

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	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<i>d</i> -block	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	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}B , ^{11}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

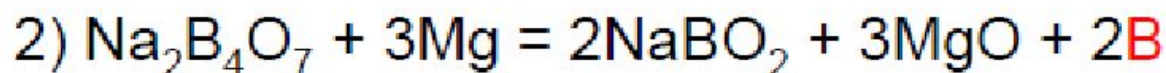
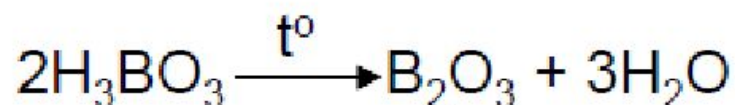
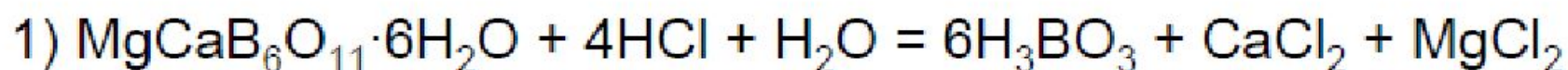
- Известно **> 80 минералов** бора
- Главные минералы бора:
бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
сассолин (**борная кислота**)

Получение бора

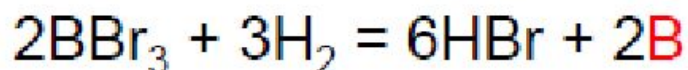
Бор встречается в виде оксидных минералов

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

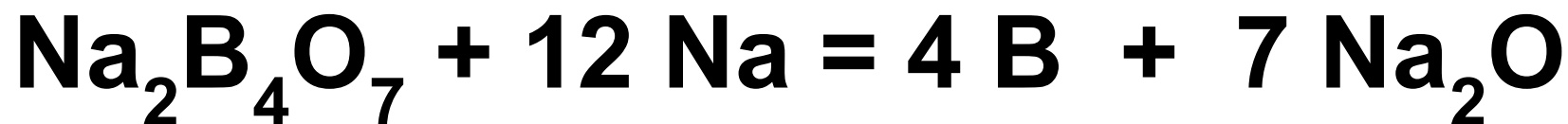


Получение кристаллического бора



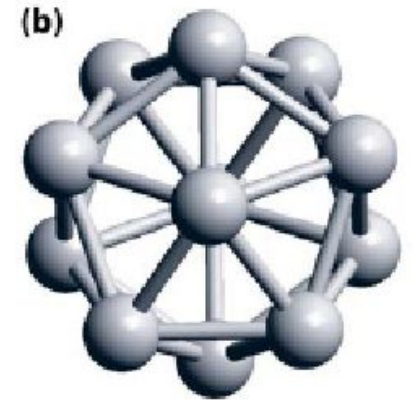
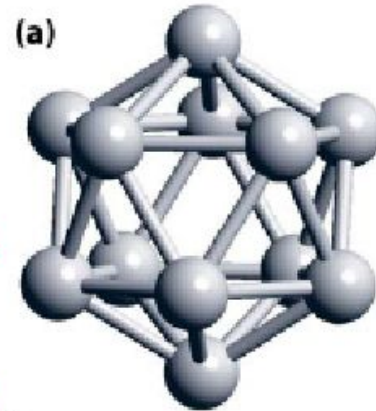
ПОЛУЧЕНИЕ

- *Аморфный бор* выделяют металлотермически:

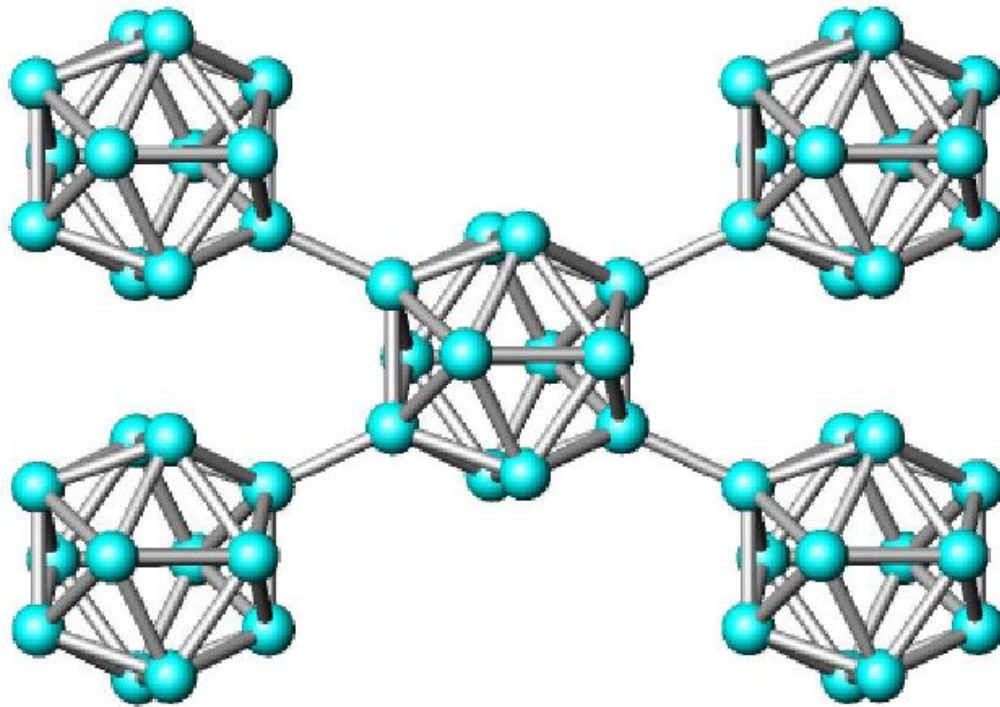


Строение бора

В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр B_{12}



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



$d(B-B) = 173$ пм
в икосаэдре B_{12}

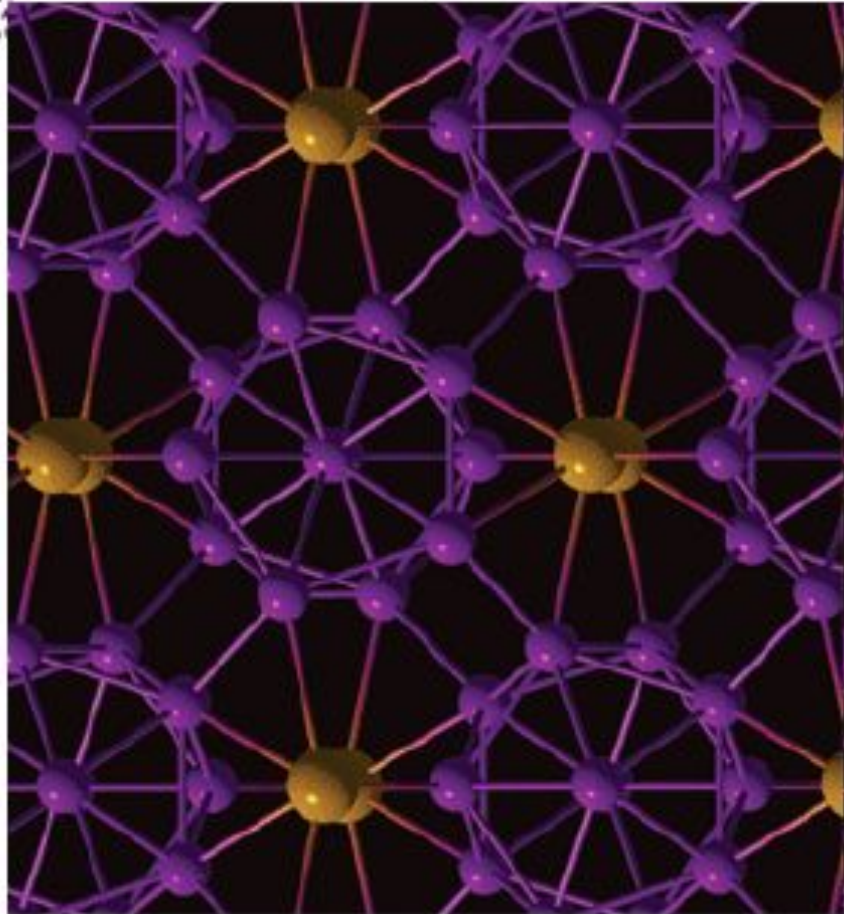
$d(B-B) = 202$ пм
между икосаэдрами B_{12}

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)

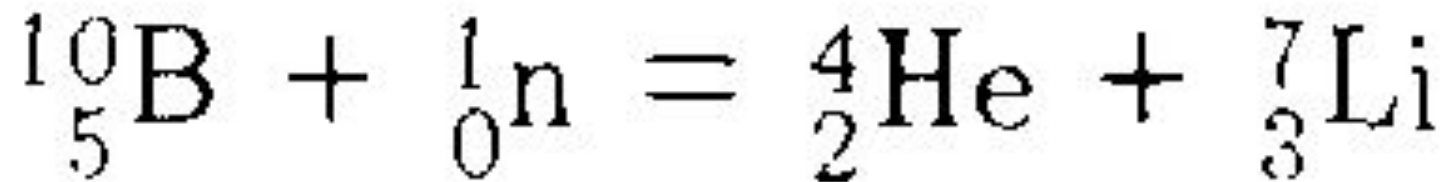
Бор

- 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

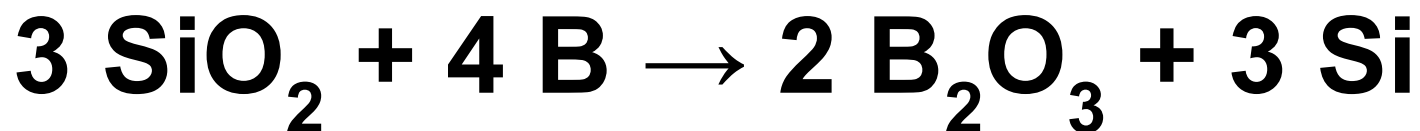
- ***Химически инертен***
- ***С кислородом*** при $> 700^{\circ}\text{C}$
 (B_2O_3)
- ***С водой*** не реагирует
- ***С азотом*** при $> 1200^{\circ}\text{C}$ **(BN)**
- ***С водородом*** не реагирует

