



UMCS

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Wydział Chemii

Zakład Chemii Nieorganicznej

Chemia nieorganiczna
Chemia sp. Chemia kryminalistyczna

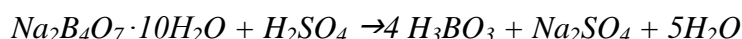
**PREPARATYKA I IDENTYFIKACJA WYBRANYCH
TLENOWYCH ZWIĄZKÓW BORU**



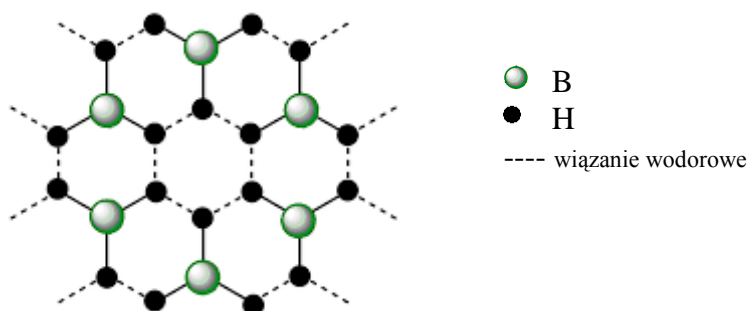
WPROWADZENIE

Kwas trioksoborowy

Bor jest pierwiastkiem o niezbyt dużym rozpowszechnieniu w przyrodzie, stanowi on $10^{-4}\%$ skorupy ziemskiej [1]. Występuje w przyrodzie w postaci związanej, np. jako kwas trioksoborowy. Kwas triokoborowy (ortoborowy, potocznie zw. borowym), H_3BO_3 , spotykany jest w niektórych gorących źródłach, zwłaszcza we Włoszech. Niegdyś otrzymywano kwas trioksoborowy poprzez kondensację pary wodnej wydzielającej się z tych źródeł. W chwili obecnej kwas borowy pozyskuje się głównie z pospolitych oksoboranów (kernit, borokalcyt, kolemanit). Działając na nie wrzącym roztworem sody wytrąca się trudno rozpuszczalny węglan wapnia, a z przesącza wydziela się w postaci krystalicznej boraks, $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. W reakcji z kwasem siarkowym (VI) przekształca się on w kwas trioksoborowy (III):



Kwas trioksoborowy występuje w postaci bezbarwnych lśniących sześciokątnych łusek. Podobnie jak grafit tworzy sieć warstwową, w której cząsteczki H_3BO_3 połączone są wiązaniami wodorowymi (rys. 1).

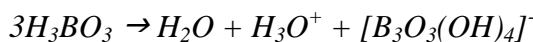


Rys. 1. Struktura kwasu trioksoborowego.

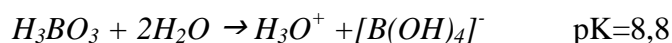
W temperaturze pokojowej niezbyt dobrze rozpuszcza się w wodzie. Jego rozpuszczalność wzrasta znacznie ze wzrostem temperatury. Kwas ten jest lotny z parą wodną. W wyniku ogrzewania kwas trioksoborowy odszczepia wodę i przechodzi w kwas polidioksoborowy (zw. metaborowym) HBO_2 , a następnie B_2O_3 :



W rozcieńczonych roztworach H_3BO_3 występują głównie monomeryczne cząsteczki H_3BO_3 lub $[B(OH)_4]^-$. Przy większych stężeniach kwasowość maleje, następuje bowiem częściowa kondensacja:

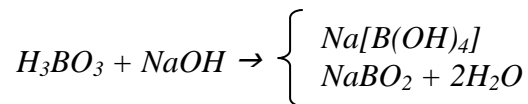


Kwas trioksoborowy jest bardzo słabym jednoprotanowym kwasem, który w roztworach wodnych działa jak akceptor jonów wodorotlenkowych, wykazując właściwości kwasu Lewisa:

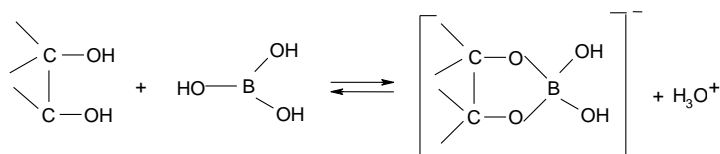


Stała równowagi tego kwasu wynosi $5,8 \cdot 10^{-10}$. Sole tego kwasu, $MH_3BO_3 \cdot H_2O$, wykazują w roztworach wodnych odczyn zasadowy.

Miareczkowanie kwasu trioksoborowego wodorotlenkiem sodu przebiega zgodnie z równaniem:

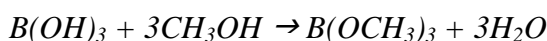


W miareczkowaniu kwasu trioksoborowego wykorzystuje się fakt, że przez dodanie organicznych związków polihydroksylowych, np. mannitolu, gliceryny można przekształcić kwas trioksoborowy w kwas kompleksowy o mocy kwasu octowego [2,3]:



co ułatwia określenie końcowego punktu miareczkowania. Zawartość takich kwasów można oznaczyć przez miareczkowanie roztworu za pomocą NaOH w obecności fenoloftaleiny.

