

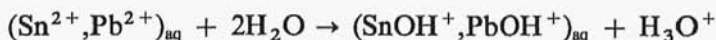
*di*). W fazie stałej można je zredukować do faz metalicznych, np. działaniem C lub CO na tlenki,



Kationy  $\text{Sn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  wykazują również, szczególnie  $\text{Sn}^{2+}$ , cechy reduktorów sprzężonych. Utleniają się do maksymalnego stopnia utlenienia, wiążąc jednocześnie proste ligandy, np.:



Mają one również dość silne właściwości kwasowe, zwłaszcza  $\text{Sn}^{2+}$ . W roztworach wodnych ulegają hydrolizie



Wartości wykładników stałych hydrolizy wynoszą dla  $\text{Sn}^{2+}$  2,1, a dla  $\text{Pb}^{2+}$  6,15.

### 3.3.6. Pierwiastki III grupy, borowce

#### 3.3.6.1. Ogólna charakterystyka borowców

Do trzeciej grupy pierwiastków bloku *sp*, o trójdodatnich ładunkach rdzeni, należą: bor, glin, gal, ind i tal. Charakterystyka rdzeni tych pierwiastków jest podana w tabl. 44.

#### 3.3.6.2. Jednopierwiastkowe związki i drobiny boru

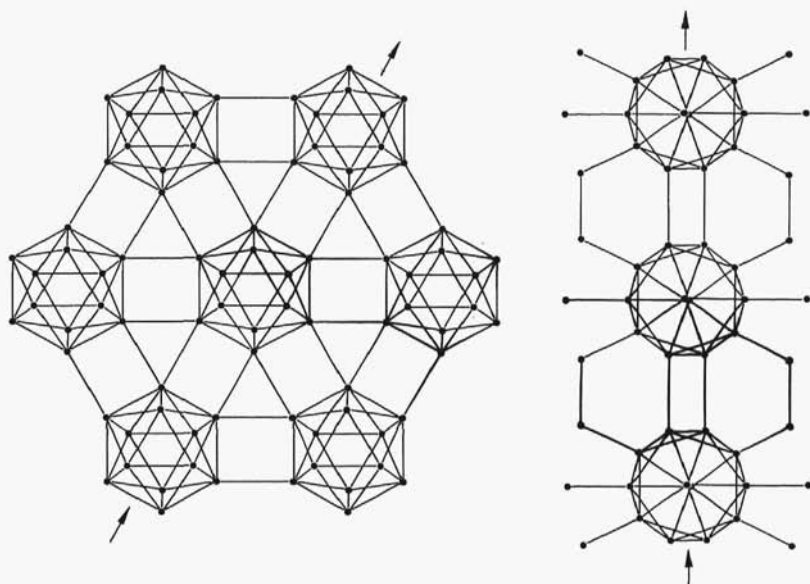
Bor tworzy fazy jednopierwiastkowe o unikalnej budowie. Zbyt mała ilość elektronów przypadająca na jeden rdzeń boru nie pozwala na wypełnienie jego stanów walencyjnych *sp* wiązaniami dwuelektronowymi. Jednocześnie duża elektroujemność boru nie pozwala na pełną ich delokalizację i utworzenie fazy metalicznej jak u pozostałych pierwiastków tej grupy. Stąd struktury związków jednopierwiastkowych jakie tworzy bor mają charakter pośredni pomiędzy fazami metalicznymi i kowalencyjnymi. Rdzenie boru tworzą wiązania z deficytem elektronów – albo dwuelektronowe trójęcentryczne, albo wieloelektronowe zdelokalizowane w obszarze większej liczby rdzeni boru, tworząc klastery, które następnie są wiązane za pomocą normalnych dwuelektronowych wiązań kowalencyjnych.

