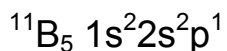


Л.14. Особенности стереохимии соединений бора.



Элемент	Be	B	C	N	O	F
$r_{\text{в}}, \text{Å}$	1,13	0,88 (к) 0,71 (м)	0,77	0,70	0,66	0,64
$I_1, \text{кДж/моль}$	899,5	800,6	1086	1402	1314	1681

Табл.2. Процессы ионизации.

Исходный атом (ион)	Электронное состояние	Основной терм	$I_1, \text{кДж/моль}$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$^2P_{1/2}$	800,6
B^+	$1s^2 2s^2$	1S_0	2426,5
B^{2+}	$1s 2s^1$	$^2S_{1/2}$	3658,7
B^{3+}	$1s^2$	1S_0	25018,1
B^{4+}	$1s^1$	$^2S_{1/2}$	32816,8

ст.ок 3 (1)

к.ч. 3 (аналогично C,N)

$\Delta E_{2s-2p} = 4,6 \text{ эВ}$

4 (аналогично Si)

Табл.3. Длины связей.

Связь	B - B	B - N	B - O	B - S	B - H	B - F	B - Cl
$l, \text{Å}$	1,589	1,281	1,2049	1,609	1,2325	1,262	1,715
$\Sigma r_{\text{ков.}}$	1,76	1,58	1,54				

Простое вещество.

$T_{\text{пл.}} 2450 \pm 20 \text{ К}$

$\Delta H_{\text{пл.}} = 5,39 \text{ ккал/моль}$

$T_{\text{кип.}} 3931 \text{ К}$

$\Delta H_{\text{субл.}} = 131,6 \pm 4 \text{ ккал/моль}$

Плотность

В аморфный $2,35 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$

β -ромбоэдрич. $2,35 \text{ г/см}^3$

α - ромбоэдрич. $2,45 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$

фазы высокого давления $2,46 - 2,52 \text{ г/см}^3$

Табл.4 Полиморфные модификации бора.

Модификация	a, А	c, А	α	Z, β
α -ромбоэдрическая	5,057	-	58,06	12
гексагональная	4,908	12,567	-	36
β -ромбоэдрическая	10,145	-	65,28	105
гексагональная	10,96	23,78	-	324 (12 \times 7)
α -тетрагональная (I)	8,75	5,06	-	50
α -тетрагональная (II)	8,57	8,13	-	78
тетрагональная (III))	10,12	14,14	-	192
гексагональная	8,932	9,8	-	90

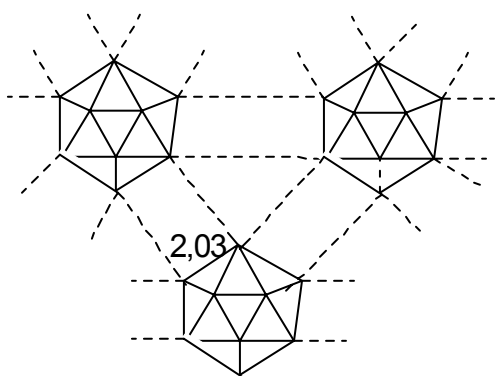


Рис.1. Фрагмент структуры B₁₂/

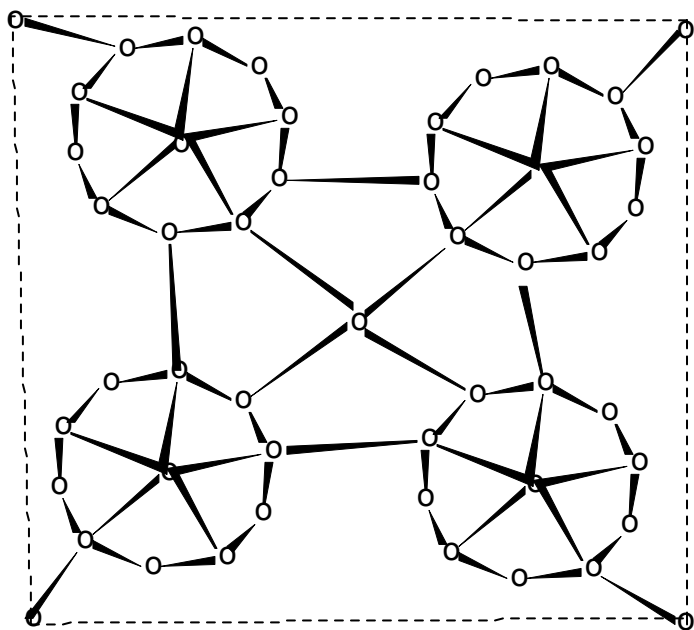
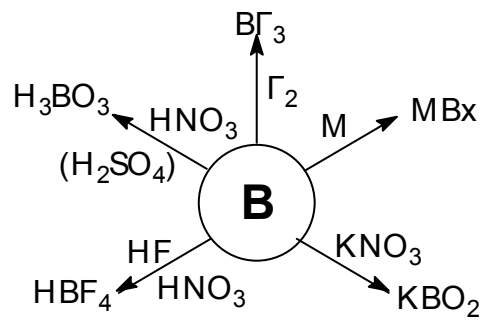


