БОР

и его соединения

Свойства бора

1. Единственный неметалл в 13 группе

2. Очень высокие т.пл. (2573 ^{o}C) и т.кип. (3660 ^{o}C)

3. $d = 2.35$ г/см^3 – черный, кристаллический бор
   $d = 1.73$ г/см^3 – коричневый, аморфный бор

4. Кристаллический бор очень твердый
   (9.5 по шкале Мооса)

5. Кристаллический бор – полупроводник, $E_g = 1.55$ эВ

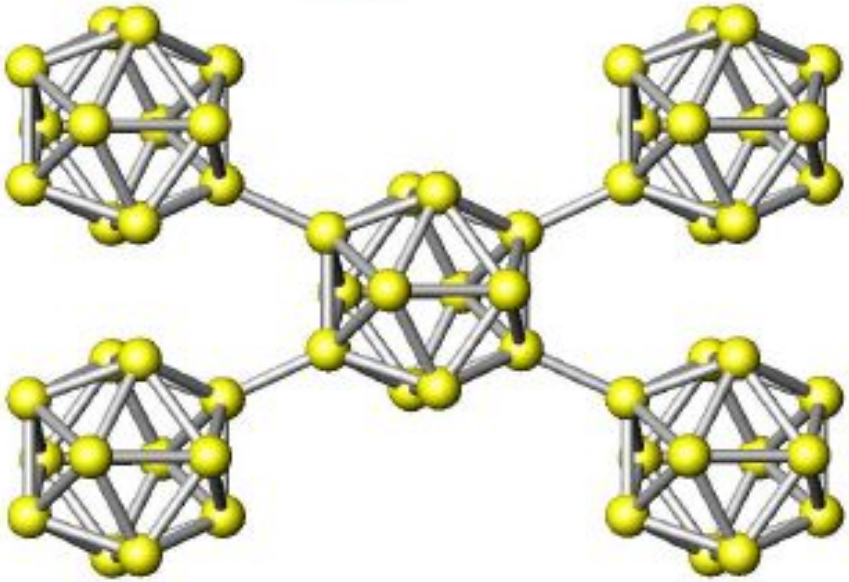
6. Бор имеет 2 стабильных изотопа ^{10}B, ^{11}B

   $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n = ^{4}_{2}He + ^{7}_{3}Li$ замедление нейтронов

7. Бор – восстановитель, $E^0(H_3BO_3/B) = -0.87$ В

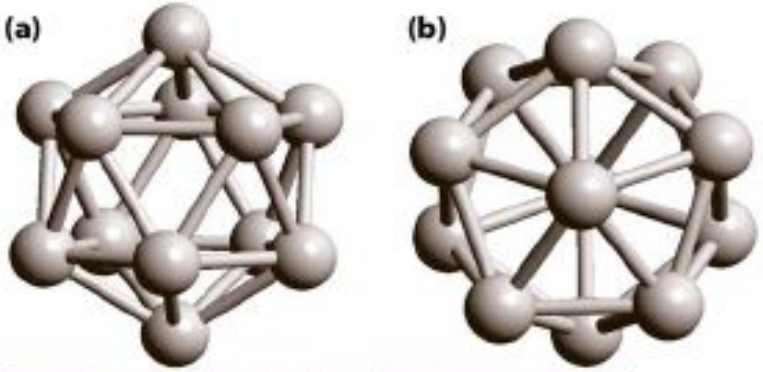
Строение бора

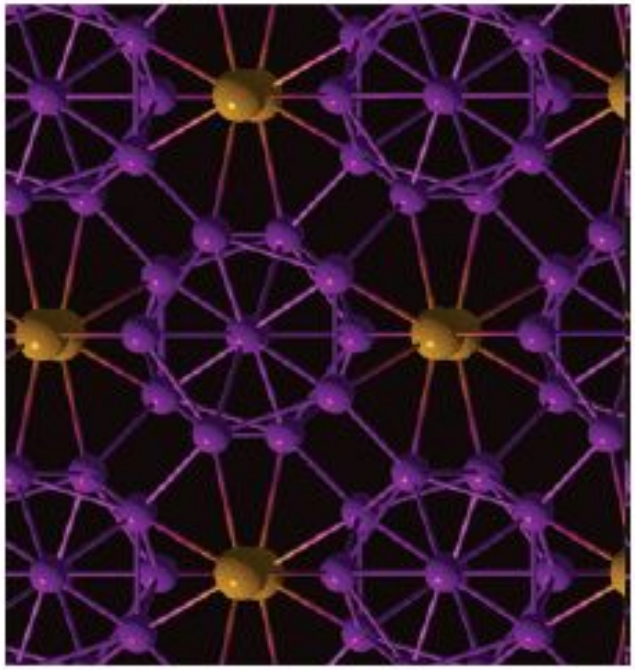
В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр B_{12}



