

ТРИ ПРАВИЛА ДОСТИЖЕНИЯ УСПЕХА:  
ЗНАТЬ БОЛЬШЕ, ЧЕМ ОСТАЛЬНЫЕ;  
РАБОТАТЬ БОЛЬШЕ, ЧЕМ ОСТАЛЬНЫЕ;  
ОЖИДАТЬ МЕНЬШЕ, ЧЕМ ОСТАЛЬНЫЕ.

УИЛЬЯМ ШЕКСПИР



# Неорганическая ХИМИЯ

# **Бор и его соединения**

# III группа

## Элементы 13 группы

1	2		<u>13</u>	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		<b>B</b>	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		<b>Al</b>	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		<b>Ga</b>	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<i>d</i> -block	<b>In</b>	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		<b>Tl</b>	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

**B** – бор, **Al** – алюминий, **Ga** – галлий, **In** – индий, **Tl** – таллий

# Свойства бора

1. Единственный неметалл в 13 группе
2. Очень высокие т.пл. (2573 °C) и т.кип. (3660 °C)
3.  $d = 2.35 \text{ г/см}^3$  – черный, кристаллический бор  
 $d = 1.73 \text{ г/см}^3$  – коричневый, аморфный бор
4. Кристаллический бор очень твердый (9.5 по шкале Мооса)
5. Кристаллический бор – полупроводник,  $E_g = 1.55 \text{ эВ}$
6. Бор имеет 2 стабильных изотопа  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$   
 $^{10}_5\text{B} + {}^1_0\text{n} = {}^4_2\text{He} + {}^7_3\text{Li}$  замедление нейтронов
7. Бор – восстановитель,  $E(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87 \text{ В}$

# Бор

- ***Назвали*** в честь буры
- В начале XIX века (1810...1815 гг.) этот элемент называли на русский манер ***бурием и буротвором***
- **В 1815 г.** известный химик В.М. Севергин ввел в русскую научную литературу нынешнее имя элемента №5

# Бор

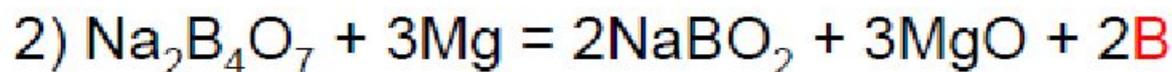
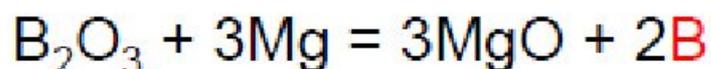
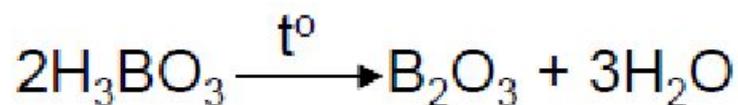
- Известно **> 80 минералов** бора
- Главные минералы бора:  
бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
кернит  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
сассолин (**борная кислота**)

# Получение бора

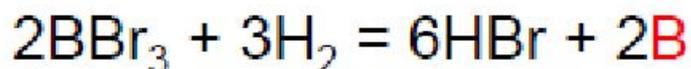
Бор встречается в виде оксидных минералов

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	бура
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	кернит
$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	гидроборацит

## Получение аморфного бора

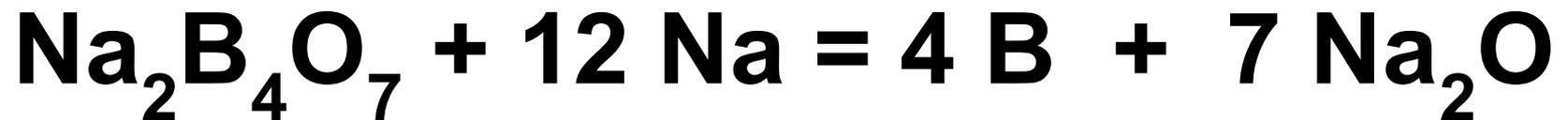


## Получение кристаллического бора



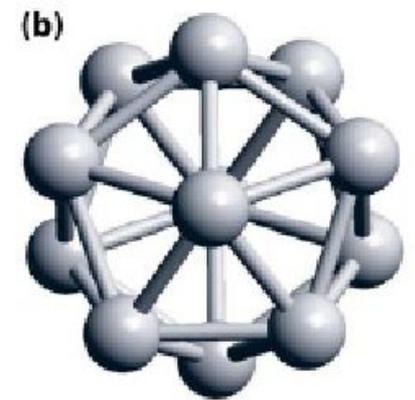
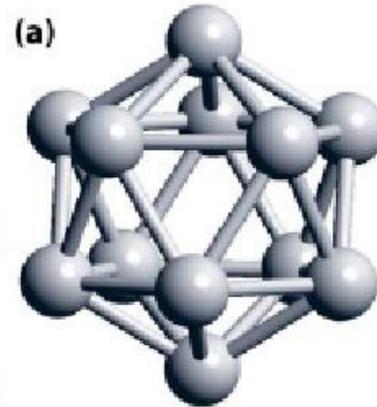
# ПОЛУЧЕНИЕ

- *Аморфный бор* выделяют металлотермически:

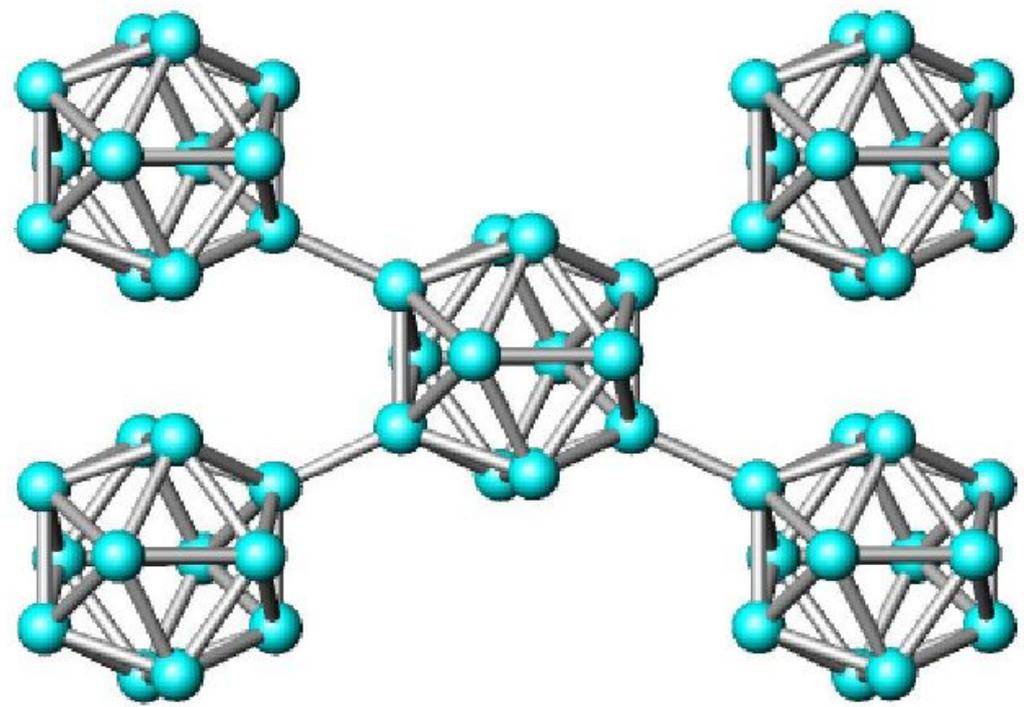


# Строение бора

В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр  $B_{12}$



Chemistry Fourth Edition  
Silva, D., Swanson, J., Pritchard, M., T. Weller, and J. A. Armstrong



$d(B-B) = 173 \text{ пм}$   
в икосаэдре  $B_{12}$

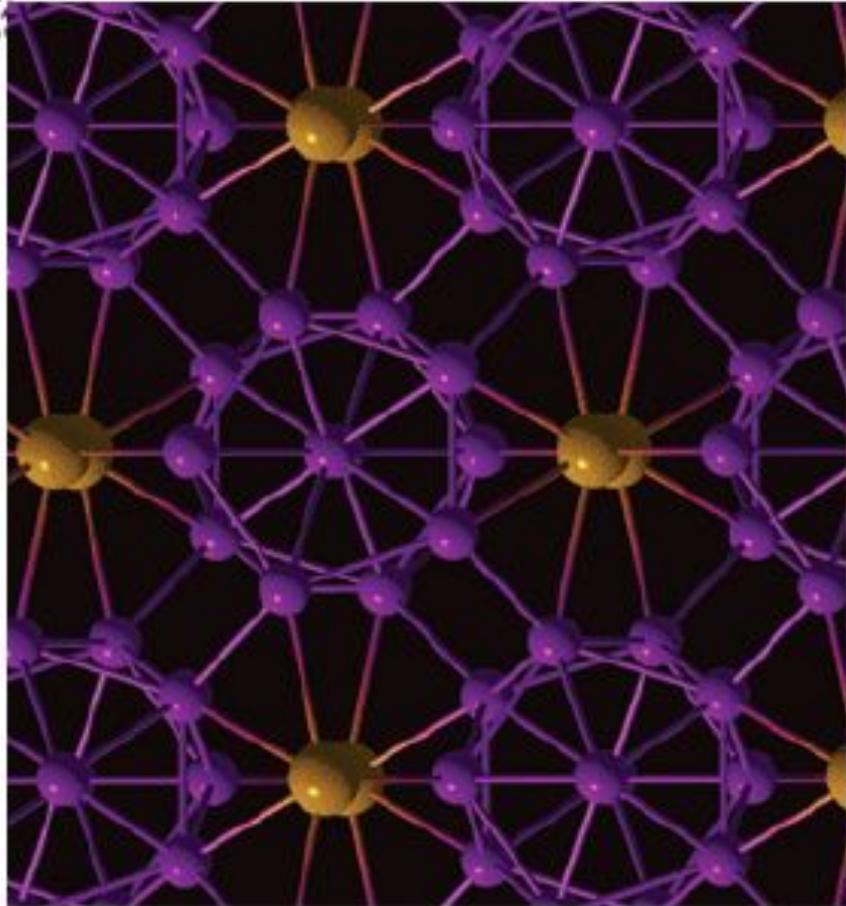
$d(B-B) = 202 \text{ пм}$   
между икосаэдрами  $B_{12}$