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

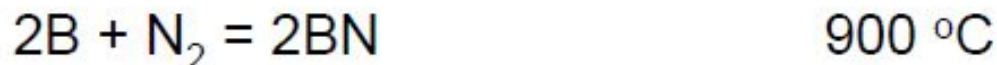
- При сильном нагревании взаимодействует с оксидами кремния, фосфора



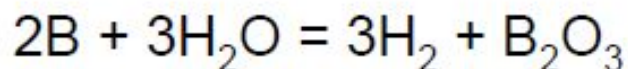
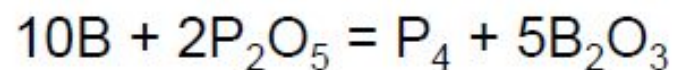
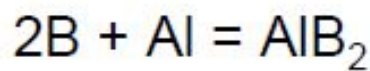
Химические свойства бора

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

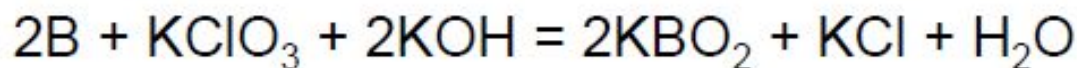
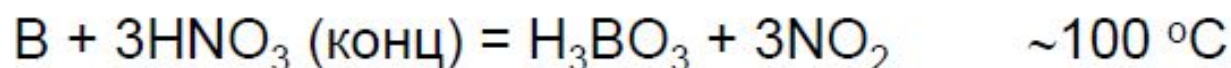
2. При нагревании реагирует с неметаллами



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

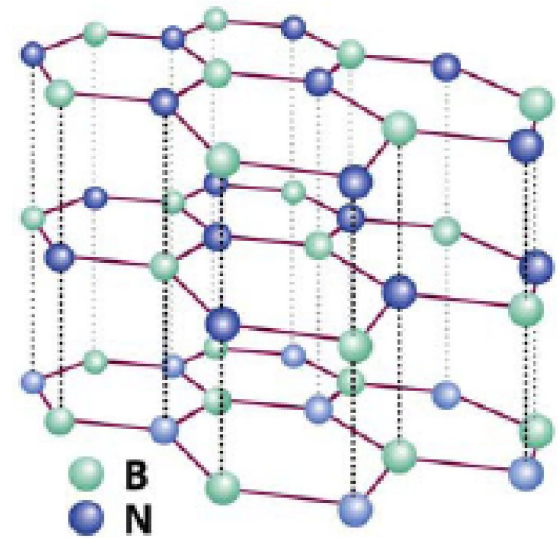
- Карбид бора – *полимер*
- Правильнее его формулу писать не B_4C , а $(B_{12}C_3)_n$
- Элементарная ячейка – ромбоэдрическая, ее каркас образуют 12 ковалентно связанных атомов бора, внутри этого каркаса располагается линейная группа из трех связанных между собой атомов углерода

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



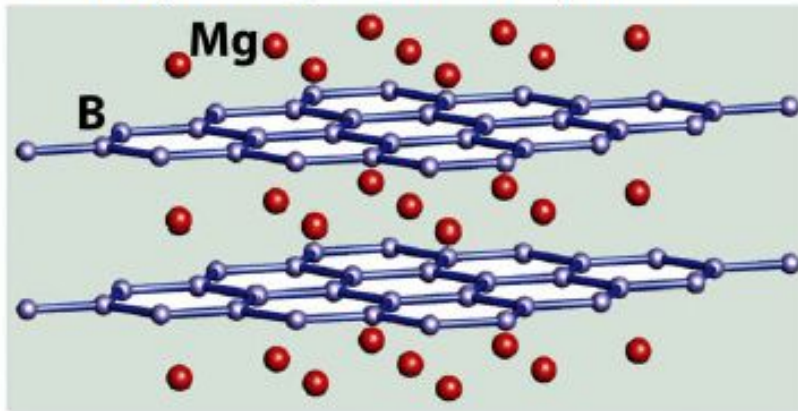
Боразон

(кубический нитрид бора)

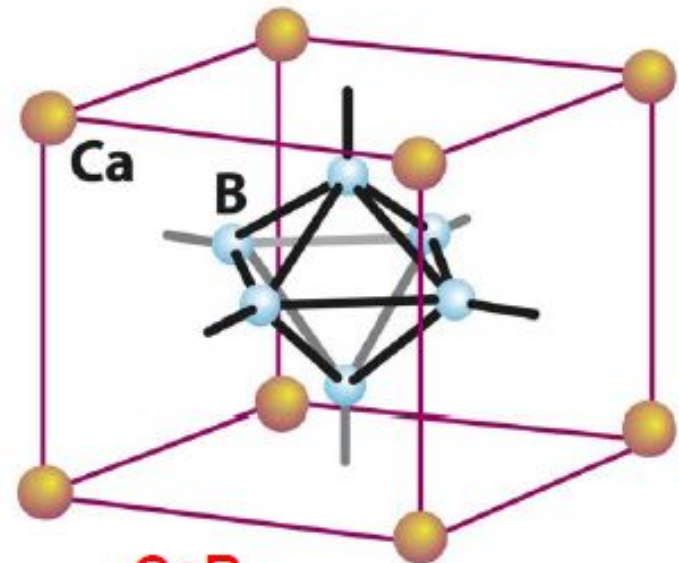
- Получение *из нитрида бора*: температура 1350°C , давление 62 тыс. атм.
- Неопределенного цвета кристаллы, царапают алмаз, нитрид бора

Бориды

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



MgB₂



CaB₆

Бориды

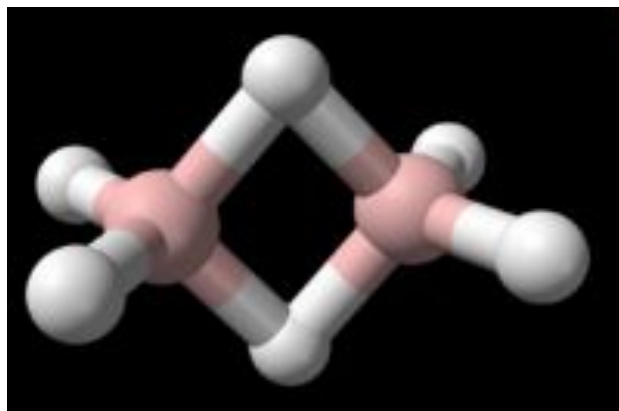
- Самый *термостойкий* – диборид гафния HfB_2 (плавится при 3250°C)
- «Рекордист» по *химической стойкости* – диборид тантала TaB_2 (на него не действуют никакие кислоты, даже кипящая царская водка)

Бориды

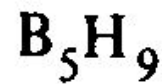
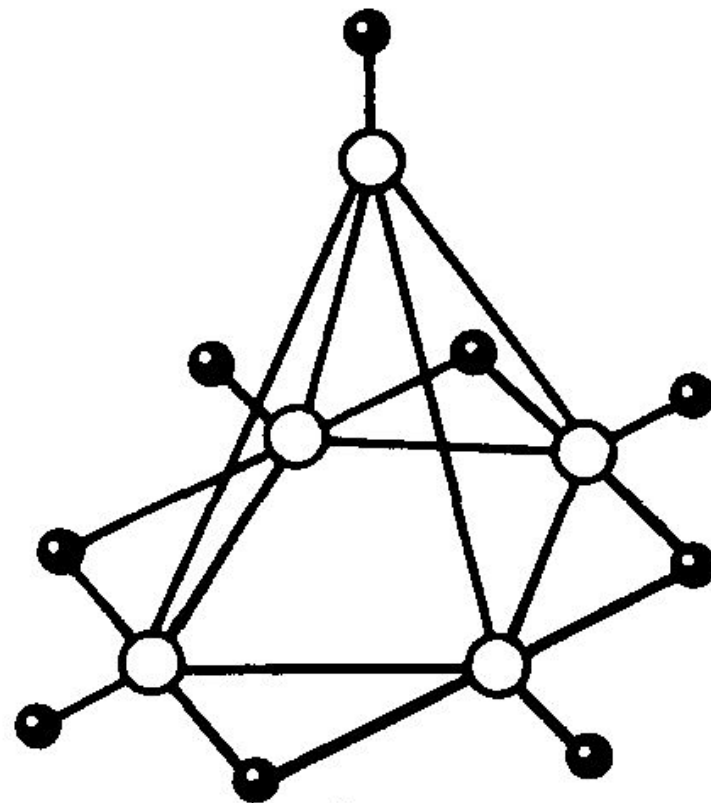
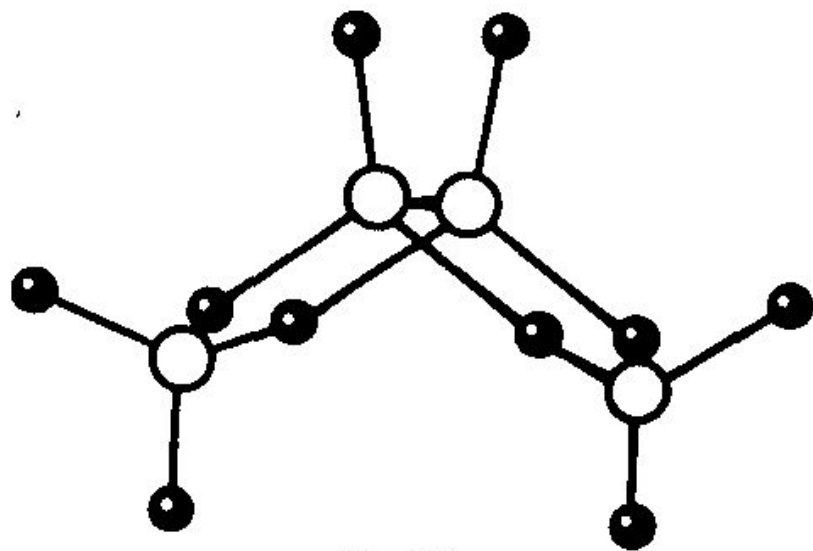
- Разлагаются под действием кислот с образованием ***бороводородов***

