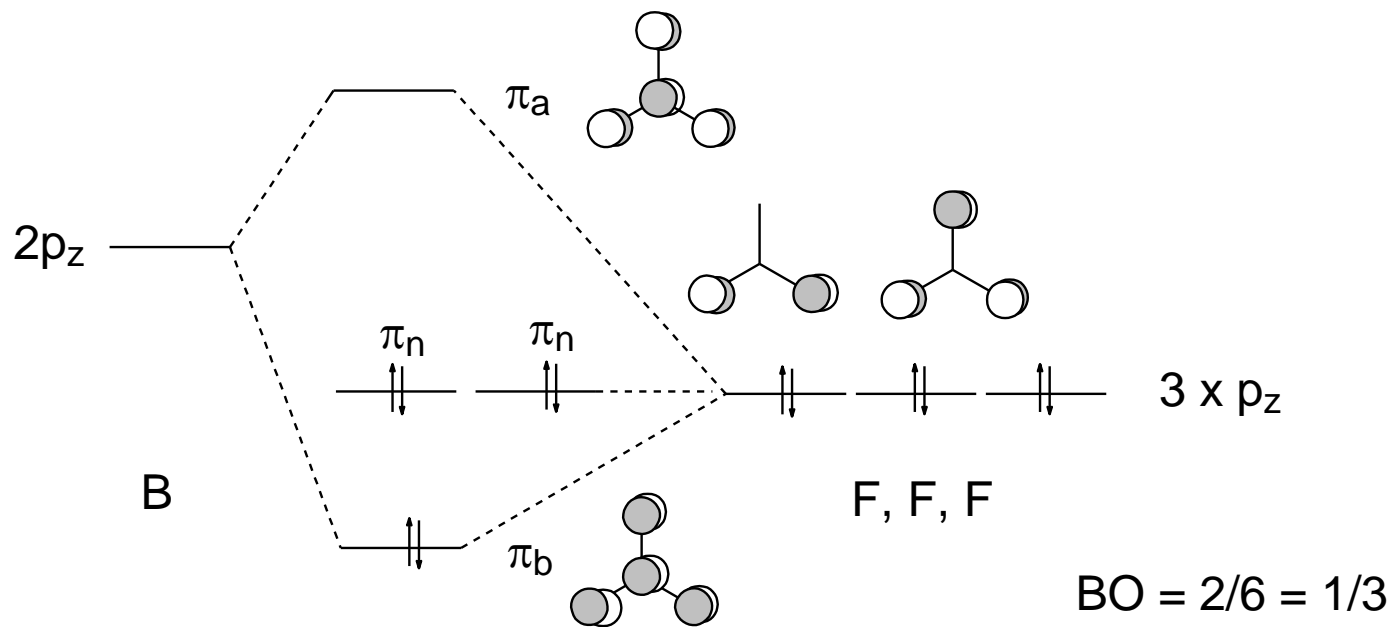
	$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
	farbloses Gas	farbloses Gas	farblose Flüssigkeit	farblose Kristalle
F.p./°C	-127.1	-107.3	-46	49.9
K.p./°C	-99.9	12.5	90.5	210
d(B-X)	130	175	187	210
BE(B-X)/kJ/mol	646	444	368	271
Acidität/ $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$	<	<	<	

*Elektronegativität vs Energie für Pyramidalisierung*



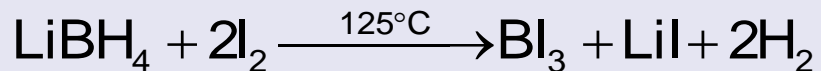
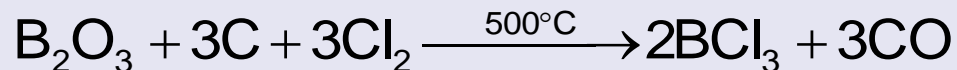
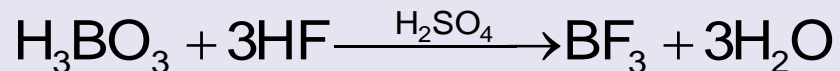
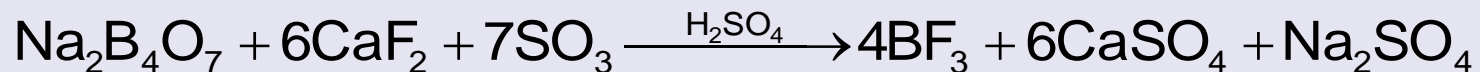
# $\pi$ -MO's in $BX_3$

(Y-Aromatizität,  $4n+2$ , 4-Zentren-6- $\pi$ -Elektronenbindungssystem)





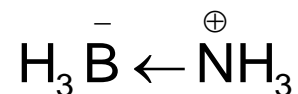
## BX<sub>3</sub>: Darstellung



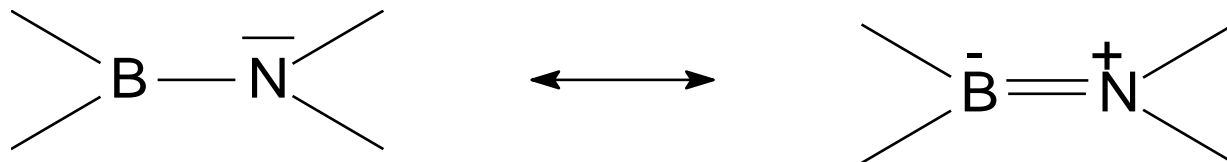


# Bor-Stickstoff-Verbindungen: Analogie zur Kohlenstoffchemie

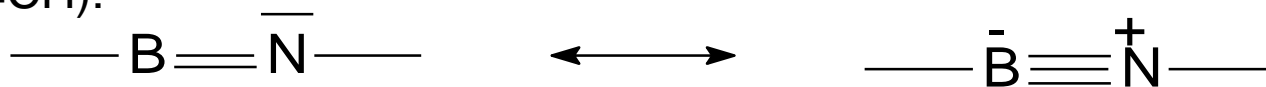
**Bor-Amin-Addukte** (analog  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ):