Рис. 2. Структура B₅₀.

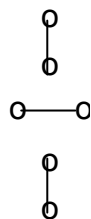
Химические свойства.



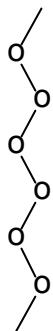
Бориды.



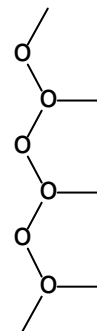
M_3B



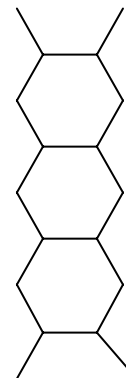
M_3B_2



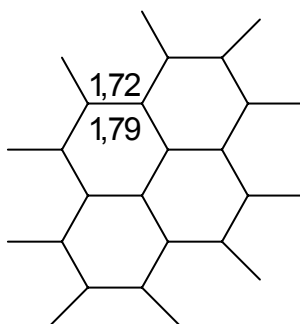
MB



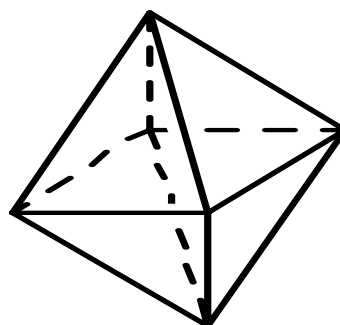
$Ru_{11}B_8$



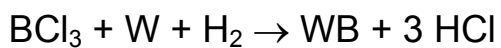
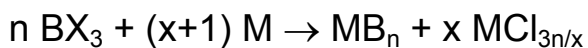
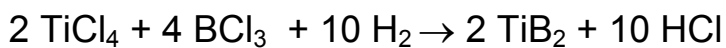
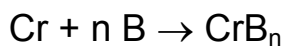
M_3B_4



MB_2



$MB_{12} (AlB_{12})$

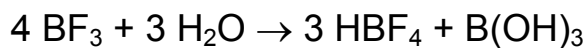
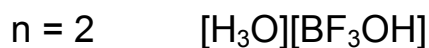
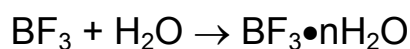
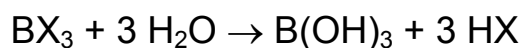


Состав	B_4C	TiB_2	ZrB_2	HfB_2	BN	NbB_2
$T_{пл.}, ^\circ C$	2456	2980	3040	3250	3000	3000