# Модификации

- ***Аморфный бор*** имеет вид ***коричневого порошка***, ***кристаллический бор*** окрашен в ***серо-черный цвет*** с металлическим блеском
- По твердости ***В (крист)*** не уступает алмазу

# Бор

Figure 13-1  
Shelton et al.  
© 2006 by



Новая форма бора – ионный бор  
высокого давления ( $B_2 + B_{12}$ )

# Бор

- Природный бор состоит только из ***двух изотопов***
- На долю легкого бора-10 в природной смеси приходится около 19%, остальное – тяжелый бор-11 (эти цифры в разных изданиях несколько варьируются)

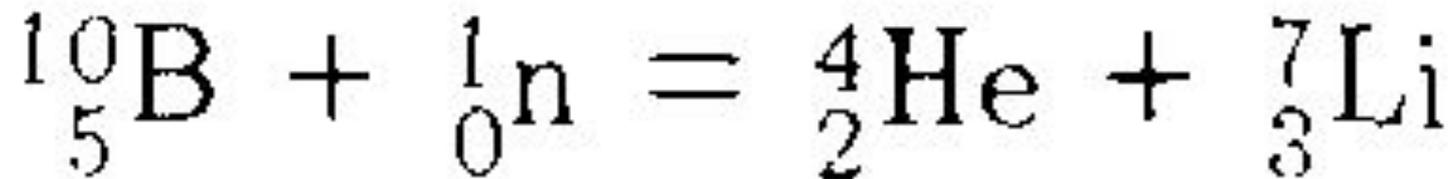
# Бор

- По величине сечения захвата тепловых нейтронов *легкий изотоп* бора занимает одно из первых мест среди всех элементов и изотопов, а *тяжелый* – одно из самых последних
- Это значит, что материалы на основе обоих изотопов элемента №5 весьма *интересны для реакторостроения*

# Бор

- Способностью бора активно захватывать нейтроны пользуются и ***для защиты от нейтронного излучения***
- Широкое распространение получили борные счетчики нейтронов

# Бор



Сходные физические и  
химические свойства:  
**B и Si**

# Бор

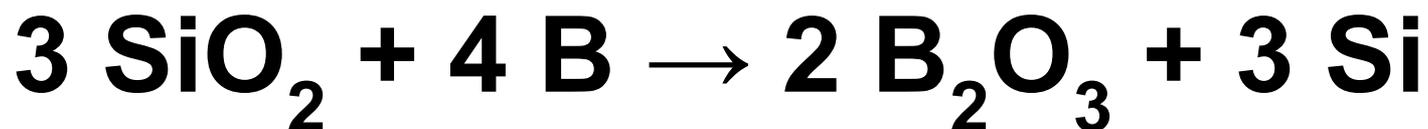
- ***Химически инертен***
- ***С кислородом*** при  $> 700^{\circ}\text{C}$   
 **$(\text{B}_2\text{O}_3)$**
- ***С водой*** не реагирует
- ***С азотом*** при  $> 1200^{\circ}\text{C}$   **$(\text{BN})$**
- ***С водородом*** не реагирует

# Бор

- Со ***фтором*** при комнатной температуре, с ***хлором*** при 400°C, с ***бромом*** при 600°C
- С ***концентрированной азотной кислотой, серной кислотой, царской водкой*** (окисляется до борной кислоты)

# Бор

- При сильном нагревании взаимодействует с оксидами кремния, фосфора



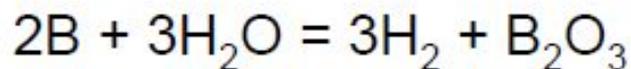
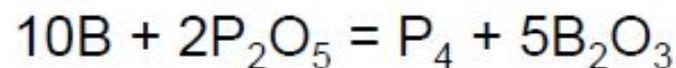
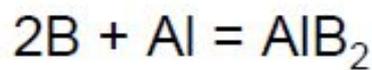
# Химические свойства бора

1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у.

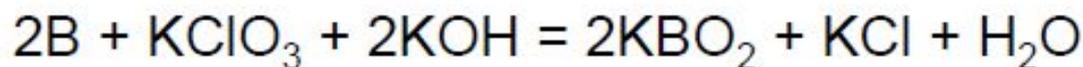
2. При нагревании реагирует с неметаллами



3. При  $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  реагирует со многими металлами и оксидами



4. Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах



# Соединения бора

(+3, редко отрицательные)

# Конкуренты алмаза

- Карбид бора  $B_4C$  – один из материалов для изготовления регулирующих стержней
- По твердости  $B_4C$  и кристаллический бор ( $AlB_{12}$ ) уступают лишь углероду в виде алмаза

# Карбид бора

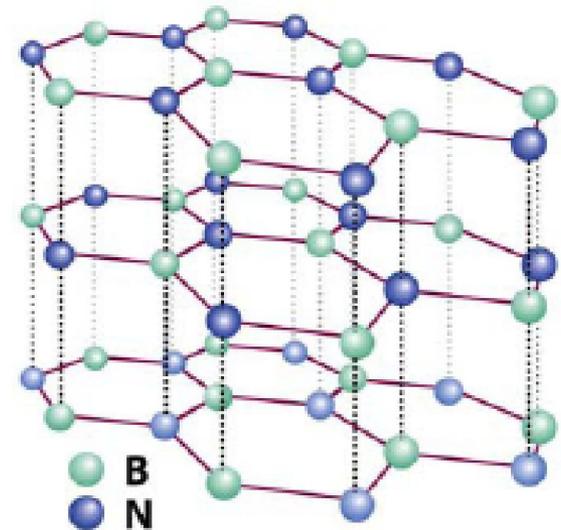
- Карбид бора – *полимер*
- Правильнее его формулу писать не  $B_4C$ , а  $(B_{12}C_3)_n$
- Элементарная ячейка – ромбоэдрическая, ее каркас образуют 12 ковалентно связанных атомов бора, внутри этого каркаса располагается линейная группа из трех связанных между собой атомов углерода

# Нитрид бора

- **BN** –иногда называют **белым графитом**
- Получают, прокаливая технический бор или окись бора в атмосфере аммиака
- Белый, похожий внешне на тальк порошок (**полимерное строение**)

# Нитрид бора

- ***Сходство с графитом:*** одинаково построены кристаллические решетки, оба вещества с успехом применяют в качестве твердой высокотемпературной смазки



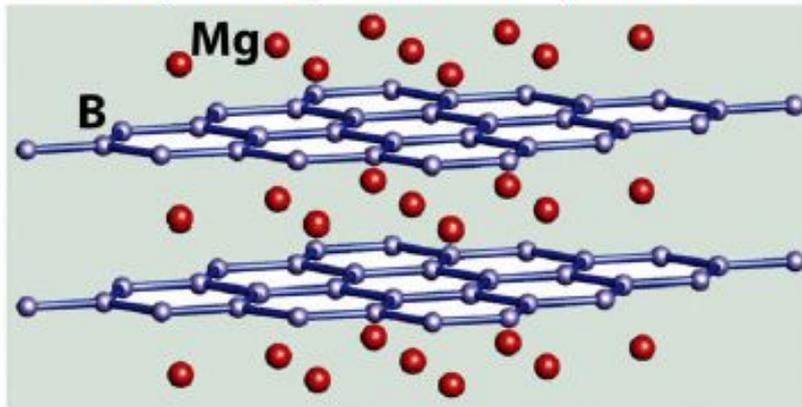
# Боразон

(кубический нитрид бора)

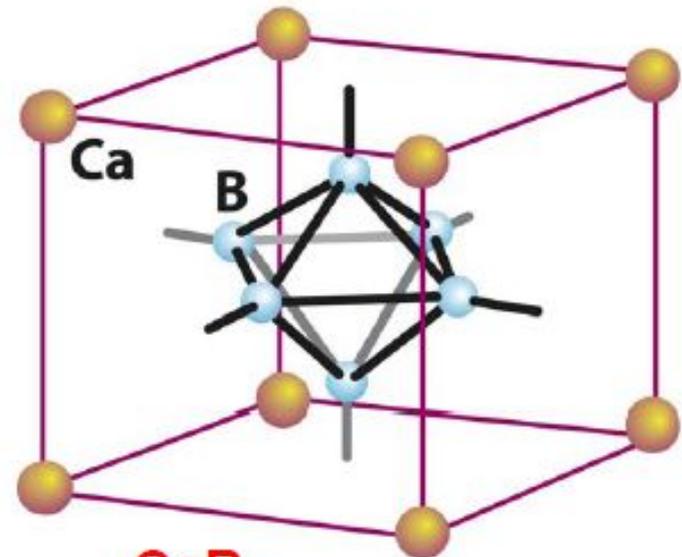
- Получение *из нитрида бора*: температура  $1350^{\circ}\text{C}$ , давление 62 тыс. атм.
- Неопределенного цвета кристаллы, царапают алмаз, нитрид бора

# Бориды

1. Образуются большинством металлов
2. Бориды d-металлов тугоплавки, часто нестехиометричны  
т.пл. (ZrB) = 2996 °C
3. Получаются прямым взаимодействием при высокой  $t^{\circ}$
4. По кристаллическому строению делятся на 2 группы
  - Образованные внедрением атомов В в структуру металла
  - Содержащие кластеры В



**MgB<sub>2</sub>**



**CaB<sub>6</sub>**

# Бориды

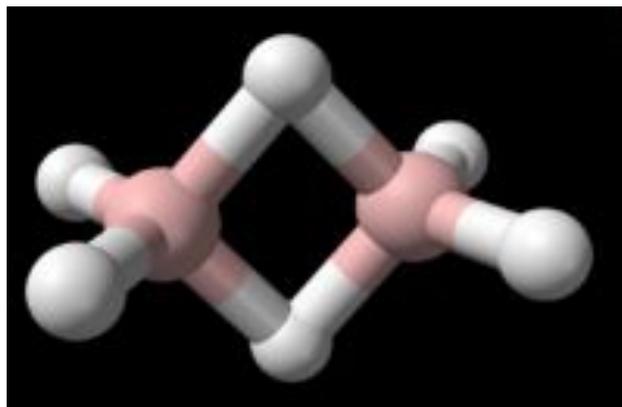
- Самый *термостойкий* – диборид гафния  $\text{HfB}_2$  (плавится при  $3250^\circ\text{C}$ )
- «Рекордист» по *химической стойкости* – диборид тантала  $\text{TaB}_2$  (на него не действуют никакие кислоты, даже кипящая царская водка)