**Aminoborane** (analog  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ):

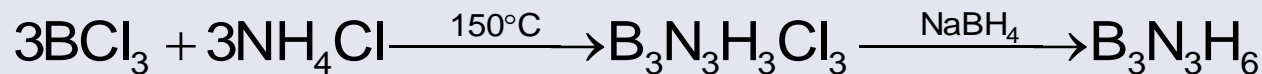


**Iminoborane** (analog  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ):



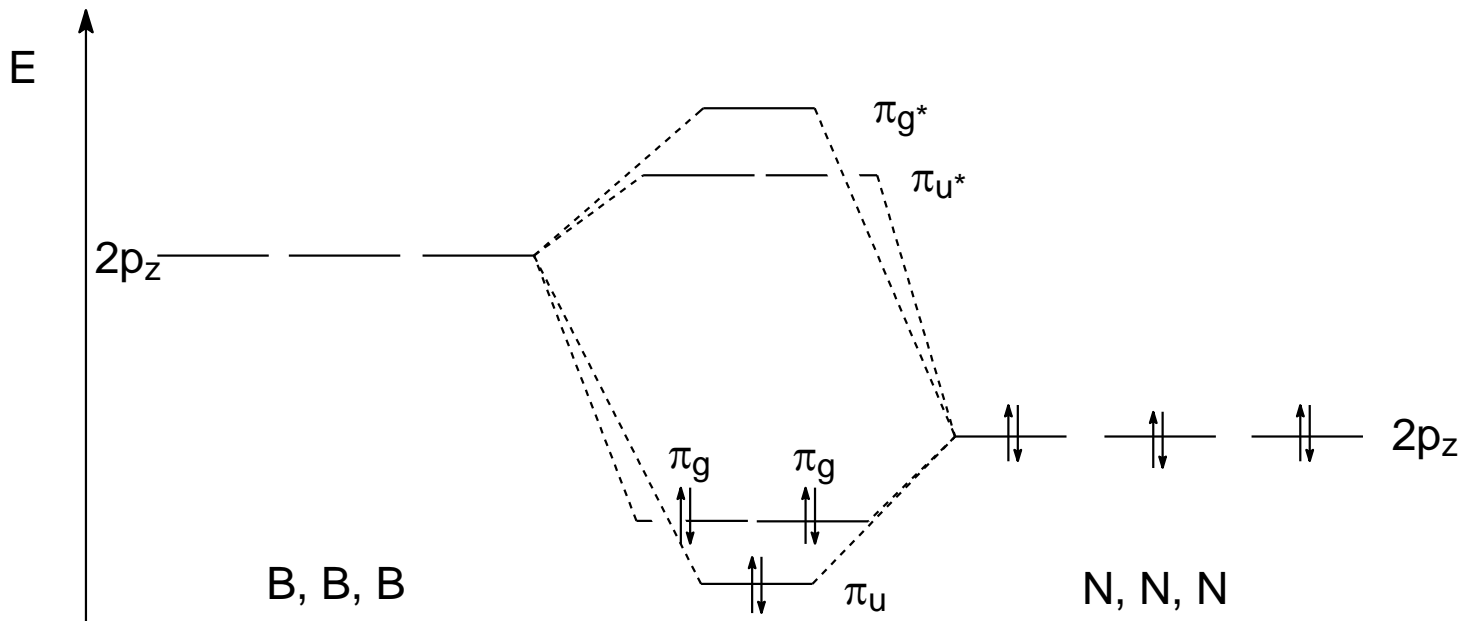
**Borazin** ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , Benzol):

HB<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> ist unbeständig und oligomerisiert zum cyclischen (HB<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>





# Die $\pi$ -Bindung im planaren Borazin

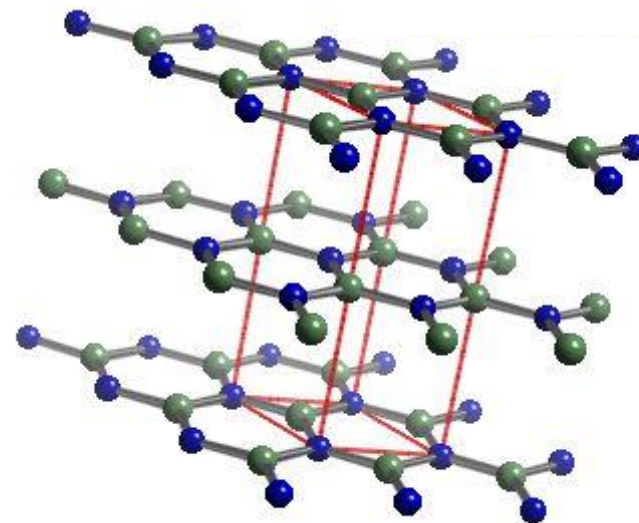
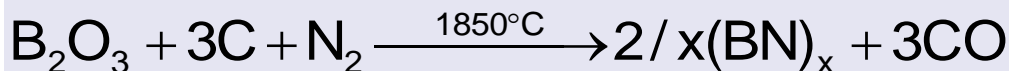




# Analogie zum Kohlenstoff II

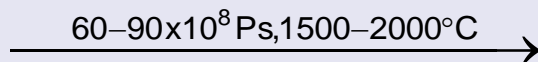
## Graphit/Diamant Analogie

**Bornitrid** (Graphit analog):



**Anorganischer Diamant**

$(\text{BN})_x$  hexagonal

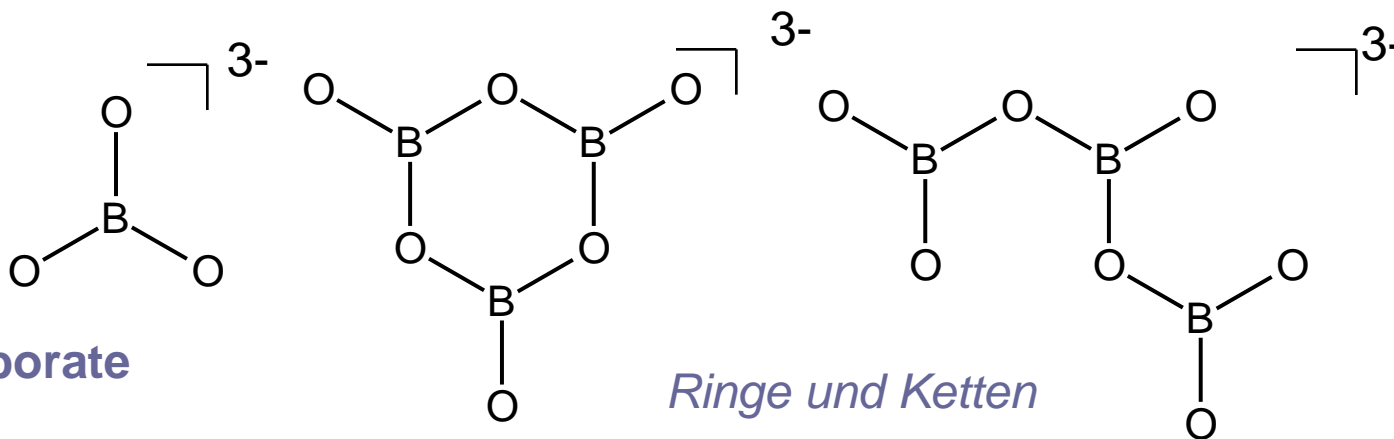


**alle Atome  $sp^3$  hybridisiert**

$(\text{BN})_x$  kubisch,  
(Zinkblendestruktur)



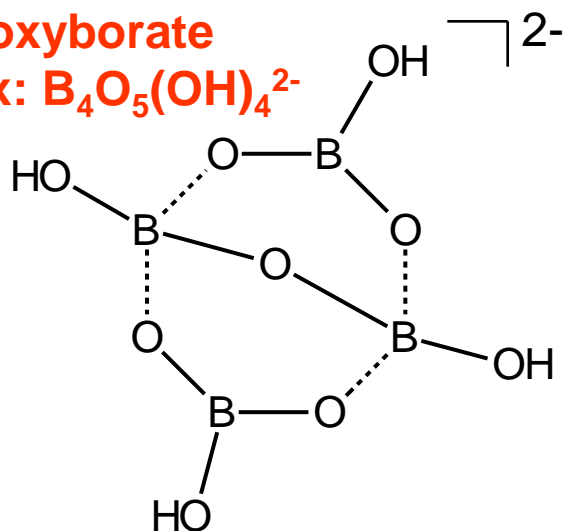
# Borate



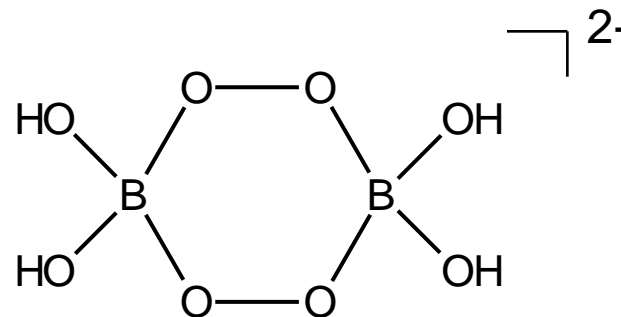
Orthoborate

Ringe und Ketten

Hydroxyborate  
 Borax:  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$



Peroxoborate





# Experimente

## ■ Borate und Perborate:

### *Farbübertragungsinhibitor*

Je 3 g Vollwaschmittel bzw. Color-Waschmittel in jeweils 500 ml Leitungswasser lösen und 1 ml Kongorot-Lösung zugeben. In jedes Becherglas ein Baumwolltuch geben. Nach einigen Minuten Tücher entnehmen und ausspülen. Das mit Color-Waschmittel "gewaschene" Tuch ist noch weiß, das Tuch aus dem Vollwaschmittel dagegen leicht gefärbt.

