

Gruppe 13 - Borgruppe

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1.	1 H							2 He
2.	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3.	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4.	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5.	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6.	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7.	87 Fr	88 Ra						

Metalle
 Nichtmetalle

Halbmetalle (Halbleiter)
 Edelgase

B



Al



Ga



In



Tl



Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

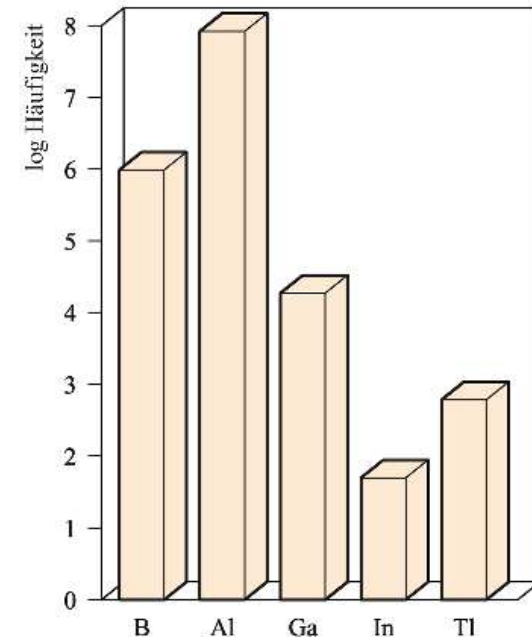
Geschichte:

- 1825 gewann der dänische Chemiker Hans Christian Ørsted stark verunreinigtes Aluminium durch Reduktion von Aluminiumchlorid (AlCl_3) mit Kalium.
- 1827 konnte Friedrich Wöhler erstmals reines pulverförmiges Aluminium auf dem gleichen Reaktionsweg herstellen.

Name: Der Name Aluminium ist von lat.: alumen = Alaun ($\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$) abgeleitet. Er wurde von Sir H. Davy geprägt, der sich vergebens um die Herstellung bemüht hatte.

Vorkommen:

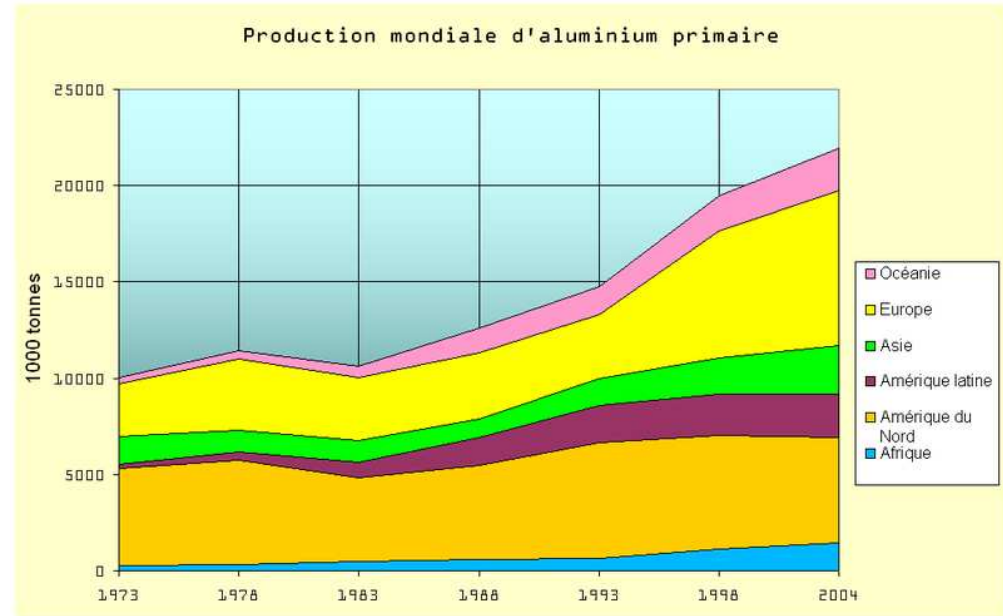
Meist als Alumosilicat (wie z.B. in Feldspat, Glimmer, Gneis, Granit, Ton, Kaolin), Bauxit, Korund Al_2O_3 (Schmirgel, Rubin, Saphir), Kryolith.



Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

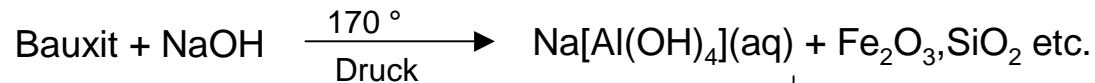
Herstellung:

Schmelzflusselektrolyse



1. Aufschluß des Rohstoffs Bauxit

Rohbauxit: Mischung aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2



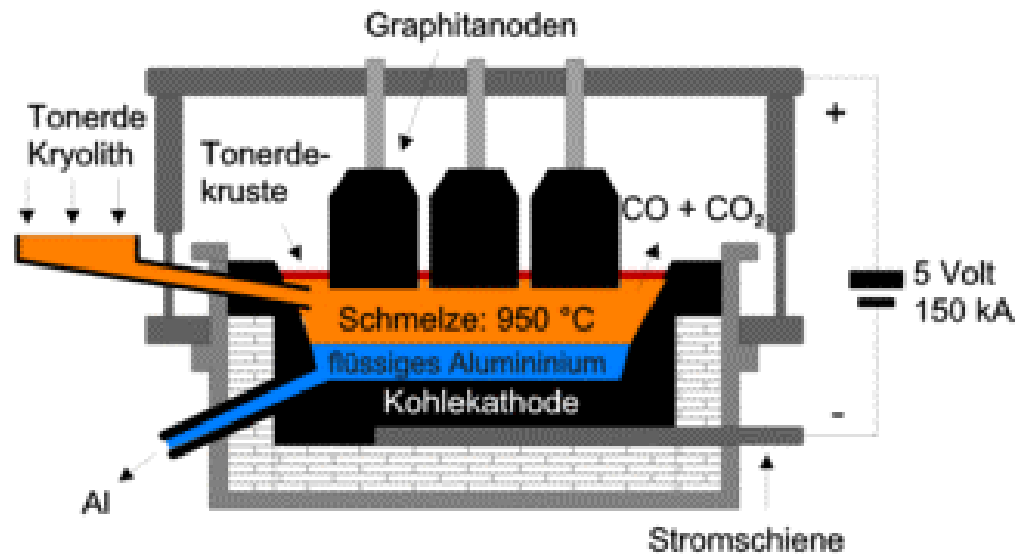
↓ Impfen



Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Herstellung:

2. Schmelzflußelektrolyse von Al_2O_3 und AlF_6^{3-}



- Enormer Energieverbrauch: 14-15 kWh / Tonne.
- Entstehung von hochtoxischem HF.

Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Physikalische Eigenschaften des elementaren Aluminiums:

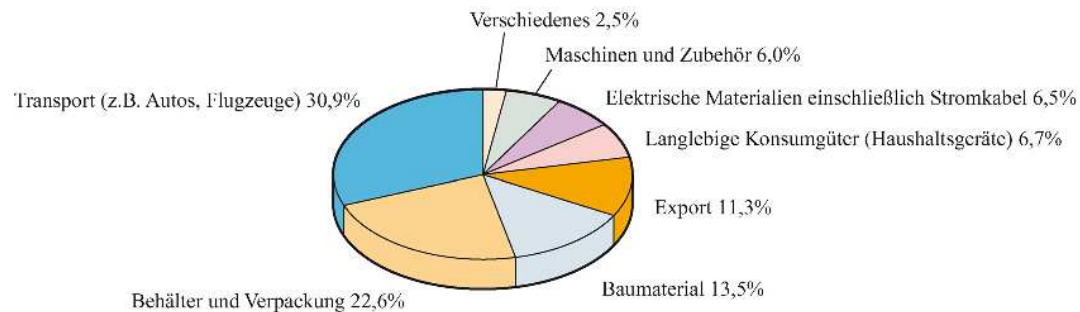
- Hartes Metall.
- Thermodynamisch nicht stabil bei Luftkontakt.
- Kinetisch stabil durch Al_2O_3 -Schicht.
- Schmelzpunkt: 933 K.
- Siedepunkt: 2134 K.
- „Eloxiertes“ Aluminium besitzt eine dickere Oxidschicht und ist chemisch noch inerte als unbehandeltes Al.
- Oxidschicht isoliert auch gegenüber Stromfluss.
- Kubisch-dichteste Kugelpackung (Koordinationszahl 12)



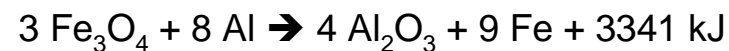
Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Anwendungen:

- Leichtmetall im Autobau, Luft- und Raumfahrt.
- Maschinenbau.
- Wärmetauscher (hohe Wärmeleitfähigkeit).
- Verpackungen.
- Legierungen mit Mg, Mn, Si, Cu sind härter und korrosionsbeständiger.



Eisenoxid in Kombination mit „Aluminiumgriess“ wird zum Schweißen verwendet
– *Thermit-Schweißen* – temperaturen von bis zu 2400 °C:

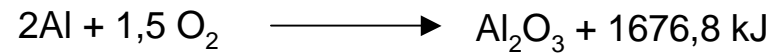


Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Chemische Eigenschaften:

- Standard Reduktionspotential: - 1,66 V → stark reduzierende Eigenschaften.
- Oxidationsstufe: +III.
- Geringe Elektronegativität: Salzartige Verbindungen.

- Fein verteiltes Al-Pulver verbrennt beim Erhitzen an der Luft:



- Aluminium ist löslich in nicht-oxidierenden Säuren: $\text{Al} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 1,5 \text{H}_2$
- Aluminium ist auch löslich in alkalischer Lösung: Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Im Vergleich zu Bor kann Aluminium auch KZ6 annehmen.
- Al kann $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen eingehen, Bor kann das nicht.