Бороводороды (бораны)

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

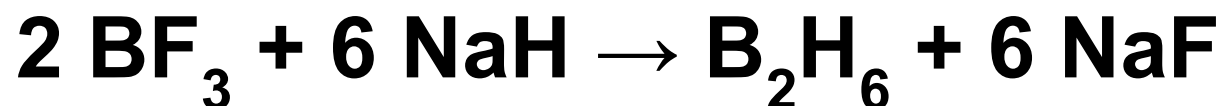


Бороводороды

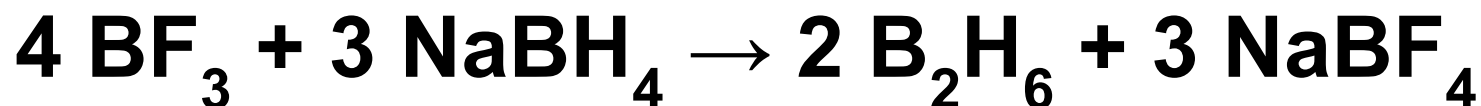
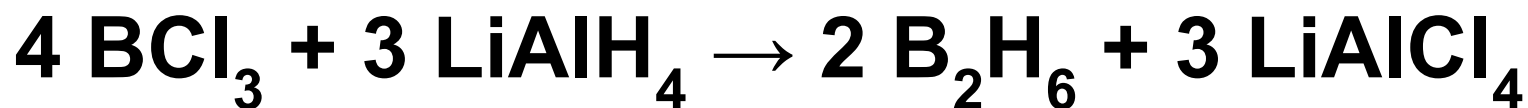


Диборан

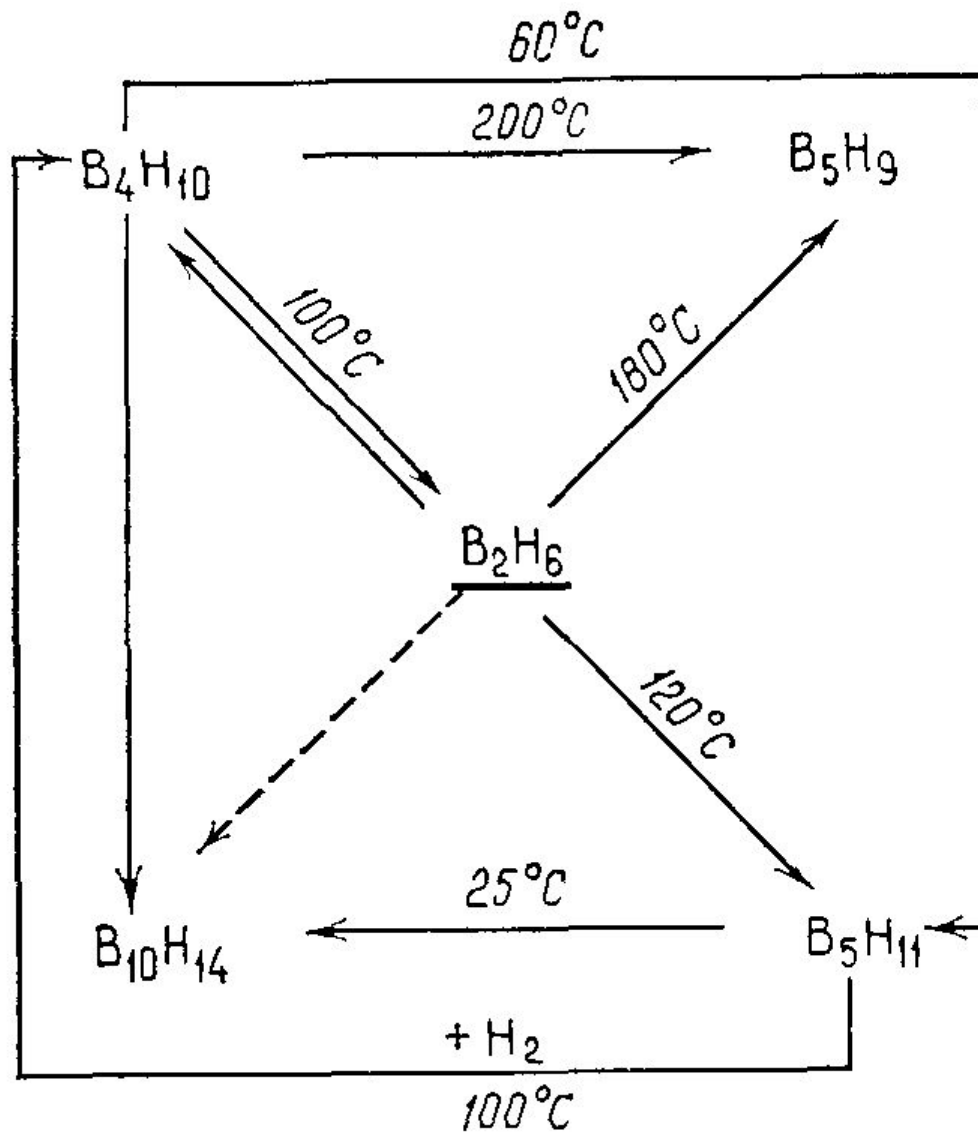
- В промышленности диборан получают



- В лабораторных условиях

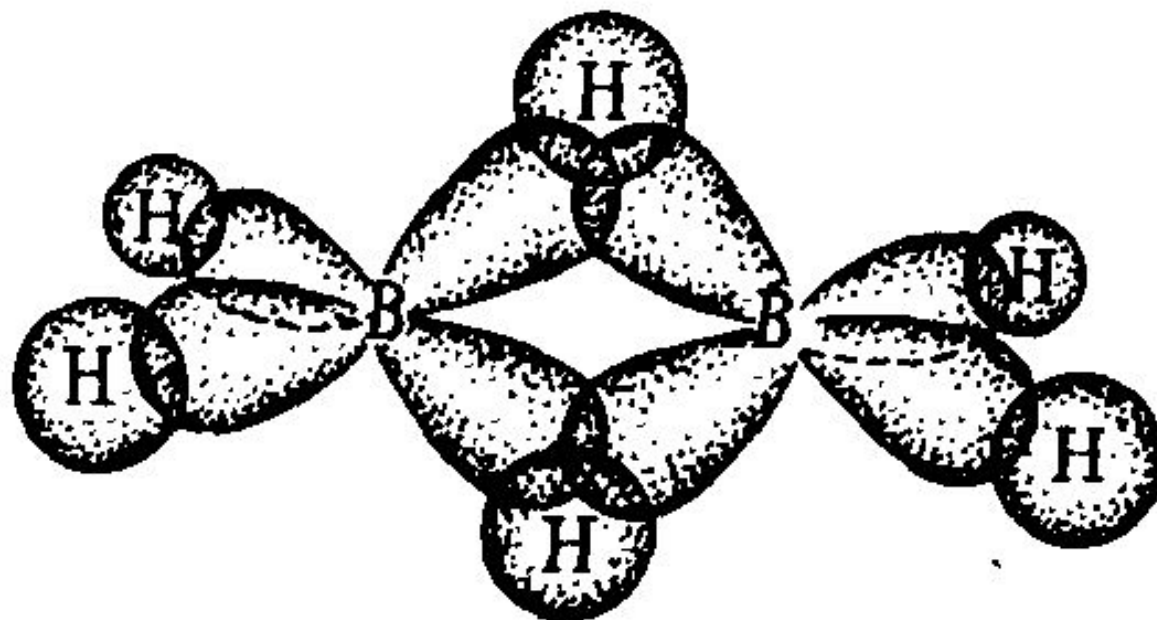
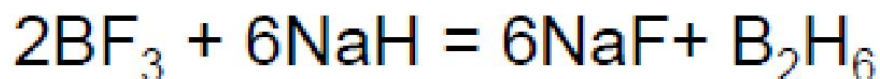


