

Bor - ${}_5\text{B}$

Obecně:

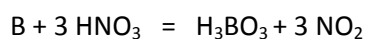
- Prvek skupiny 3A PSP
- Polokov
- V elementárním stavu a některých sloučeninách má vlastnost polovodiče
- Základní elektronová konfigurace valenční sféry atomů boru je $2s^2 2p^1$
- Vytváří výhradně kovalentní vazby
- Bor je schopen řetězit své atomy a vytváří rozsáhlou skupinu sloučenin s vodíkem (jistá analogie s uhlíkem a uhlovodíky)
- Chemické vlastnosti kyslíkatých sloučenin boru se podobají vlastnostem analogických sloučenin křemíku
- Má vysokou teplotu tání (2076°C) i varu (3927°C)

Vazebné možnosti boru:

- Na vazbách tvořených atomy boru se podílejí jen orbitály valenční sféry
- Hybridizace sp^2 a sp^3
- sp^2 - na atom boru je koordinována trojice vazebných partnerů, kteří jsou k němu poutáni σ vazbami
- sp^3 - na atom boru je tetraedricky koordinována čtveřice vazebných partnerů, vazby mají do značné míry charakter σ
- Výše uvedené způsoby vazby jsou typické pro běžné sloučeniny boru (BF_3 , B_2O_3 aj.)
- Ve sloučeninách boru s vodíkem (boranech) a jejich derivátech se nachází vazba třířředová dvouelektronová (dva atomy B a jeden atom H mohou být spolu poutány prostřednictvím jen jednoho elektronového páru)
- Existují dva typy třířředové dvouelektronové vazby - uzavřená (jádra tří atomů boru tvoří rovnostranný trojúhelník, reagují překryvem svých orbitalů sp^3 a tyto orbitály směřují do středu vytvářeného trojúhelníku) a otevřená/můstková (jádra tří atomů tvoří rovnoramenný trojúhelník, středový atom má funkci atomu můstkového, okrajové atomy boru se zapojují do tvorby vazby svým orbitalem sp^3 , můstkový atom svým orbitalem $2p$)

Chemické vlastnosti boru

- Krystalický elementární bor je chemicky velmi inertní (díky pevné polymerní krystalické mřížce vystavěné z ikosaedrů B_{12})
- Za zvýšené teploty jeho reaktivita stoupá
- Amorfní modifikace boru má větší reaktivitu
- Spalováním boru v kyslíku vzniká B_2O_3
- Za vyšší teploty se slučuje s dusíkem na nitrid boritý BN (teplota nad 900°C)
- Za vyšší teploty poskytuje halogenidy borité typu BY_3 (Y =halogenid) a se sírou B_2S_3
- Nepůsobí na něj vroucí kyselina chlorovodíková ani fluorovodíková
- Oxiduje se horkou kyselinou dusičnou nebo sírovou



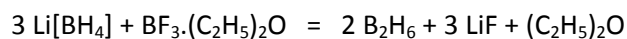
- V taveninách hydroxidů alkalických kovů se bor rozpouští za vzniku boritanů a vodíku
- Některé roztavené kovy rozpouštějí elementární bor (vznikají buď boridy těchto kovů, nebo slitiny)
- Vodní parou se bor při 600°C oxiduje na B₂O₃ za uvolnění vodíku
- Při velmi vysokých teplotách je elementární bor schopen vyredukovávat kovy z jejich oxidů, sulfidů či halogenidů (může redukovat dokonce i oxid uhelnatý a oxid křemičitý)
- Stále jsou sloučeniny boru s kyslíkem, dusíkem, sírou, halogenidy a boridy kovů

Binární sloučeniny boru

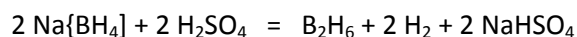
- Nejdůležitější: borany, boridy kovů, halogenidy a oxidy boru, sloučeniny boru s některými nekovovými prvky (síra, dusík, uhlík aj.)

Borany

- Sloučeniny boru s vodíkem
- Výzkum - Stock, rok 1909 až 1936
- Obecný vzorec B_nH_{n+4} a B_nH_{n+6} (existují i borany, které složením neodpovídají těmto vzorcům)
- V boranech se uplatňují elektronově deficitní třístředové vazby – neobvyklá struktura
- Dosud nalezeno téměř třicet základních boranových skeletů
- BH₃ – nestálý
- Nejjednodušší stabilní boran – diboran B₂H₆
- Molekula B₂H₆ má tvar dvojice tetraedrů spojených hranou
- Síť vazeb v molekulách boranů vytváří konkávní tvary vaničkového nebo miskovitého tvaru
- S rostoucím počtem atomů boru v molekule se se miskovitý tvar stále prohlubuje, až se posléze úplně uzavírá (útvary s 12 atomy boru)
- Vzniklý ikosaedr B₁₂ je základní tavební jednotkou elementárního boru
- Základní boranové skelety B₂ až B₁₂ se mohou navzájem propojovat vazbami/společnými atomy
- Příprava boranů: rozklad boridu hořčíku kyselinami, kdy vznikne směs několika nižších boranů (ne B₂H₆)
- Příprava diboranu:



nebo



- Diboran je výchozí látkou pro vyšší borany
- Borany o menší relativní molekulové hmotnosti jsou plynné nebo kapalné
- Vyšší borany (počínaje dekaboranem) jsou vesměs tuhé látky
- Borany jsou chemicky neobvykle reaktivní, některé se na vzduchu samovolně zapalují
- Snadno se hydrolyzují vodou (až na výjimky)
- Kovalentní vazby mezi atomy H a B mají polární charakter s elektronovou hustotou lokalizovanou na do jisté míry atomu H (polokovový bor je elektropozitivní)