# Бориды

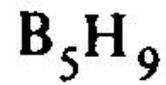
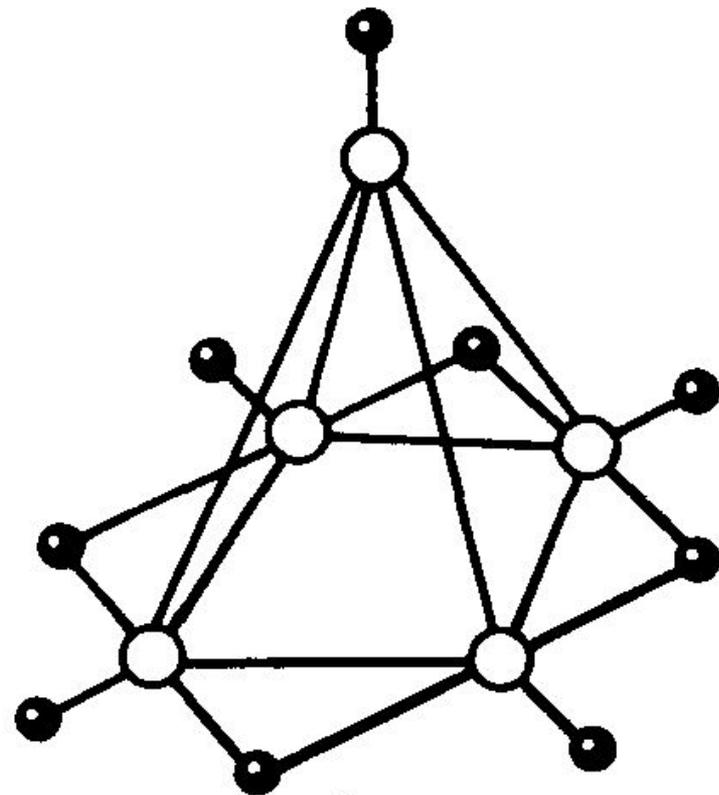
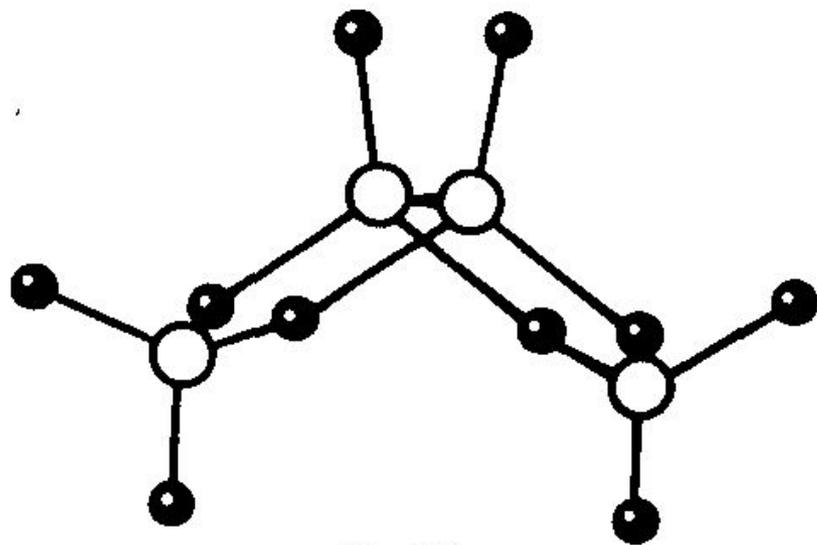
- Разлагаются под действием кислот с образованием ***бороводородов***

# Бороводороды (бораны)

- Нестойки, самовоспламеняются, ядовиты, скверно пахнут
- $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_{10}H_{14}$
- Водородные и мостиковые связи

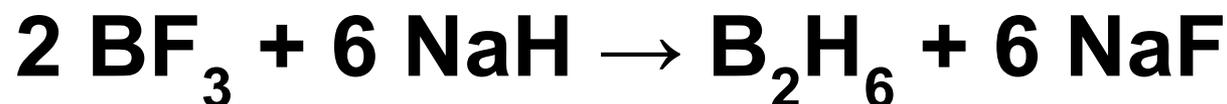


# Бороводороды



# Диборан

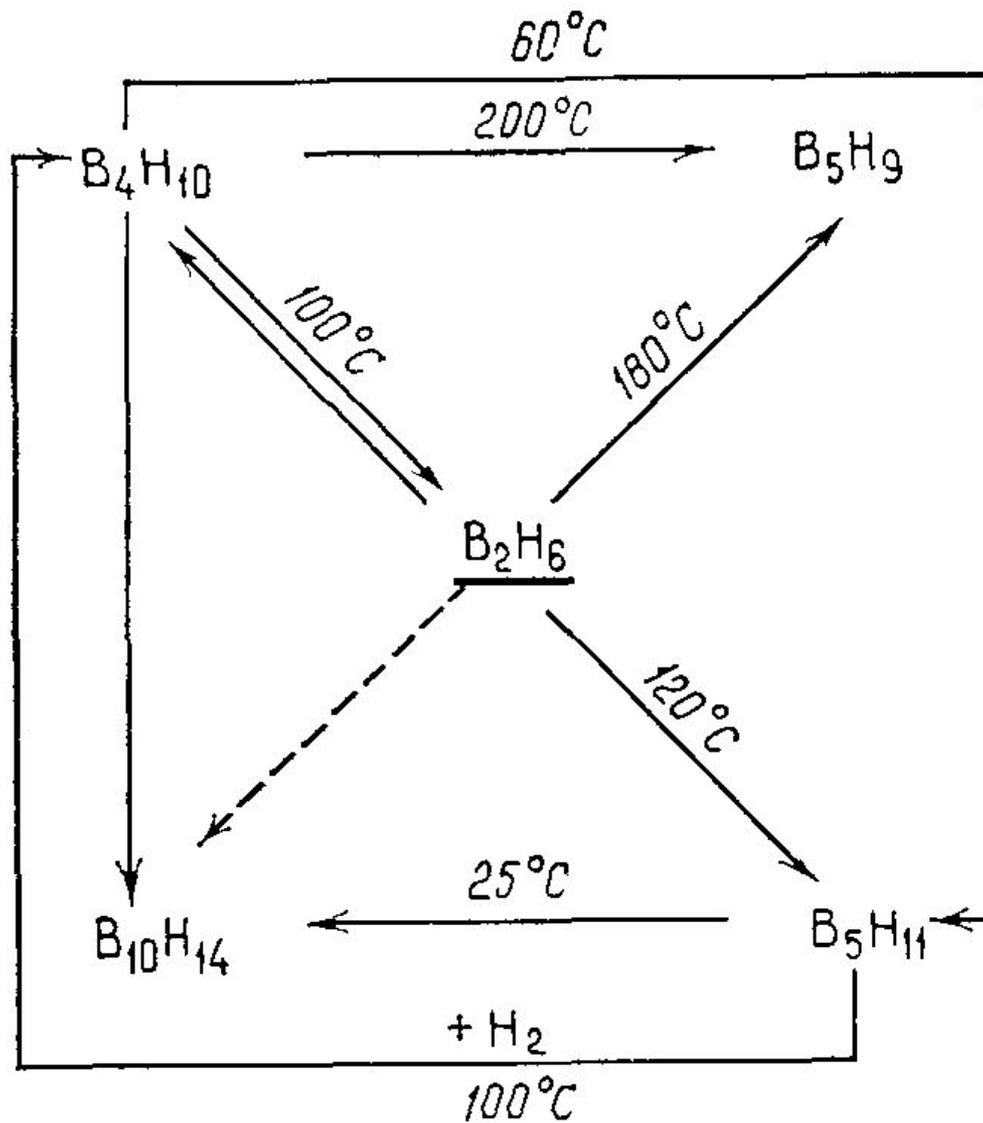
- В промышленности диборан получают



- В лабораторных условиях

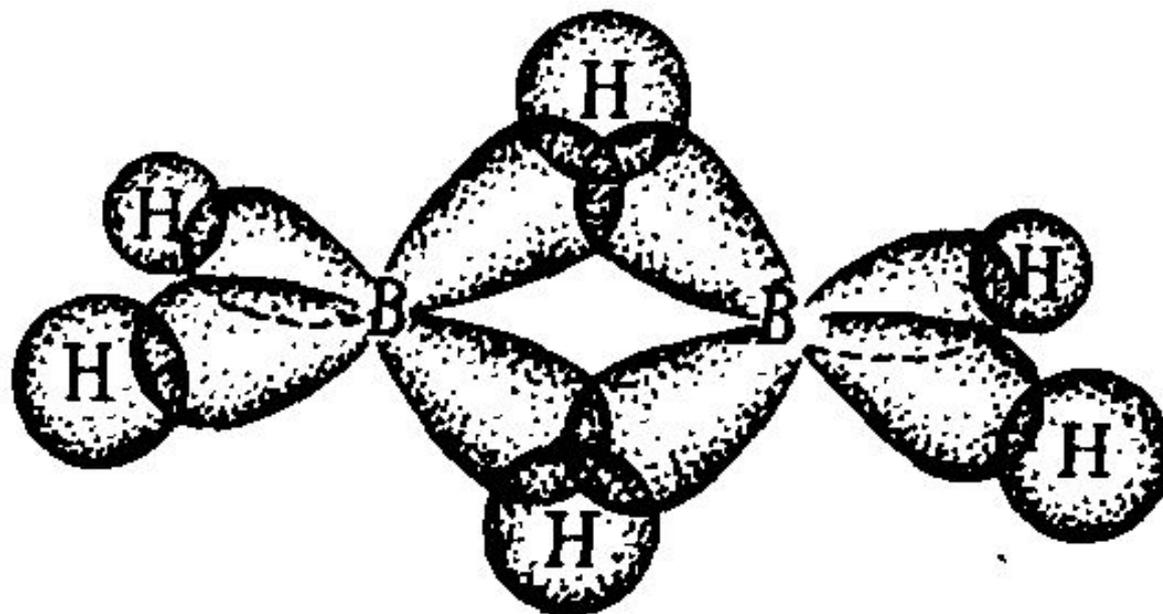
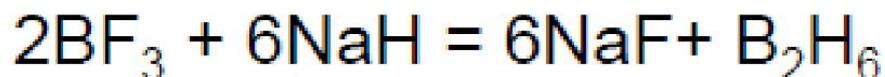