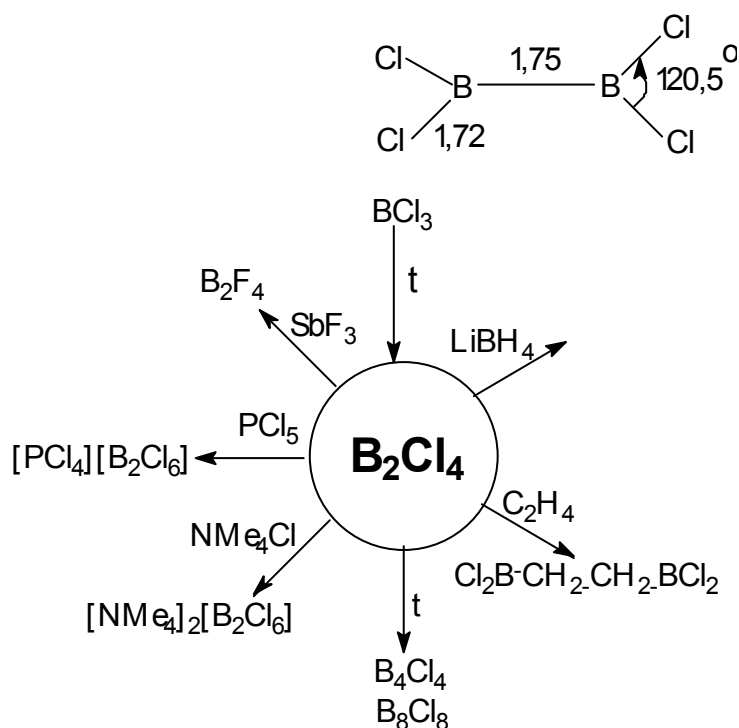
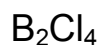
NbB_2, TaB_2, CrB_2 - нерастворимы в горячей HNO_3 .

Табл.5. Высшие галогениды бора.

	BF ₃	BCl ₃	BBr ₃	BI ₃
T _{пл.} , °C	-127,1	-107	-46	49,9
T _{кип.} , °C	-99,9	12,5	91,3	210
ΔH _f ⁰ , ккал/моль	-268,5	-97,5	-49,5	-
S ₂₉₈ ⁰ , кал/моль град	61,1	69,29	74,49	-
I _{B-X} , Å	1,30	1,75	1,87	2,10
E _{B-X} , ккал/моль	154,3	106,1	88,0	63,7
∠XBX, °	120	120	120	120



Низшие галогениды.



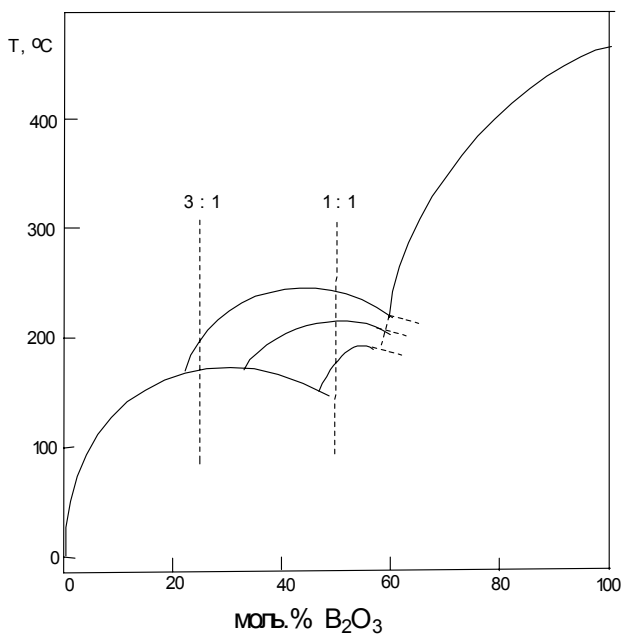
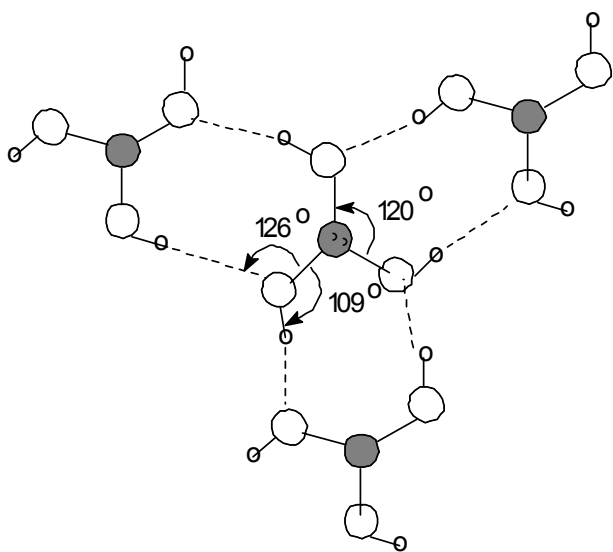
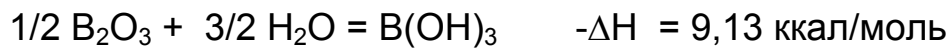
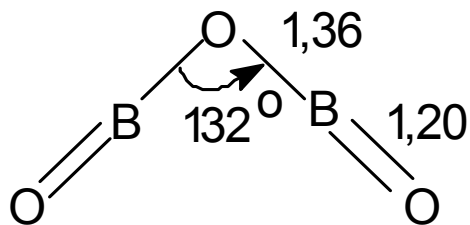
Кислородные соединения бора.