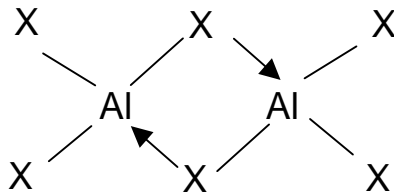
Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Chemische Eigenschaften:

Valenzabsättigung

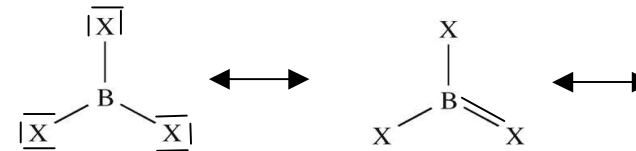
Al

1. Dreizentrenbindungen.
- ~~2. $p_{\pi}p_{\pi}$ - Bindungen.~~
3. Adduktbildung.



B

1. Dreizentrenbindungen.
2. $p_{\pi}p_{\pi}$ - Bindungen.
3. Adduktbildung.

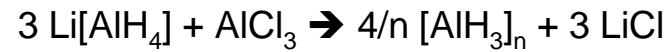


B-X Abstand:
X = F 131 pm
X = Cl 174 pm
X = Br 189 pm
X = I 210 pm

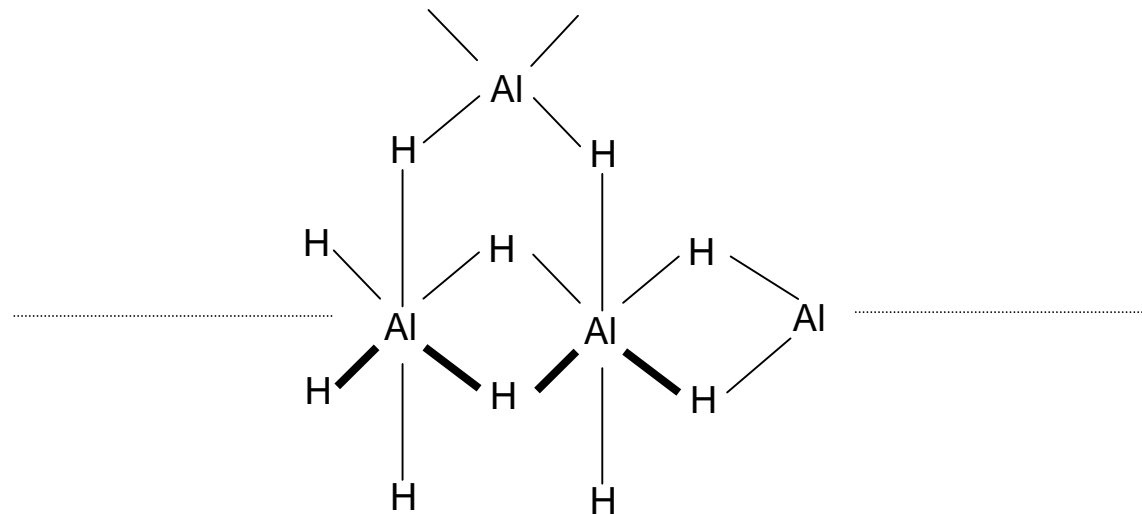
(12.10)

Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Aluminiumwasserstoff:



- 3-dimensionales Netzwerk – Al oktaedrisch von 6 H-Atomen koordiniert.
- AlH_3 nur in tiefgekühlter Matrix stabil.

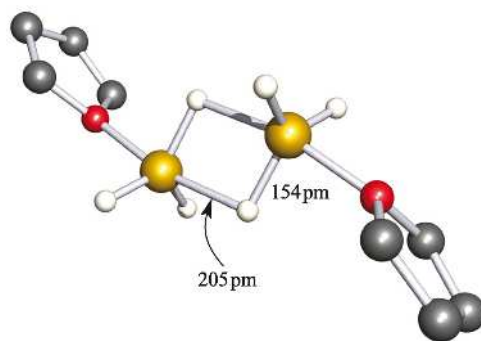
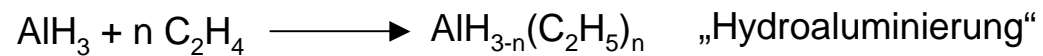
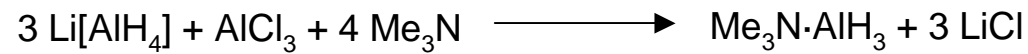
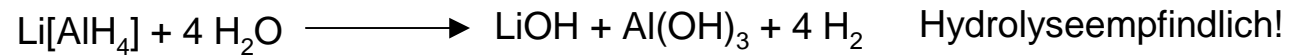
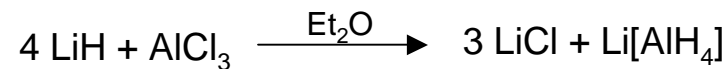


- Luft- und Feuchtigkeitsempfindlich.
- Bildet leicht Addukte.

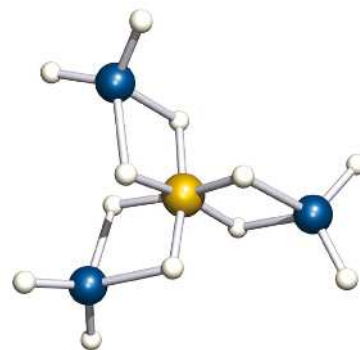
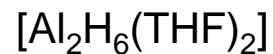
Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Aluminiumwasserstoff - Addukte:

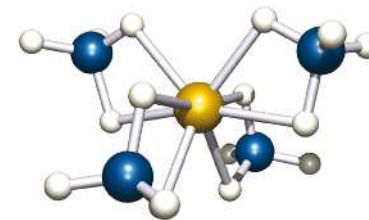
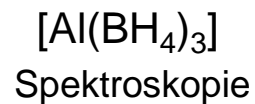
Addukte sind hervorragende Reduktions- und Hydrierungsmittel in der organischen Chemie!



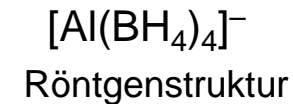
(a)



(b)

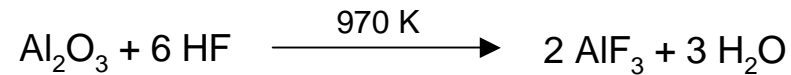


(c)

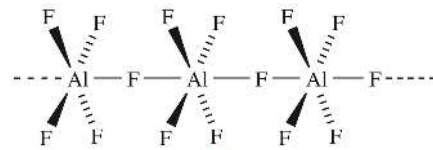
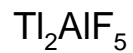


Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

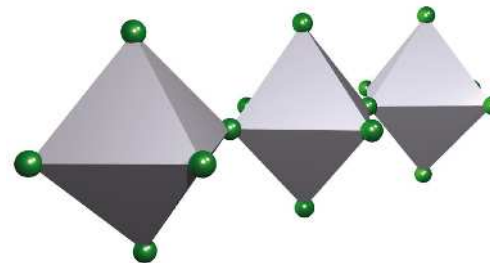
Aluminiumhalogenide: Oxidationsstufe +III



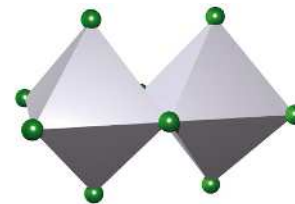
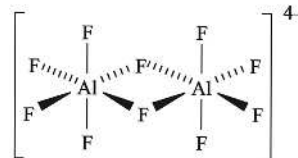
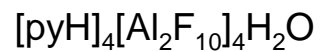
Struktur: Al besitzt oktaedrische Koordination und F wird von 2 Al eingeschlossen.,



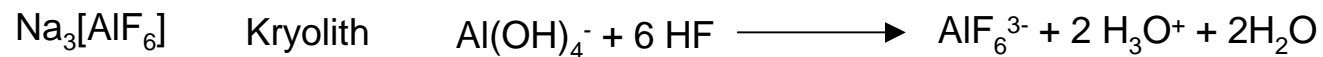
(12.14)



(12.15)



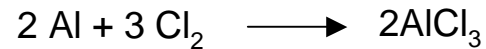
(12.16)



Erinnerung: Zugabe in der Schmelzflusselektrolyse zur Senkung der Schmelztemperatur!

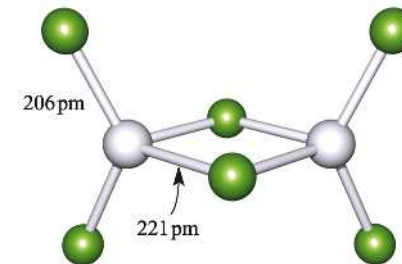
Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Aluminiumhalogenide: Oxidationsstufe +III

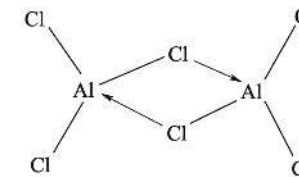


- Festes AlCl_3 : Schichtstruktur mit oktaedrisch koordiniertem Al.
- Gasförmig: Dimer bei niedrigen Temperaturen; Monomer bei höheren Temperaturen.

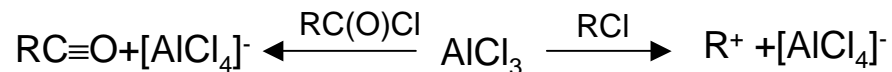
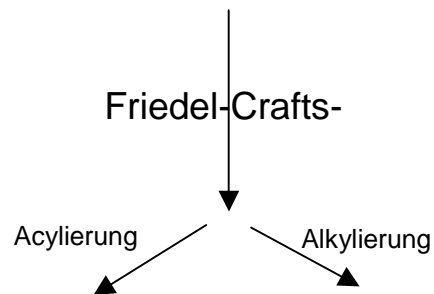
- Lewissäure!!
- Bildung von Addukten mit Elektronendonoren Et_2O und NH_3 .
- Heftige Reaktion bei der Zugabe von Wasser zu festem AlCl_3 .
- Hydratisierung von Abstraktion von Cl^- in verdünnten Lösungen.
- Bildung von AlCl_4^- bei Zugabe von Cl^- .



(a)



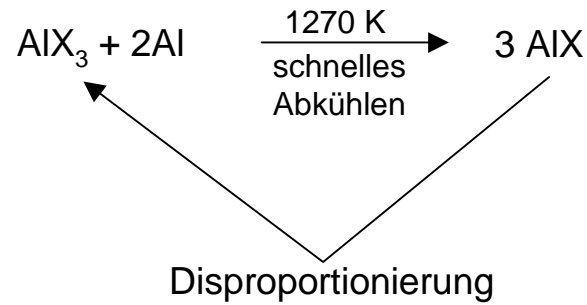
(b)



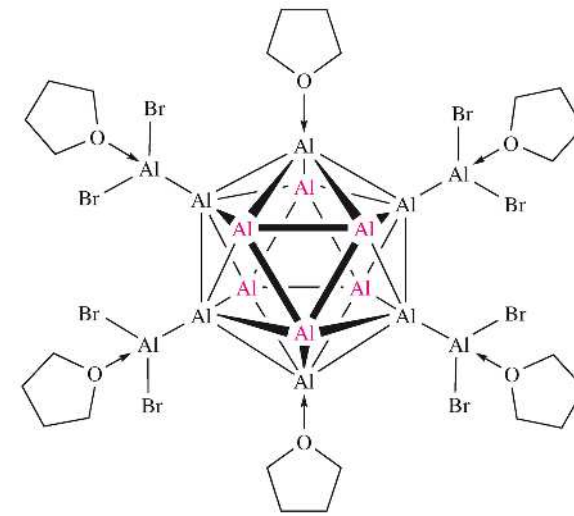
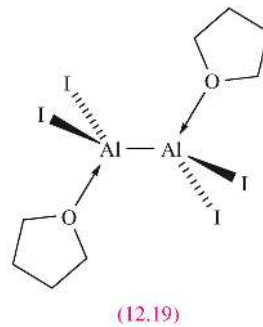
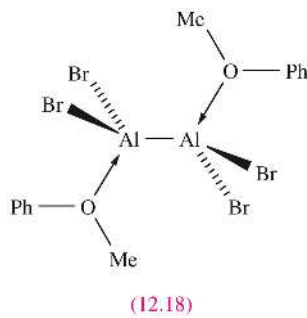
Ausserdem: AlBr_3 AlI_3

Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Aluminiumhalogenide: Oxidationsstufe +I



Ausserdem: Adduktbildung.



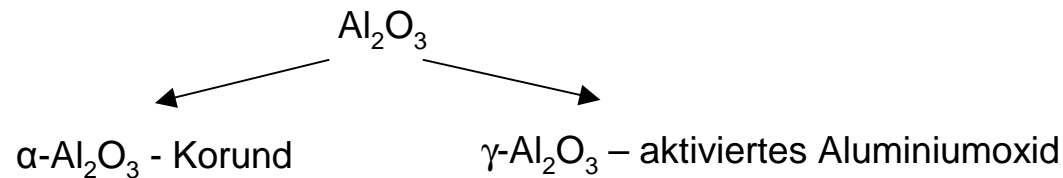
Al repräsentiert ein weiteres Al-Atom, das eine $\text{AlBr}_2(\text{THF})$ -Gruppe trägt

(12.20)

Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Sauerstoffverbindungen des Aluminiums:

Wichtigste Eigenschaft: Aluminiumoxide sind amphoter!

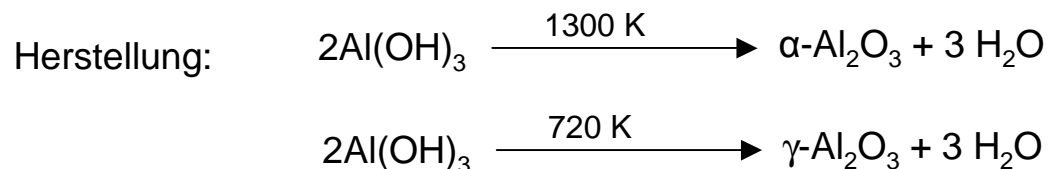


- hexagonal-dichteste Packung von O^{2-} Ionen; Al^{3+} besetzen 2/3 der Oktaederlücken.
- Extrem hart.
- Inert.

- Defekte Spinellstruktur.
- Katalytische und adsorbierende Eigenschaften.

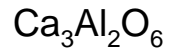


Anwendung als stationäre Phase in der Chromatographie.
Anwendung der hydratisierten Form ($\text{Al}(\text{OH})_3$) als „Beize“

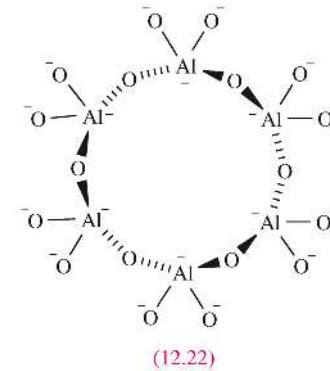


Natürliche Vorkommen u.a.: $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ – Diaspor; $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ - Gibbsit

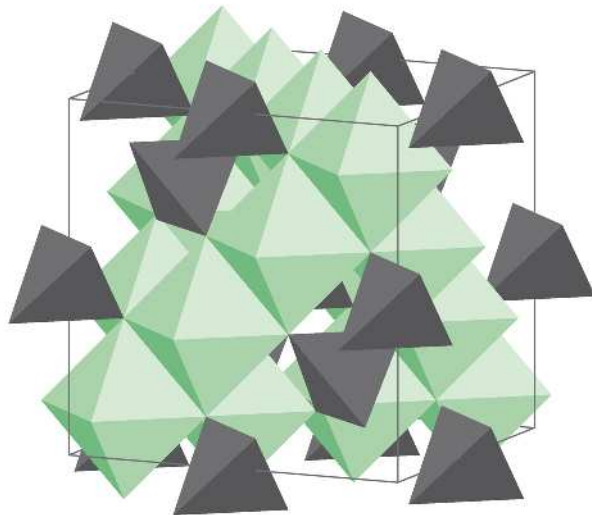
Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium



Verwendung in Portland-Zement



Spinelle: z.B. MgAl_2O_4



Die inverse Spinellstruktur von Fe_3O_4 . Es sind die Elementarzelle, die tetraedrische und oktaedrische Umgebung der Fe-Zentren gezeigt. Die Ecken jedes Tetraeders und jedes Oktaeders werden von O-Atomen besetzt.

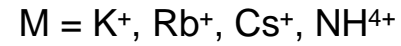
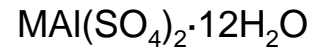
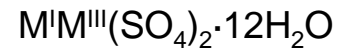
1. Kubisch-dichteste Kugelpackung von O^{2-} .
2. $1/8$ der Tetraederlücken gefüllt mit A^{2+} -Ionen.
3. $1/2$ der Oktaederlücken gefüllt mit B^{3+} -Ionen.

Kubisch-dichteste Kugelpackung:

$$\begin{aligned}n(\text{oktaedrische Lücken}) &= n(\text{O}^{2-}) \\n(\text{tetraedrische Lücken}) &= 2 n(\text{O}^{2-})\end{aligned}$$

Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Alaun



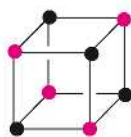
Anwendung als Beizmittel, um Textilien empfänglich für Farbstoffe zu machen (K-Alaun).



Austausch des Al^{III} durch Fe^{III} und oktaedrische Koordinierung von Fe^{III} durch Wasser ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)

Gruppe 13 – Borgruppe - Aluminium

Stickstoffverbindungen des Aluminiums: AlN – Synthese aus den Elementen (Wurtzit-Struktur)



● = AlR
● = NR'

$(RAINR')_4$

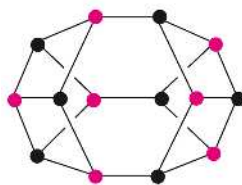
z.B. R = H, R' = ⁱPr, ^tBu
R = Me, Et; R' = ⁱPr



● = AlR
● = NR'

$(RAINR')_6$

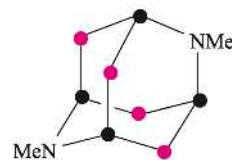
z.B. R = H, R' = ⁿPr, ⁱPr
R = Me, Et; R' = ⁱPr



● = AlR
● = NR'

$(RAINR')_7$

z.B. R = Me, R' = Me, Et

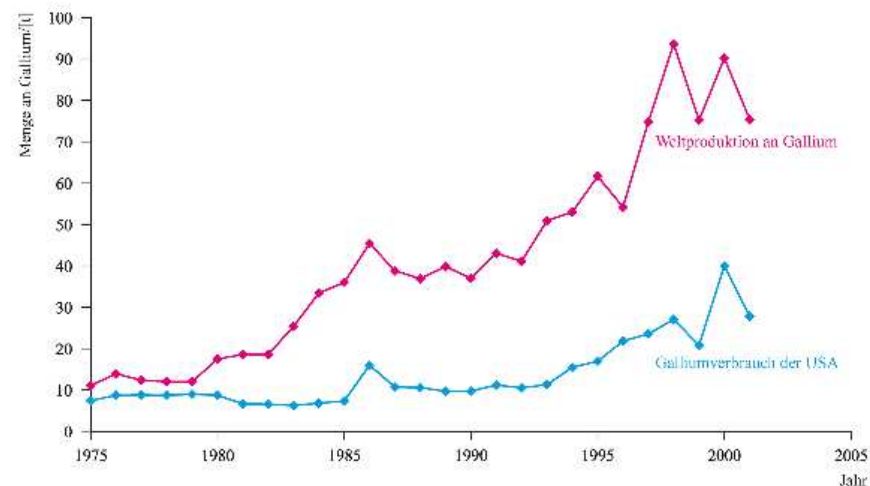


● = AlCl
● = NMe₂

$(AlCl)_4(NMe_2)_4(NMe)_2$

Gruppe 13 – Borgruppe – Gallium

- Gallium:**
- 1875 von Lecoq de Boisbaudran mit Hilfe der Spektralanalyse in Zinkerzen von Pierrefitte (Pyrenäen) entdeckt.
 - Benannt zu Ehren der Grand'e Nation (1885- Entdeckung von Germanium ☺).
 - Vorkommen: Bauxit, Zinkblenden, Mansfelder Kupferschiefer.
 - Nebenprodukt der Aluminiumproduktion.
 - Verwendung in der Halbleitertechnik (Mobiltelefone) – Galliumphosphide, -arsenide, -antimonide.
 - Schmelzpunkt: 29,8 °C.
 - Siedepunkt: 2403 °C. → Verwendung in Hochtemperaturtermometern-
 - Chemische Eigenschaften ähneln stark dem Aluminium.
 - E = -0.529 V.
 - Giftig



Gruppe 13 – Borgruppe – Indium

Indium:

- 1863 von Reich und Richter (Bergakademie Freiberg) entdeckt.
- Nach Indigo-gefärbter Spektrallinie benannt.
- Vorkommen: Bauxit, Zinkblenden, Mansfelder Kupferschiefer.
- Chemische Eigenschaften ähneln stark dem Gallium.
- $E = -0.338 \text{ V}$.
- Herstellung durch Elektrolyse von $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$.
- Verwendung in der Halbleitertechnik – Photozellen, Transistoren.
- Verwendung als Legierungszusatz.
- Indium-dotiertes SnO_2 findet Verwendung als transparente leitende Beschichtung.



Displays, Elektrolumineszenzlampen ...



Fenster mit ITO-Ueberzug
vermindert Radarecho.

Gruppe 13 – Borgruppe – Thallium

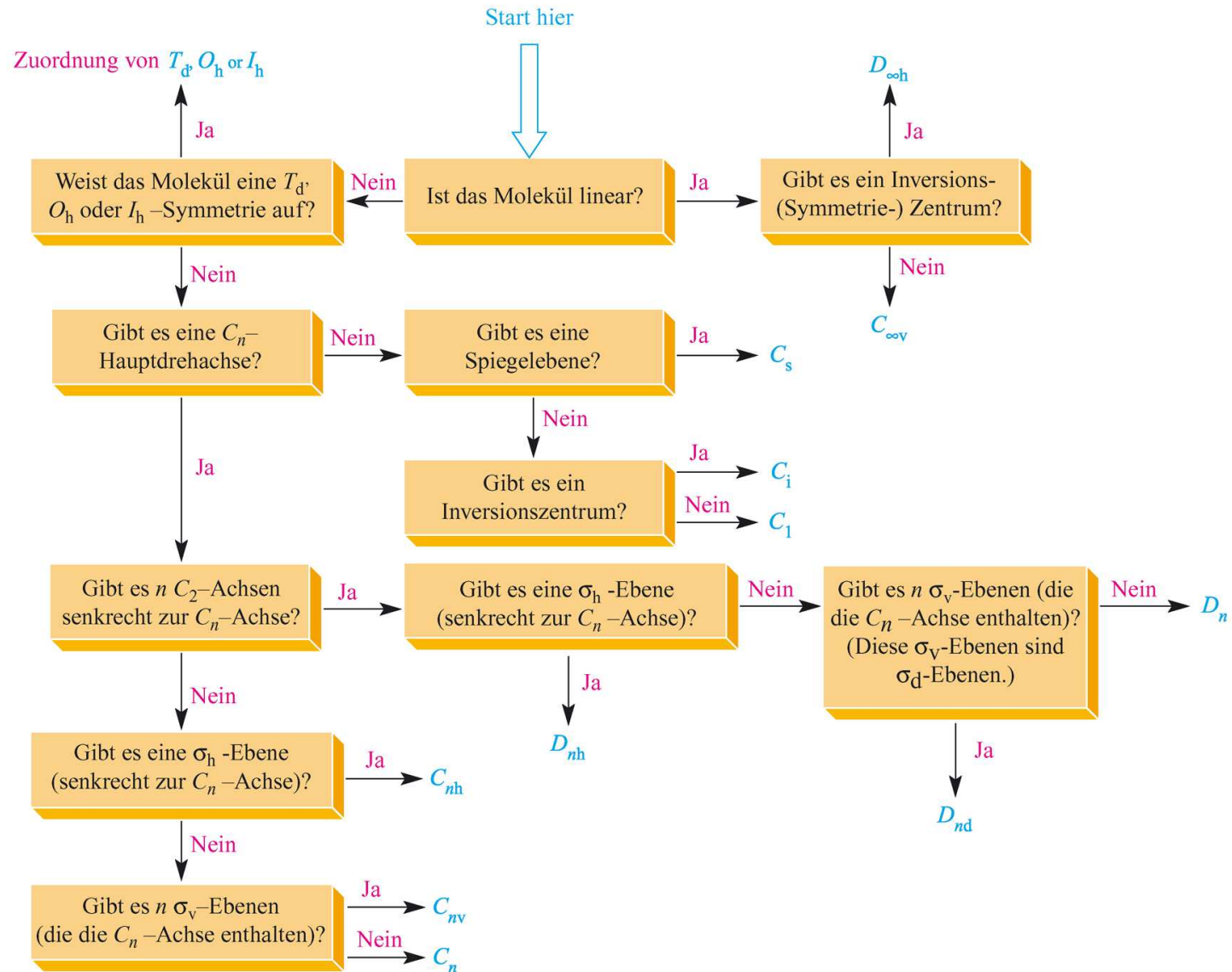
Thallium:

- Von “thallos”, griech. grüner Zweig – intensiv grüne Flammenfärbung.
- 1861 von Sir William Crookes spektroskopisch in Rückständen der Schwefelsäureproduktion gefunden.
- Vorkommen in sulfidischen Erzen des Eisens, des Zinks, des Bleis und des Kupfers und auch im Mansfelder Schiefer.
- Tl_2SO_4 wurde früher als Rattengift verwendet.
- Thalliumsulfid in Infrarotdetektoren.
- **Thallium und alle seine Verbindungen sind stark toxisch.**
- Viele Tl-Verbindungen sind 1-wertig, d.h. im Gegensatz zu z.B. Al ist die Oxidationsstufe 1 stabiler als die Ox.-Stufe III.
- $E = -0.335 \text{ V}$



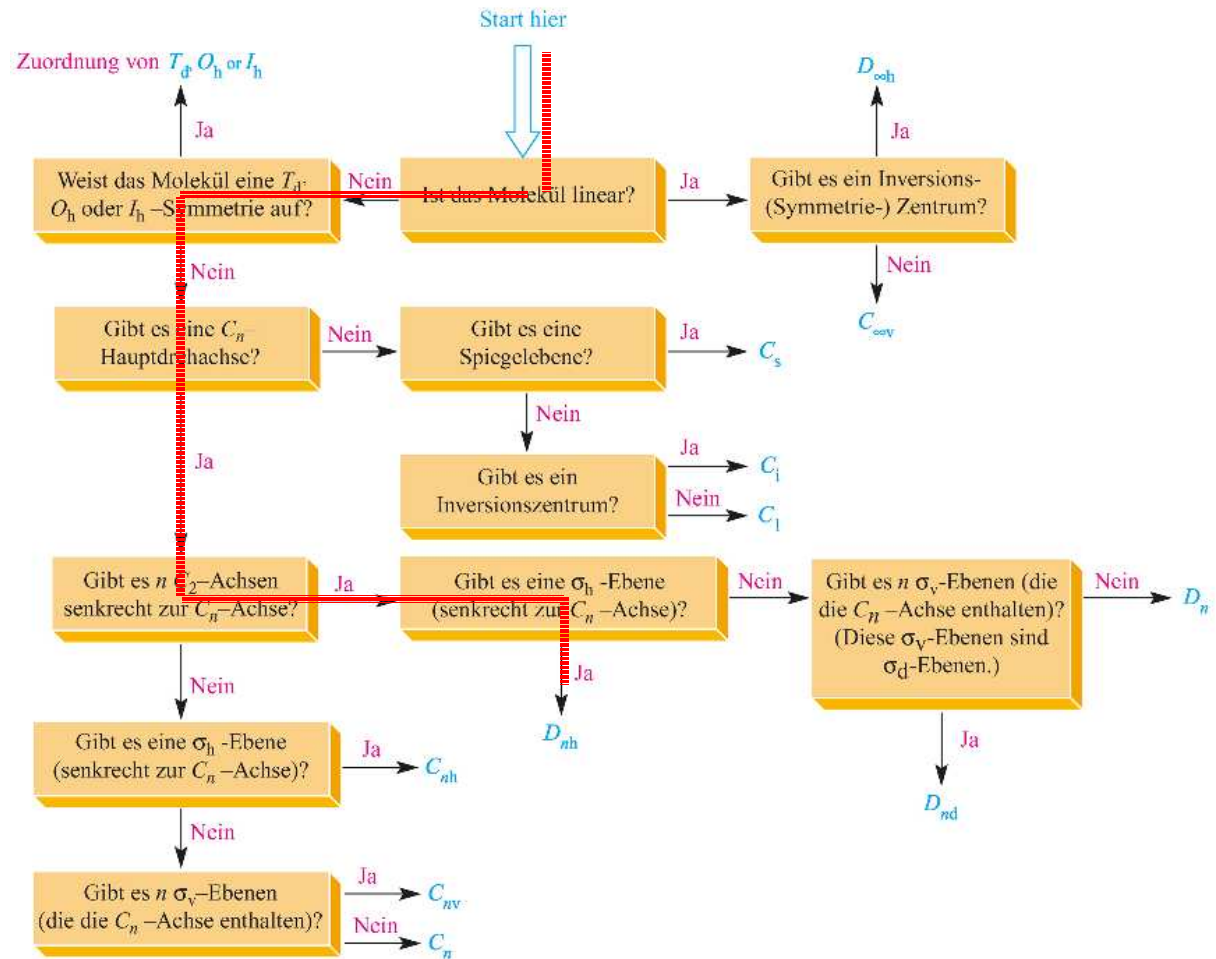
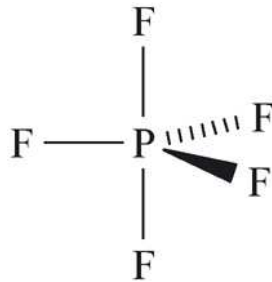
Exkurs – Symmetrieoperationen & Punktgruppen

Zuordnung zu Punktgruppen



Exkurs – Symmetrieoperationen & Punktgruppen

Zuordnung zu Punktgruppen



Exkurs – Symmetrioperationen & Punktgruppen