# Превращения боранов



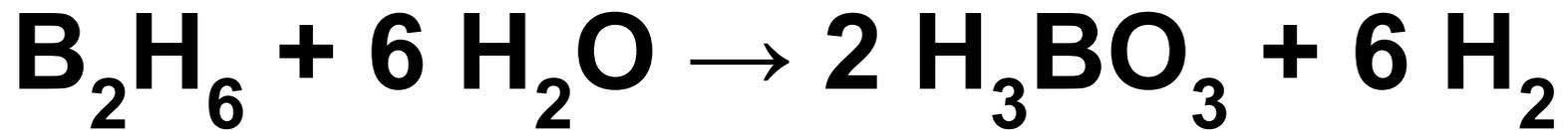
# Диборан

1.  $\text{BH}_3$  крайне неустойчив. Простейший боргидрид –  $\text{B}_2\text{H}_6$

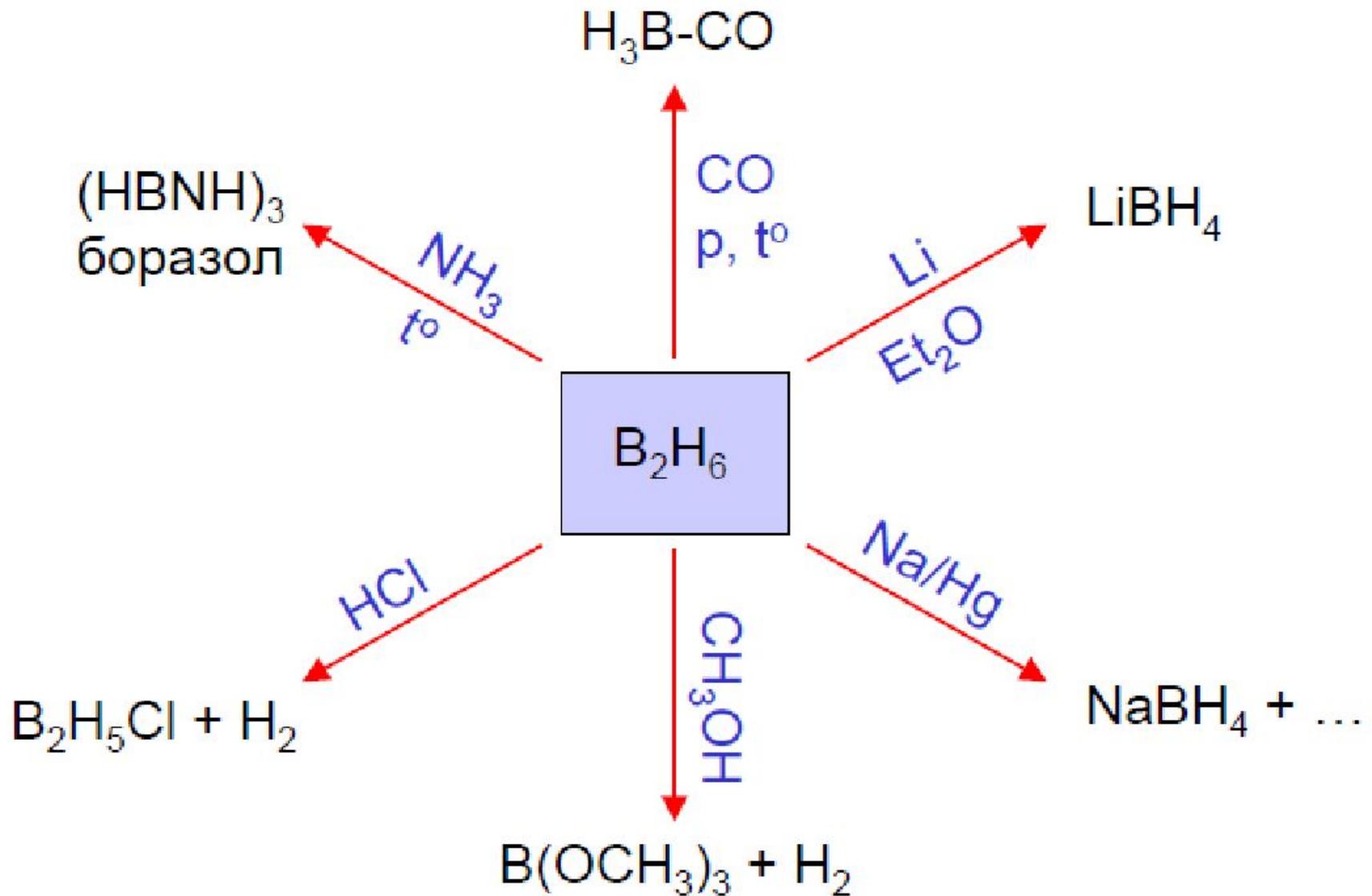


# Диборан

- Бораны разлагаются водой, спиртами и щелочами с выделением водорода



# Свойства диборана

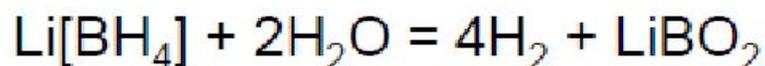


# Тетрагидробораты

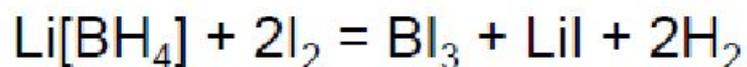
## 1. Получение



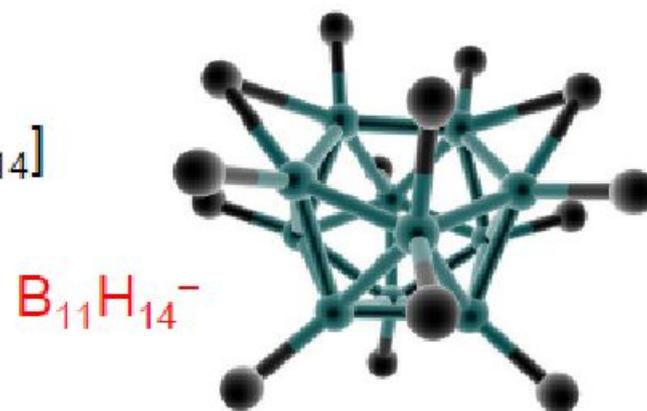
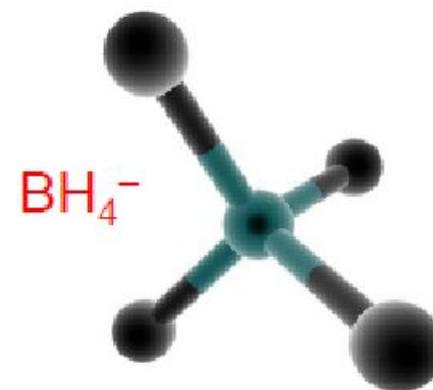
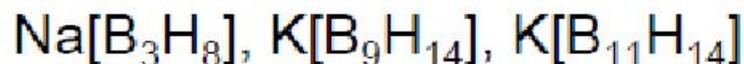
## 2. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ растворим в воде, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – гидролизуется



## 3. Восстановительные свойства

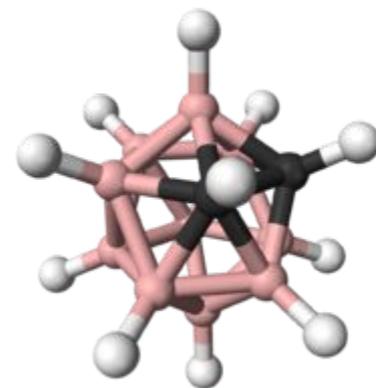


## 4. Другие гидробораты



# Бороуглеводороды

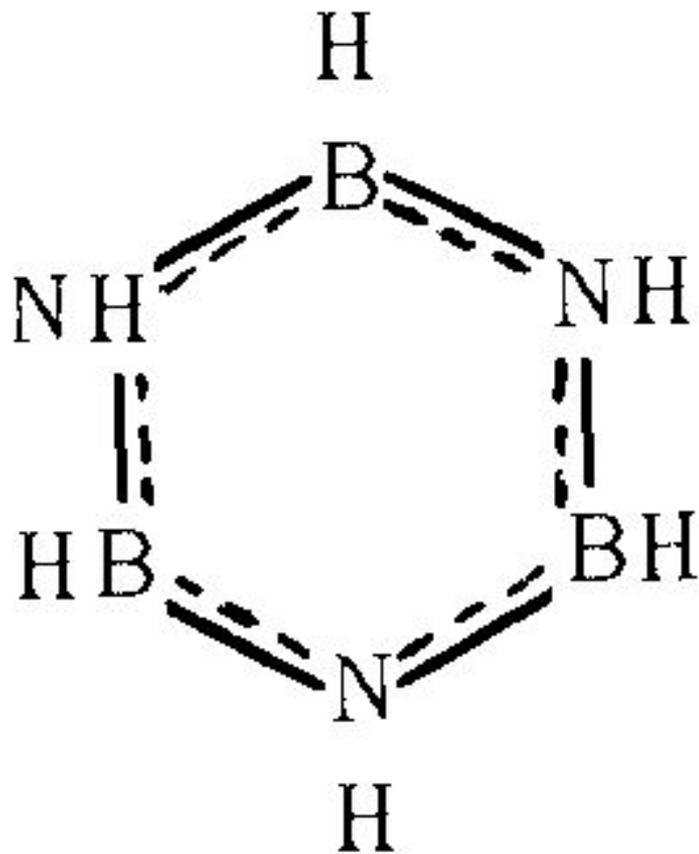
- *Барен* и *необарен* – вещества состава  $B_{10}H_8(CH_2)_2$
- Отличаются взаиморасположением составляющих их атомов



# Боразол – $B_3N_3H_6$

- **Неорганический бензол**
- У бензола и боразола почти **идентичное строение, близкие физические и химические свойства** (правда, в большинстве реакций боразол ведет себя активнее бензола), причем не только у самих веществ, но и у аналогичных их производных