d(B-B) = 173 пм
в икосаэдре B_{12}

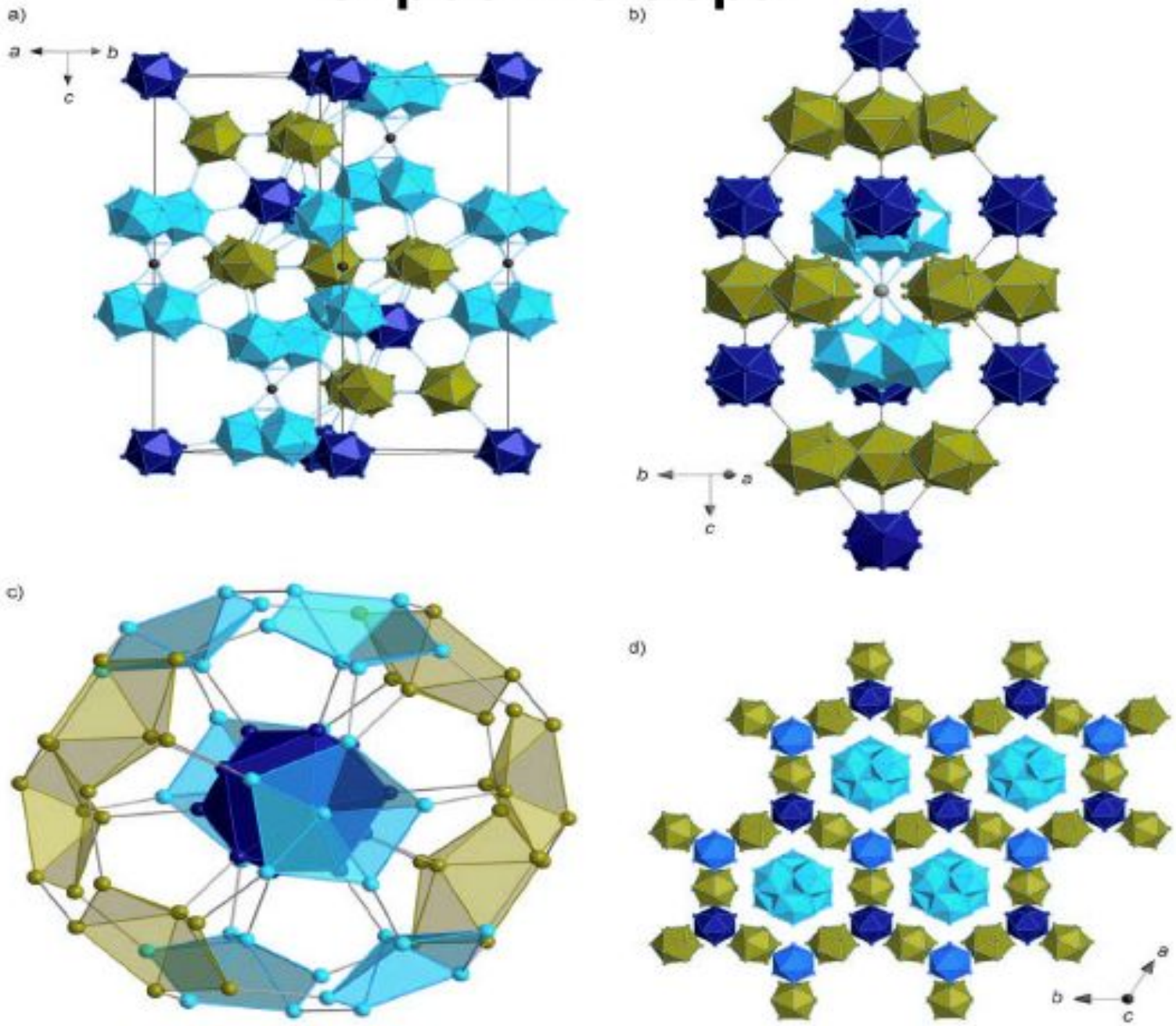
d(B-B) = 202 пм
между икосаэдрами B_{12}