Превращения боранов



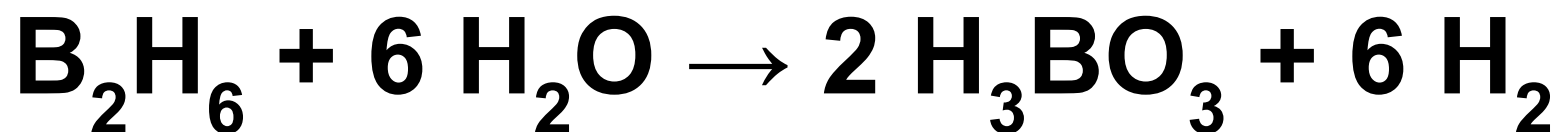
Диборан

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6

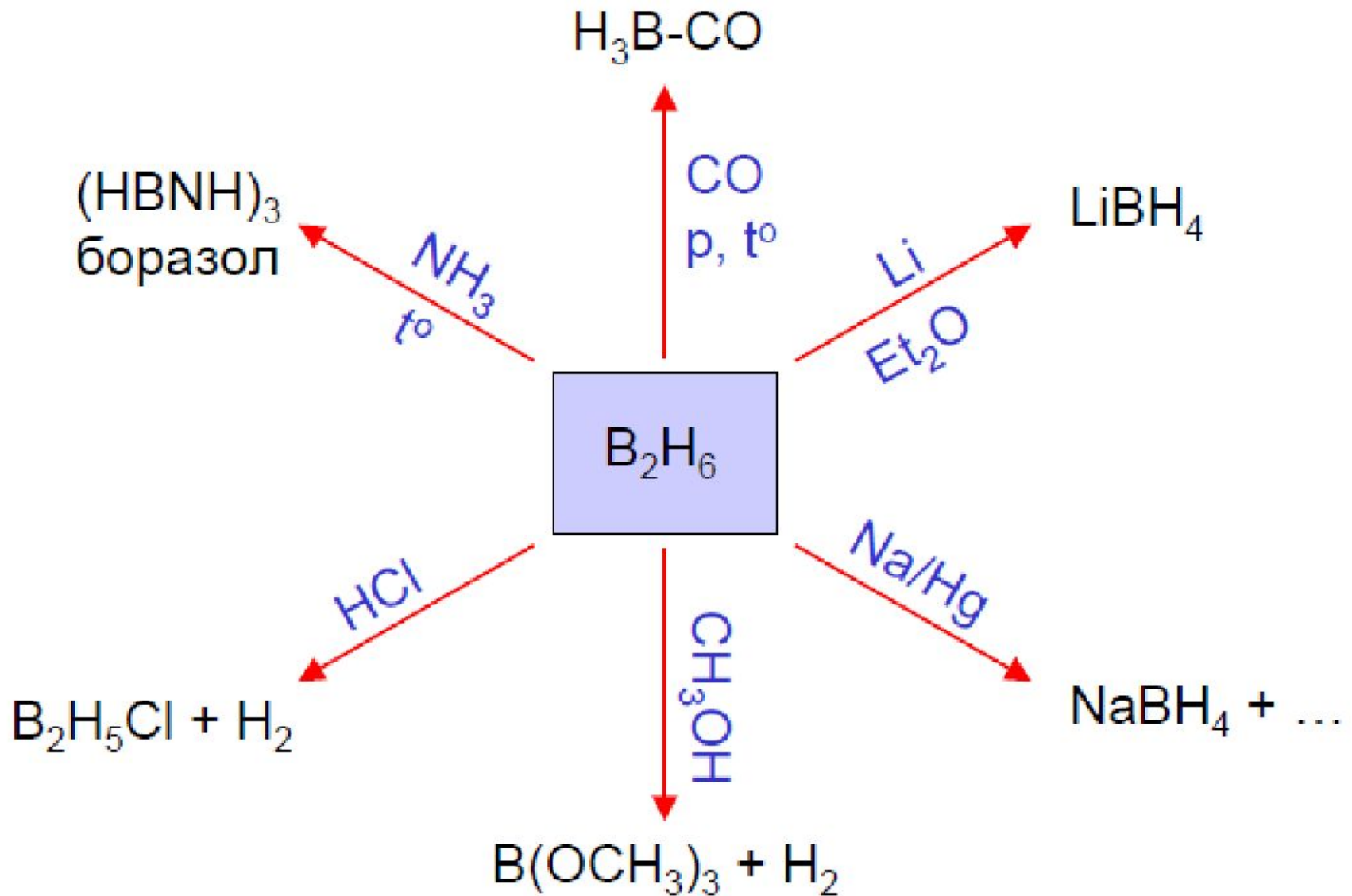


Диборан

- Бораны разлагаются водой, спиртами и щелочами с выделением водорода

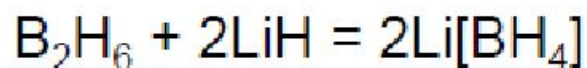


Свойства диборана

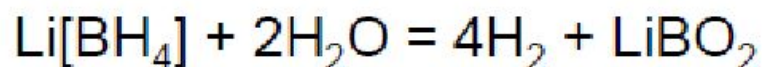


Тетрагидробораты

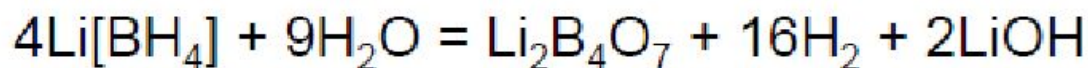
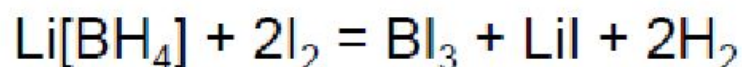
1. Получение



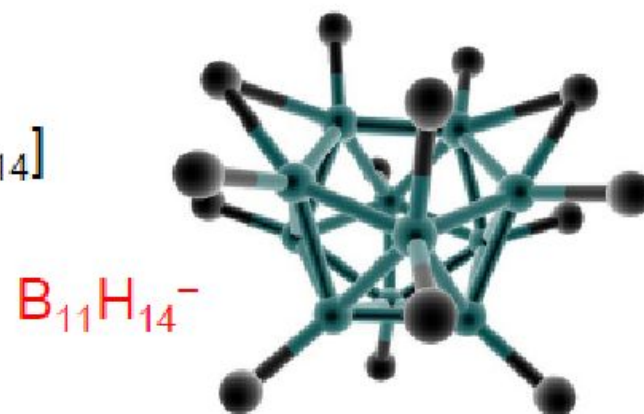
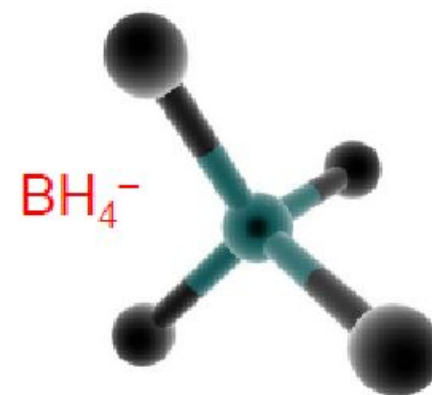
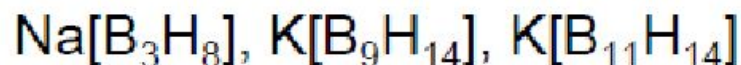
2. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ растворим в воде, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – гидролизуется



3. Восстановительные свойства

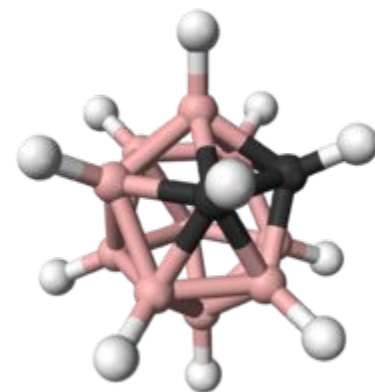


4. Другие гидробораты



Бороуглеводороды

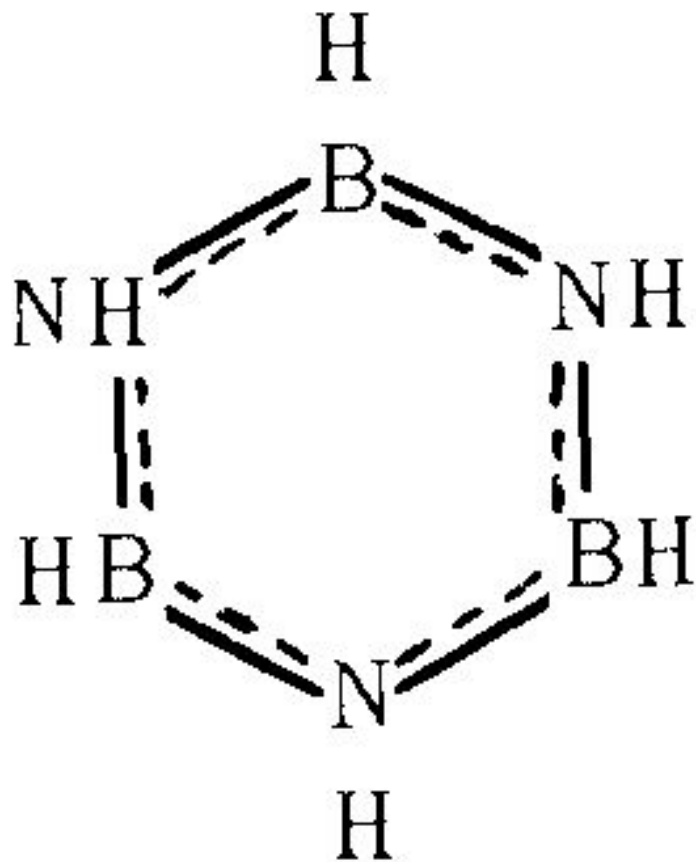
- *Барен* и *необарен* – вещества состава $B_{10}H_8(CH_2)_2$
- Отличаются взаиморасположением составляющих их атомов



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 – $B_3N_3H_6$

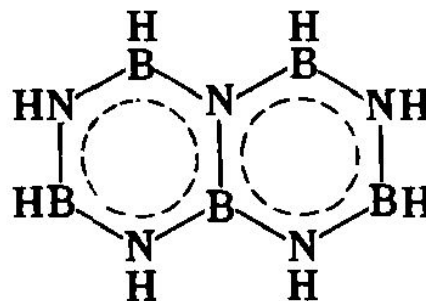
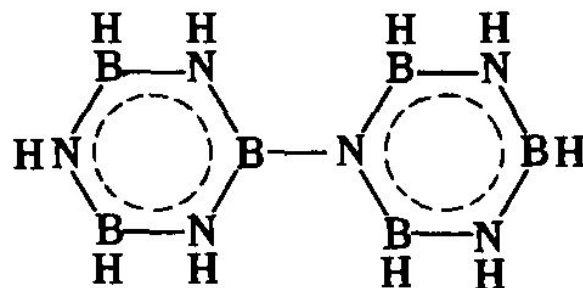