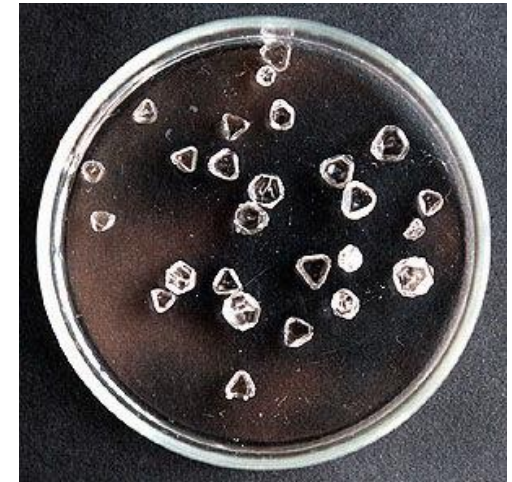
### *Erklärung*

Color-Waschmittel enthalten Polyvinylpyrrolidon (PVP, z.B. Sokalan HP 50®). PVP ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich und kann aufgrund seiner Polarität viele Substanzen binden. Beim Waschvorgang komplexiert PVP anionische Azofarbstoffe und verhindert damit das Aufziehen des Farbstoffs auf die Textilfaser.



# Aluminium [*lat.* alumen („Alaun“)]

- Aluminium als Element wurde im Jahre 1825 von dem Dänen Hans Christian Oersted (1777-1851) bei der Zerlegung von Alaunerde entdeckt.
- Der Name leitet sich daher von lateinisch *alumen* „Alaun“:  
**Kaliumaluminiumsulfat-12-hydrat =  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$**  ab.
- Reines Aluminium: Friedrich Wöhler 1827 durch Reduktion von Aluminiumchlorid mit Kalium



- Alaunstift (Blutstillung)



(1800-1882)

F. Wöhler



# Aluminium: Physikalische Eigenschaften



<b>Schmelzpunkt:</b>	660,37 °C
<b>Siedepunkt:</b>	2467 °C
<b>Oxidationszahlen:</b>	3
<b>Dichte:</b>	2,702 g/cm <sup>3</sup>
<b>Härte (Mohs):</b>	2,75
<b>Elektronegativität:</b>	1,61 (Pauling)
<b>Atomradius:</b>	143,2 pm
<b>Elektronenkonfig.:</b>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
<b>natürl. Häufigkeit:</b>	Al-27 100%



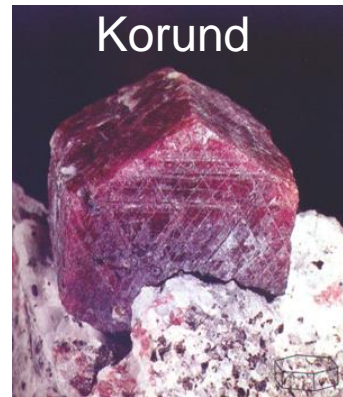
# Aluminium: Vorkommen

- **Elementhäufigkeit:** mit 7,57% an dritter Stelle nach O und Si
- **Vorkommen** oxidisch:  
z.B. in Feldspäten und Glimmern als Aluminiumsilicat.
- Das **Mineral Korund** (Rubin, Saphir) enthält Aluminiumoxid.
- Das wichtigste Aluminiumerz ist der **Bauxit**, der im wesentlichen aus einem Gemisch von Al-Hydroxiden und Al-Oxiden besteht.

Bauxit



Korund



Rubin



Saphir





# Aluminiumoxid

Bauxit

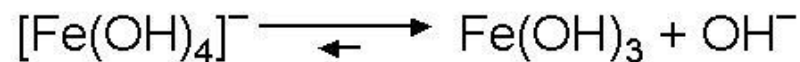
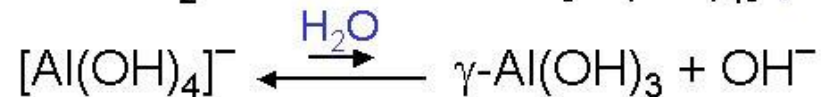
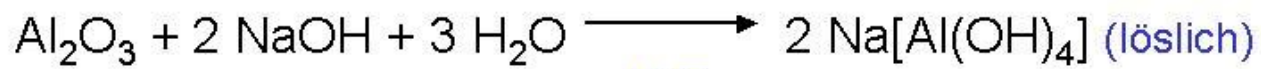


wichtigster Rohstoff  
zur Herstellung von Al  
(stets mit Eisen verunreinigt)

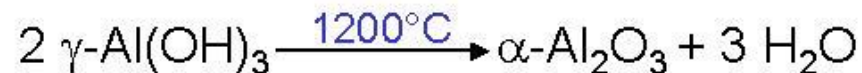
Korund



Nasser Aufschluß (Bayer-Verfahren):



$\text{Al}_2\text{O}_3$  löst sich in starken Laugen,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht  $\Rightarrow$  Trennung möglich

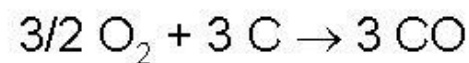
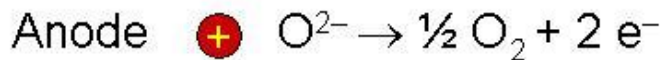
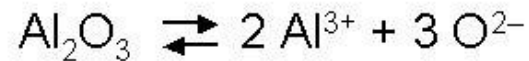
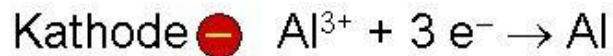
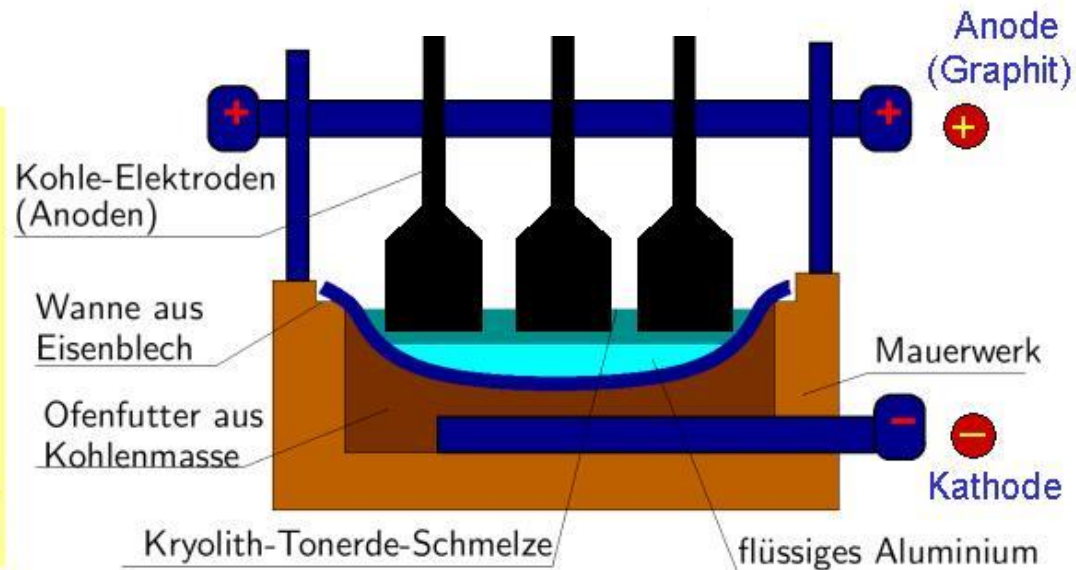