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

Строение бора



Химические свойства бора

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

2. При нагревании реагирует с неметаллами

$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$ 700 °C

$2B + 3Cl_2 = 2BCl_3$ 800 °C

$2B + N_2 = 2BN$ 900 °C

3. При T>1000 °C реагирует со многими металлами и оксидами

$2B + Al = AlB_2$

$10B + 2P_2O_5 = P_4 + 5B_2O_3$

$2B + 3H_2O = 3H_2 + B_2O_3$

4. Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах

$B + 3HNO_3$ (конц) $= H_3BO_3 + 3NO_2$ ~100 °C

$2B + KClO_3 + 2KOH = 2KBO_2 + KCl + H_2O$

Получение бора

Бор встречается в виде оксидных минералов

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ бура

$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ кернит

$MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ гидроборацит

Получение аморфного бора

1) $MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O + 4HCl + H_2O = 6H_3BO_3 + CaCl_2 + MgCl_2$

$$2H_3BO_3 \xrightarrow{t^o} B_2O_3 + 3H_2O$$

$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$

2) $Na_2B_4O_7 + 3Mg = 2NaBO_2 + 3MgO + 2B$

Получение кристаллического бора

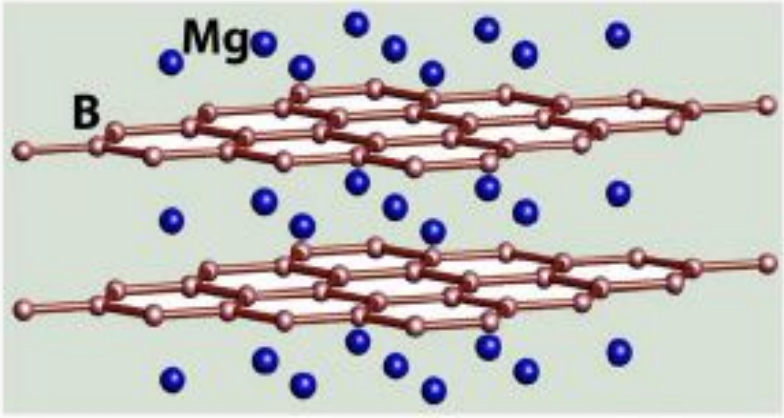
$2BBr_3 + 3H_2 = 6HBr + 2B$

Бориды

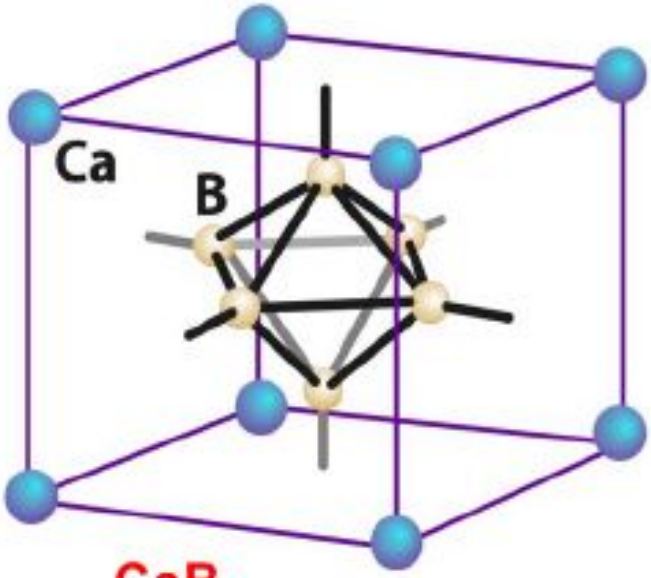
1. Образуются большинством металлов
2. Бориды d-металлов тугоплавки, часто нестехиометричны