# Боразол – $B_3N_3H_6$

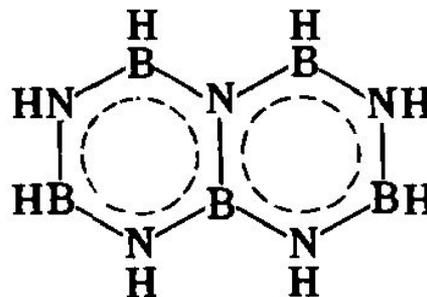
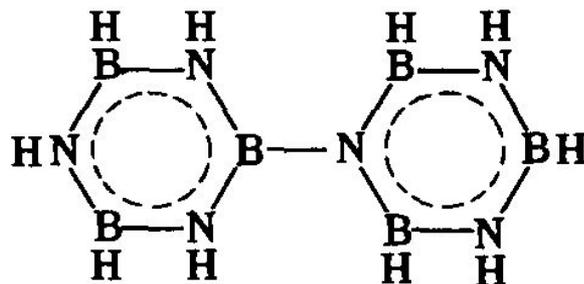


# Боразол – $B_3N_3H_6$

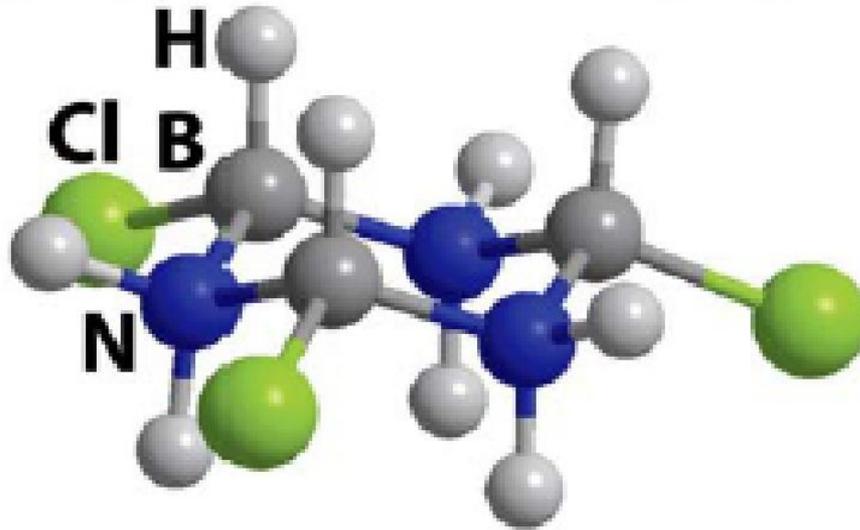
- Получают



- Известны



# Боразол – $B_3N_3H_6$



Аналог

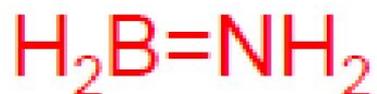
трихлорциклогексана

# Соединения бора с азотом и водородом



боразан

$sp^3$



боразен

$sp^2$



боразин

$sp$

Увеличение энергии связи B-N

# Галогениды бора

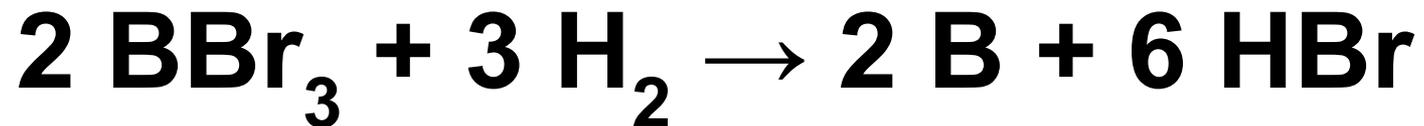
	$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	13	90	210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21
$d(\text{B-X})$ , пм	130	174	188	210



Плоская молекула  
 $\angle \text{H-B-H} = 120^\circ$

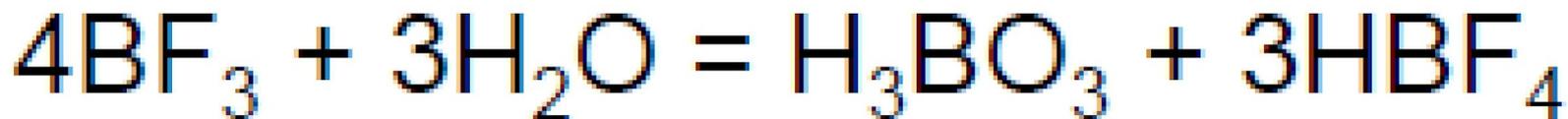
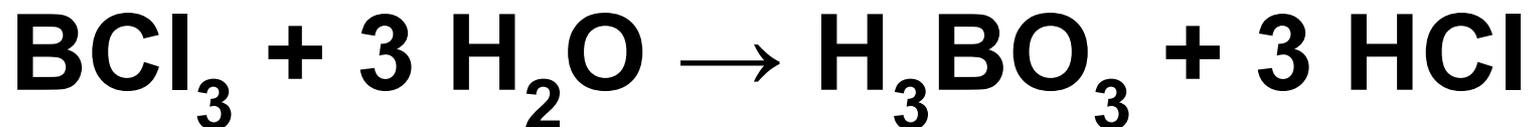
# Галогениды бора

- Плоское строение,  
***молекулярные решетки***
- Термическое разложение в присутствии водорода – самый чистый бор получают



# Галогениды бора

- Гидролизуются в кислоту



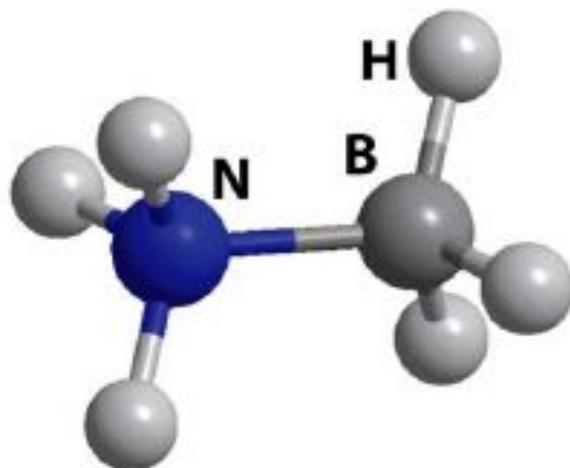
- С жидким аммиаком



# Галогениды бора

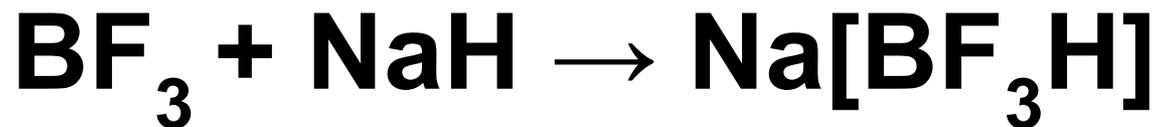


трифторборазан

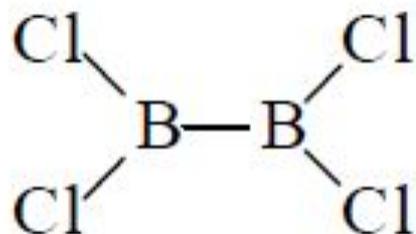
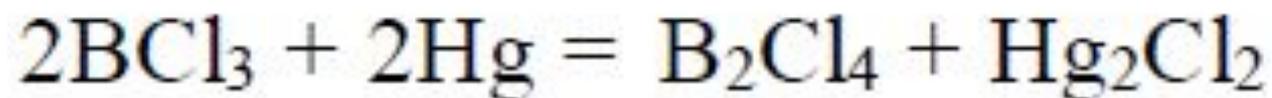
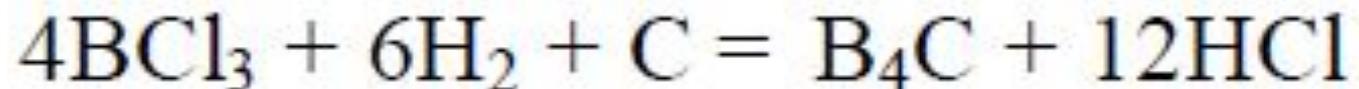
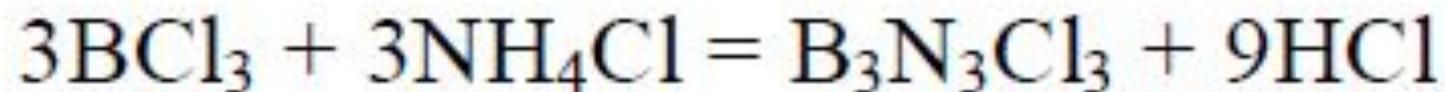


# Галогениды бора

- Образование ***анионных комплексов*** (в эфире)

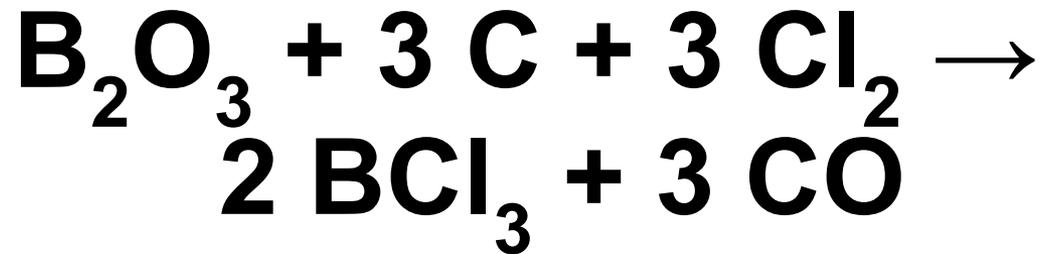
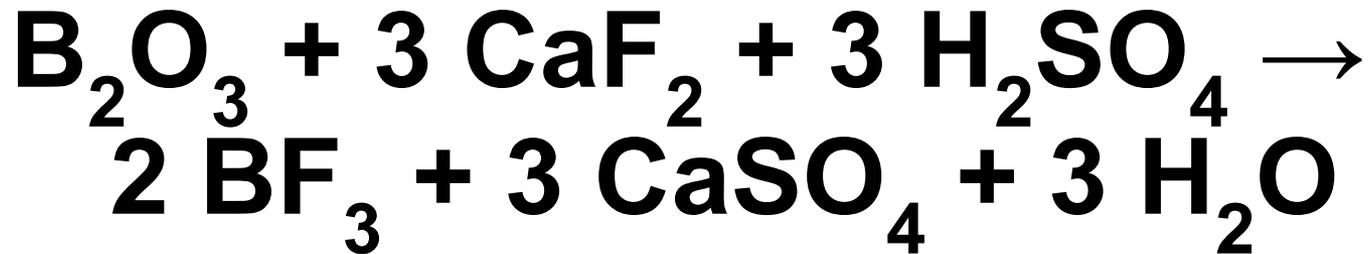