# Aluminium: Darstellung

10.5% Tonerde  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 Smp. 2050°C

89.5% Kryolith  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$   
 zur Herabsetzung  
 des Schmelzpunkts  
 Eutekt. Smp. 900°C





# Zusatz

## Aluminium - Herstellung

Herstellung von 1 t Aluminium:

- 5 t Bauxit
- 0.6 t Elektrodenkohle
- 4 kg Kryolith
- 15.000 kWh elektr. Energie

zum Vergleich:

1 t Aluminium aus Altaluminium  
800 kWh elektr. Energie (6%)



Kryolith:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Wichtige Legierungen:

Duralumin (2 – 5,5% Cu, 0.5 - 2 % Mg, 0.5 - 1,2% Mn, 0.2 – 1% Si)

läßt sich kalt walzen, ziehen und schmieden

Hydronalium (3 – 12 % Mg) seewasserfest



Bauxit-Schlamm-Katastrophe: 2010 Ungarn



# Aluminium: Eigenschaften

- silberweißes, relativ weiches Leichtmetall,
- sehr gut dehnbar und verformbar ist.
- niedrige Schmelztemperatur, sehr gute elektrische Leitfähigkeit, gute Wärmeleitfähigkeit
- Obwohl es ein relativ unedles Metall ist es gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff viel unempfindlicher als Eisen. → **Passivierung**
- Fein verteiltes Aluminium verbrennt an der Luft unter Lichtblitz und starker Wärmeentwicklung zu Aluminiumoxid:



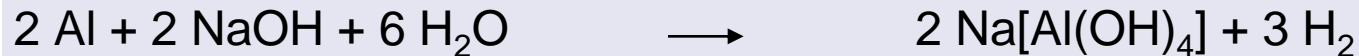


# Aluminium: Chemische Eigenschaften

- Reduktionsmittel - Thermitverfahren:  $2 \text{ Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Fe}$
- Es löst sich sehr leicht in starken Säuren unter Wasserstoffbildung :



- Die dabei entstehenden  $\text{AlX}_3$ -Salze reagieren infolge ihrer Hydrolyse in wässrigen Lösungen **sauer**.
- Mit NaOH bildet es unter stürmischer Wasserstoffentwicklung:



- Von Salzen verschiedener Metalle, z.B. Blei, Eisen, Kupfer, Nickel, Natrium, Quecksilber, Zink und Zinn wird Aluminium ebenfalls angegriffen.



# Experiment

## **Bildung von Fasertonerde aus Al**

Ein Al-Blech wird mit saurer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung bestrichen → Lokalelement.  
Die Fasertonerde wächst aus dem Blech.

## **Vernichtung von Aluminium**

In einen Erlenmeyerkolben werden 100ml 1Molare Kupferchloridlösung gefüllt und 50ml konz. Salzsäure zugegeben.

Nun wird Aluminiumfolie zu Bällen geknüllt, die gerade noch durch die Öffnung des Erlenmeyerkolben passen. Das entweichende Gas wird angezündet.

### Beobachtung

In der salzsauren Kupferchlorid-Lösung löst sich der Aluminiumball innerhalb kürzester Zeit unter starker Gas und Wärmeentwicklung und Abscheidung von rötlichem Kupfer völlig auf. Zu Beginn der Reaktion lässt sich der entstehende Wasserstoff entzünden. Es flackern grün-blau gefärbte Flammen im Inneren und oberhalb des Kolbens.



# Experimente

## ■ **Reaktion des Aluminiums mit dem Sauerstoff der Luft**

**a)** An einem Ende des Glasrohres wird etwas Aluminiumpulver gegeben und dieses durch Einblasen von Atemluft am anderen Ende in die entleuchtete Brennerflamme geblasen.

**b)** Mit einer Tiegelfzange wird ein Blatt Aluminiumfolie in die entleuchtete Brennerflamme gehalten.

Aluminiumpulver (sehr große Oberfläche) verbrennt blitzartig unter Aussenden von Licht. Weißer Rauch von Aluminiumoxid wirbelt auf. Aluminiumfolie glüht auf und bildet eine faltige Haut aus Aluminiumoxid.



# Experiment

## ■ Reduktion von Eisen(III)-oxid durch Aluminium

Es wird ein Gemisch von 50g trockenem Eisen(III)-oxid und 18g trockenem, feinem Aluminiumgrieß hergestellt. Das vorbereitete Gemisch wird auf ein Eisenblech angehäufelt. Das Eisenblech wird in ein Stativ eingespannt. Unter das Blech wird eine große Abdampfschale mit Sand gestellt, um das geschmolzene Eisen aufzufangen. In die Mitte des Gemisches wird eine kleine Vertiefung gedrückt, in die 3g des Zündgemisches Bariumperoxid-Magnesiumpulver gegeben werden. Darauf gibt man etwa 0,3g gepulvertes Kaliumpermanganat. Auf das Kaliumpermanganat werden jetzt einige Tropfen Glycerin gegeben.

Durch Zünden des Bariumperoxid-Magnesiumgemisches wird das aluminothermische Gemisch zur Reaktion angeregt. Unter Funkensprühen (Reichweite 1 bis 2m!) wird das Eisen(III)-oxid durch Aluminium reduziert.



# Experimente

- **Amphoterie von  $\text{Al(OH)}_3$**

Lösen von  $\text{Al(OH)}_3$  in Salzsäure bzw. Natronlauge



# Zusatz

## Reaktionsverhalten von Aluminium

- $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$                       keine Reaktion
- $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{aq})$                 Passivierung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Schicht
- $\text{Al} + \text{NaOH}(\text{aq})$                  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3/2 \text{H}_2$
- $\text{Al} + 3 \text{HCl}(\text{aq})$                  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^- + 3/2 \text{H}_2$



# Aluminium: Verwendung

- Al + Legierungen  
**Werkstoffen** zum Bau von Profilen, Rohren und Blechen.
- **Lebensmittelindustrie:** Alu-Folie als Verpackungsmittel.
- Herstellung von **Kochgeschirr**, Milchkannen und Trinkbechern.
- Aluminiumbronze wird in **Rostschutzfarbe** eingesetzt und spielt bei der Herstellung von Feuerwerkskörpern und Sprengstoffen eine Rolle.
- Reinstes Aluminium wird in **elektrischem Leitermaterial** eingesetzt, z.B. in Hochspannungsleitungen.
- **Duraluminium** ist eine wichtige Aluminiumlegierung für den Fahrzeug- und Maschinenbau und für die Luftfahrt. Sie enthält neben dem Aluminium etwa 4% Cu, 0,5% Mg und 0,6% Mn (+Spuren an Fe und Si)

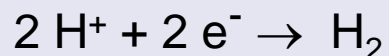




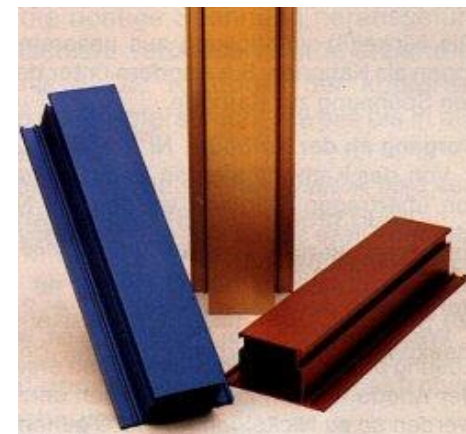
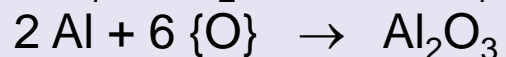
# Eloxalverfahren