   т.пл. (ZrB) = 2996 ^{o}C
3. Получаются прямым взаимодействием при высокой t^{o}
4. По кристаллическому строению делятся на 2 группы

- Образованные внедрением атомов B в структуру металла
- Содержащие кластеры B



MgB_2



CaB_6

Галогениды бора

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., ^oC	-128	-107	-46	50
Т.кип., ^oC	-100	13	90	210
$\Delta_f H^o_{298}$ (г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^o_{298}$ (г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21
d(B-X), пм	130	174	188	210

BX_3

Плоская молекула

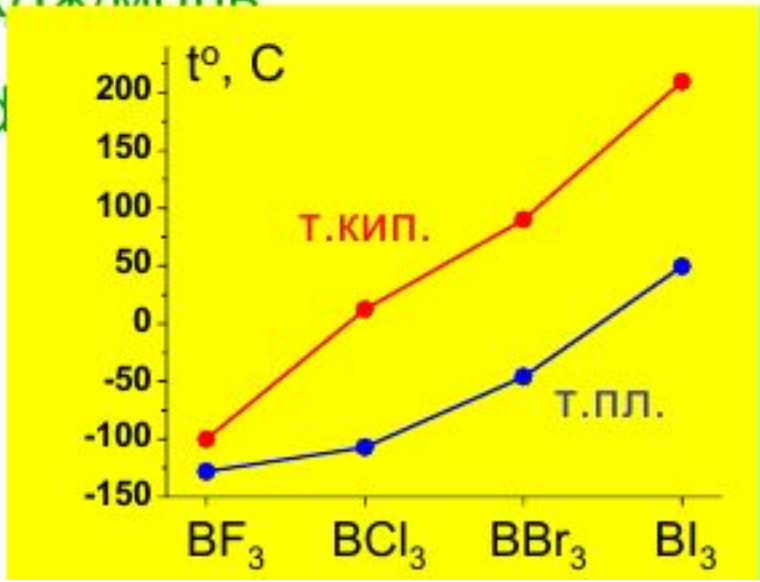
$\angle$(X-B-X) = 120°

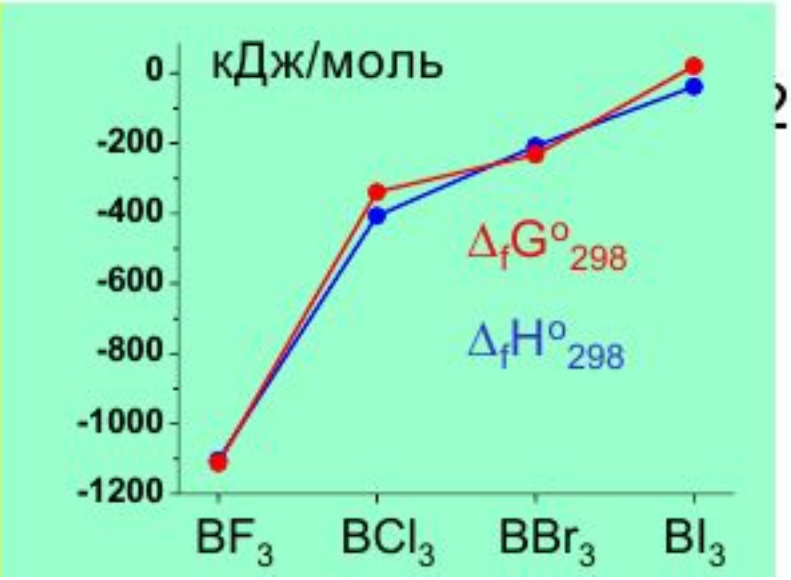
Галогениды бора

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	13	90	210
$\Delta_f H^o_{298}$ (г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^o_{298}$ (г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21

d

210





Галогениды бора

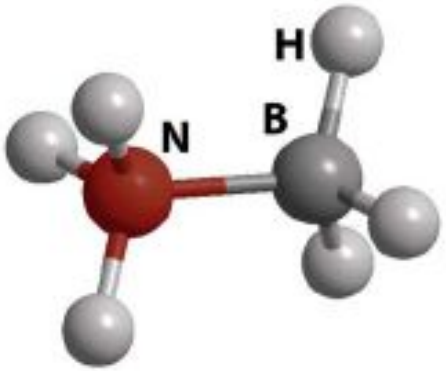
1. Получение

$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3\uparrow + 3CaSO_4 + 3H_2O$