Tablica 44

## Charakterystyka rdzeni borowców

Właściwości		Pierwiastek	B	Al	Ga	In	Tl
Liczba atomowa			5	13	31	49	81
Skład izotopowy [%]			10 – 19,10 11 – 80,90	27 – 100	69 – 60,2 71 – 39,8	133 – 4,23 135 – 95,77	203 – 29,50 205 – 70,50
Masa atomowa [j.m.a.]			10,811 ± 5	26,98154 ± 1	69,723 ± 4	114,82 ± 1	204,383 ± 1
Struktura rdzenia			K <sup>2</sup>	K <sup>2</sup> L <sup>8</sup>	K <sup>2</sup> L <sup>8</sup> M <sup>18</sup>	K <sup>2</sup> L <sup>8</sup> M <sup>18</sup> N <sup>18</sup>	K <sup>2</sup> L <sup>8</sup> M <sup>18</sup> N <sup>32</sup> O <sup>18</sup>
Energia jonizacji rdzeni [eV]			259	120	93,5	57	50,7
Energie wiązania kolejnych elektronów przez rdzenie [eV]	1e		37,9	28,4	30,7	28,0	29,8
	2e		25,1	18,8	20,5	18,8	20,4
	3e		8,3	6,0	6,0	5,8	6,1
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]			9	83000	19	0,24	0,7
Standardowe promienie jonów [pm]				Al <sup>3+</sup> 53	Ga <sup>3+</sup> 62	In <sup>3+</sup> 80	Tl <sup>3+</sup> 150; Tl <sup>3+</sup> 88,5
Promienie atomowe [pm]			83	143	122	163	170

Podstawową jednostką strukturalną faz jednopierwiastkowych boru jest klastery  $B_{12}$  w formie ikosaedru (dwudziestościanu foremego) (rys. 59). Klastery  $B_{12}$ , na który przypada 36 elektronów walencyjnych jest stabilizowany przez 26 elektronów znajdujących się na 12 wiążących orbitalach molekularnych wewnątrz klastery, a pozostałe elektrony są angażowane w tworzenie wiązań pomiędzy klastery. Najprostsza strukturalnie romboedryczna faza  $\alpha$ -B jest zbudowana z ikosaedrów  $B_{12}$ , tworzących lekko zdeformowane najgęstsze upakowanie regularne (rys. 137). Dziesięć elektronów

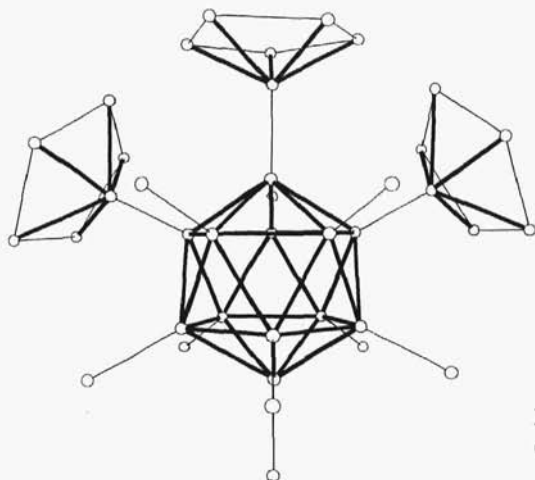


Rys. 137. Budowa odmiany romboedrycznej  $\alpha$ -B

każdego ikosaedru jest zaangażowanych w tworzenie wiązań z sąsiednimi jednostkami  $B_{12}$  w strukturę przestrzenną, w tym cztery elektrony każdego ikosaedru biorą udział w wiązaniach dwuelektronowych trójcentrycznych, wiążąc go w warstwie z sześcioma sąsiednimi, a sześć elektronów bierze udział w 6 wiązaniach dwuelektronowych  $\sigma$ , wiążących ikosaedr z trzema ikosaedrami górnej i trzema dolnej warstwy. Odległości B-B w ikosaedrach wynoszą 173–179 pm, a odległości pomiędzy rdzeniami boru tworzącymi

wiązania 3c2e wynoszą 202,5 pm. Wiązania  $\sigma$  pomiędzy ikosaedrami mają długość 171 pm.

Odmiana romboedryczna boru ( $\beta$ -B) ma bardziej złożoną strukturę, będącą układem ikosaedrów skondensowanych w skomplikowany sposób. Każdy ikosaedr jest połączony za pośrednictwem wiązań dwuelektronowych z dwunastoma innymi ikosaedrami, tworząc układ przestrzenny. Sposób połączenia dwudziestościanów w tej odmianie boru pokazano na rys. 138.



Rys. 138. Fragment struktury odmiany romboedrycznej  $\beta$ -B

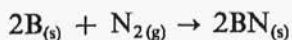
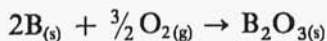
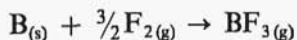
Odmiana  $\beta$ -tetragonalna boru, którą otrzymuje się w obecności węgla lub azotu, stabilizowana jest przez te pierwiastki, które w strukturze występują w postaci  $O^{2-}$  lub  $N^{3-}$ , nie jest więc to odmiana czystego boru. Równie skomplikowana jest struktura odmiany  $\beta$ -tetragonalnej boru.