$T_{пл.} 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_{кип.} 2250\text{ }^{\circ}\text{C}$

$d_{крист.} 2,46\text{ г/см}^3$

$d_{ам.} 1,8 - 1,84\text{ г/см}^3$

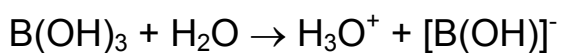


Строение $B(OH)_3$.

T - x диаграмма $B_2O_3 - H_2O$.

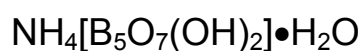
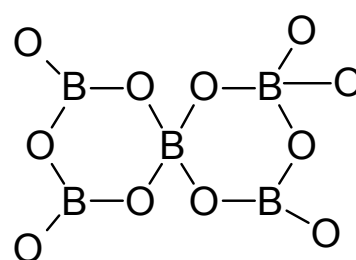
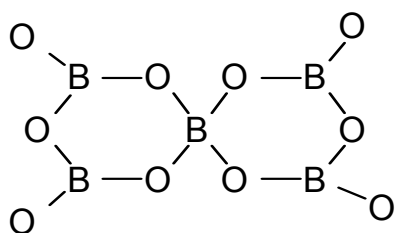
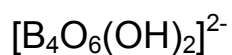
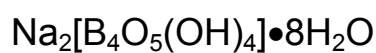
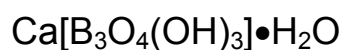
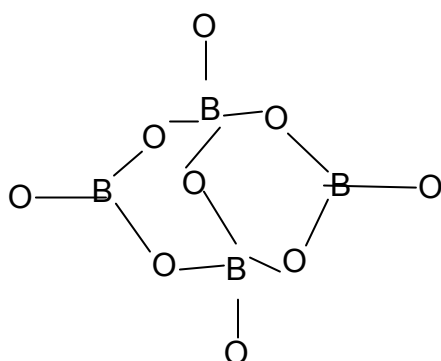
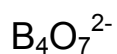
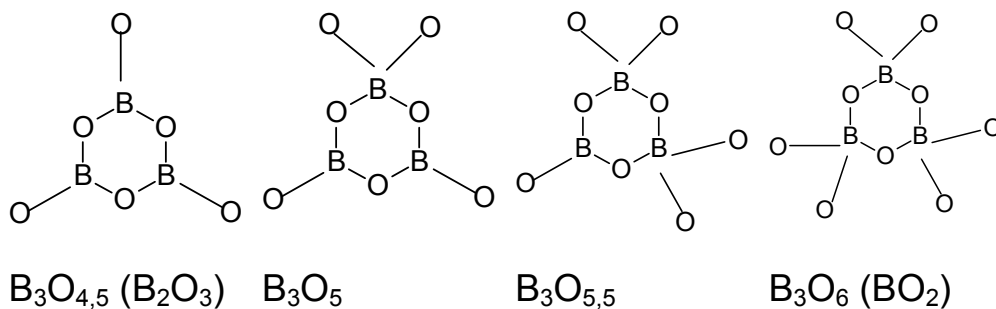
Табл. 6. Кристаллические модификации HBO_2 .

Модификация	структурный мотив	$T_{пл.},\text{ }^{\circ}\text{C}$	коорд.число B	$d, \text{ г/см}^3$
ромбическая	слои $B_2O_3(OH)_3$	176	3	1,874
моноклинная	цепи $B_3O_4OH(OH)_2$	201	3, 4	2,045
кубическая	каркас BO_4	236	4	2,487



Бораты.