Боразол – $B_3N_3H_6$

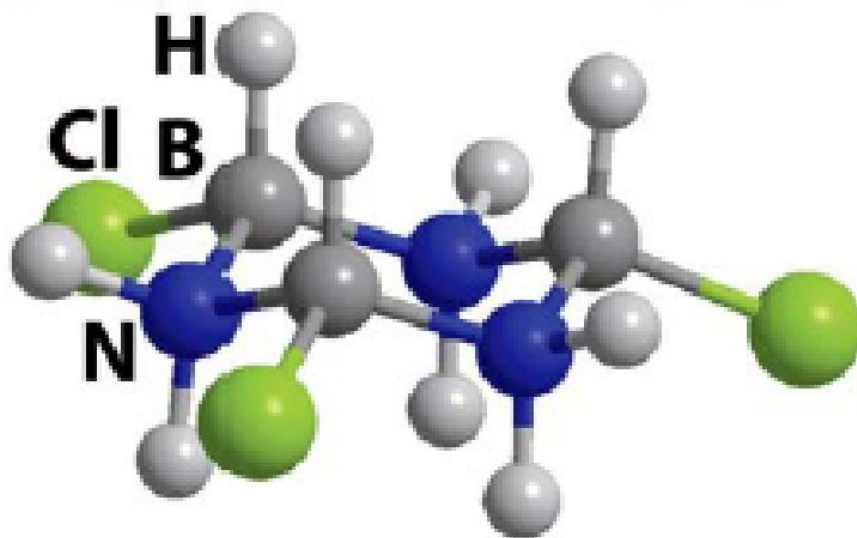
- Получают



- 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 В–N

Галогениды бора

	BF_3	BCl_3	BBr_3	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

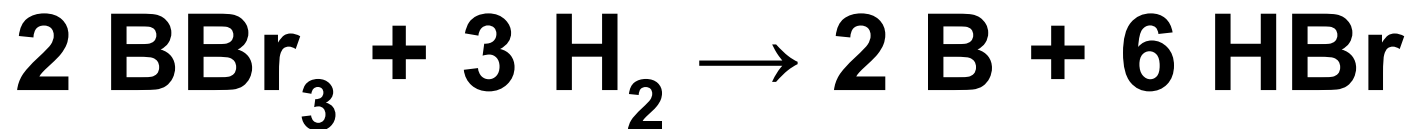


Плоская молекула

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

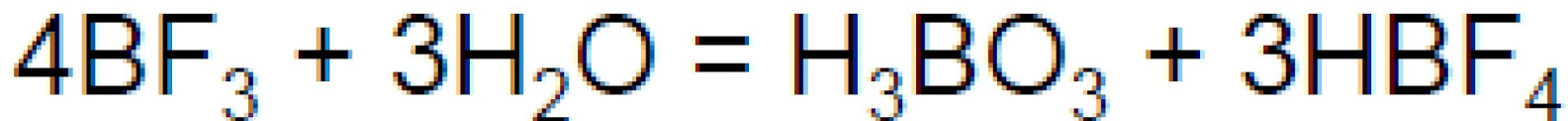
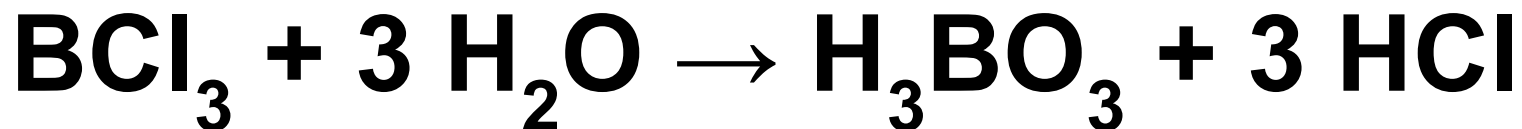
Галогениды бора

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

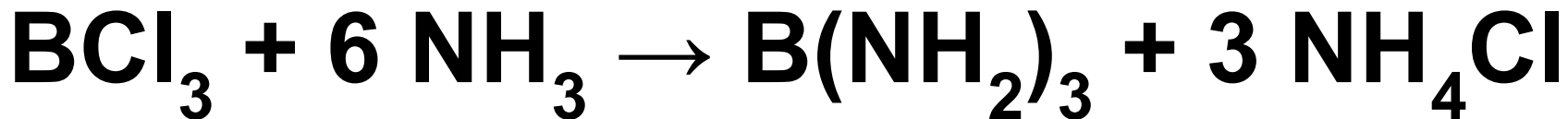


Галогениды бора

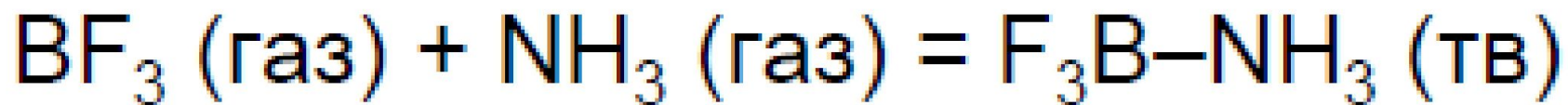
- Гидролизуются в кислоту



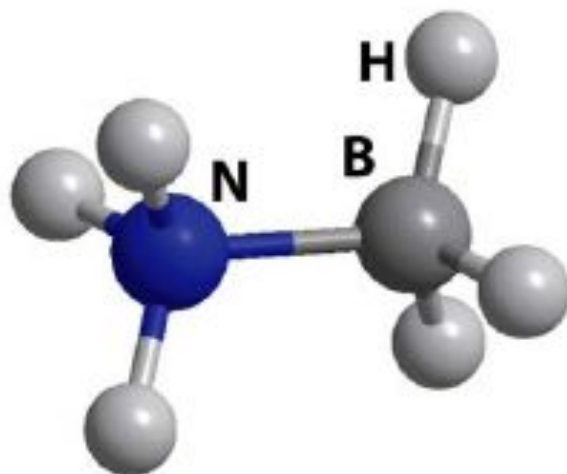
- С жидким аммиаком



Галогениды бора

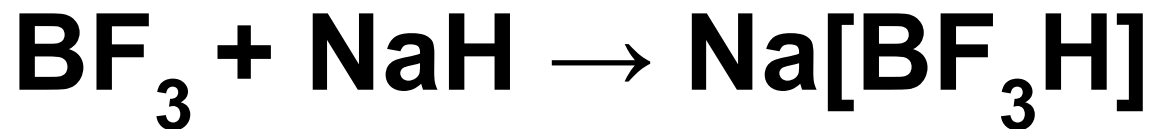


трифторборазан

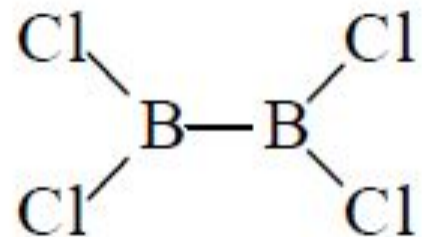
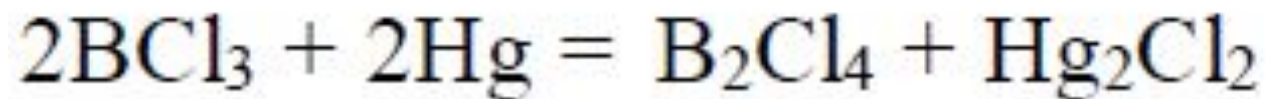
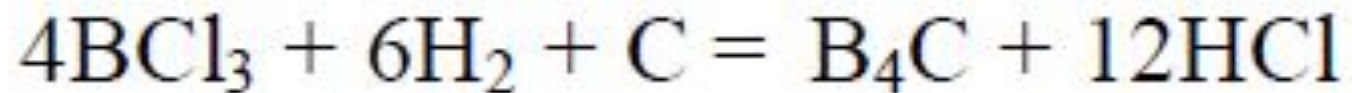
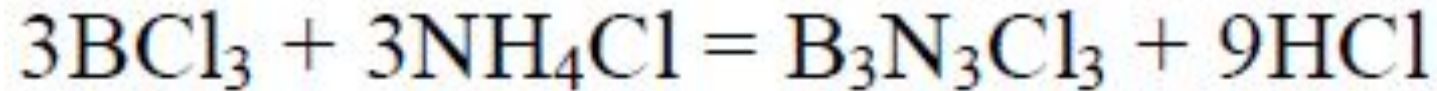


Галогениды бора

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

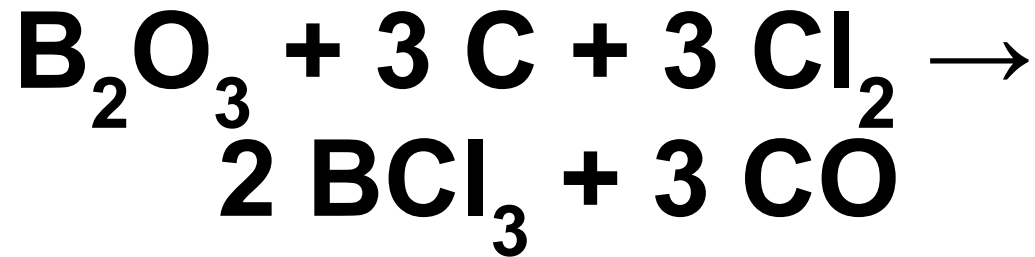
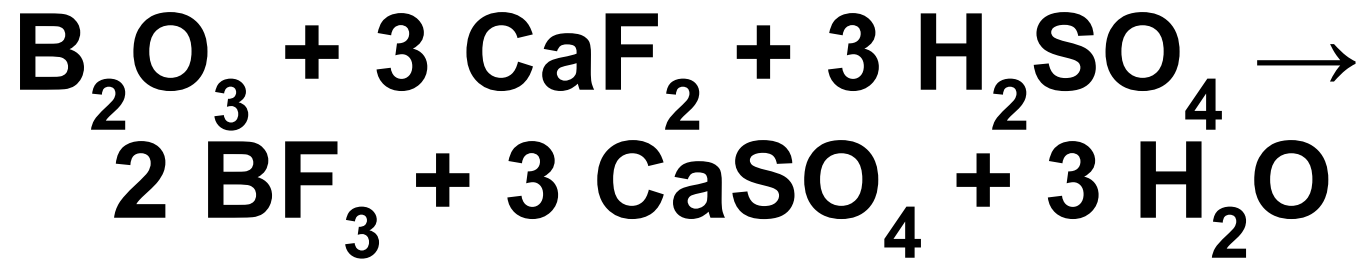