Charakterystykę krystalograficzną odmian związków jednopierwiastkowych boru zestawiono w tabl. 45, a ich właściwości fizykochemiczne w tabl. 46.

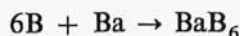
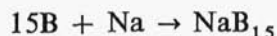
Fazy boru wykazują w reakcjach chemicznych, przebiegających na ogół w podwyższonych temperaturach, cechy reduktorów sprzężonych, utleniaczy oraz kwasów jonotropowych, brak stabilnych kationów boru pozbawia je cech czystych reduktorów.

W reakcji z  $F_2$ , która przebiega już w zwykłej temperaturze, jak również w reakcjach z  $O_2$  i innymi jednopierwiastkowymi utleniacza-

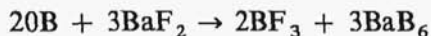
mi sprzężonymi, które zachodzą w podwyższonych temperaturach, bor reaguje jako reduktor sprzężony, tworząc odpowiednio fluorek, tlenek lub inne związki dwupierwiastkowe boru – azotki, węgliki itp.



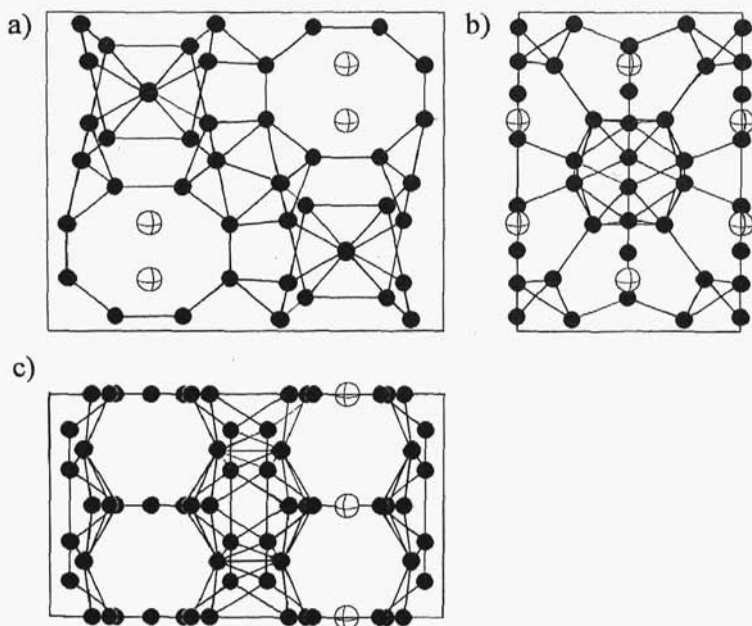
Bor nie reaguje bezpośrednio z dwuwodorem. W reakcjach z większością metali wolny bor tworzy borki, które obejmują dużą klasę związków o zróżnicowanych i niezwykle trudnych do interpretacji układach wiązań jonowo-kowalencyjno-metalicznych, oraz zróżnicowanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Praktycznie jedynie borki litowców i wapniowców można uważać za jonowe, a fazy boru w reakcjach z tymi metalami za utleniacze



Właściwościom kwasowym faz boru w reakcjach z silnymi zasadami, jakimi mogą być tlenki czy fluorki litowców bądź wapniowców, towarzyszy dysproporcjonacja red-ox boru z utworzeniem anionów borkowych i połączeń tlenowych czy fluorowych