# Галогениды бора



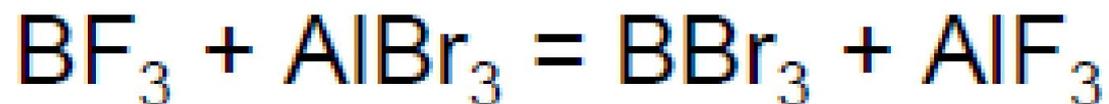
# Галогениды бора

- Получают



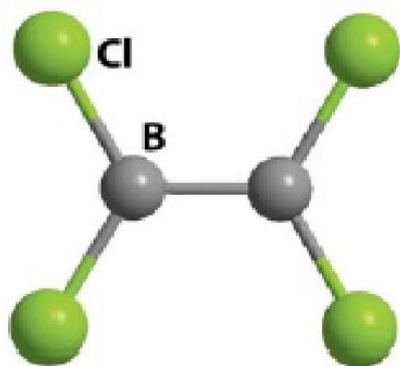
# Галогениды бора

- Получают



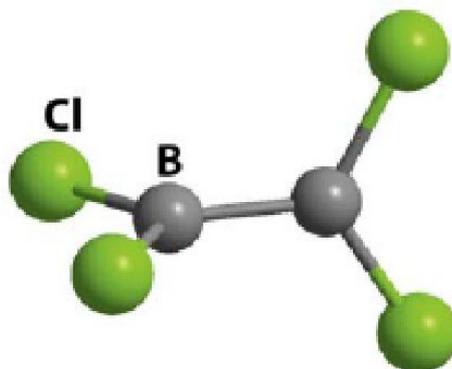
# Галогениды бора

$B_2F_4$ ,  $B_2Cl_4$ ,  $B_2Br_4$ ,  $B_2I_4$ ,  $B_4Cl_4$  – все легко диспропорционируют



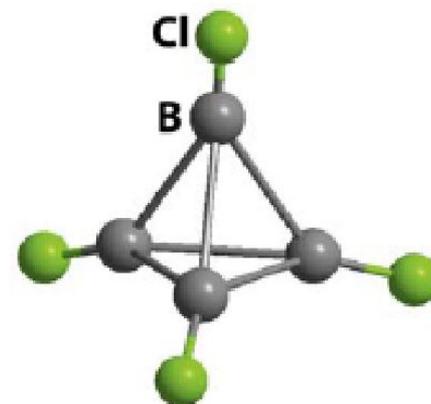
**7**  $B_2Cl_4, D_{2h}$

Structure 10.1  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry Fourth Edition  
© 2006 Pearson Education, Inc. and Benjamin Cummings. All rights reserved.



**8**  $B_2Cl_4, D_{2d}$

Structure 10.8  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry Fourth Edition  
© 2006 Pearson Education, Inc. and Benjamin Cummings. All rights reserved.



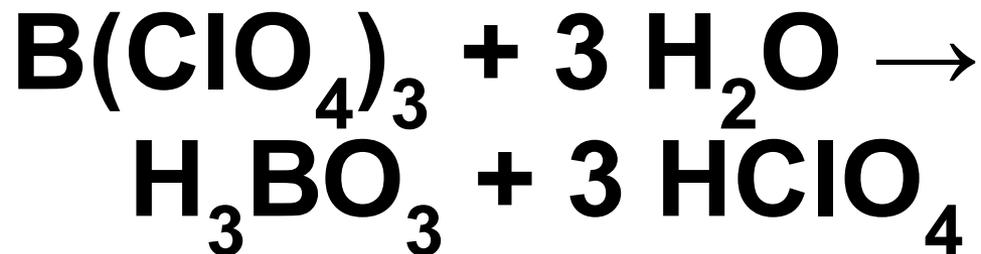
**9**  $B_4Cl_4, T_d$

# Соединения бора с галогенами и др. элементами

- Получены

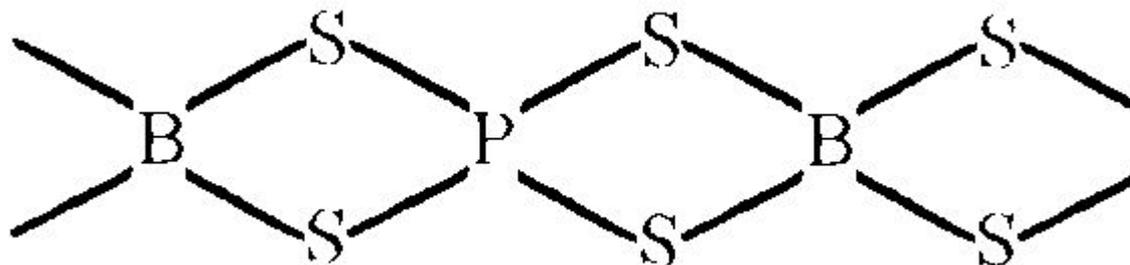


- Малоустойчивы



# Сульфиды бора

- $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BS}_2$
- $\text{B}_2\text{S}_3$
- Стеклообразное вещество
- Водой полностью разлагается
- Смешанный сульфид  $\text{BPS}_4$



# Оксид бора

- ***Кислотный*** оксид, ***полимерное строение***  
(низкая *T<sub>пл</sub>* - молекулярная структура)
- ***Стекловидное*** труднолетучее **вещество**, с большим трудом переходящее в *кристаллическое* состояние

# Борный ангидрид $B_2O_3$

- **Аморфный** (стекловидный)  $B_2O_3$  построен из беспорядочно расположенных плоских групп  $[BO_3]$ , где все атомы кислорода мостиковые
- Углы  $ОВО$  составляют  $120^\circ$ . что указывает на  **$sp^2$ -гибридизацию** АО атомов бора

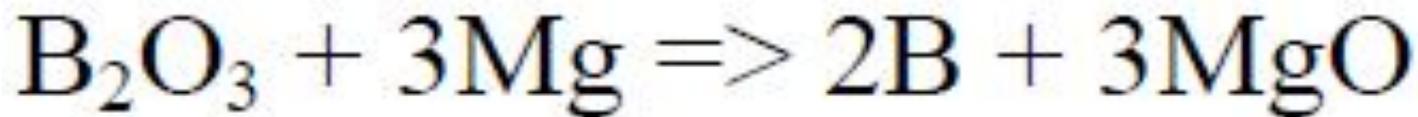
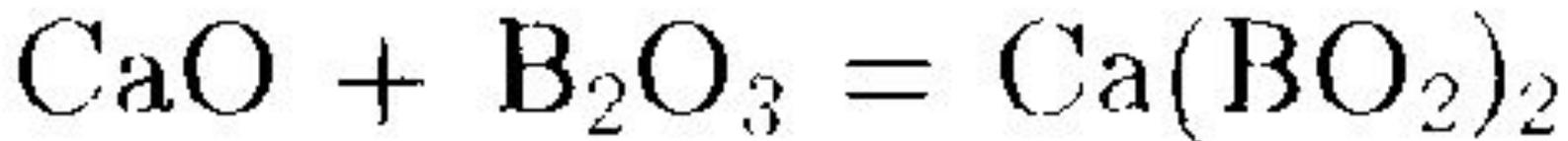
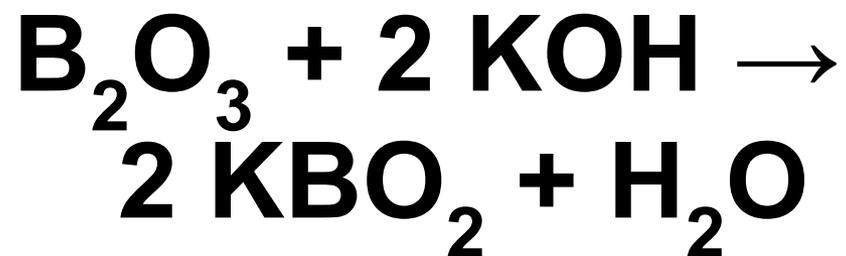
# Кристаллический борный ангидрид

- Фрагментами структуры являются *тетраэдры*  $[\text{BO}_4]$  ( $sp^3$ -гибридизация АО атомов бора), связанные друг с другом в спиральные цепи

# Оксид бора

- Медленно *реагирует с водой* с образованием борной кислоты

# Оксид бора

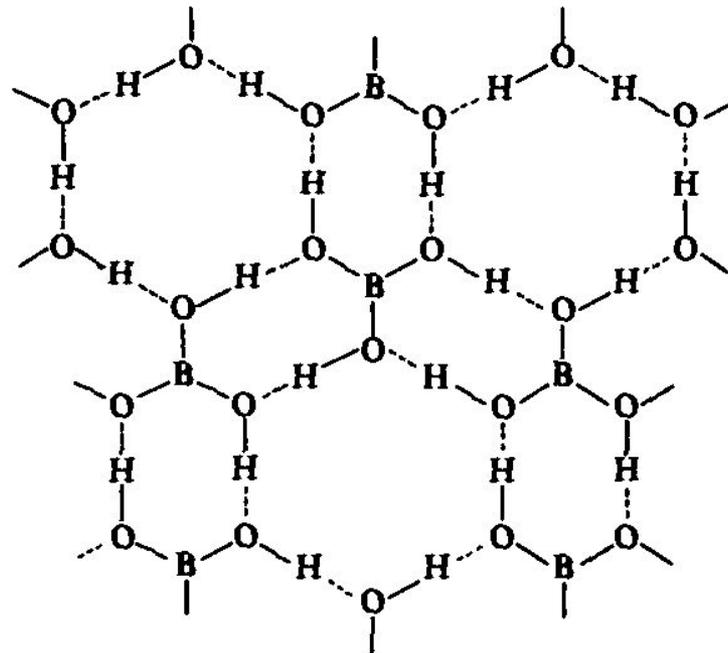


# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$

- В природе ее обнаружили в 1777 г., а получать из буры научились на 75 лет раньше
- Используется довольно широко: в медицине, в производстве эмалей, как сырьё для получения других соединений бора