Галогениды бора



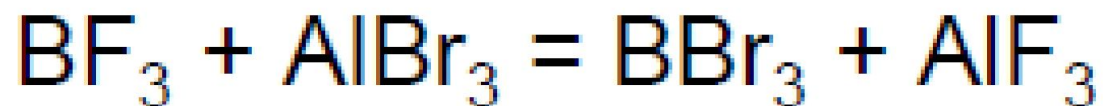
Галогениды бора

- Получают



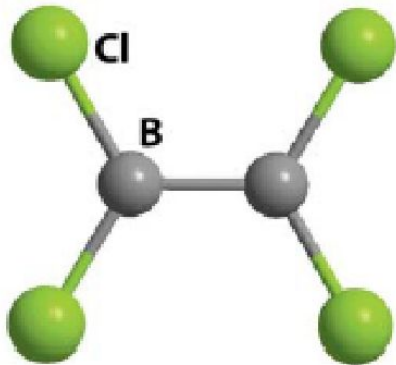
Галогениды бора

- Получают



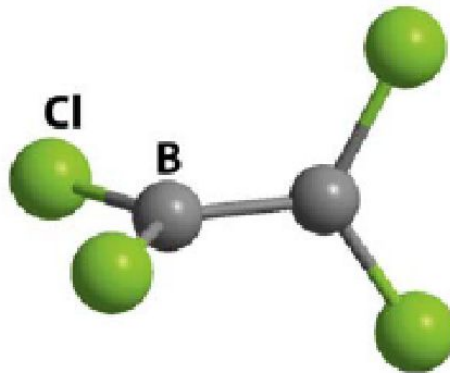
Галогениды бора

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



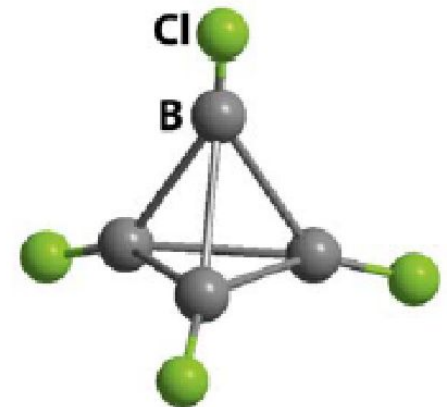
7 B_2Cl_4, D_{2h}

Structure 10.7
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.



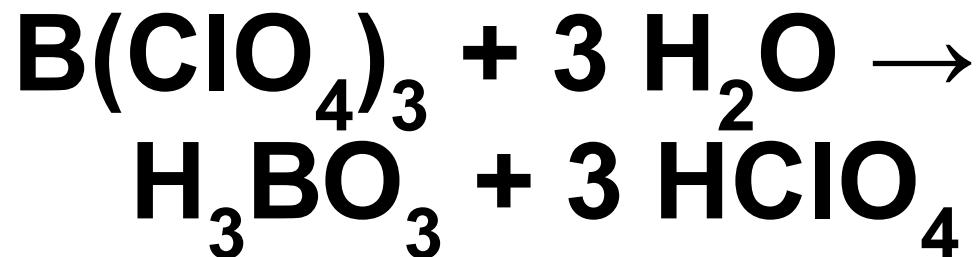
9 B_4Cl_4, T_d

Соединения бора с галогенами и др. элементами

- Получены

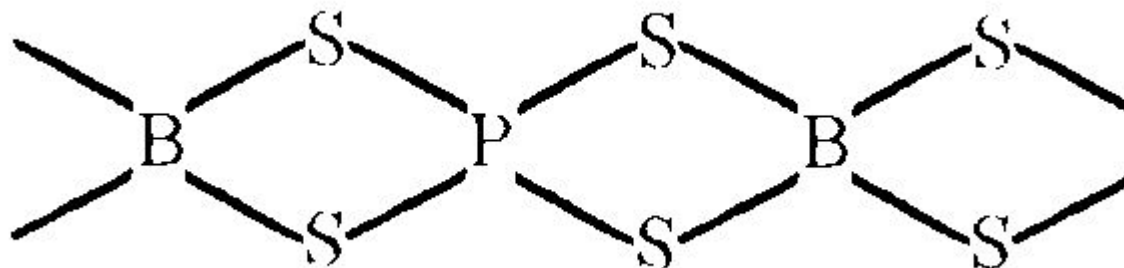


- Малоустойчивы



Сульфиды бора

- B_2S_3 , BS_2
- B_2S_3
- Стеклообразное вещество
- Водой полностью разлагается
- Смешанный сульфид BPS_4



Оксид бора

- ***Кислотный*** оксид, ***полимерное строение***
(низкая *T_{пл}* - 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° . что указывает на **sp^2 -гибридизацию** АО атомов бора

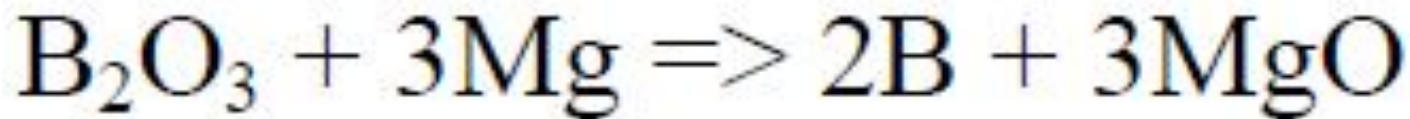
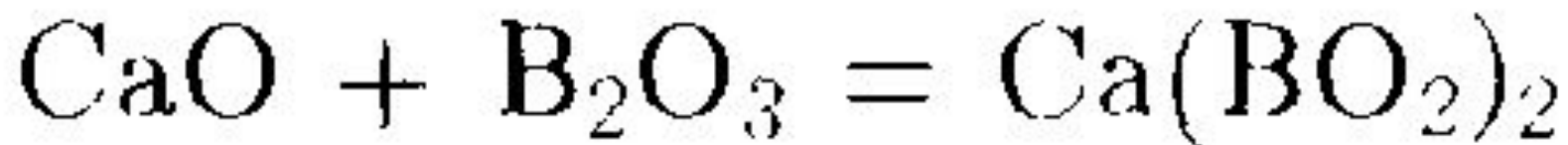
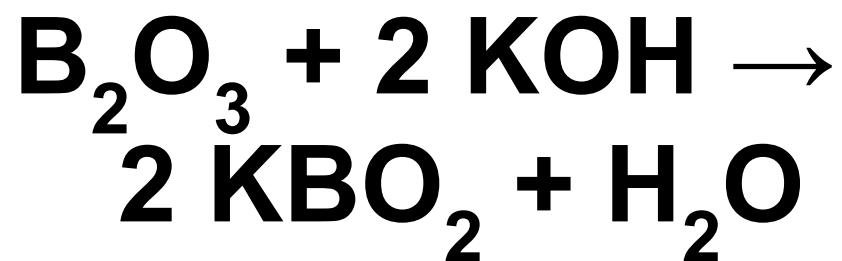
Кристаллический борный ангидрид

- 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

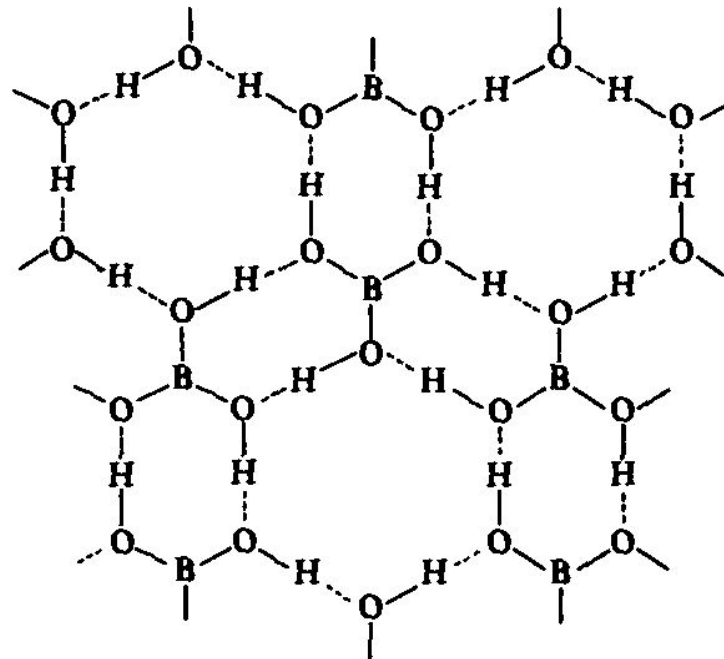


Борная кислота H_3BO_3

- 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

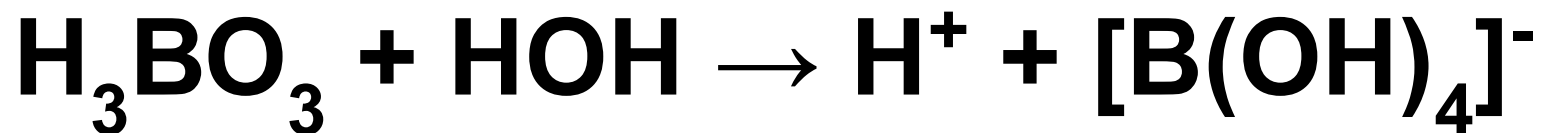
Борная кислота H_3BO_3

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



Борная кислота H_3BO_3

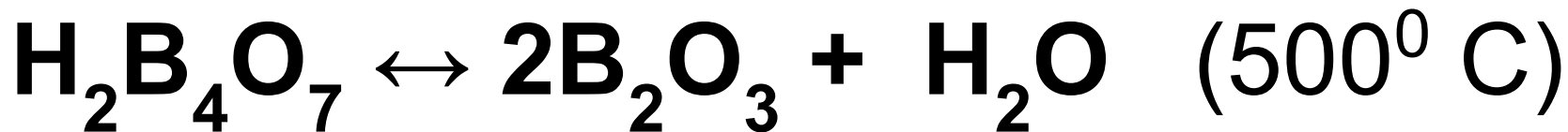
- Одна из самых слабых кислот, одноосновная