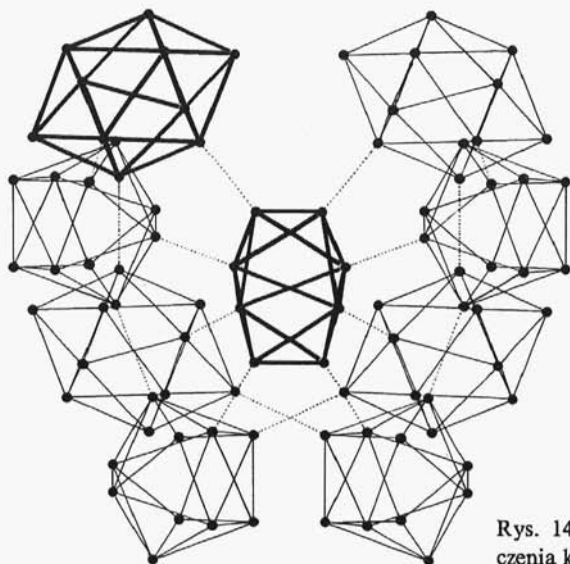
Bor nie tworzy prostych i złożonych kationów, a za aniony boru można uważać jedynie bogate w bor, polimeryczne podsieci anionowe borków litowców, wapniowców i lantanowców, chociaż niektóre z tych związków mają właściwości metaliczne. Podsieci anionowe borków o stechiometriach  $\text{NaB}_{15}$ ,  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{LaB}_6$  i  $\text{LnB}_4$  mają polimeryczną budowę z klastkami, których wielkość zależy od liczby związanych przez rdzenie boru elektronów, wystarczających do stabilizacji odpowiednich klastków. Podsić anionowa  $\text{B}_{15}^-$ , w której jest najmniej związanych elektronów przez rdzenie boru ( $e_v = 3,07$ ), nawiązuje do struktur wolnego boru i jest układem powiązanych ikosaedrów. Sposób powiązania i ułożenie ikosaed-



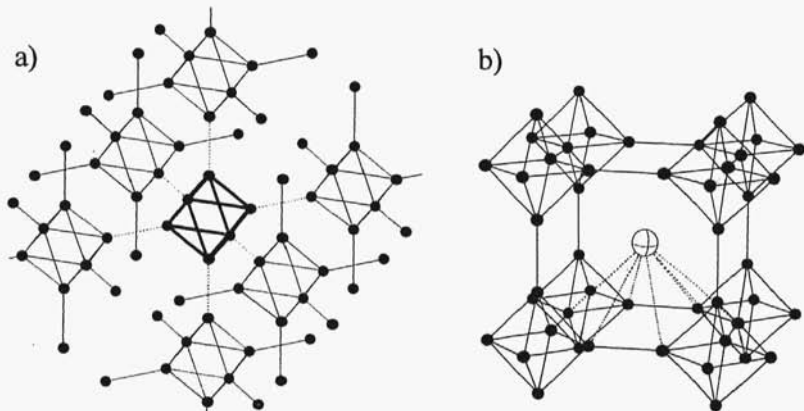
Rys. 139. Budowa  $\text{NaB}_{15}$ , widok struktury wzdłuż trzech ścian komórki elementarnej (a, b, c)

rów oraz położenie rdzeni sodu w sieci przestrzennej  $\text{NaB}_{15}$  pokazano na rys. 139 prostopadle do ścian komórki elementarnej. Podsić anionowa w  $\text{Li}_3\text{B}_{14}$ , w której przypada na jeden rdzeń boru więcej elektronów ( $e_v = 3,21$ ), umożliwiając stabilizację klasterów o mniejszej liczbie rdzeni boru, jest zbudowana z dwóch rodzajów klasterów  $\text{B}_{10}$  i  $\text{B}_8$ , powiązanych dwuelektronowymi wiązaniami  $\sigma$  (rys. 140). W  $\text{CaB}_6$  podsić anionowa  $\text{B}_6^{2-}$  ( $e_v = 6,33$ ) jest układem powiązanych dwuelektronowymi wiązaniami klasterów  $\text{B}_6$ , tworzących prostą regularną sztywną sieć (rys. 141a), w lukach której są rozmieszczone kationy  $\text{Ca}^{2+}$  lub inne, np.  $\text{K}^+$  w  $\text{KB}_6$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , a również  $\text{La}^{2+}$  jako  $(\text{La}^{3+} \cdot e)^{2+}$ , mające w swoim otoczeniu 24 rdzenie boru (rys. 141b).

Podsić anionowe borków metali I i II grupy wykazują właściwości zbliżone do faz boru. W reakcjach z utleniaczami sprzężonymi, takimi jak dwutlen czy dwufluor, reagują jako reduktory sprzężone, utleniając się do polimerycznych oksoboranów czy  $\text{BF}_3$ . W pod-



Rys. 140. Budowa i sposób połączenia clusterów  $B_8$  i  $B_{10}$  w  $Li_3B_{14}$



Rys. 141. Budowa podsieci anionowej w  $CaB_6$ : a) sposób połączenia clusterów  $B_6^{2-}$ , c) otoczenie kationów  $Ca^{2+}$

wyższych temperaturach podsieci anionowe borków mogą być reagentami redukującymi w stosunku do kationów, np.:

