

Ομάδα 13 (IIIA): Η Οικογένεια του Βορίου

Τα στοιχεία της Ομάδας 13 δεν είναι ούτε ιδιαίτερα ηλεκτροθετικά, ούτε ιδιαίτερα ηλεκτραρνητικά.

Ο **Βόρακας** (borax), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ήταν το πρώτο ορυκτό του βορίου που είχε χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για την κατασκευή γυαλιού.

Το **Αργίλιο** ή **Αλουμίνιο** είναι το τρίτο πιο **άφθονο** στοιχείο στο στερεό φλοιό της γης μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Γνωστά ορυκτά για τη σκληρότητα τους : το **κορούνδιο**, (καθαρό Al_2O_3) και η **σμύριδα** με οξείδια σιδήρου και πυριτίου που χρησιμοποιείται ως **λειαντικό** (σμυριδόχαρτο).

Το **ΐνδιο** ανακαλύφθηκε το 1863 και πήρε την ονομασία από τη **κυανή** γραμμή στο φάσμα του.

Το **Θάλιο** το 1881 με τη **πράσινη** φασματική γραμμή.

Ομάδα 13: Η Οικογένεια του Βορίου

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση στην εξωτερική τροχιά είναι ns^2np^1 .

Τα **B** και **Al** συνήθως έχουν **A.O. +3**.

Τα **βαρύτερα Ga, In, Tl**, λόγω του **δραστικού πυρηνικού φορτίου** έχουν την τάση συγκράτησης των δύο **s-ηλεκτρονίων** τους, οπότε αυτά έχουν σταθερότερο **A.O. +1**.

Το **βόριο**, είναι το μόνο **αμέταλλο** στοιχείο της ομάδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8Ε.1 Τα στοιχεία της ομάδας 13

Διαμόρφωση σθένους: ns^2np^1

Z	Όνομα	Σύμβολο	Γραμμομοριακή μάζα (g·mol ⁻¹)	Σημείο τήξης/°C	Σημείο ζέσης/°C	Πυκνότητα [†] (g·cm ⁻³)	Φυσιολογική μορφή*
5	βόριο	B	10,81	2300	3931	2,47	κονιώδες καστανό μεταλλοειδές
13	αργίλιο	Al	26,98	660	2467	2,70	ασημί-λευκό μέταλλο
31	γάλλιο	Ga	69,72	30	2403	5,91	ασημί μέταλλο
49	ίνδιο	In	114,82	156	2080	7,29	ασημί-λευκό μέταλλο
81	θάλιο	Tl	204,38	304	1457	11,87	μαλακό μέταλλο

*Φυσιολογική μορφή, σημαίνει τη μορφή στην οποία υφίσταται το στοιχείο στους 25 °C και 1 atm.

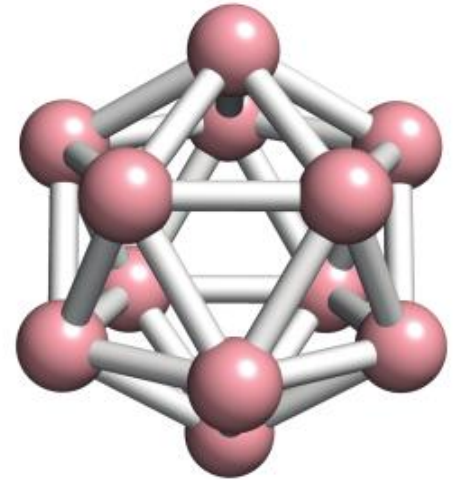
Το **Ga** επειδή έχει **χαμηλό Σ.τ. 30 °C** και **υψηλό Σ.ζ. 2403 °C** χρησιμοποιείται στα θερμόμετρα υψηλών θερμοκρασιών.

Τα Στοιχεία της Ομάδας 13 _ Βόριο

Το Βόριο έχει πολλές **αλλοτροπικές μορφές**. Η συνηθέστερη είναι οι κρυσταλλικές εικοσαεδρικές συστάδες των **12 ατόμων**. Κανονικά **εικοσάεδρα** που το καθένα έχει **20 Δελτάεδρα (Δ)**.

Το Βόριο, είναι μαύρο, πολυμερές, πολύ σκληρό και χημικά αδρανές.

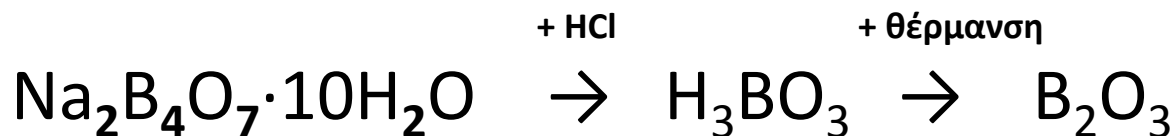
Οι ίνες του βορίου είναι σκληρές και ενσωματώνονται σε πλαστικά. Είναι περισσότερο **άκαμπτες** σε σύγκριση με το χάλυβα, ωστόσο **ελαφρότερες** από το αργίλιο, οπότε συναντώνται στα **αεροσκάφη**, σε **βλήματα** και σε **θωράκιση σώματος**.



B₁₂

Τα Στοιχεία της Ομάδας 13 _ Βόριο

Το **Βόριο** παρασκευάζεται από το ορυκτό **βόρακα**, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

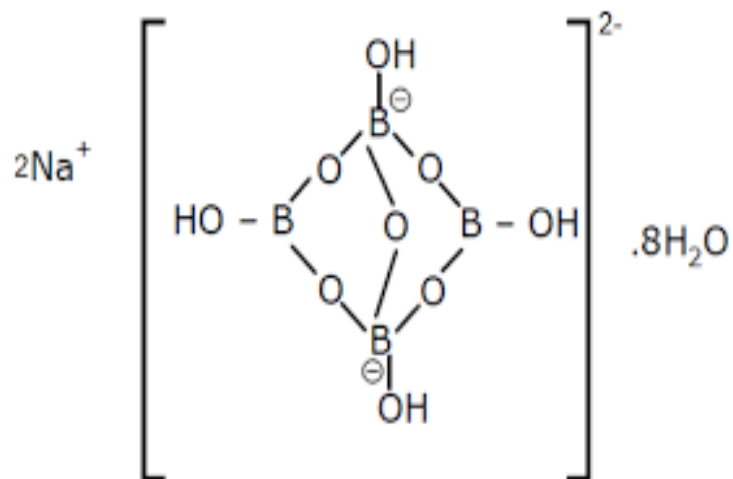


και αναγωγή με Mg:



Η ακριβής δομή του βόρακα είναι $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής του σμάλτου
και των ανθεκτικών γυαλιών (pyrex).



Δομή βόρακα

Τα Στοιχεία της Ομάδας 13 _ Βόριο

Σταθμοί στη χημεία του Βορίου:

- Η ανακάλυψη της **εικοσαεδρικής δομής**.
- Η θεωρία των **δεσμών τριών κέντρων B-H-B, B-B-B** και των **πολυκεντρικών δεσμών B-B**.

Σημαντικά χαρακτηριστικά:

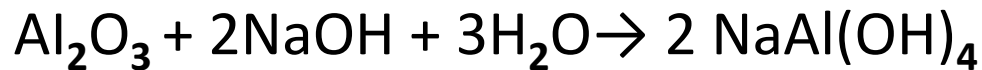
- Η απουσία του κατιόντος B^{3+}
- Υψηλή ισχύς του δεσμού B-O
- Αμέταλλο με 3 ηλεκτρόνια σθένους.

Τα Στοιχεία της Ομάδας 13 _ Αργίλιο ή Αλουμίνιο

Η πηγή για το αργίλιο είναι ο **βωξίτης**, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, όπου $x=1$ ως 3.

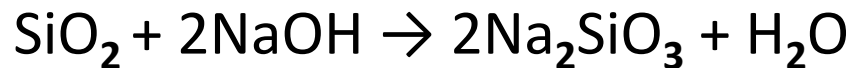
Ο βωξίτης όμως περιέχει και σημαντικές ποσότητες **Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2**

Η επεξεργασία του βωξίτη σε **αλουμίνα**, Al_2O_3 , γίνεται με τη **διεργασία Bayer**. Το μετάλλευμα, διαλύεται σε NaOH οπότε σχηματίζεται το ευδιάλυτο αργλικό νάτριο, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ($\equiv \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)



Τα Fe_2O_3 και TiO_2 δεν διαλύονται και απομακρύνονται με διήθηση.

Το SiO_2 διαλύεται προς πυριτικό άλας:



Με αέριο CO_2 σχηματίζονται **αδιάλυτο $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s)** και ευδιάλυτο



Το Na_2SiO_3 παραμένει διαλυμένο.

Το **$\text{Al}(\text{OH})_3$** διαχωρίζεται με διήθηση και με θέρμανση στους 1200°C μετατρέπεται σε **αλουμίνα**, Al_2O_3 και παρουσία **κρυολίθου**, Na_3AlF_6 ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) με ηλεκτρόλυση τήγματος, λαμβάνεται στην κάθοδο το μεταλλικό **Al**. (Δεν είναι δυνατή η ηλεκτρόλυση υδατικού δ/ματος ($E^0 \text{Al} = -1.66 \text{ V}$))

Τα Στοιχεία της Ομάδας 13 _ Αργίλιο ή Αλουμίνιο, Al

Η αλουμίνη δεν είναι αγωγός του ηλεκτρισμού και έχει σ.τ. **2050 °C**, ο κρυόλιθος **1000 °C** και είναι αγώγιμος. Το **ευτηκτικό μίγμα κρυόλιθου/αλουμίνας** τήκεται σε **875-950 °C**. Επομένως, η προσθήκη του κρυολίθου γίνεται για δύο λόγους:

- α) μειώνει σημαντικά την θερμοκρασία**
- β) καθιστά το τήγμα αγωγίμο και κατάλληλο για ηλεκτρόλυση τήγματος, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3/2\text{O}_2$)**

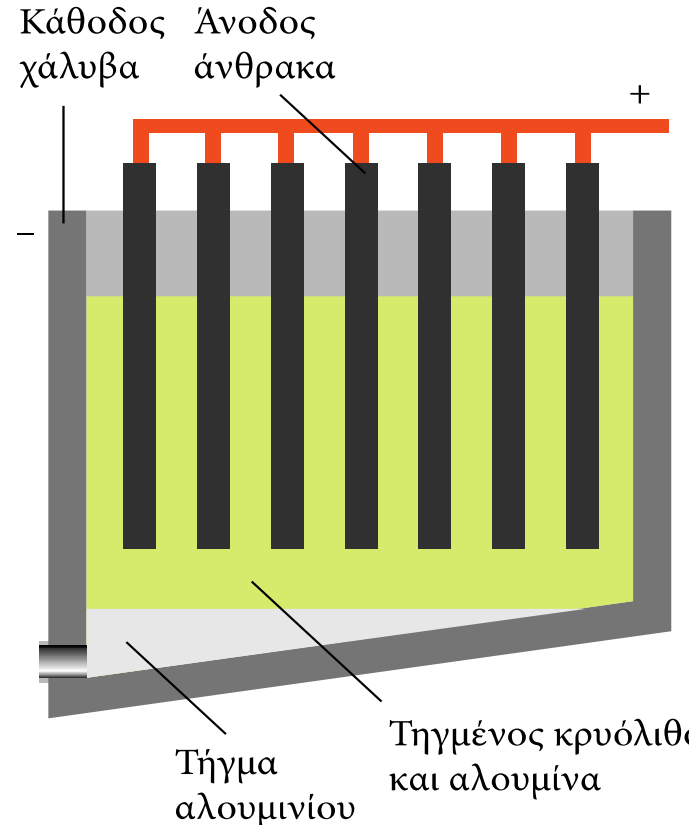
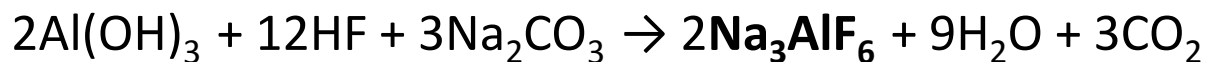
Κάθοδος (από χάλυβα): $2\text{Al}^{3+} + 6e \rightarrow 2\text{Al}$

Άνοδος (από γραφίτη): $3\text{O}^{2-} \rightarrow 3/2\text{O}_2 + 6e$

Η βιομηχανία παραγωγής αργιλίου είναι πολύ **ηλεκτροβόρα** (20 kWh ανά kg Al)

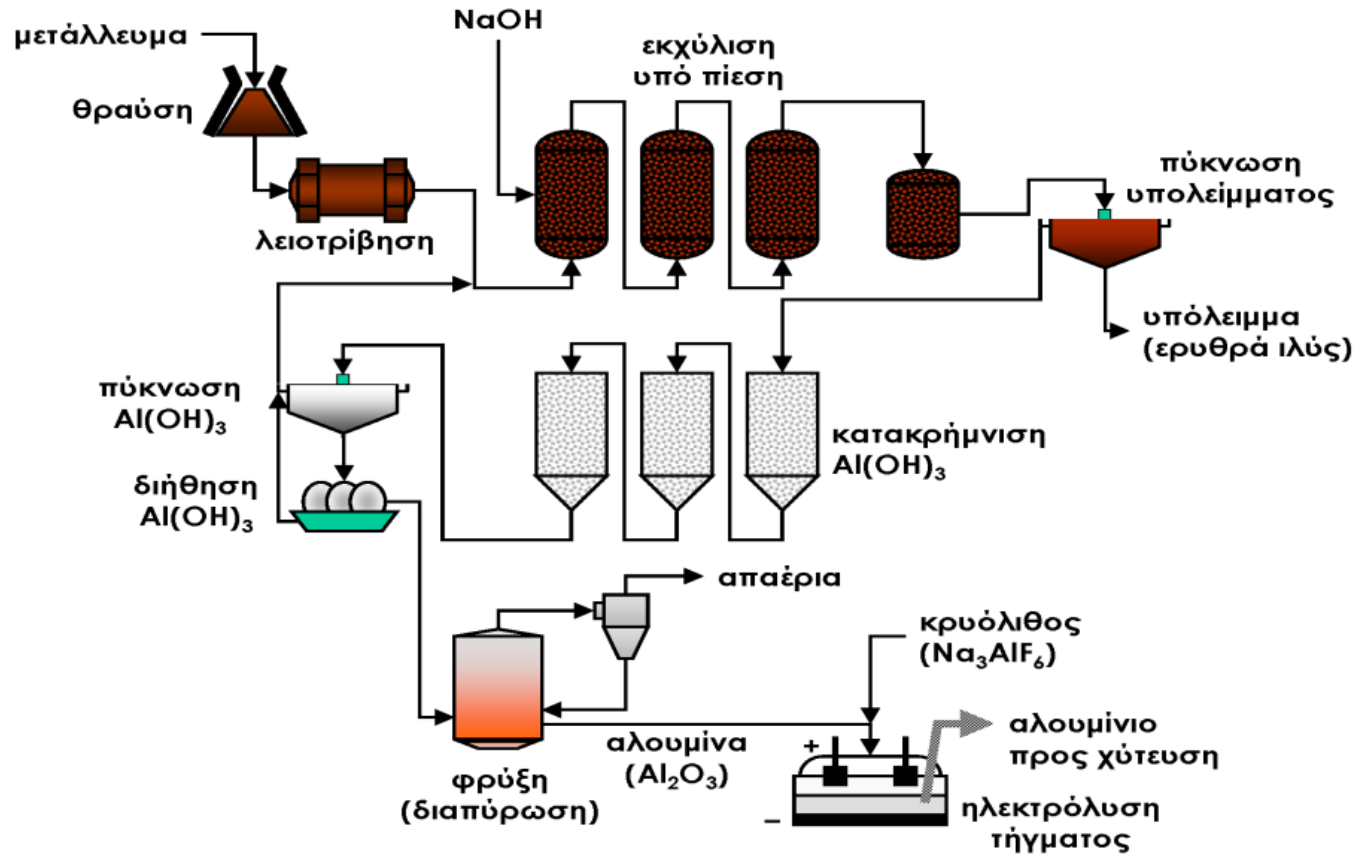
Το **ανακυκλωμένο αλουμίνιο** χρειάζεται μόνο το 5% αυτής της ενέργειας.

Παραγωγή **τεχνητού κρυολίθου**, Na_3AlF_6 :



Καθαρό Al παραλαμβάνεται στον πυθμένα (σ.τ.: 660 °C)

Παραγωγή αλουμίνας με τη μέθοδο Bayer



Ηλεκτρολυτική παραγωγή αλουμίνιου από διαλύματα αλάτων του σε απρωτικούς οργανικούς διαλύτες

Είναι δυνατή η **ηλεκτρολυτική παραγωγή του αλουμίνιου** και από διαλύματα αλάτων του, αλλά σε **απρωτικούς οργανικούς διαλύτες**, όπου στην κάθοδο μπορούν να αποτεθούν τα ιόντα Al^{3+} προς μεταλλικό Al ($E^\circ = -1,66 \text{ V}$) λόγω απουσίας των H^+ ($E^\circ = 0.0 \text{ V}$). π.χ. ηλεκτρόλυση **μίγματος $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ και AlCl_3** διαλυμένου σε **απρωτικό μίγμα αιθυλο-πυριδινο-βρωμιδίου και τολουόλης**. Ο απρωτικός οργανικός διαλύτης πρέπει να μπορεί να διαλύει το άλας του Al.

Για **επαργιλίωση αντικειμένων** μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα AlBr_3 σε μίγμα **αιθυλοβρωμιδίου και βενζολίου** και **άνοδο αλουμινίου**.

Η παραλαβή μεταλλικού αλουμινίου ή επιστρωμάτων αυτού από απρωτικά μη υδατικά διαλύματα, εκτός ελαχίστων περιπτώσεων, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη Χημική Τεχνολογία.

Χρήσεις του αλουμινίου

Το αλουμίνιο είναι

α) πολύ ελαφρύ μέταλλο ($\rho = 2.7\text{g/cm}^3$),

β) αντέχει στη διάβρωση λόγω σχηματισμού προστατευτικού οξειδίου στην επιφάνεια του (**παθητικοποίηση**) και

γ) επεξεργάζεται εύκολα.

Για τους τρεις αυτούς λόγους χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα είτε **ως μέταλλο** είτε με τη **μορφή κραμάτων** (οικοδομική, οικιακά σκεύη, συσκευασία υλικών, κατασκευή μηχανημάτων και μέσων μεταφοράς).

Επίσης χρησιμοποιείται για μεταλλουργικές εργασίες (**αργιλιοθερμική μέθοδος**):

Ο **θερμίτης** είναι μίγμα ρινισμάτων **Al** και **Fe₃O₄** που σε λίγα μόνο δευτερόλεπτα αναπτύσσει **θερμοκρασία 2400 °C** και χρησιμοποιείται για συγκόλληση του σιδήρου, π.χ. των **σιδηροτροχιών**.



Τα Στοιχεία της Ομάδας 13 _ Αργίλιο

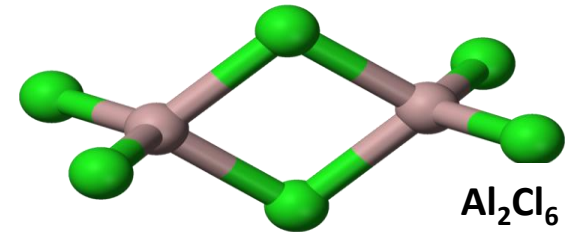
Η χαμηλή πυκνότητα του αργιλίου, το καθιστά ιδανικό δομικό υλικό για τα αεροσκάφη. Είναι επίσης, εξαιρετικός **αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος**, οπότε αναμιγνύεται με χαλκό και πυρίτιο.

Παρά το χαμηλό δυναμικό ($E^0 = -1.66 \text{ V}$), ανθίσταται στη διάβρωση, σχηματίζοντας προστατευτικό στρώμα οξειδίου (**παθητικοποίηση**).

Εξαιρετικό συστατικό κραμάτων (σκληρό, ανθεκτικό, ελαφρύ).

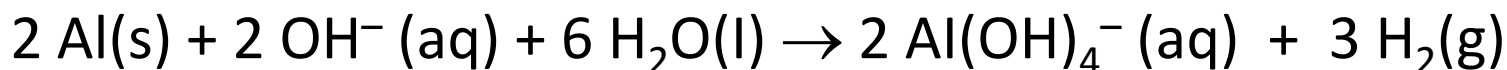
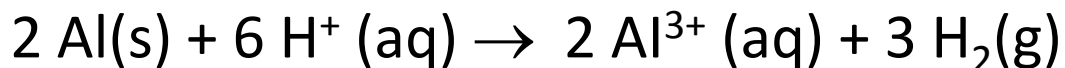
Το αργίλιο έχει κυρίως **μεταλλικό** χαρακτήρα: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Σχηματίζει όμως και ομοιοπολικές ενώσεις, π.χ. το **AlCl_3** είναι **διμερές** και **τετραεδρικό**:



Είναι εξαιρετικά **αναγωγικό** μέταλλο. Ανάγει οξείδια μετάλλων προς καθαρά μέταλλα, (**αργιλιοθερμική μέθοδος**)

Το μεταλλικό **Al** (όπως και το οξείδιό του Al_2O_3) αντιδρούν τόσο με οξέα, όσο και με βάσεις, είναι επομένως **επαμφοτερίζον** (**αμφοτερικό**):



Τα Στοιχεία της Ομάδας 13

Το **Γάλλιο** αποτελεί *παραπροϊόν* της διεργασίας Bayer.

Με τη μορφή **GaAs**, αποτελεί συνήθη παράγοντα εμβολιασμού των ημιαγωγών για την κατασκευή διόδων εκπομπής φωτός (LED).

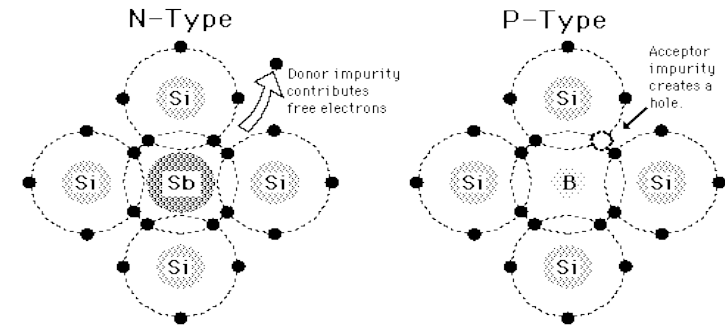
Τα βαρύτερα μέταλλα **Ga**, **In** και **Tl**, λόγω του υψηλότερου δυναμικού, παράγονται με **ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος**:
($E^0 : \text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^{\pm 0} = -0.53 \text{ V}$, $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^{+1} = +1.25 \text{ V}$)

Το **In** και το **Tl** εμφανίζουν σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση **+1**.

Το **Ίνδιο** χρησιμοποιείται σε λεπτά φιλμ επικαλύψεων σε οθόνες υπολογιστών και τηλεοράσεων, ως ενισχυτής κρυστάλλων (**p-n-p**) σε θερμίστορες και σε συγκολλήσεις αντικαθιστώντας το μόλυβδο.

Το **Θάλιο**, στο κατώτερο μέρος της Ομάδας 13, είναι πολύ επικίνδυνο **τοξικό βαρύ μέταλλο**, το οποίο χρησιμοποιείται ως ποντικοφάρμακο. Το ισότοπο ^{201}Tl σε καρδιαγγειακές εξετάσεις.

p- and n-type semiconductors



Τα Οξειδία της Ομάδας 13_ Βόριο

Το βορικό οξύ, H_3BO_3 ή $\text{B}(\text{OH})_3$, είναι **τοξικό** για τα βακτήρια, για πολλά έντομα και σε μεγαλύτερες ποσότητες και για τον άνθρωπο.

Η ασυμπλήρωτη οκτάδα του, σημαίνει ότι είναι δυνατό να δράσει ως **οξύ κατά Lewis**:



Το βορικό οξύ με θέρμανση δίνει το οξείδιο B_2O_3 το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολύ ανθεκτικών γυαλιών στις μεταβολές της θερμοκρασίας, **Pyrex** και **Φάϊμπεργκλας**, επειδή έχει πολύ χαμηλό συντελεστή διαστολής.

Τα Οξείδια της Ομάδας 13_Αργίλιο

Οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 .

Ως ορυκτό, γνωστό το *κορούνδιο*.

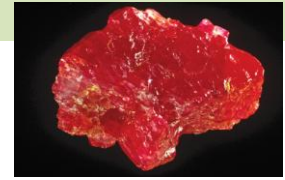
Με ίχνη οξειδίων μεταβατικών μετάλλων, *ημιπολύτιμοι λίθοι*.

Η αλουμίνα είναι καθαρό Al_2O_3 .

Με θέρμανση λαμβάνονται 2 μορφές:

- Η *α-αλουμίνα* (<450° C) είναι πολύ σκληρή κρυσταλλική και σταθερή.
- Η *γ-αλουμίνα* (<1000° C) έχει μικρότερη πυκνότητα, χρησιμοποιείται ως αφυδατικό μέσο και στη χρωματογραφία.

Ρουμπίνι,
με Cr^{3+}



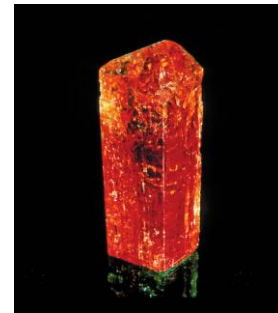
(α)

Σάπφειρος,
με Fe^{3+} και
 Ti^{4+}



(β)

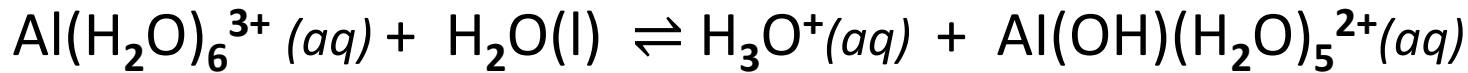
Τοπάζιο,
με Fe^{3+}



(γ)

Τα Οξείδια της Ομάδας 13_Αργίλιο

Το Al^{3+} έχει **ισχυρή πολωτική επίδραση** και είναι **ισχυρό οξύ Lewis** :



π.χ. τα άλατα AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ **ενεργούν όξινα** μειώνοντας δραστηκά το pH του διαλύματός τους.

Το αργίλιο σχηματίζει **στυπτηρίες** οι οποίες είναι **μικτά θειικά άλατα** του τύπου $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Η στυπτηρία του καλίου-αργιλίου, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ χρησιμοποιείται στην επεξεργασία του νερού.

Η στυπτηρία του αμμωνίου-αργιλίου, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ για τη συντήρηση στα τουρσί και ως οξύ Brønsted στα διογκωτικά (**baking powder**).

Το άλας $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (**alum**), χρησιμοποιείται ως **κροκιδωτικό μέσο**. Τα κροκιδωτικά προκαλούν αποσταθεροποίηση του επιφανειακού φορτίου, συσσωμάτωση και καθίζηση των κολλοειδών σωματιδίων, επιτυγχάνοντας τον καθαρισμό του νερού και των υδατικών αποβλήτων (**κροκίδωση**).

Κροκίδωση (Coagulation)

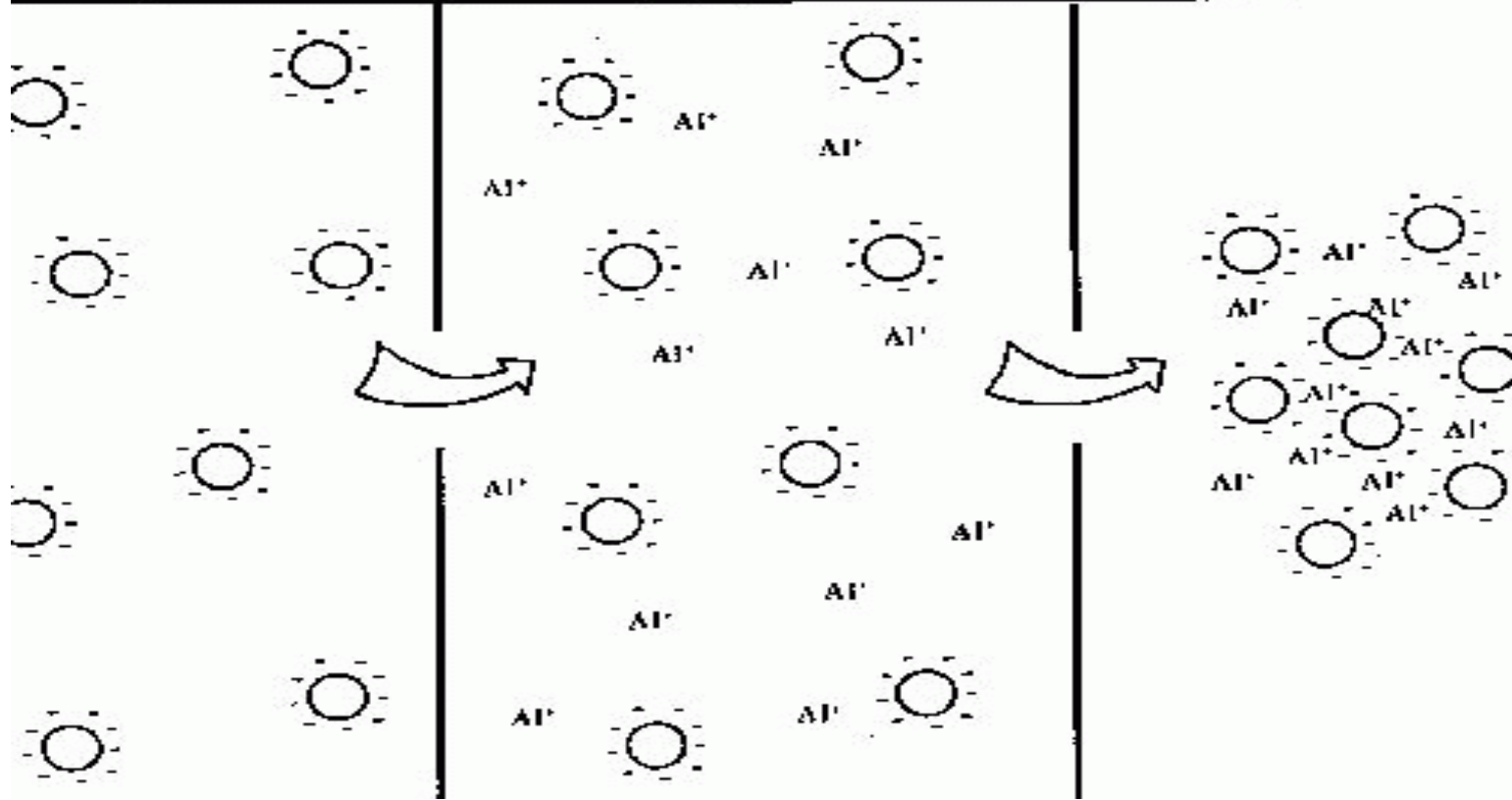
Η **χημική κροκίδωση** είναι μία σημαντική διεργασία στην επεξεργασία του νερού και των λυμάτων. Είναι μια χημική διαδικασία μεταξύ του προστιθέμενου **κροκιδωτικού** και των **κολλοειδών σωματιδίων** ($5 \cdot 10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}$) του επεξεργαζόμενου αποβλήτου που προκαλεί αποσταθεροποίηση, εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου, συσσωμάτωση, θρόμβωση, αύξηση μεγέθους και τελικά οδηγεί στη **καθίζηση** και το **διαχωρισμό** των σωματιδίων.

Τα πιο συνηθισμένα χρησιμοποιούμενα **κροκιδωτικά** είναι ιοντικές ενώσεις με **τρισθενή κατιόντα**, π.χ. του αργιλίου, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και του σιδήρου, FeCl_3 .

Σε ένα κολλοειδές εναιώρημα, τα αιωρούμενα σωματίδια, παρόλο που συγκρούονται μεταξύ τους, δεν συσσωματώνονται, αλλά απωθούνται και αλληλο-απομακρύνονται, επειδή φέρουν **ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία** (συνήθως αρνητικά).

Όταν στο νερό προστίθεται ένα κροκιδωτικό με ισχυρό αντίθετο θετικό φορτίο (Al^{3+} , Fe^{3+}), το απωθητικό φορτίο των σωματιδίων εξουδετερώνεται και αρχίζει η συσσωμάτωση και η καθίζησή τους.

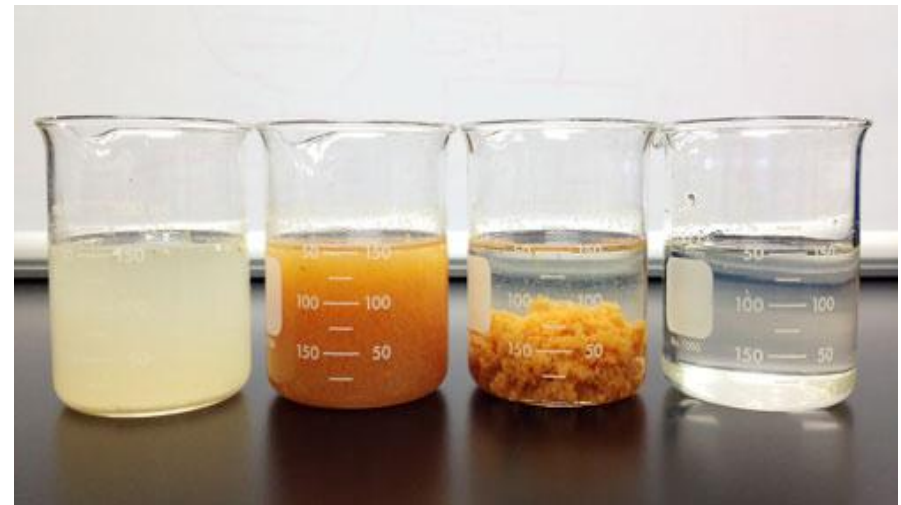
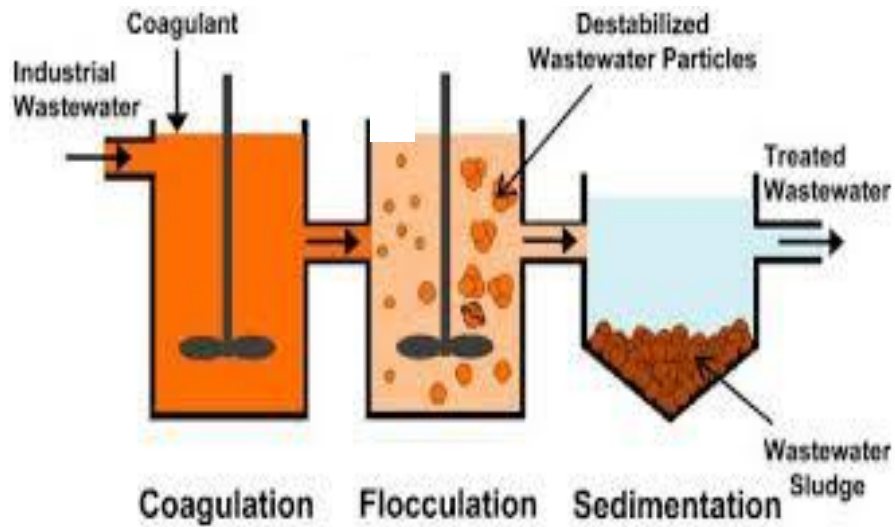
Charge Neutralization/Colloid Destabilization



Κροκίδωση με προσθήκη $Al_2(SO_4)_3$

Τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια κινούνται ελεύθερα απωθούμενα μεταξύ τους. Με τη προσθήκη των θετικά φορτισμένων κροκιδωτικών ιόντων (Al^{3+}) και την εξουδετέρωση του επιφανειακού τους φορτίου, δεν απωθούνται πλέον, πλησιάζουν μεταξύ τους και συσσωματώνονται.

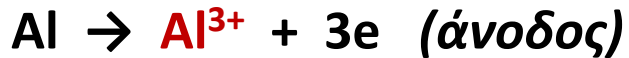
Κροκίδωση/Θρόμβωση/Καθίζηση βιομηχανικού αποβλήτου



Ηλεκτροκροκίδωση (Electrocoagulation)

Η ηλεκτροχημική κροκίδωση ή ηλεκτροκροκίδωση είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία δημιουργίας των κροκιδωτικών Al^{3+} ή Fe^{3+} με ηλεκτροδιάλυση θυσιαζόμενης ανόδου από αλουμίνιο ή σίδηρο αντίστοιχα.

Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια αλουμινίου παράγουν τρισθενή ιόντα Al^{3+} στην θυσιαζόμενη άνοδο και ιόντα υδροξυλίου OH^- καθώς και αέριο υδρογόνο H_2 στην κάθοδο:



Τα παραγόμενα ιόντα Al^{3+} ενώνονται με τα ιόντα OH^- και σχηματίζουν αδιάλυτο $\text{Al}(\text{OH})_3$ όπου προσροφούνται τα συσσωματωμένα κολλοειδή και διάφοροι άλλοι ρύποι που καθιζάνουν όλα μαζί ως ίζημα.

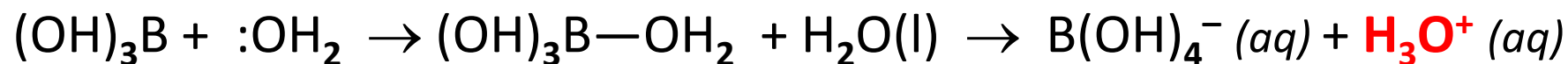
Κατά την ηλεκτροκροκίδωση συμβαίνουν ταυτόχρονα: **α) κροκίδωση**, **β) οξείδωση** στην άνοδο, **γ) αναγωγή** στην κάθοδο, **δ) ηλεκτροεπίπλευση** με τις φουσαλίδες **υδρογόνου H_2** και **ε) προσρόφηση** στο $\text{Al}(\text{OH})_3$

Όλα αυτά συνεργούν στη γρήγορη και αποτελεσματική απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Το επεξεργαζόμενο απόβλητο καθαρίζεται και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί.

Άσκηση αυτοαξιολόγησης 8E.1B

Η ένωση $B(OH)_3$ δεν αποδίδει πρωτόνια στο νερό.

Γιατί τότε, ονομάζεται βορικό **οξύ**;



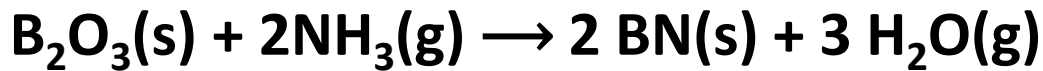
Το $(OH)_3B$ είναι το **οξύ Lewis**, με έξι ηλεκτρόνια και ένα κενό τροχιακό στο βόριο, το οποίο δέχεται το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων από τη **βάση Lewis**, νερό ($:OH_2$).

Σχηματίζεται ένα νέο σύμπλοκο, $(OH)_3B-OH_2$, και το σύμπλοκο, συγκεκριμένα το νερό, χάνει το πρωτόνιο.

Ενώσεις Βορίου-Αζώτου

➤ Νιτρίδιο του βορίου, BN.

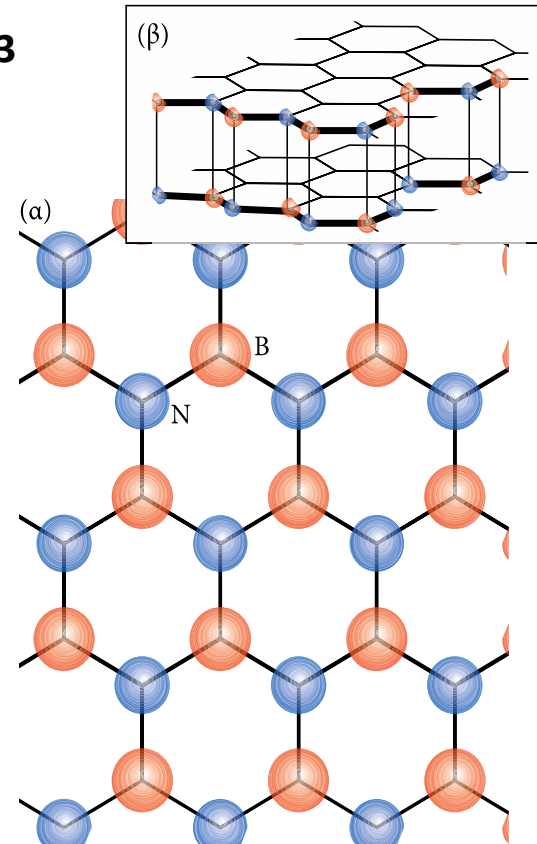
Κατά τη θέρμανση του οξειδίου του βορίου, B_2O_3 σε αμμωνία, NH_3 , στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται το **νιτρίδιο του βορίου BN**, με μορφή αφράτης και ολισθηρής σκόνης.



- Η δομή του ομοιάζει με τη δομή του μαλακού **γραφίτη**, με **επίπεδα εξαγώνων** τα οποία αποτελούνται από εναλλασσόμενα άτομα **B** και **N**.

Σε αντίθεση με τον γραφίτη το **BN** είναι λευκού χρώματος και μη αγώγιμο υλικό.

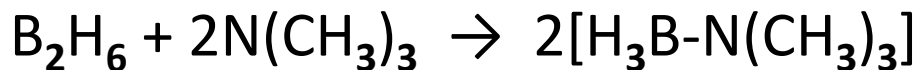
- Σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία έχει κυβική δομή και είναι σκληρό στερεό, όπως ο **αδάμας**, και ονομάζεται **Borazon**.



Δομές: α) BN, β) γραφίτη

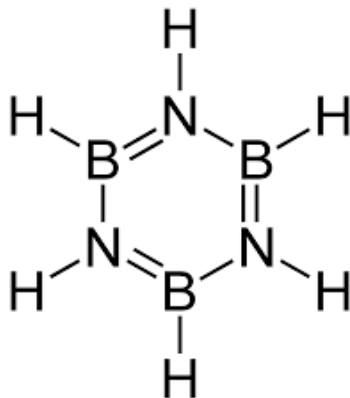
Ενώσεις Βορίου-Αζώτου

- Όταν αντιδράσουν αζωτούχες ενώσεις, αμίνες (βάσεις Lewis) με υδρογονούχες ενώσεις του βορίου, βοράνια (οξέα Lewis) λαμβάνονται τα **αμινο-βοράνια**:

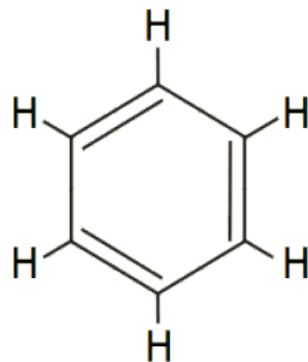


Το απλούστερο εξ αυτών είναι το αμινοβοράνιο $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$ (στερεό).

- Γνωστή ακόρεστη ένωση B-N είναι η **βοραζίνη**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, καλείται και **“ανόργανο βενζόλιο”** λόγω παρόμοιας δομής (αρωματική ένωση), είναι όμως πιο δραστική από το βενζόλιο.



Βοραζίνη

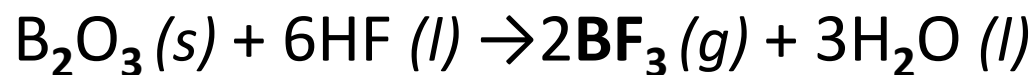


Βενζόλιο

Τα αλογονίδια της Ομάδας 13

Οι **τρι-αλογονούχες** ενώσεις των στοιχείων της ομάδας είναι **οξέα κατά Lewis**.

Το **BF₃** παρασκευάζεται από το B₂O₃ σε αιώρημα CaF₂/H₂SO₄ :

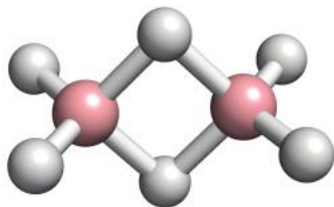


Το **BF₃** χρησιμοποιείται ως **καταλύτης** σε πολλές οργανικές αντιδράσεις.

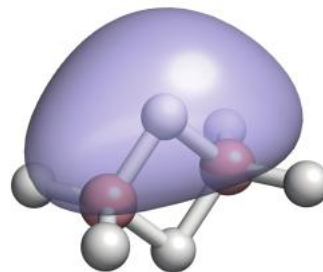
Το **AlCl₃** , παρασκευάζεται από μεταλλικό **Al** και αέριο **Cl₂** και είναι ένας σημαντικός βιομηχανικός **καταλύτης** στη παραγωγή των πολυμερών (**καταλύτης Ziegler-Natta**).

Βοράνια, Υδρίδια του Βορίου, και Βορίδια

Αξιόλογα βοράνια με υδρογόνο, συμπεριλαμβανομένου του **διβορανίου**, B_2H_6 , και του **δεκαβορανίου**, $B_{10}H_{14}$



Διβοράνιο, B_2H_6



Δεσμός τριών κέντρων

(απαιτούνται 16 e, ενώ υπάρχουν μόνο 12)

Σύμφωνα με τη θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (MO), ένα ζεύγος ηλεκτρονίων απεντοπίζεται στο σύνολο του μορίου σχηματίζοντας **γέφυρα** μεταξύ του δεσμού **B-H-B**.

Το γεφυρωτικό αυτό ζεύγος των ηλεκτρονίων συνδέει τα **τρία άτομα B-H-B με τάξη δεσμού 1 (δεσμός 3 κέντρων - 2 ηλεκτρονίων)**.

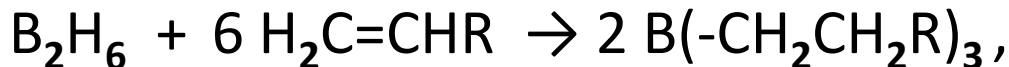
Το μόριο του διβορανίου έχει **δύο γεφυρωτικούς δεσμούς τριών κέντρων-δύο ηλεκτρονίων** αυτού του τύπου.

Βοράνια

- Οι υδρογονούχες ενώσεις του Βορίου ονομάζονται **Βοράνια**.
- Τα πρώτα στη σειρά (με άτομα $B < 4$) είναι αέρια, τα επόμενα υγρά, και τα μεγαλύτερα στερεά (με άτομα $B > 10$).
- Είναι άχρωμα, αναφλέγονται εύκολα και αντιδρούν με το οξυγόνο συχνά βίαια.
- Ταξινομούνται στους γενικούς χημικούς τύπους:
 $B_n H_{n+2}$, $B_n H_{n+4}$, $B_n H_{n+6}$, $B_n H_{n+8}$

- Είναι **οξέα Lewis** και διασπώνται όταν αντιδρούν με βάσεις.
- Το υδρογόνο είναι μερικώς αρνητικά φορτισμένο και το βόριο θετικά

- Ενδιαφέρουσα και χρήσιμη αντίδραση στην Οργανική Χημεία, η **υδροβορίωση**, (προσθήκη B-H σε πολλαπλό δεσμό) π.χ.



[το υδρογόνο προστίθεται στον άνθρακα όχι με τα περισσότερα, αλλά με τα λιγότερα υδρογόνα (**κανόνας αντι-Markovnikow**).

Δομές Βορανίων

Η δομή των Βορανίων διευκρινίστηκε με **Φασματοσκοπία NMR**.

Στα βοράνια εμφανίζονται:

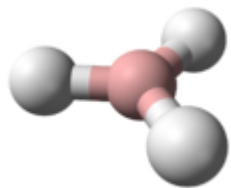
α) οι **απλοί δεσμοί B-H, B-B**

β) οι **δεσμοί 3-κέντρων 2-ηλεκτρονίων, B-H-B**

γ) οι **πολυκεντρικοί δεσμοί τριών ατόμων, B-B-B ή περισσότερων**.

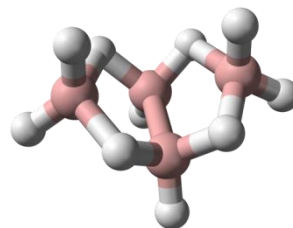
Το είδος των δεσμών δίνεται από τον **αριθμό s,t,y,x**

(είδη δεσμών s,t,y,x : **B-H-B, B-B-B, B-B, BH₂**)



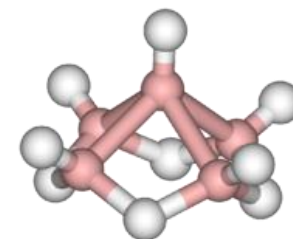
ΒΟΡΑΝΙΟ

(Δεν υπάρχει ελεύθερο)



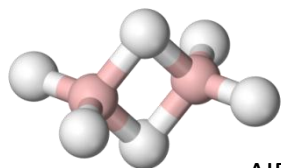
ΤΕΤΡΑΒΟΡΑΝΙΟ (10)

4012



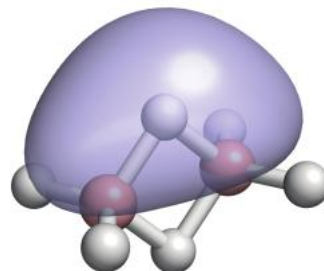
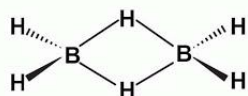
ΠΕΝΤΑΒΟΡΑΝΙΟ (9)

4120

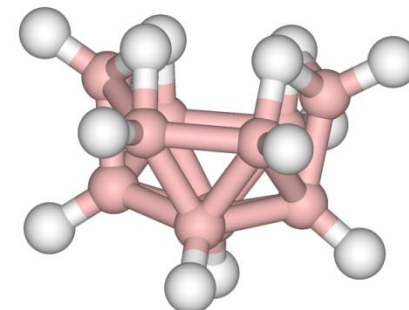


ΔΙΒΟΡΑΝΙΟ (6)

2002



4 Δεσμός τριών κέντρων



ΔΕΚΑΒΟΡΑΝΙΟ (14)

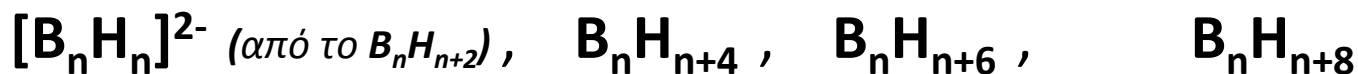
4450

Ονοματολογία – Ταξινόμηση Βορανίων

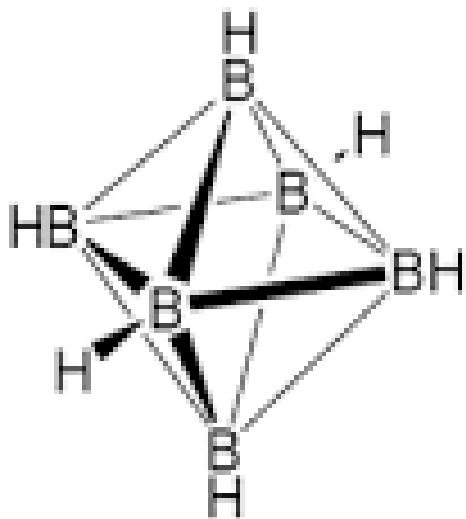
Ο αριθμός ατόμων του Βορίου μπαίνει ως πρόθεμα στη λέξη Βοράνιο, ενώ ο αριθμός ατόμων του Υδρογόνου μπαίνει μετά:

π.χ. B_2H_6 , διβοράνιο (6), B_4H_{10} , τετραβοράνιο (10)

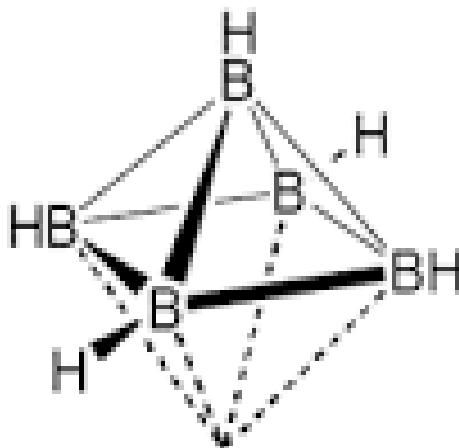
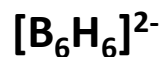
Οι δομές τους είναι : **κλοζο-**, **νιντο-**, **αραχνο-** και **υφο-δομές**.



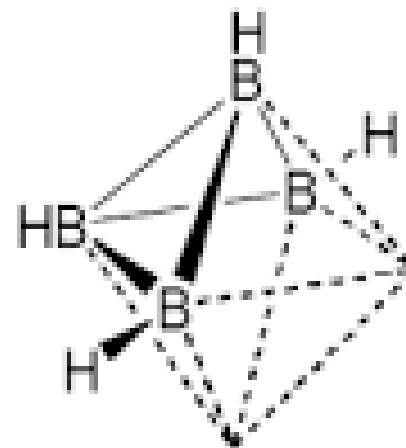
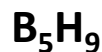
closo: κλειστό πλέγμα, **nido**: δομή φωλιάς, **arachno**: ιστός αράχνης, **ypho**: υφή



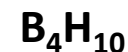
closo structure

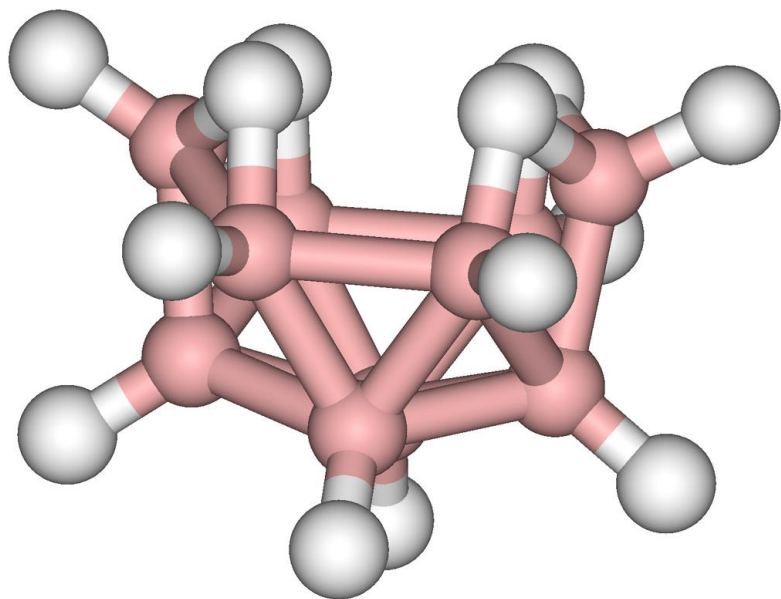


nido structure

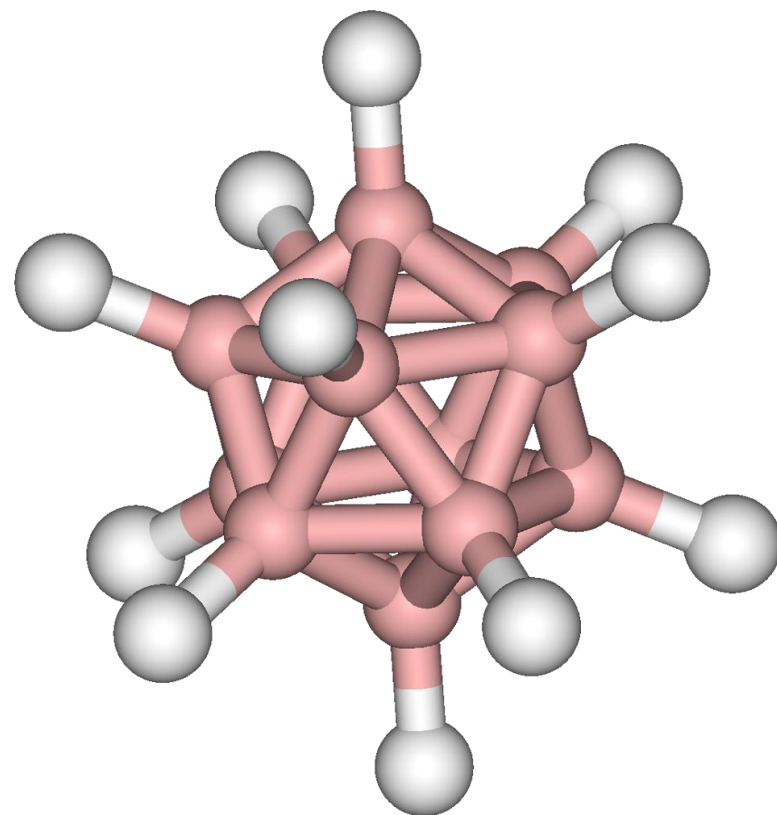
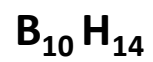


arachno structure

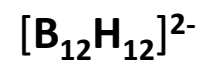




nido δεκαβοράνιο (14)

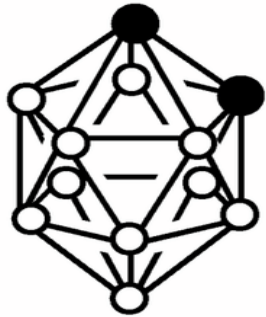


closo δωδεκαβοράνιο (12)

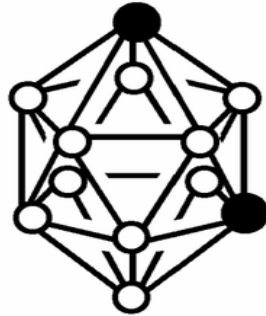


Ανθρακοβοράνια - Βορίδια

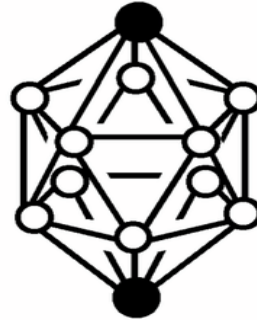
Αντικατάσταση της BH⁻ ομάδας των **ανιοντικών** B_nH_n²⁻ από την ομάδα CH, οδηγεί στα **ουδέτερα Ανθρακοβοράνια** C₂B_{n-2}H_n



Ortho-
1,2-C₂B₁₀H₁₂



Meta-
1,7-C₂B₁₀H₁₂



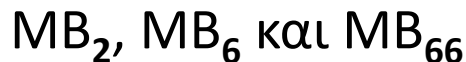
Para-
1,12-C₂B₁₀H₁₂

Ισομερή του διανθρακο-κλοζο-δεκαβορανίου

Στα Ανθρακοβοράνια τα υδρογόνα του άνθρακα έχουν την ίδια οξύτητα με το **ακετυλένιο**, CH≡CH και μπορούν να αντικατασταθούν από λίθιο.

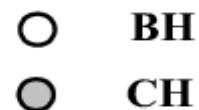
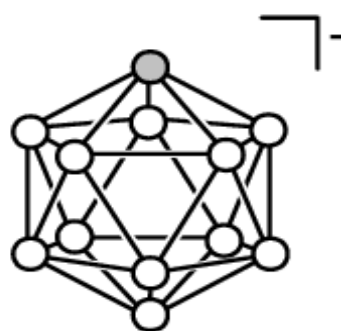
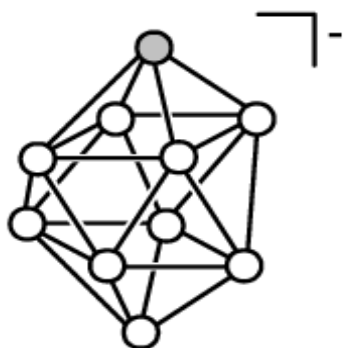
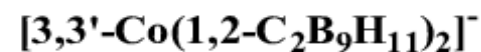
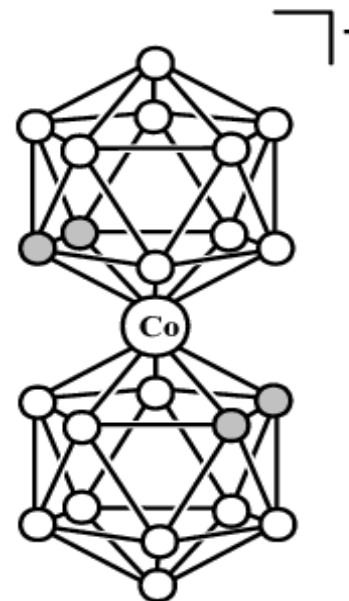
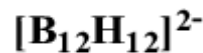
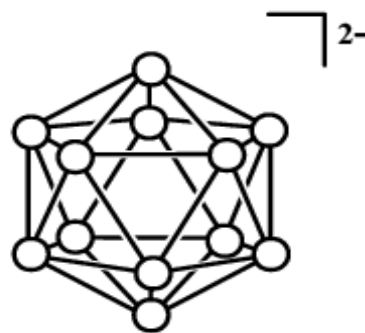
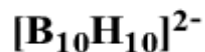
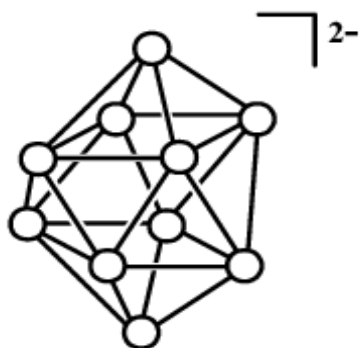
Βορίδια είναι οι ενώσεις βορίου με ηλεκτροθετικά μέταλλα.

Παρουσιάζουν πολύπλοκες δομές:

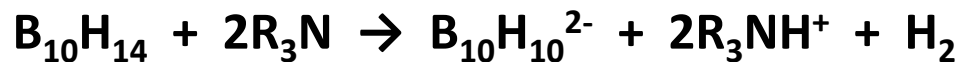


Τα βορίδια των μεταβατικών μετάλλων είναι σκληρά, έχουν υψηλά σημεία τήξης (>3000 °C) και πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, γι' αυτό βρίσκουν σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές.

Ανιοντικά Βοράνια

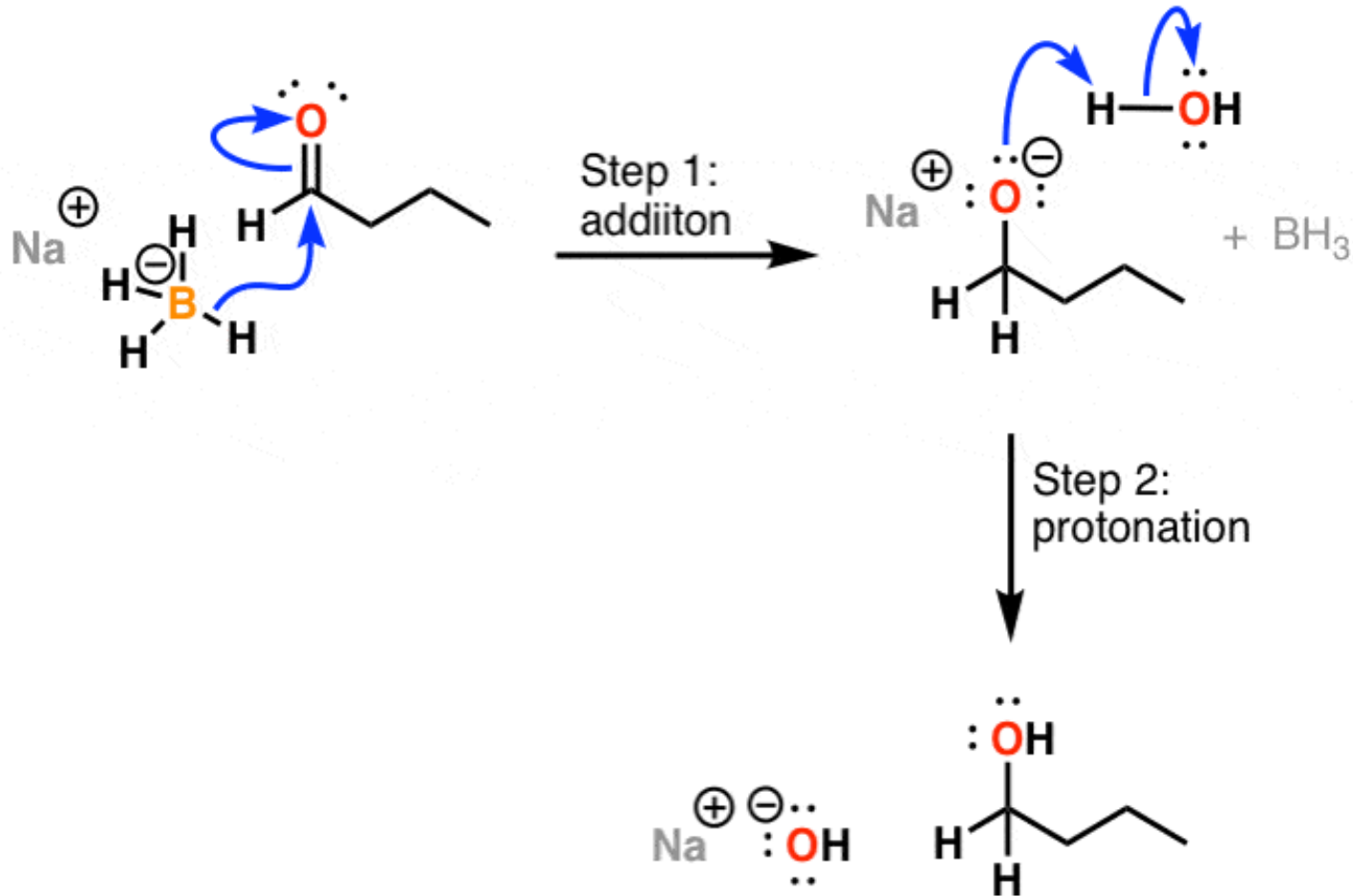


Τα ανιοντικά βοράνια σχηματίζονται από τα βοράνια με απόσπαση πρωτονίων με κατάλληλες βάσεις, όπως:



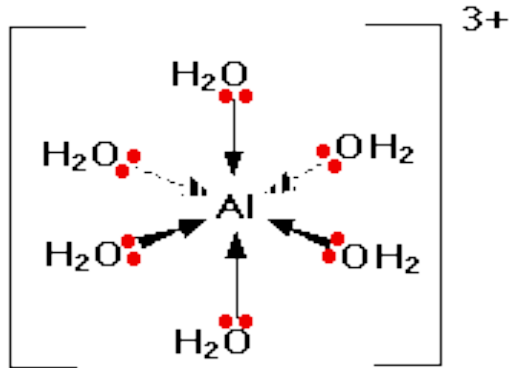
Τα NaBH_4 και NaAlH_4 δρουν ως ισχυρά αναγωγικά

π.χ. στην Οργανική Χημεία για αναγωγή των **αλδεϋδών** και των **κετονών** σε **αλκοόλη**

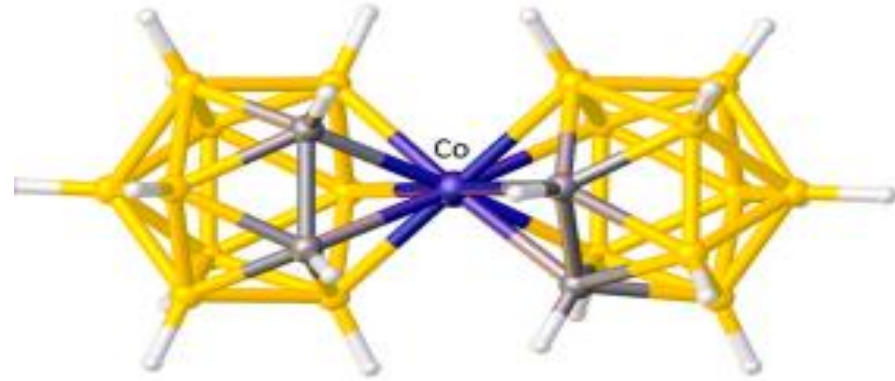


Το NaAlH_4 ως ισχυρότερο αναγωγικό ανάγει επιπρόσθετα και τα οργανικά καρβοξυλικά οξέα

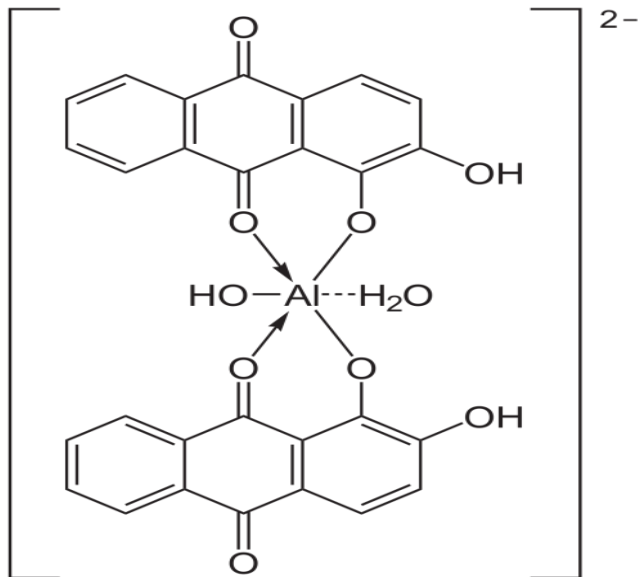
Στοιχεία ομάδας 13 – Σύμπλοκες ενώσεις



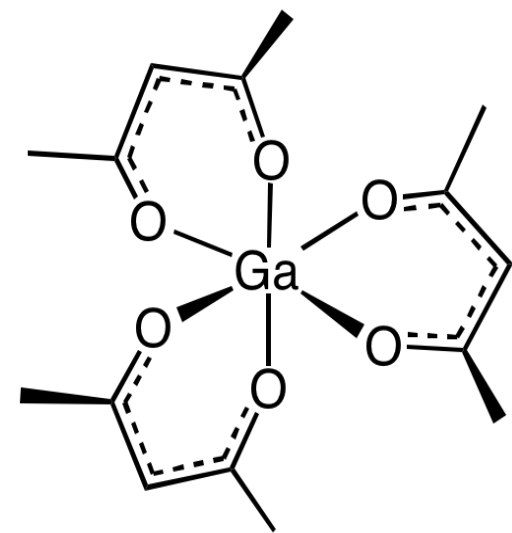
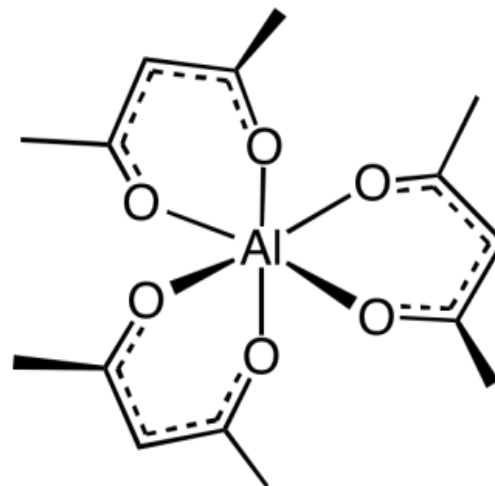
Κατιόν $[Al(H_2O)_6]^{3+}$
Εξα-υδρο σύμπλοκο του Al^{3+}



Δομή συμπλόκου $[3-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{-4}$



Σύμπλοκο: **Al-αλιζαρίνης**
(για την ανίχνευση του αλουμινίου
με φθορισμό UV)



Ακετυλο-ακετονικά σύμπλοκα των **Al** και **Ga**

Άσκηση αυτοαξιολόγησης 8Ε.2Β. Ποιος είναι ο αριθμός οξείδωσης του βορίου σε: (α) NaBH_4 και (β) H_2BO_3^- ?

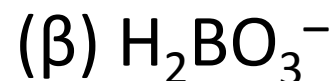
$$\text{B} = +3$$

$$+1 \text{ "B"} -4 = 0$$



$$\text{B} = +3$$

$$+2 \text{ "B"} -6 = -1$$



*Τα **H** είναι υδρίδια = -1*

$\text{Na} = +1$

*Τα **H** είναι όξινα = +1*

*Τα **O** είναι οξείδια = -2*