Отношение O:B	Структурный тип	Число мостиковых O
3	ортобораты BO_3^{3-}	0
2,5	пироббораты $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$	1
2	метабораты циклы	2
1,5	B_2O_3 - цепи	3



Л.15. Гидриды бора (бораны).

А.Шток 1912 - 1930 гг.

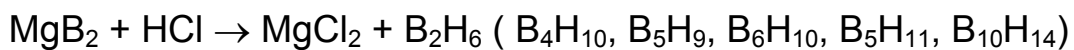


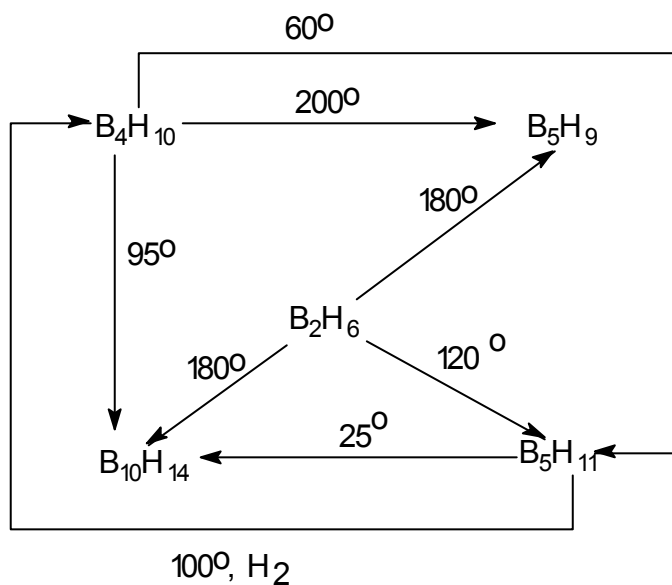
Табл.1. Свойства боранов.

Состав	Название	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	ΔH _f ^o , кДж/моль
B ₂ H ₆	диборан	-165,6	-92,6	36
B ₄ H ₁₀	тетраборан	-120	18	-
B ₅ H ₉	пентаборан-9	-46,8	60	54
B ₅ H ₁₁	пентаборан-11	-122	65	-
B ₆ H ₁₀	гексаборан-10	-62,3	-	71
B ₆ H ₁₂	гексаборан-12	-82,3	80	-
B ₈ H ₁₂	октаборан-12	-20	-	-
B ₈ H ₁₈	октаборан-18	-	-	-
B ₉ H ₁₅	эннеаборан-15	2,6	-	-
B ₁₀ H ₁₄	декаборан-14	99,5	213	32

Нидобораны B_nH_{4+n} (нидо - “гнездышко”)

Арахнобораны B_nH_{6+n} (арахно - “паутинка”)

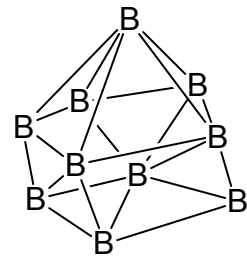
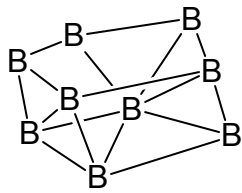
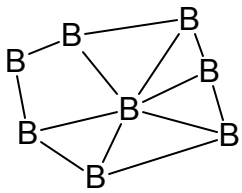
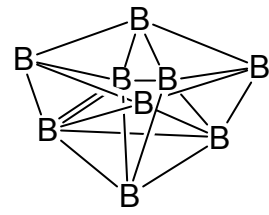
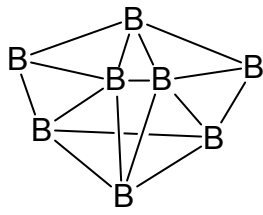
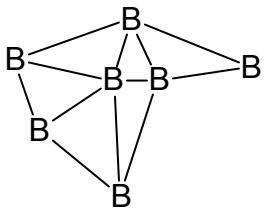
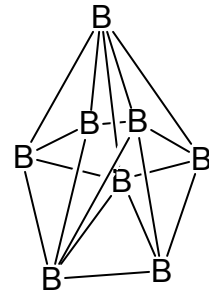
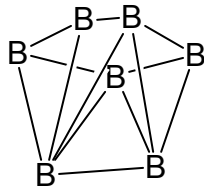
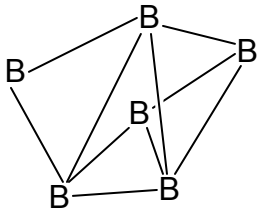
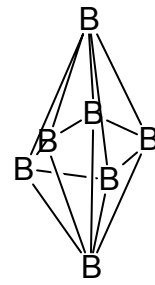
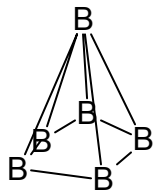
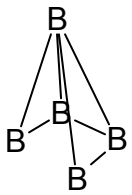
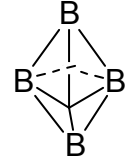
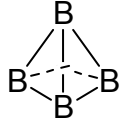
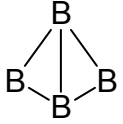
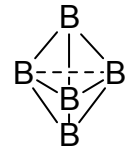
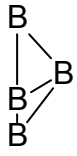
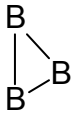
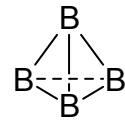
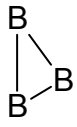
Термическое взаимопревращение боранов.