$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3\uparrow + CO$

$BF_3 + AlBr_3 = BBr_3 + AlF_3$

$Na[BH_4] + 2I_2 = BI_3 + NaI + 2H_2$



NH_3BH_3

2. Гидролиз

$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$

$4BF_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBF_4$

3. Реакции с основаниями Льюиса

BF_3 (газ) + NH_3 (газ) = $F_3B–NH_3$ (тв)

трифторборазан

Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 ^oC, т.кип. 1860 ^oC
$\Delta_f G^0_{298}$ = -1193.7 кДж/моль

ангидрид борной кислоты,
легко переходит в аморфное состояние (стекло)

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

2. Ортоборная кислота H_3BO_3

твердое белое вещество
растворимое в воде (~15% при н.у.)
одноосновная кислота

$$H_3BO_3 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + [B(OH)_4]^-$$

pKa = 9.2

Кислородные соединения бора

3. Тетраборная кислота $H_2B_4O_7$

Твердое белое вещество, хорошо растворимо в воде

двухосновная кислота $pKa_1 = 4.1$; $pKa_2 = 5.1$

образуются только двузамещенные соли

$$H_3BO_3 \xrightarrow{t^o} HBO_2 \xrightarrow{t^o} H_2B_4O_7 \xrightarrow{t^o} B_2O_3$$

4. Эфиры борной кислоты

окрашивают пламя в зеленый цвет

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + H_2O$$

Кислородные соединения бора

5. Бораты (в растворе только тетрабораты)

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7$$

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaOH$$ гидролиз

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$3Na_2CO_3(тв) + 2H_3BO_3(тв) \xrightarrow{t^o} 2Na_3BO_3 + 3H_2O + 3CO_2$$

$$Na_2B_4O_7 + CoO \xrightarrow{t^o} Co(BO_2)_2 + 2NaBO_2$$

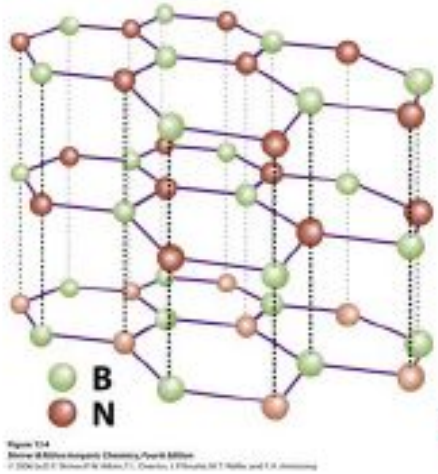
перлы буры

$$2B_2O_3 + 2Na_2O_2 \xrightarrow{t^o} 4NaBO_2 + O_2$$

Соединения бора с азотом

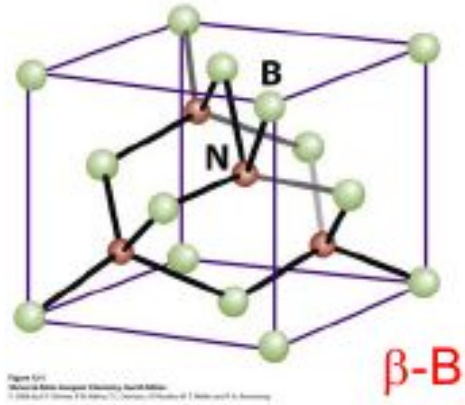
Нитрид бора

α-BN структура графита



α-BN

β-BN структура алмаза



β-BN

$$\alpha\text{-BN} \underset{}{\overset{1350\ ^{o}C}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-BN}$$

$$B_2O_3\ (ж) + 2NH_3\ (г) \xrightarrow{1200\ ^{o}C} 2\alpha\text{-BN} + 3H_2O$$

$$4F_3B\text{-}NH_3\ (тв) \xrightarrow{400\ ^{o}C} \alpha\text{-BN} + 3NH_4BF_4$$

$$2B + 2NH_3 \xrightarrow{t^{o}} 2\beta\text{-BN} + 3H_2$$