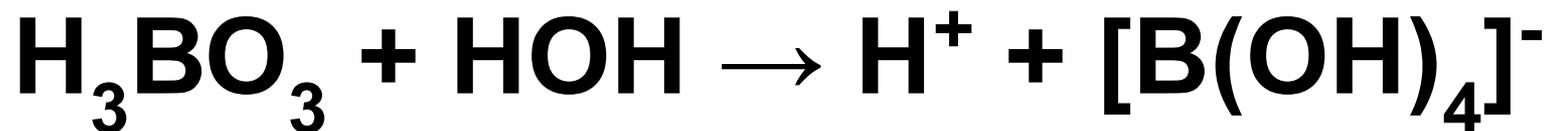
# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$

- Имеет слоистую решетку
- В слоях водородные связи
- Между слоями межмолекулярные связи



# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$

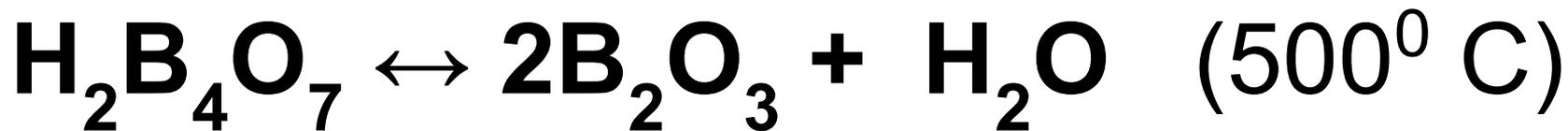
- Одна из самых слабых кислот, одноосновная



- При нагревании выше  $100^\circ\text{C}$  теряет молекулу воды и превращается в тоже очень слабую метаборную кислоту  $\text{HBO}_2$

# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$

- *Последовательные переходы* в мета- и тетраборную кислоты, в борный ангидрид



# Водные растворы борной кислоты

- ***Сладковатого вкуса, обладают дезинфицирующим действием и используются в медицине (для полоскания горла и в качестве глазных капель)***

# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$

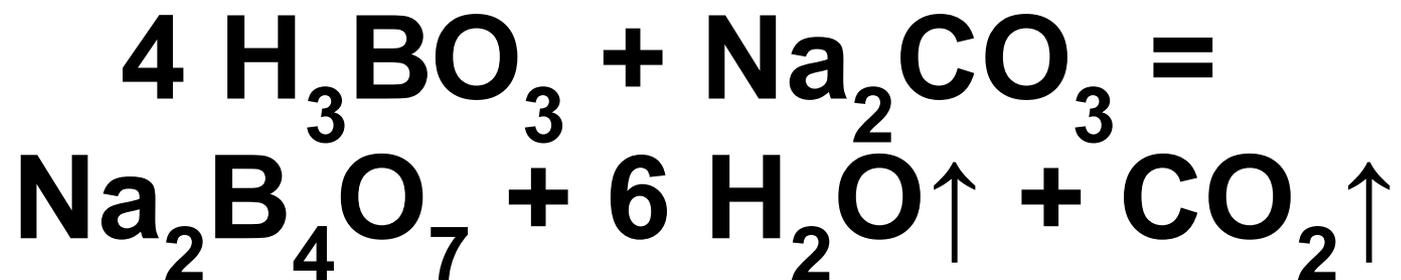
- При нейтрализации щелочами образуются не ортобораты, а ***тетрабораты*** (соли кислоты не известной в свободной форме)



- В избытке щелочи тетрабораты переходят в метабораты

# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$

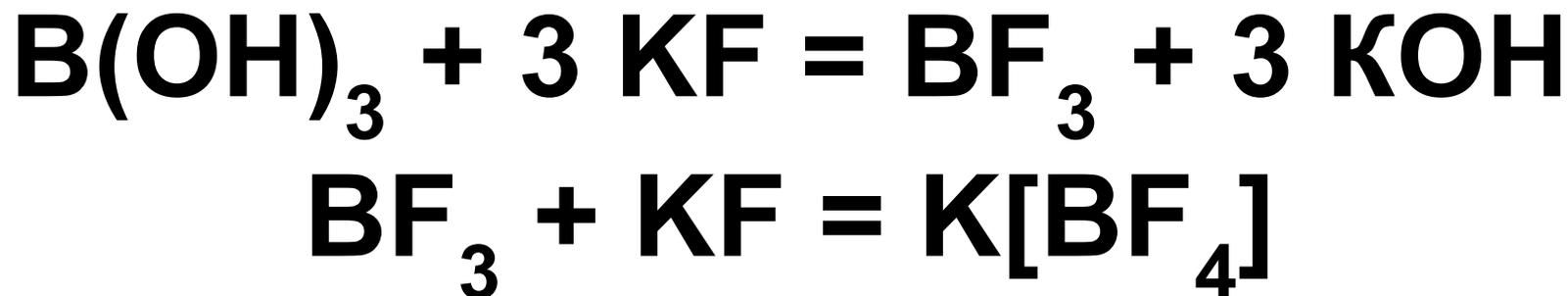
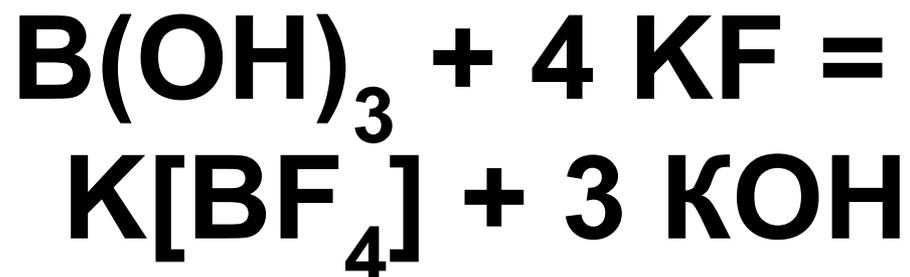
- Твердофазный синтез дает безводный тетраборат натрия



# Парадоксы комплексообразования

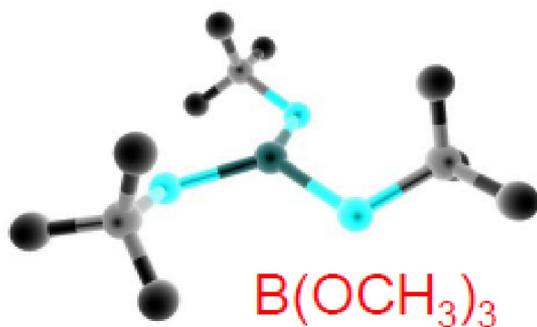
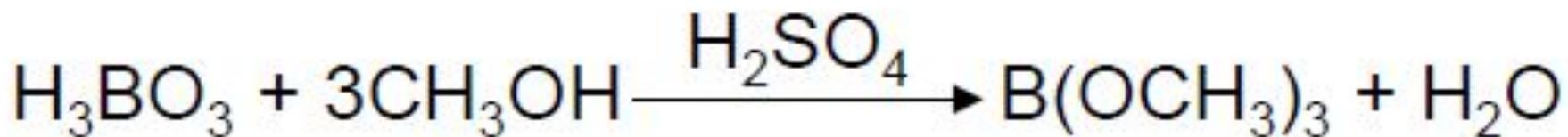
- **Обменные реакции** типа «соль + кислота = новая соль + новая кислота» идут до конца в том случае, если в результате реакции получается новая кислота, более слабая, чем исходная
- Можно ли себе представить, чтобы **слабая кислота** вытесняла из соли... **сильное основание?**

# Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$



# Эфиры борной кислоты

- Окрашивают *пламя в зеленый цвет*



# Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

- По силе сходна с уксусной  
 $Ka_1 = 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $Ka_2 = 2 \cdot 10^{-5}$
- Это позволяет рассматривать кислотные свойства тетраборной кислоты как результат депротонизации

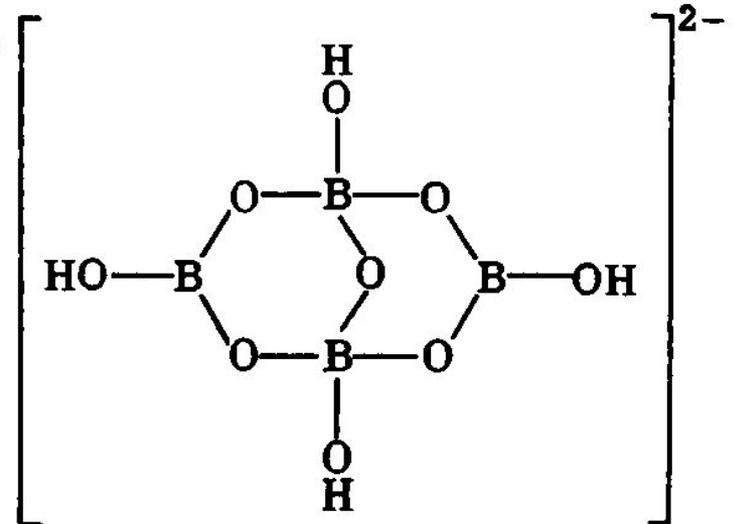


# Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

- Разница в значениях констант диссоциации у  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  невелика, поэтому ***отщепление первого и второго протонов происходит практически одновременно***, вследствие чего образуются двухзамещенные (средние) соли типа  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

# Бура

- Натриевая соль тетраборной кислоты  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- Декагидрат тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

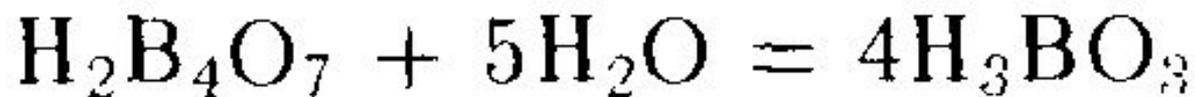
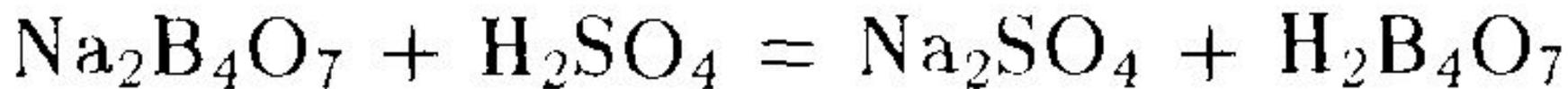




- Формулу буры, записываемую как  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , правильнее изображать в виде  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , что точнее отражает структуру тетраядерного аниона  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