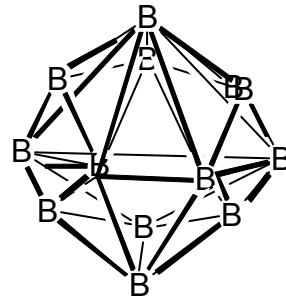
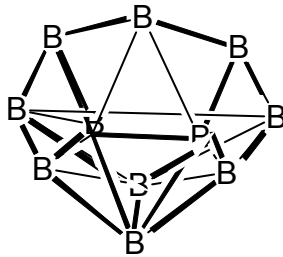
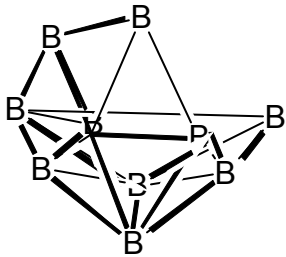
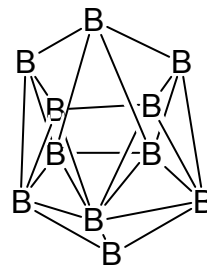
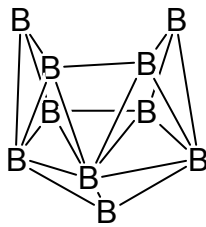
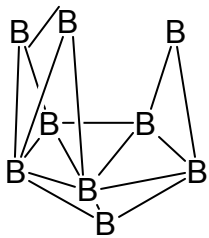


Арахно

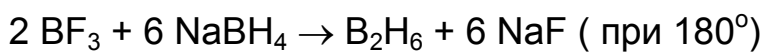
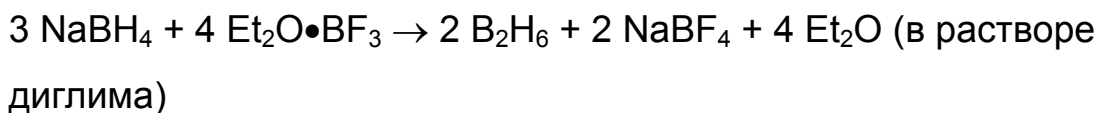
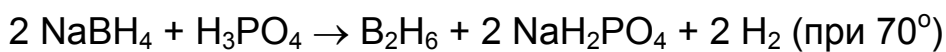
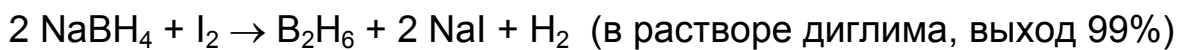
Нидо

Клозо

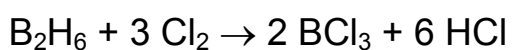




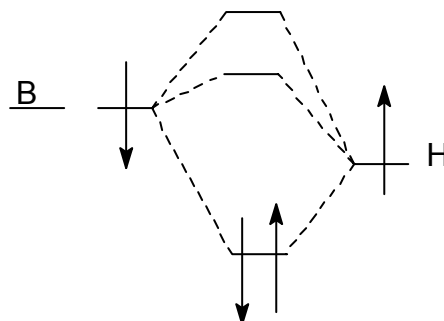
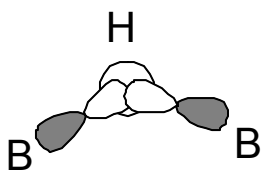
Получение боранов.