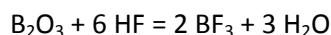
- Koncový vodík B-H má hydridový charakter a je příčinou výrazných redukčních vlastností boranů a jejich hydrolyzovatelnosti
- Vodík můstkový je kyselý a může se odštěpit jako proton H⁺
- Atomy boru v boranových skeletech mohou být nahrazovány atomy jiných prvků – vzniklé sloučeniny se nazývají heteroborany
- Významnou skupinou heteroboranů jsou karborany (heteroatomem je atom uhlíku)
- Borany i heteroborany mají mnoho možností využití ve vědě i technice

Boridy

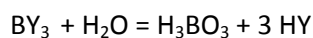
- Binární sloučeniny boru s elektropozitivnějšími prvky
- Tvrdé, netěkavé, chemicky značně nereaktivní látky
- Příprava – syntézou z prvků, redukcí oxidů kovů elementárním borem, redukcí směsi oxidu kovu a oxidu boritého uhlíkem i elektrochemicky
- Krystalová mřížka – polymerní kovalentní nebo kovalentně kovový charakter
- V některých boridech se střídají atomy boru s atomy kovu/polokovu
- V jiných případech tvoří atomy boru šesti-atomová nebo dvanácti-atomová uskupení, řetězce atd.
- Některé strukturální motivy z mřížek boridů jsou obdobou uskupení atomu boru v boranech
- Některé vazby v boridech lze nazvat elektronově deficitní třístředové (jako u boranů)

Halogenidy boru

- Základním typem jsou nízkomolekulární látky s obecným vzorcem BY₃ (Y=F, Cl, Br, I)
- Jejich molekuly jsou planární, tvar rovnostranného trojúhelníku
- Příprava plynného fluoridu boritého BF₃



- Halogenidy borité jsou látky s deficitem elektronů na středovém atomu, chovají se jako Lewisovy kyseliny
- Halogenidy boru jsou snadno hydrolyzovatelné vodou



- Halogenidy boru se využívají jako katalyzátory v organické chemii
- Známé i jiné typy halogenidů – B₂Y₄, B₃Y₅, B₄Y₄... v jejich strukturách jsou atomy boru propojeny podobně jako v boranech

Oxidy boru

- Stálý a běžný oxid boru je B₂O₃
- Přípravuje se termickou dehydratací kyseliny borité nebo spalováním boru v kyslíku
- Má polymerní charakter, je proto málo těžký
- V amorfni podobě je sestaven z trigonálně planárních atomových skupin BO₃, které jsou nepravidelně zřetězeny (dvě sousední skupiny mají společný jeden atom kyslíku)

- Obtížně se převádí do krystalové formy, ve které je sestaven z pravidelně zřetězených tetraedrů BO_4 (které mají opět společný atom kyslíku)
- S vodou ochotně poskytuje kyselinu boritou
- Redukovat lze jen silnými redukčními činidly (Na, Mg, Al...)
- Roztavený B_2O_3 rozpouští většinu oxidů kovů za vzniku boritých skel (různě zbarvených)
- Díky schopnosti boru tvořit rozsáhlé skelety s elektronově deficitními vazbami mezi svými atomy existuje řada dalších oxidů boru (BO , B_4O_5 ...)

Sloučeniny boru s dusíkem a uhlíkem

- Významnou sloučeninou je nitrid boritý BN (příprava reakcí BCl_3 s NH_3 a rozkladem vzniklého aduktu při 750°C nebo přímou reakcí boru s dusíkem)
- Má výrazně polymerní charakter
- Ve své hexagonální formě má stejnou strukturu jako grafit
- Podařil se připravit i nitrid s kubickou strukturou (jako diamant), kubický nitrid má větší tvrdost než diamant + je chemicky a termicky stálejší (technické využití)
- Nejjednodušší sloučenina boru a uhlíku – karbid tetraboru B_4C
- Mechanicky pevná a chemicky odolná látka
- Příprava reakcí B_2O_3 s C v elektrické peci
- Uplatnění v jaderné technice (retardér neutronů)
- Borazol ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) – fyzikálními i chemickými vlastnostmi podobný benzenu