# Бура

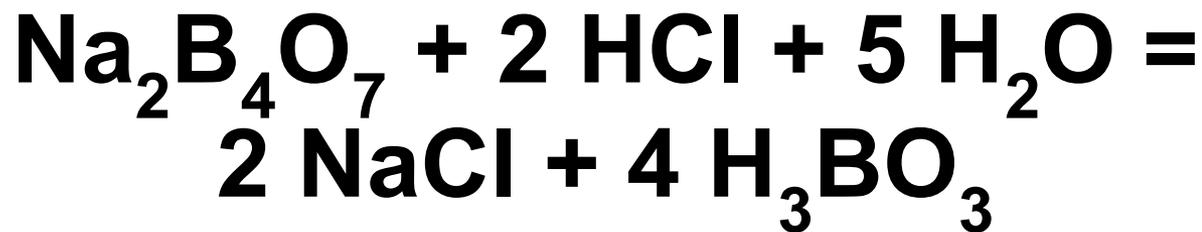
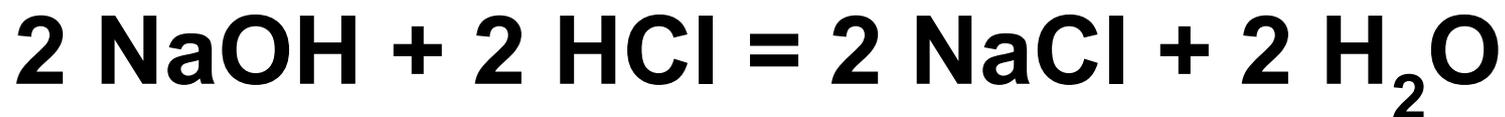
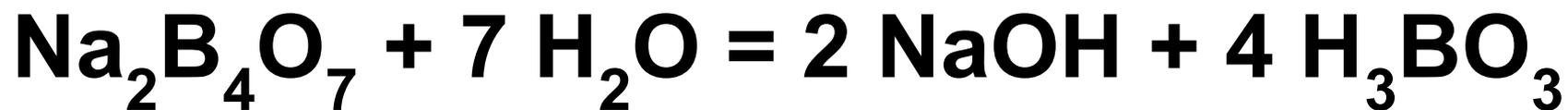
- При действии кислот выделяется борная кислота



**Установка молярной  
концентрации раствора  
соляной кислоты по  
стандартному раствору  
бурь**

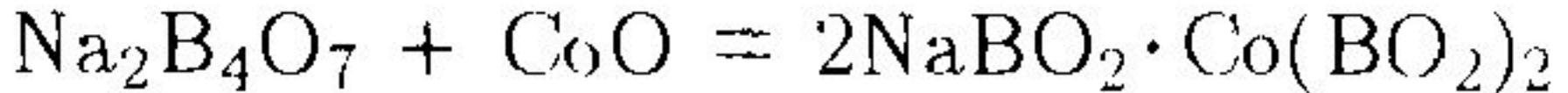
# Титрование HCl

• Бора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



# Бура

- При прокаливании с солями или оксидами металлов образуются двойные высокомолекулярные полиметабораты – стекла окрашенные



СИНИЙ

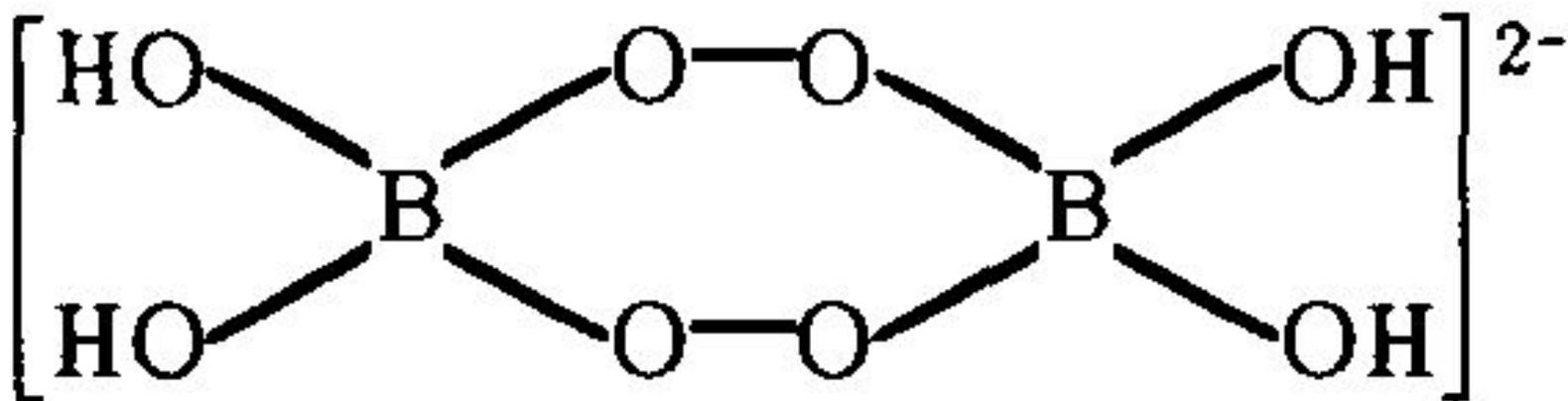
# Бура

- **Стеклообразный «перл»**



- Перлы хрома, никеля и железа имеют **зеленую** окраску, кобальта — **синюю** и т. д.
- «Пробу на перлы буры» широко используют геологи, особенно при **полевом анализе минералов**

# Пероксобораты



# Кислоты бора

- Комплексная *фтороборная кислота*  $\text{H}[\text{BF}_4]$  – продукт присоединения  $\text{HF}$  к  $\text{BF}_3$  – сильнее плавиковой, серной и азотной кислот (получена только в растворах)

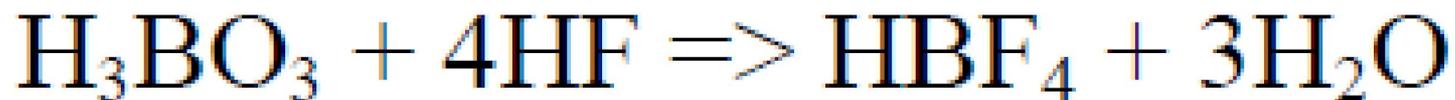
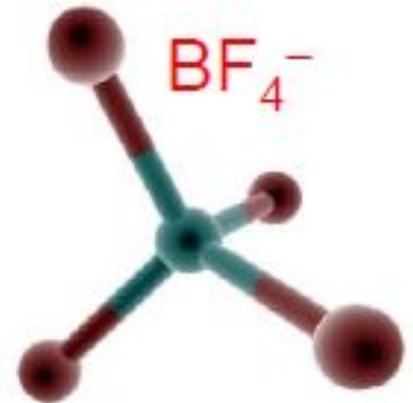
# Кислоты бора

## 4. Тетрафтороборная кислота $\text{HBF}_4$

Существует только в растворе  
сильная кислота  $\text{pK}_a = -0.2$

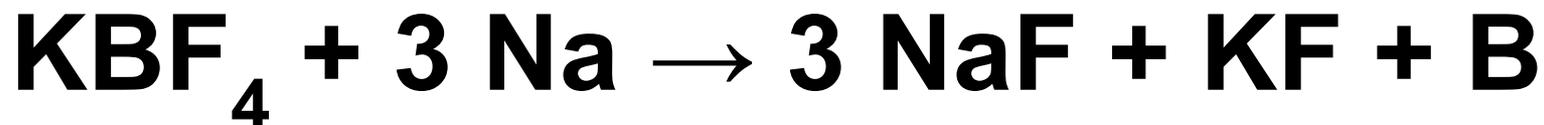
Соли – тетрафторобораты.

Устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются

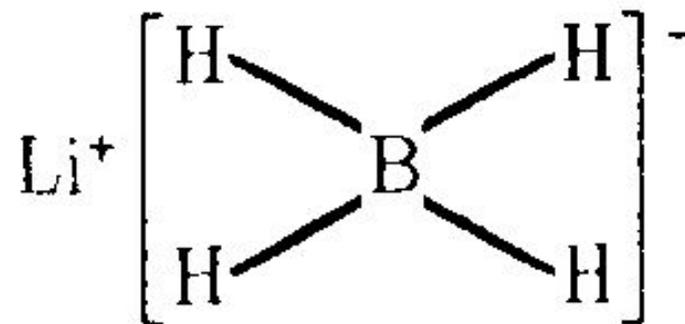
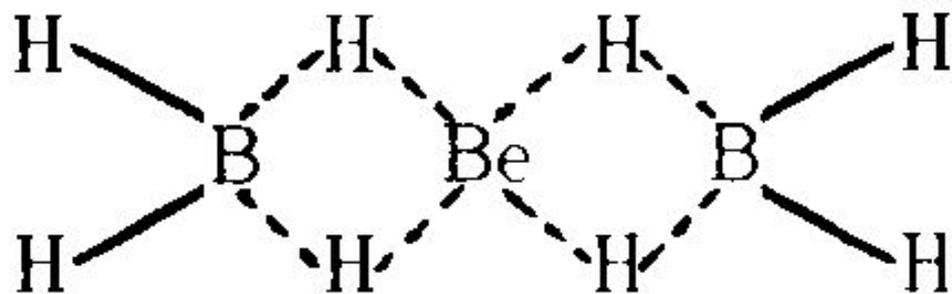


# Фторобораты

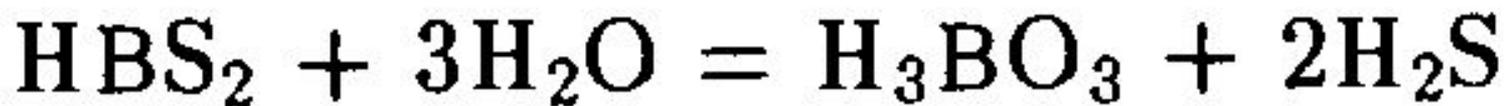
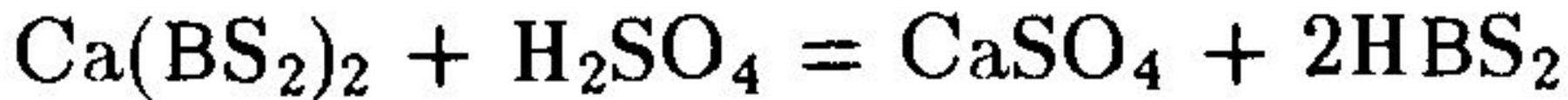
- Для получения бора



# Гидридобораты



# Тиоборные кислоты



**Тема следующего занятия?  
Решаем 12 тур!**