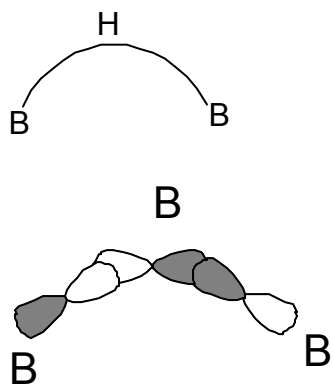


Химические свойства.

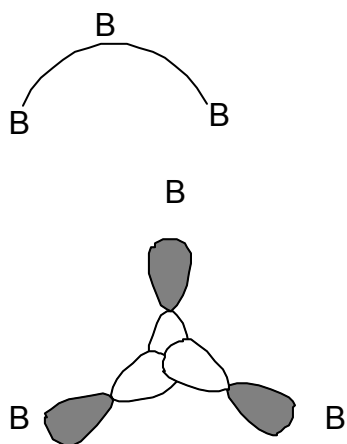
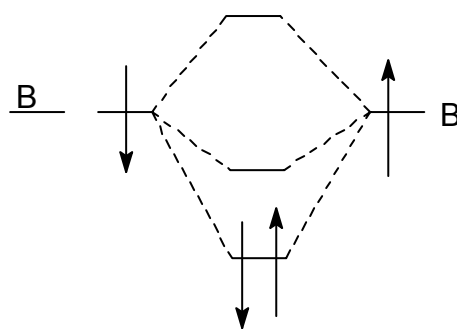


Химическая связь (трехцентровая двухэлектронная).

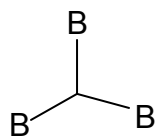
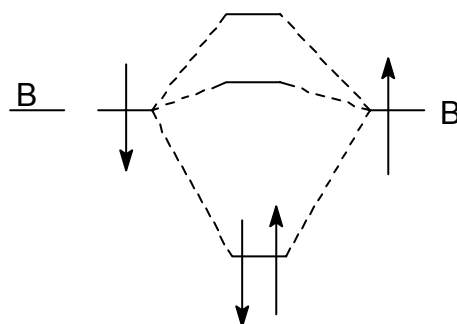




открытая трехцентровая связь
HNB

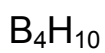
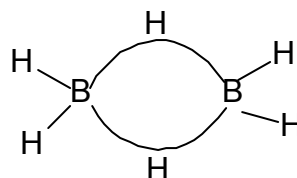
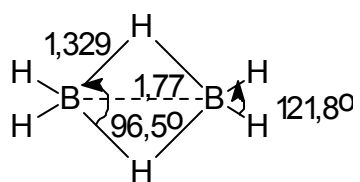


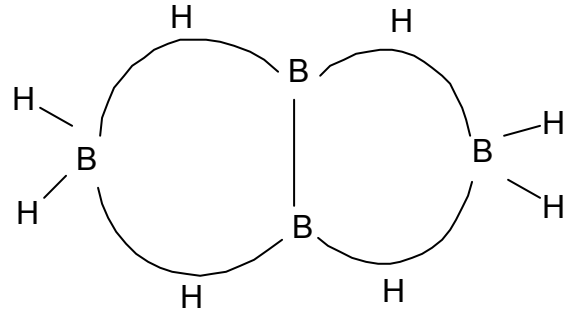
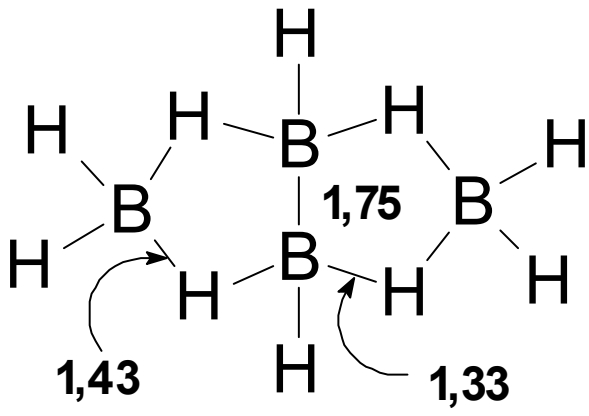
открытая трехцентровая связь
BBB