- При нагревании выше 100°C теряет молекулу воды и превращается в тоже очень слабую метаборную кислоту HBO_2

Борная кислота H_3BO_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 H_3BO_3

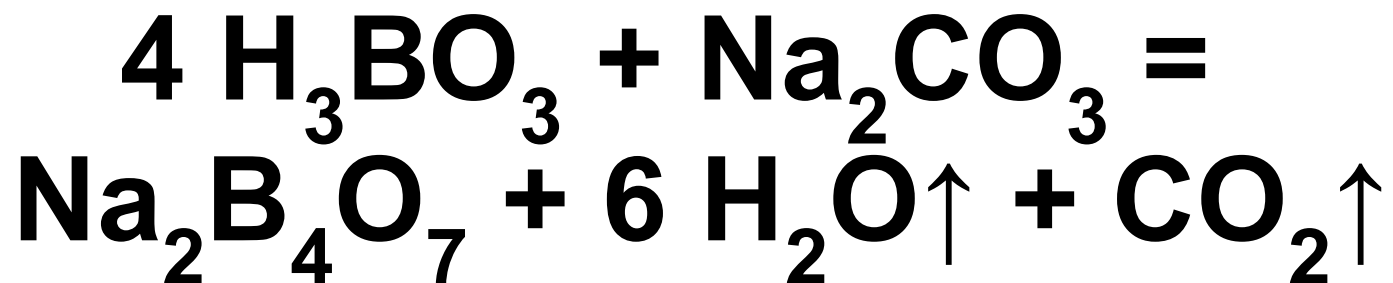
- При нейтрализации щелочами образуются не ортобораты, а ***тетрабораты*** (соли кислоты не известной в свободной форме)



- В избытке щелочи тетрабораты переходят в метабораты

Борная кислота H_3BO_3

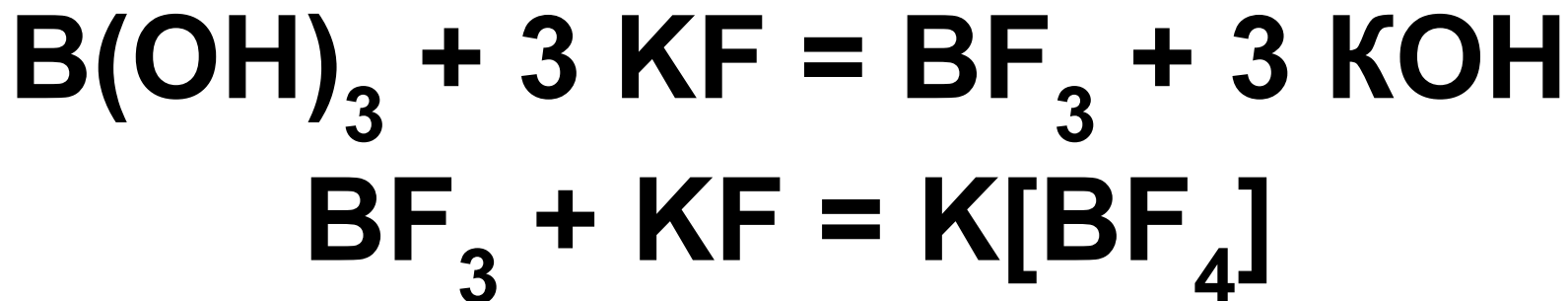
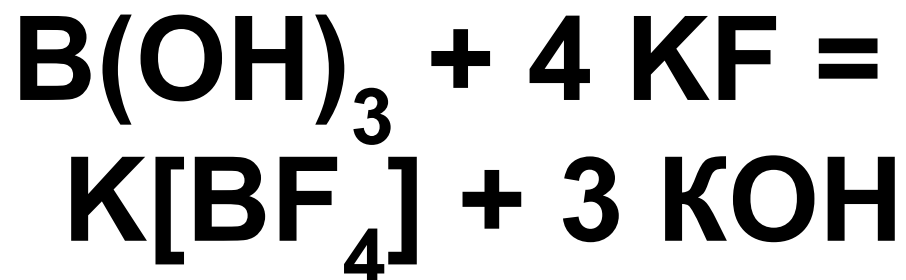
- Твердофазный синтез дает безводный тетраборат натрия



Парадоксы комплексообразования

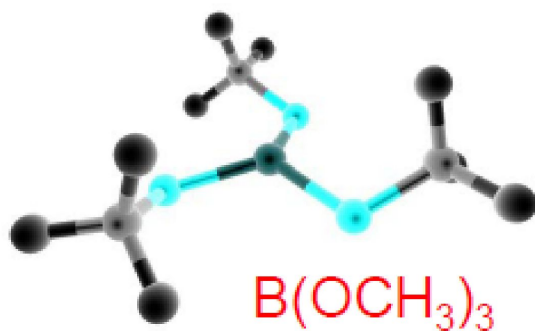
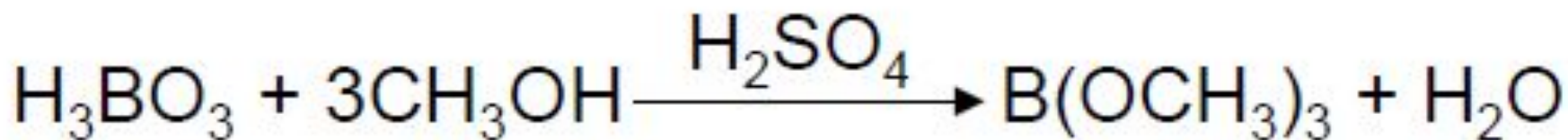
- **Обменные реакции** типа «соль + кислота = новая соль + новая кислота» идут до конца в том случае, если в результате реакции получается новая кислота, более слабая, чем исходная
- Можно ли себе представить, чтобы **слабая кислота** вытесняла из соли... **сильное основание?**

Борная кислота H_3BO_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

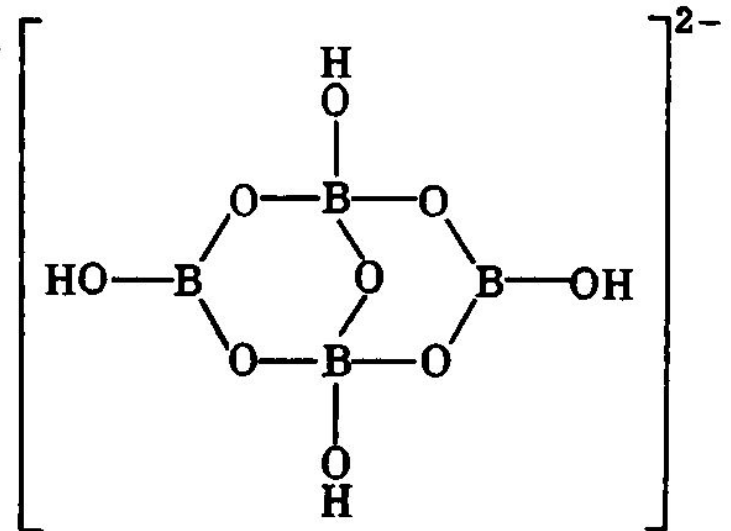


Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

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

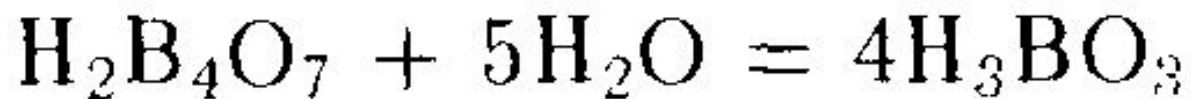
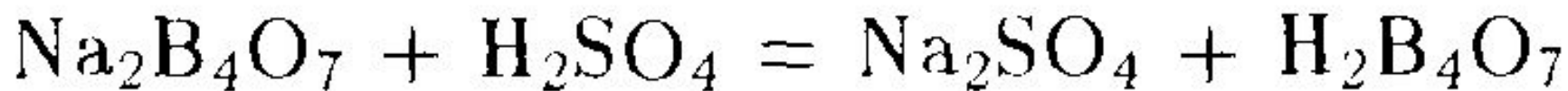




- Формулу буры, записываемую как $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, правильнее изображать в виде $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что точнее отражает структуру тетраядерного аниона $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