## Eloxalverfahren (elektrische Oxidation des Aluminiums)

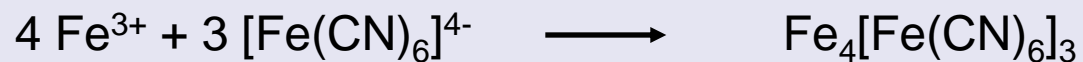
*Minus-Pol:*



*Plus-Pol:*



Oxidschicht mit Berliner Blau färben, bleibt als fest haftende Schicht





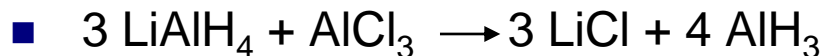
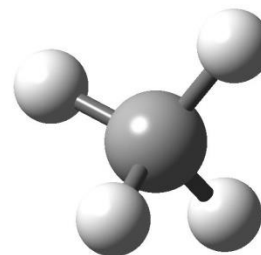
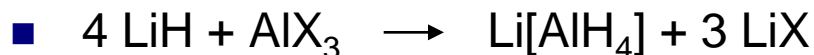
# Korund: Schleifen



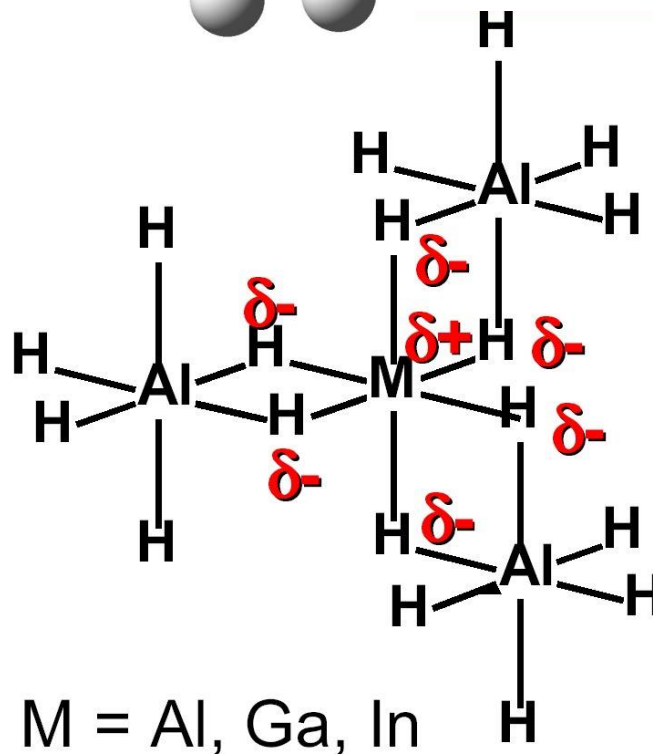
Korund,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ist sehr hart,  
wasser-, säure- und basenunlöslich.  
In den Strukturen dieser Verbindungen bilden  
die O-Zentren eine dichte Kugelpackung.  
Die Oktaederlücken sind mit Metall-Zentren besetzt.



# Al, Ga und In-Wasserstoffverbindungen



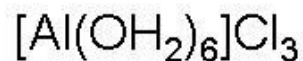
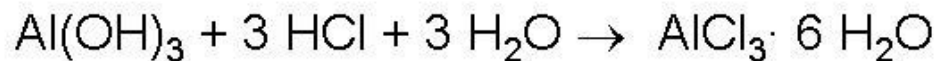
- $\text{MH}_3$ -Verbindungen  
 (M = Al, Ga, In) sind polymer  
 aufgebaut; sie enthalten wie  
 $\text{M}(\text{AlH}_4)_3$  oktaedrisch koordinierte  
 M-Zentren





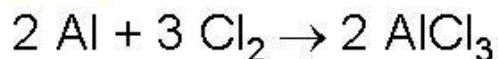
# Aluminiumchlorid

als Hydrat



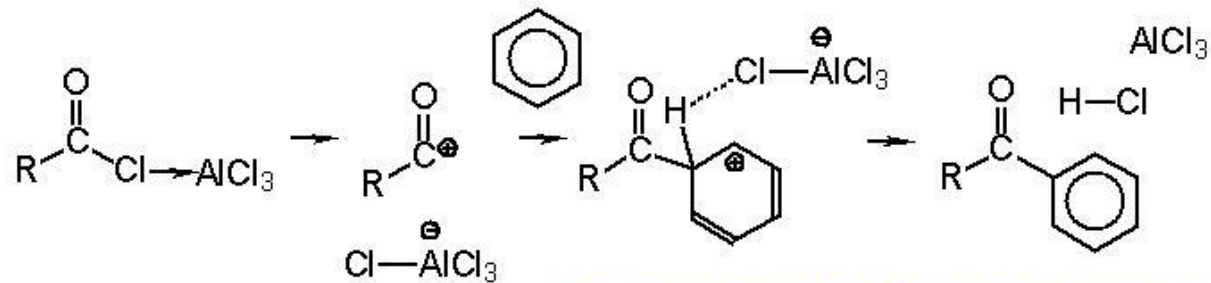
(→ Papierherstellung)

wasserfrei



$$\Delta H = -1409 \text{ kJ/mol}$$

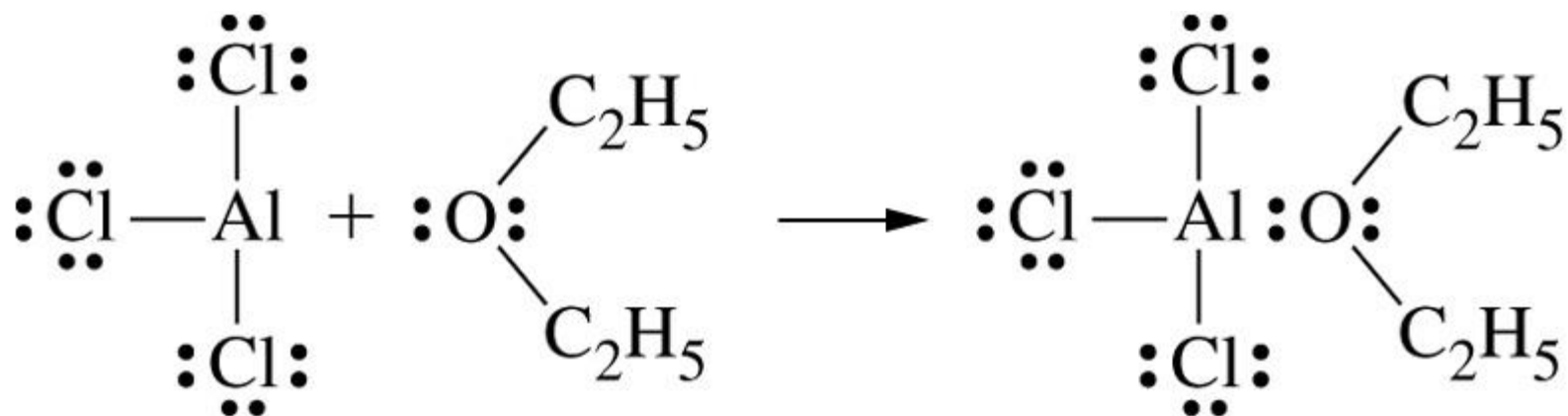
(→ Lewis-Säure-Katalysator  
in der Org. Synthese)