Ternární kyslíkaté sloučeniny boru

- Řadíme sem: kyseliny borité, boritany a jejich deriváty
 - Kyselina trihydrogenboritá - lze ji získat vytěsněním z jejích solí kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou
 - Patří mezi slabé kyseliny
 - Nemá oxidační vlastnosti
 - Vyznačuje se vrstevnatou strukturou (lístkovité krystaly), jednotlivé molekuly spojeny do struktury vodíkovými můstky
 - Je rozpustná ve vodě
 - Zahříváním na teplotu kolem 180°C odštěpuje krystalická kyselina trihydrogenboritá vodu a vzniká kyselina hydrogenboritá HBO_2
 - Tato kyselina se vyskytuje ve třech modifikacích a má polymerní i oligomerní strukturu
 - V její mřížce se také uplatňují vodíkové můstky
 - Chemickým chováním se tyto dvě kyseliny neliší
-
- Boritany – složením formálně odpovídají solím kyseliny trihydrogenborité a kyseliny hydrogenborité (mohou být odvozeny i od dalších hypotetických polyjaderných kyselin boritých)
 - Ve struktuře buď trigonálně planární atomové skupiny BO_3 nebo tetraedrické skupiny BO_4 (nebo obojí)

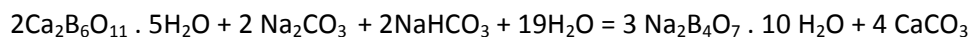
- Boritany se dvěma až pěti atomy boru v jediném aniontu (který je nejčastěji cyklicky uspořádán) vytvářejí pravidelné krystalické uspořádání
- Při větším počtu atomů boru v polyaniotnu (necyklický, ale řetězovitý) mají látky již amorfni charakter
- Ne všechny atomy vodíku z hypotetických polyjaderných kyselin boritých musí být při tvorbě boritanů nahrazeny kovem – viz borax
- Borax – stechiometrický vzorec $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (dekahydrát tetraboritanu disodného) a funkční vzorec (vyjadřující skutečnou strukturu) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (oktahydrát tetrahydroxo-pentaoxo-tetraboritanu disodného)
- Borax je tedy disodnou solí hypotetické kyseliny hexahydrogen-nonaoxoborite ($\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_9$)
- Boritany nemají zřetelné oxidačně-redukční vlastnosti
- Jen extrémně silná oxidovadla je dokáží převést na elementární bor nebo boridy
- Taveniny boritanů rozpouštějí většinu oxidů kovů a poskytují s nimi amorfni boritany (skla)
- Ve vodném roztoku silně hydrolyzují (alkalická reakce)
- Mají technické uplatnění

Výroba a použití technicky významných sloučenin boru

- Zdrojem boru a jeho sloučenin jsou ložiska kernitu, sassolinu, colemanitu, boraxu
- Elementární bor se uplatňuje v metalurgii jako složka slitin (používaných v atomových reaktorech) a při úpravě povrchu kovových součástí
- Používá se při výrobě polovodičů
- Výroba kyseliny trihydrogenborité
-rozklad přírodních boritanů kyselinou sírovou za zvýšené teploty
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{CaSO}_4$
- Ze sassolinu se vyrábí čistá kyselina boritá rekrystalizací
- Kyselina boritá se používá ve sklářství, keramickém průmyslu, farmacii, potravinářském průmyslu, zemědělství, metalurgii (stejně jako elementární bor)
- Kyselina boritá je meziproduktem při výrobě většiny dalších sloučenin boru

Výroba boritanů a peroxohydrátů boritanů

- Nejdůležitější boritan – tetraboritan di sodný - se může získávat čištěním přírodního boraxu nebo jiných tetraboritanů
- Často se získává z colemanitu, který se rozkládá uhličitanem nebo síranem sodným



- Borax lze připravit (podobně jako jiné boritany) prostou neutralizací kyseliny borité hydroxidem nebo uhličitanem sodným
- Využití boraxu: výroba skla, smaltu, glazur
- Borax (i jiné boritany) je důležité změkčovadlo vody, detergent, využívá se při výrobě pracích prostředků a v metalurgii (sváření)

Výroba peroxohydrátu boritanu sodného ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

- Vyrábí se reakcí boraxu s alkalickým vodným roztokem peroxidu vodíku



- Látka je silné oxidovadlo, bělicí prostředek, uplatňuje se v textilním průmyslu, při výrobě pracích prostředků, lékařství, kosmetice

Výroba oxidu boritého

- Prostou dehydratací kyseliny trihydrogenborité při teplotách kolem 450°C
- Slouží k výrobě boritanů a dalších boritých sloučenin
- Uplatnění má dále ve sklářství, jinak stejné použití jako kyselina trihydrogenboritá

Výroba fluoridu boritého

- Běžná je výroba z boraxu působením fluorovodíku a koncentrované kyseliny sírové

$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 12 \text{HF} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{BF}_3 + 2 \text{NaHSO}_4 + 17 \text{H}_2\text{O}$$
- Plynný BF_3 se distribuuje např. stlačený v ocelových tlakových nádobách
- Využití má v organické syntéze jako katalyzátor

Výroba komplexních hydridoboritanů

- Nejdůležitější je tetrahydridoboritan sodný a tetrahydridoboritan lithný
- Připravují se reakcí hydridu sodného nebo hydridu lithného s oxidem boritým, fluoridem boritým nebo borany
- Použití – hydrogenační a redukční činidla v organické syntéze