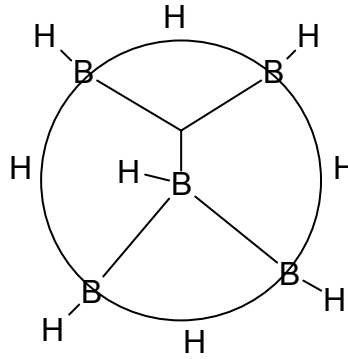
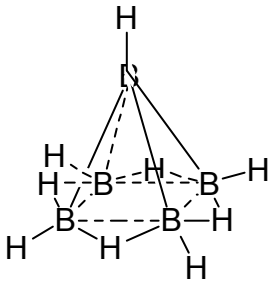
закрытая трехцентровая связь
BBB

Строение боранов.

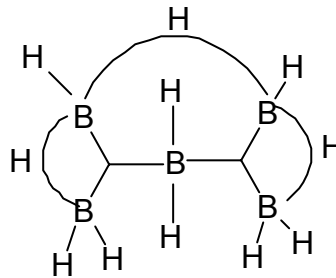
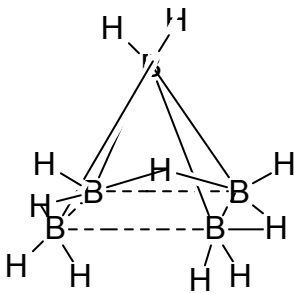




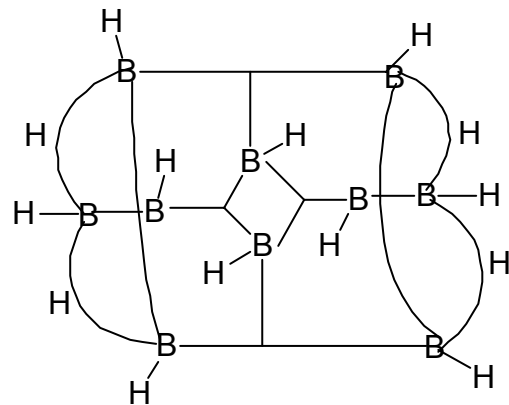
B_5H_9



B_5H_{11}



$B_{10}H_{14}$



Карбораны.

$B_{10}H_{14} + C_2H_2 \rightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2 H_2$ (каталитический процесс при нагревании)

$I_{C-C} = 1,40 \text{ A}$ (в $B_{10}C_2H_{12}$)

$I_{C-C} = 1,64 \text{ A}$

$I_{C=C} = 1,54 \text{ A}$

$I_{C\equiv C} = 1,34 \text{ A}$

Табл.2. Связи в боранах.

Состав	Число ат. орбиталей	Число вал.элек- тронов	Число трехцент. связей	ВНВ	ВВВ (з)	ВВВ (от)
B_2H_6	$8+6=14$	$6+6=12$	2	2	-	-
B_4H_{10}	$16+10=26$	$12+10=22$	4	4	-	-
B_5H_9	$20+9=29$	$15+9=24$	5	4	1	-
B_5H_{11}	$20+11=31$	$15+11=26$	5	3	2	-
B_6H_{10}	$24+10=34$	$18+10=28$	6	4	2	-
B_6H_{12}	$24+12=36$	$18+12=30$	6	4	2	-
B_8H_{12}	$32+12=44$	$24+12=36$	8	4	4	-
$B_{10}H_{14}$	$40+14=54$	$30+14=44$	10	4	4	2
$B_{10}H_{16}$	$40+16=56$	$30+16=46$	10	8	2	-

Литература.

1. Ахметов Н.С. "Общая и неорганическая химия", М."Высшая школа", 1988, стр. 413-427.
2. Некрасов Б.В. "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.5-32.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, т.2, стр.78-118.

Дополнительная литература.

1. Уэллс А. "Структурная неорганическая химия", М., "Мир", 1987, т.2, стр. 163-222.