Beispiel: Friedel-Crafts Acylierung



# Stabilisierung durch Adduktbildung





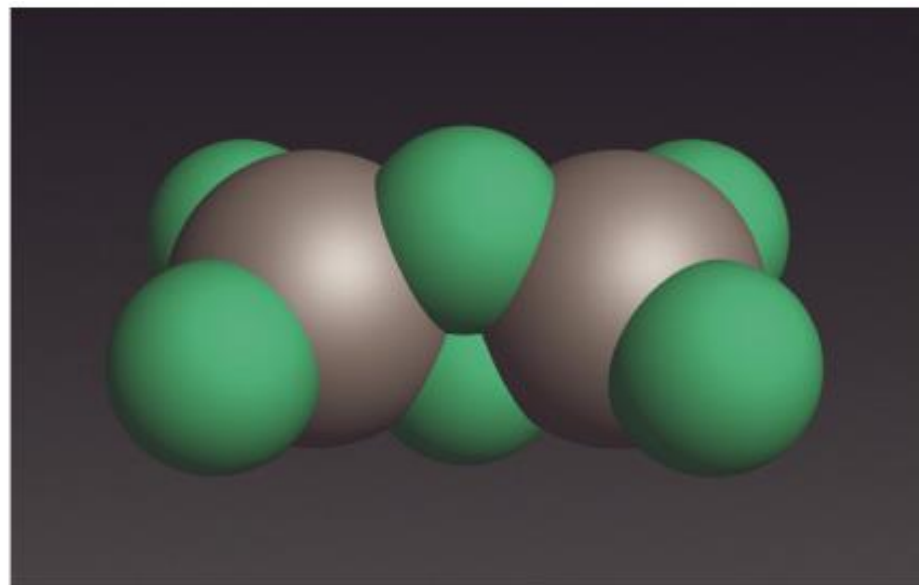
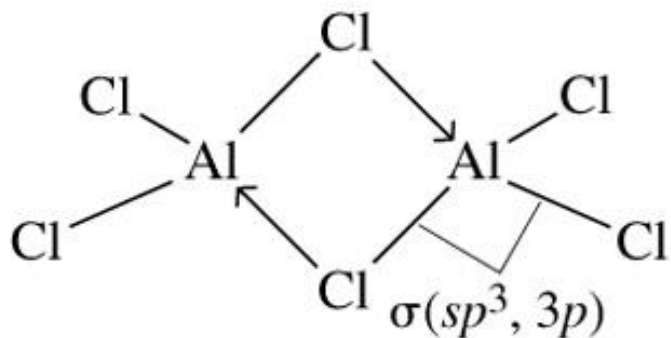
# Experimente

**$\text{AlCl}_3$  als Lewis-Säure** Saure Reaktion (Universalindikator)  
beim Einbringen von  $\text{AlCl}_3$  in Wasser

Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser versetzen



# Stabilisierung durch Dimerisierung

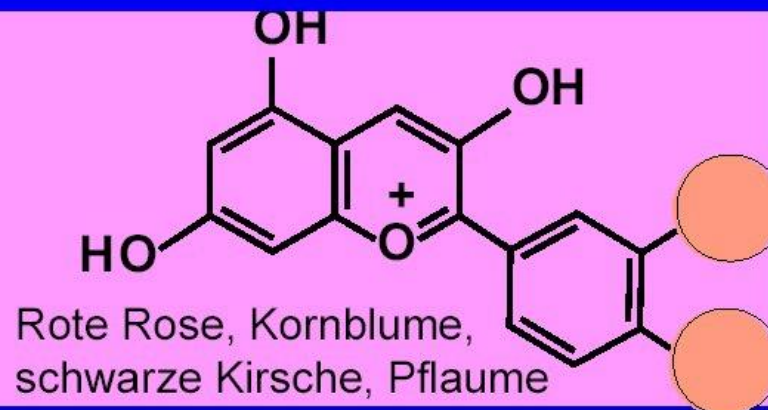




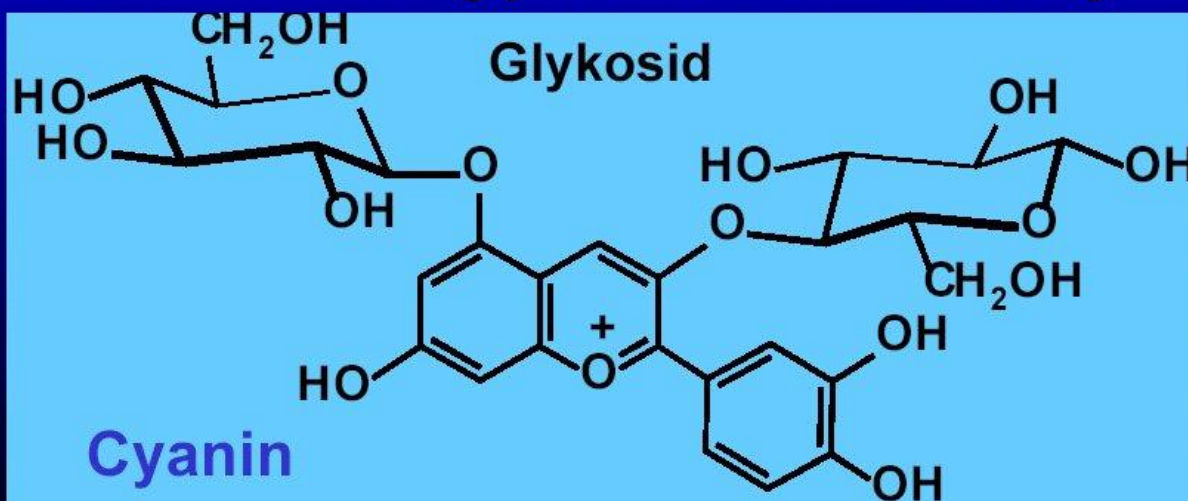


# Zusatz

## Zuckerfreien Chromophore der Blütenfarbstoffe: Anthocyanidine

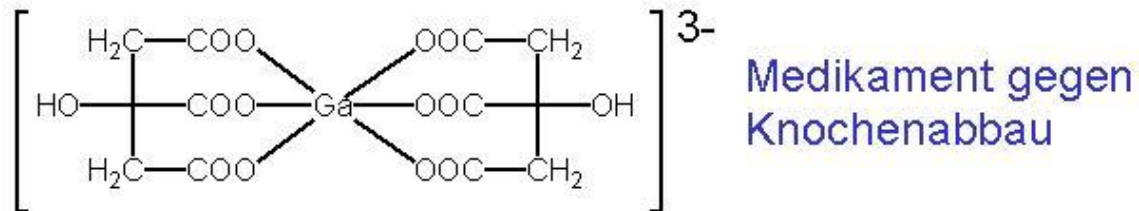
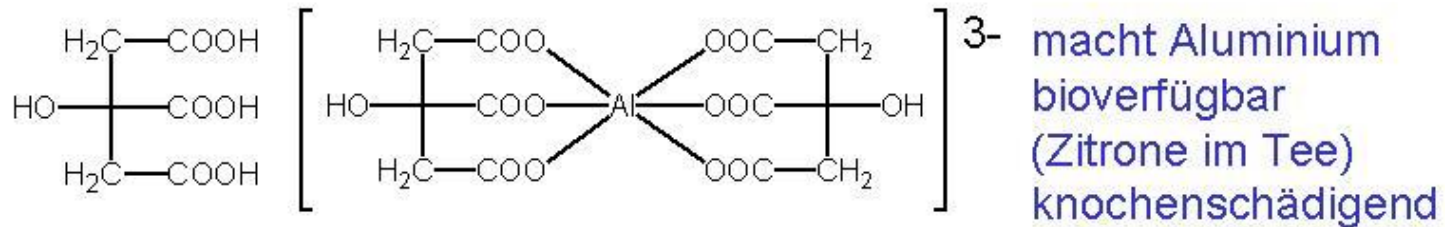
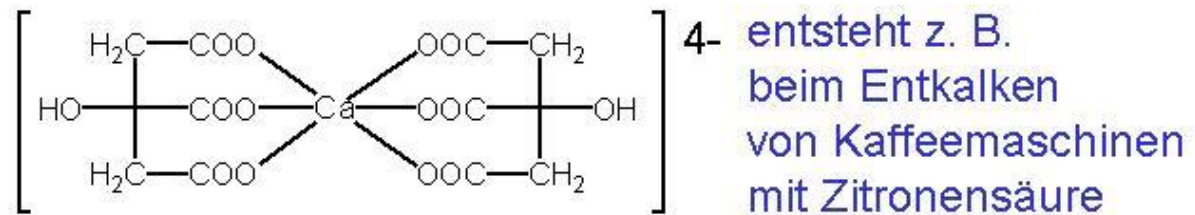


## Blütenfarbstoffe in glykosider Form: Anthocyane





# Citratkomplexe





## „Die Akte Alu“ (Doku 2013)

- Deodorants und Antitranspirantien ( $\text{AlCl}_3$ +Hydrate)
- Trinke und Essen aus Alu-Geschirr
- Lebensmittel (E 173, E 520 – 523, E 541 und E 554)
- direkten Zusammenhang zwischen Aluminium und diversen Krankheiten wie Demenz (Alzheimer), Brustkrebs und Lebensmittelunverträglichkeiten



**Deo ohne Aluminium**  
Antitranspirant ohne umstrittene Aluminiumsalze auf [www.deodorant-ohne-aluminium.de](http://www.deodorant-ohne-aluminium.de)



Ohne  
Aluminium-  
salze

Lupas Beauty &  
More Blog  
[Lupas-Blog.blogspot.com](http://Lupas-Blog.blogspot.com)



# Gallium engl. gallium, lat. gallia (alte Bezeichnung für Frankreich)

- Die Existenz des Elements "**Eka-Aluminium**" wurde schon 1871 von D.I. Mendelejew vorausgesagt.
- Dieses Element wurde von dem französischen Chemiker Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) im Jahre 1875 in Paris erstmals nachgewiesen.
- Er fand es in Zinkblenden aus den Pyrenäen und schlug den Namen "**Gallium**" in Anlehnung an den lateinischen Namen für Frankreich vor.



# Gallium: Eigenschaften

- weiß glänzendes, sehr weiches Metall, das bereits in der Handwärme schmilzt (**Schmp. 29,76 °C**)
- Gallium hat den größten Flüssigkeitsbereich aller bekannten Stoffe (ca. 2400°C, **Kp. 2204 °C**).
- relativ **unedles Metall**, das sich unter Wasserstoffentwicklung in verdünnten Säuren und langsam auch in heißem Wasser löst.
- Luft/Wasser beständig (**Passivierung**)
- große Ähnlichkeit zu Al-Verbindungen.
- Al/Ga -Legierungen niedrige Schmelzpunkt, die bei geringem Aluminiumgehalt auch heftig mit Wasser reagieren.





# Experiment

- Gallium schmelzen



# Gallium: Darstellung

- Gallium fällt als Nebenprodukt bei der Zink- und Aluminiumherstellung an. Bei der Bauxitaufbereitung scheidet sich das Metall aus dem gewonnenen Natriumaluminat an einer mit Quecksilber beschichteten Eisenkathode elektrolytisch ab.
- Je Tonne Bauxit lassen sich bis zu **60 Gramm Gallium** gewinnen.
- Die Reinigung des Galliums erfolgt durch eine nachfolgende **elektrolytische Raffination**. Aus dem gewonnenen hochreinen Gallium werden auch Einkristalle hergestellt.



# Gallium Verwendung

## Gallium, Galliumarsenid oder Galliumantimonid

- Leuchtdioden, Transistoren oder Laserdioden
- Thermometer mit schwer schmelzbarem Quarzglas und einer Galliumfüllung können Temperaturbereiche von -15 bis 1200°C messen.
- Bei automatischen Feuerlöschvorrichtungen wird das Metall aufgrund seiner niedrigen Schmelztemperatur als Sperrverschluss eingesetzt.
- Mit Zinn, Blei, Bismut oder Cadmium entstehen leicht schmelzbare Legierungen.



## Indium nach "Indigo" (aufgrund seiner blauen Spektrallinie)

- silberweiß glänzendes, relativ **weiches Schwermetall**
- 1863 in Freiberg/Sachsen in Zinkblende entdeckt (F. Reich (1799-1882))
- **weicher als Blei**
- Ähnlich wie beim Zinn kommt es beim Verbiegen eines Indiumstabes zu einem **knisternden Geräusch**. Die Schmelztemperatur ( $157^{\circ}\text{C}$ ) des Metalls ist sehr niedrig und liegt deutlich unter der von Blei ( $327^{\circ}\text{C}$ ) oder von Zinn ( $232^{\circ}\text{C}$ ).
- Flüssiges Indium benetzt Glas dauerhaft.

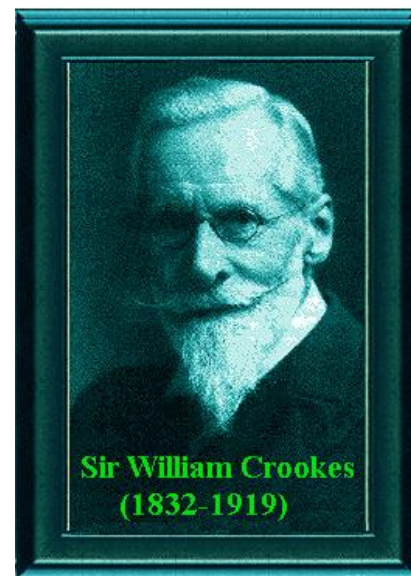




# Thallium

(griech. Tallós = "junger, grüner Zweig")

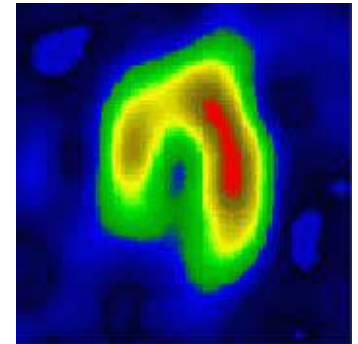
- sehr **weiches Schwermetall**, das dem Blei in seinen Eigenschaften ähnelt.
- An frischen Schnittflächen glänzt es **blauweiß**, an der Luft läuft es relativ schnell mattgrau an.
- Unterhalb von  $-270,55^{\circ}\text{C}$  zeigt es **Supraleitfähigkeit**.
- Thallium ist ein relativ **unedles Metall**, das sich an der Luft mit einer Oxidschicht überzieht.
- Im menschlichen Organismus wirken Thallium und seine Verbindungen **stark giftig und fruchtschädigend**. Wenige Milligramm des Elements oder einer Thalliumverbindung führen zu schweren Vergiftungen, die sich in Übelkeit, Brechreiz, Bauchkrämpfen, Durchfall, Nierenschäden und Haarausfall äußern können. Die langfristige Einnahme an geringen Konzentrationen verursacht chronische Vergiftungen.





# Stresstest

- **Thallium als Kontrastmittel zum sichtbar machen von verengten Herzgefäßen**



$^{201}\text{Tl}$  ( $\tau_{1/2} = 3 \text{ Tage}$ )



**SPECT**-Untersuchung = *single photone emmission computer tomography*)



## Zusammenfassung 3. Hauptgruppe

- Aluminium hat das niedrigste Oxidationspotential (d.h. die Reaktion  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ , ist am stärksten exotherm,  $\Delta E^\circ = -1.68 \text{ V}$  )
- Die stabilsten Oxidationsstufen sind +3 (B, Al, Ga, In) und +1 für Thallium (inert pair effect).



Ende



# Zusammenfassung

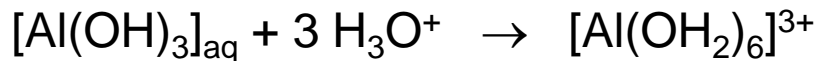
- Der saure Charakter der Hydroxide nimmt innerhalb der Gruppe mit Z ab.
- Borhydroxide reagieren sauer;
- $E(OH)_3$  ( $E = In, Tl$ ) reagieren basisch
- $TlOH + n H_2O \rightarrow [Tl(H_2O)_n]^+ + OH^-$  (vgl. Alkalihydroxide)
- $Tl^{+3}$  Verbindungen sind stark oxidierend.