Бура

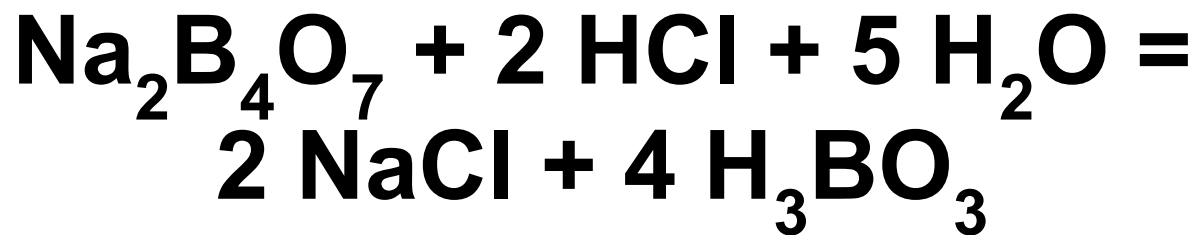
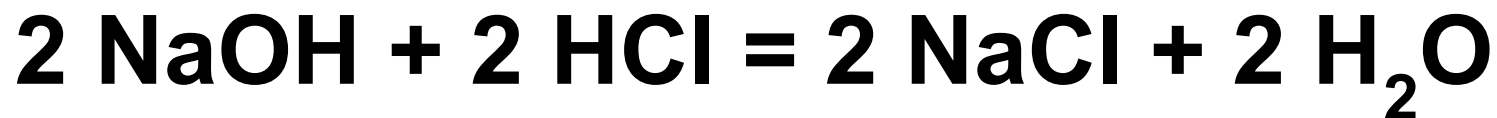
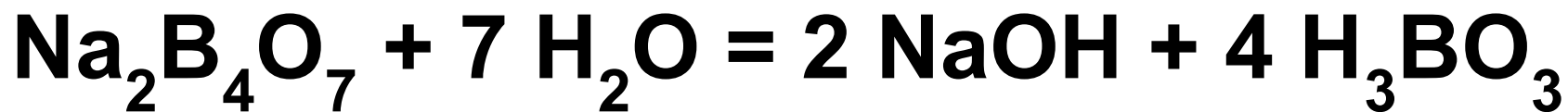
- При действии кислот выделяется борная кислота



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

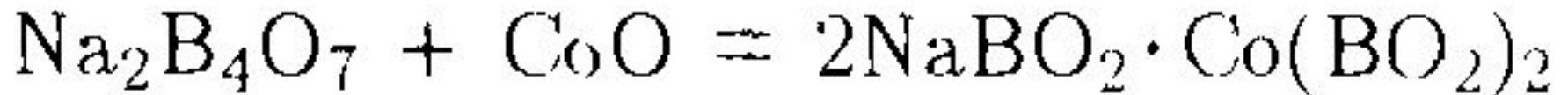
Титрование HCl

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



Бура

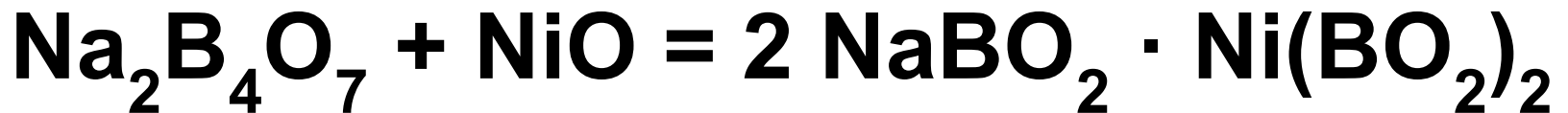
- При прокаливании с солями или оксидами металлов образуются двойные высокомолекулярные полиметабораты – стекла окрашенные



СИНИЙ

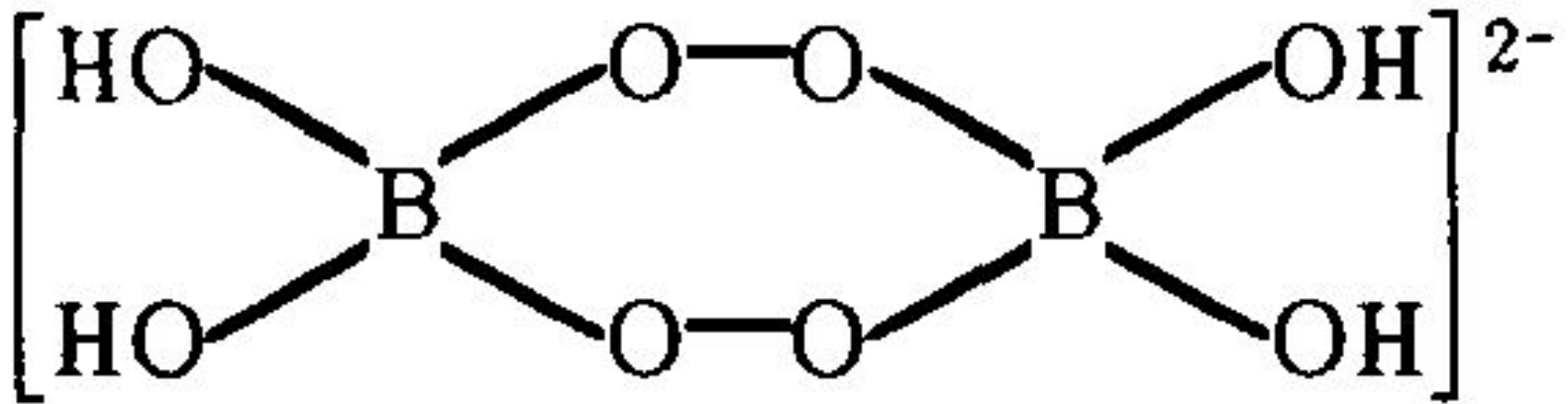
Бура

- **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 HF к BF_3 – сильнее плавиковой, серной и азотной кислот (получена только в растворах)

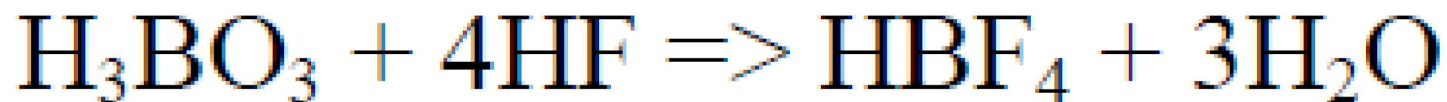
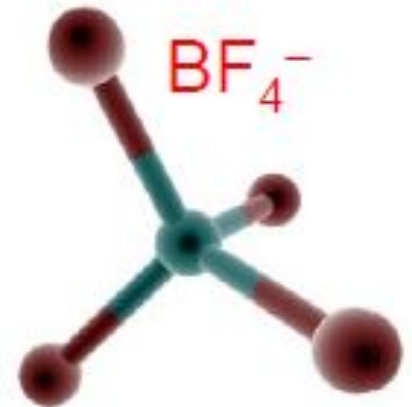
Кислоты бора

4. Тетрафтороборная кислота HBF_4

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

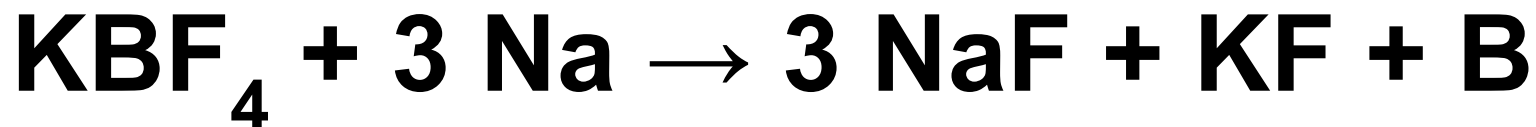
Соли – тетрафторобораты.

Устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются

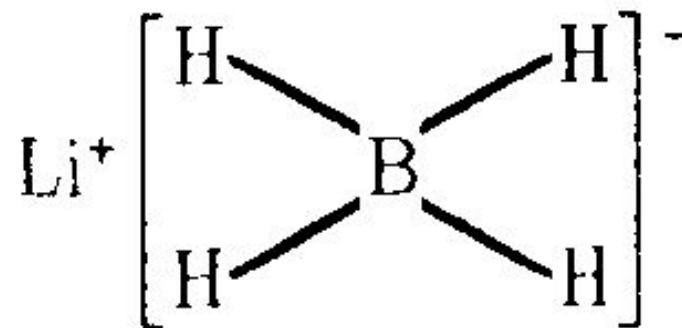
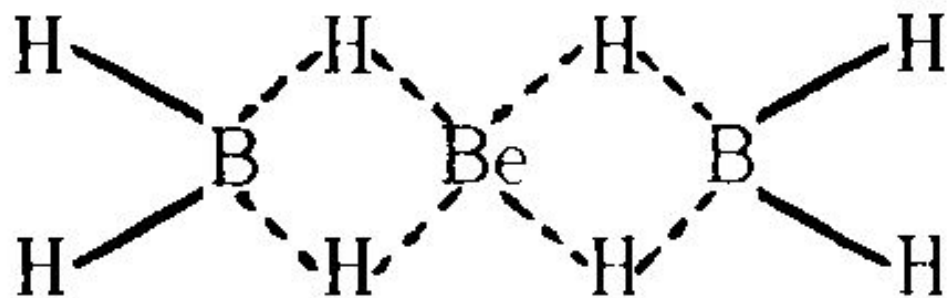


Фторобораты

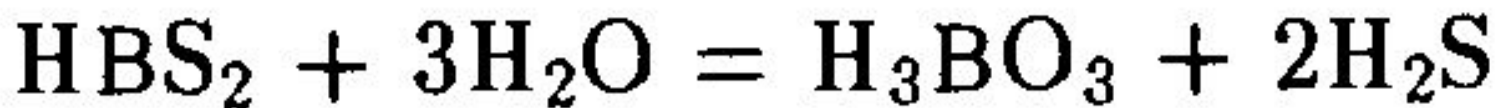
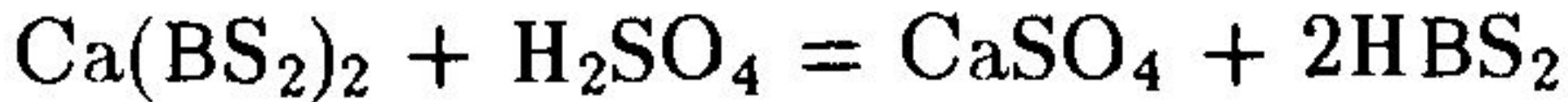
- Для получения бора



Гидридобораты



Тиоборные кислоты



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