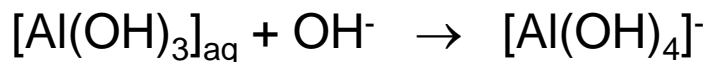
# Zusammenfassung

**Al, Ga-Hydroxide verhalten sich amphoter.**

Ein amphoterer Stoff löst sich sowohl in Säuren:



als auch in Basen:

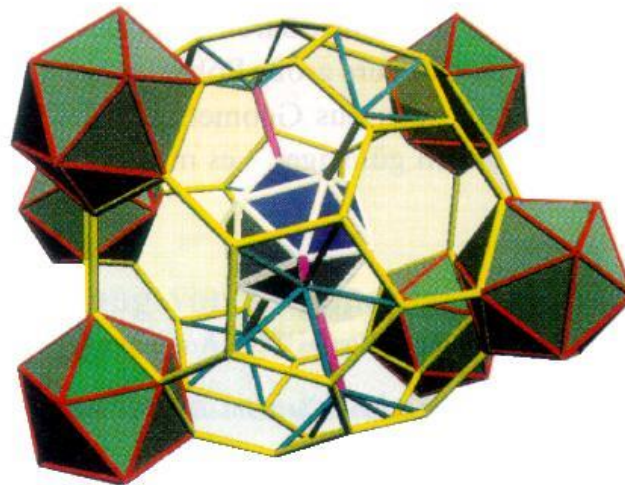
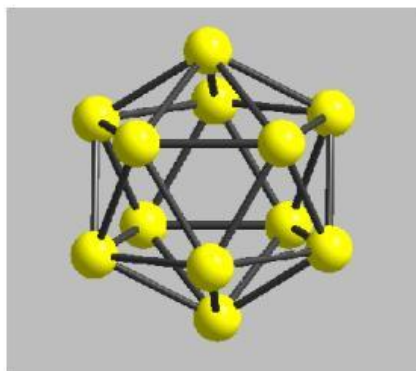


Dabei entstehen lösliche komplexe Ionen.



## Bor - Struktur

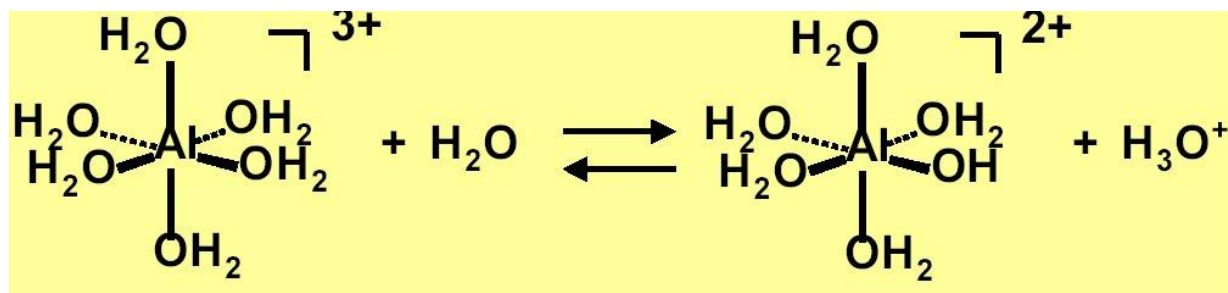
Bor bildet mindestens 6 verschiedene Modifikationen.  
Die stabilste ist das  $\beta$ -rhomboedrische Bor.  
Dabei kristallisiert das Bor in  $B_{12}$ -Einheiten,  
welche Ikosaeder-Geometrie besitzen.  
Diese  $B_{12}$ -Ikosaeder sind wieder von zwölf solchen umgeben.



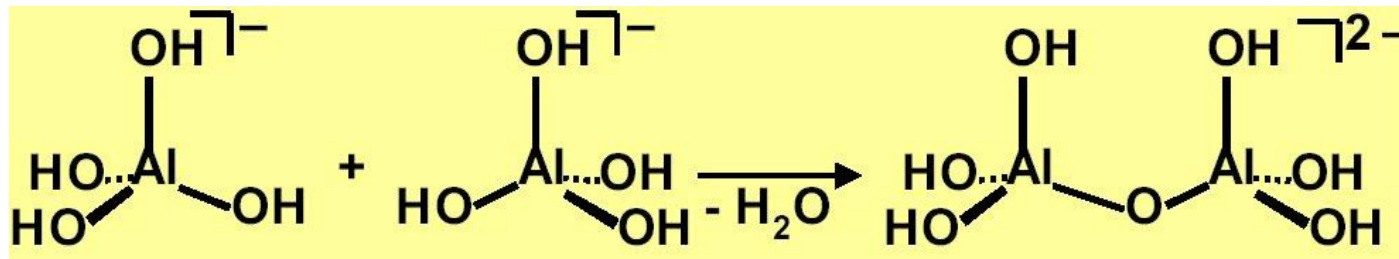


# Zusatz

- $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  ist eine typische Kationensäure



- $[\text{Al}(\text{OH}_4)]^-$  ist nur im alkalischen stabil.
- Es geht leicht Polykondensationsreaktionen ein.





**Kalkböden**  
 $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$  Puffer  
 neutral bis leicht basisch

**Feldspäte**  
 Aluminium-Silikatböden  
 gepuffert bei pH 5 - 6.5



pH < 5

**Lösliche  $\text{Al}^{3+}$ -Komplexe**



Verwitterung

**Hohe Ladungsdichte:  $3+ / 0.53\text{\AA}$**



pH < 2

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$

ATP bindet  $\text{Al}^{3+}$  mindestens  
 1000x stärker als  $\text{Mg}^{2+}$

**Thermodynamik**



**Kinetik**

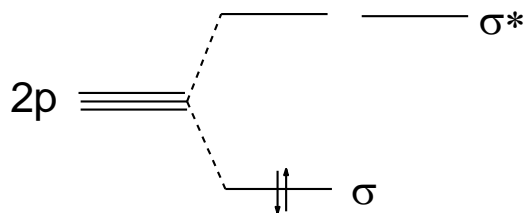
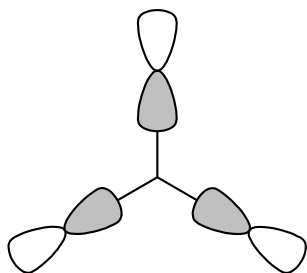
Verdrängung von  $\text{Mg}^{2+}$  aus seinen Komplexen  $\Rightarrow$  Störung  $\text{Mg}^{2+}$  abhängiger Stoffwechselfvorgänge (Kinasen, Cyclasen, Esterasen, Phosphatasen).



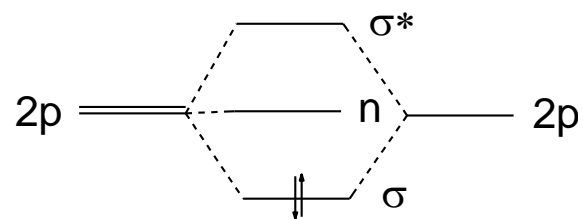
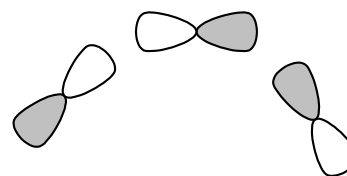
Ende



# Bindungsverhältnisse



Geschlossene 2-Elektronen-  
3-Zentren bindung



Offene 2-Elektronen-  
3-Zentren Bindung



# Zusatz