Kwas trioksoborowy tworzy z alkoholami lotne estry:

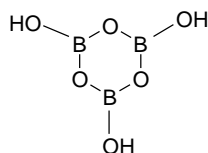


barwiąc płomień na kolor zielony co wykorzystuje się w chemii analitycznej do wykrywania boru.

Kwas trioksoborowy znajduje zastosowanie do produkcji szkła, szkliva i ceramiki, konserwowania skóry i kleju, impregnacji przeciwoogniowej drewna i tkanin, jako nawóz oraz środek owadobójczy. W medycynie znane są preparaty zawierające kwas trioksoborowy, np. maść borna – 10% kwas borowy i tzw. kwas borny – 3% (preparat o nazwie Borazol); stosowane SA one na stany zapalne skóry i zewnętrznych narządów moczowo-płciowych, wypryski, oparzenia, stłuczenia, obrzęki, powierzchowne uszkodzenia naskórka. Preparaty te posiadają właściwości bakterio- i grzybobójcze.

Kwas polidioksoborowy

Kwas polidioksoborowy (metaborowy) powstaje w wyniku odwadniania kwasu trioksoborowego. Po rozpuszczeniu kwasu polidioksoborowego w wodzie powstaje znowu kwas trioksoborowy. Występuje on w trzech odmianach. Odmiana α składa się pierścieniowych cząsteczek $(HBO_2)_3$:



odmiana β z cząsteczek łańcuchowych, natomiast odmiana γ ma strukturę trójwymiarową.

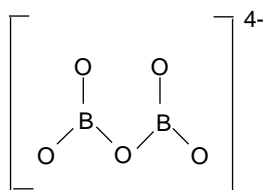
Sole kwasów borowych

Znane są sole kwasu trioksoborowego, poliodioksoborowego oraz kwasów poliborowych uboższych w wodę o ogólnym składzie $n\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot (n+1)\text{H}_2\text{O}$. Większość soli kwasów oksoborowych, czyli oksoboranów, wywodzi się od skondensowanych kwasów oksoborowych nieznanymi w stanie wolnym. Liczne poliodioksoborany występują w przyrodzie. W laboratorium otrzymuje się je w wyniku stapiania B_2O_3 z odpowiednimi tlenkami lub jeśli są rozpuszczalne, przez wykrystalizowanie z roztworu wodnego.

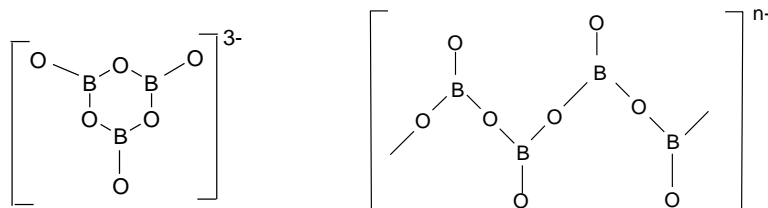
Aniony oksoboranów składają się zazwyczaj z płaskich trójkątnych grup $[\text{BO}_3]$ połączonych z sobą za pośrednictwem atomów tlenu.

W **ortooksoboranach** występują oddzielne płaskie aniony $[\text{BO}_3]^{3-}$, np. w ScBO_3 .

W strukturze pirooksoboranów (pentaoksodiboranów), np. $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ występują dwie grupy $[\text{BO}_3]$ łączące za pośrednictwem jednego wspólnego atomu tlenu:

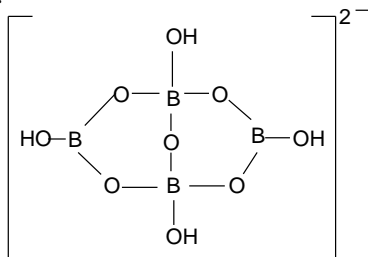


W **metaoksoboranach** aniony o składzie $[\text{BO}_2]_n^{n-}$ występują w postaci sześcioczłonowych pierścieni (np. w metaoksoboranie sodu, $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$) lub też w postaci długich łańcuchów (np. w metaoksoboranie wapnia $[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2]_n$):



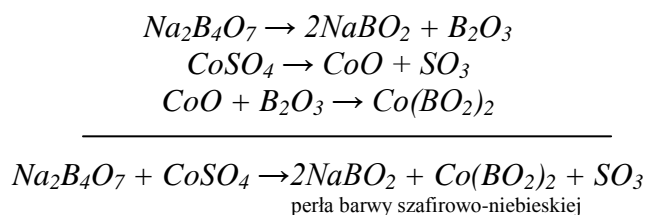
Większość naturalnych minerałów boru to usieciowane **ortopolioksoborany** tworzące trójwymiarowe struktury, np. **boraks**, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Wzór $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ jest tylko wzorem ułatwiającym zapamiętanie składu tego związku, nie uwzględnia on jego struktury. Aniony boraksu zawierają dwa atomy B o liczbie koordynacyjnej 3 (konfiguracja płaska) oraz dwa atomy B o liczbie koordynacyjnej 4 (konfiguracja tetraedryczna):

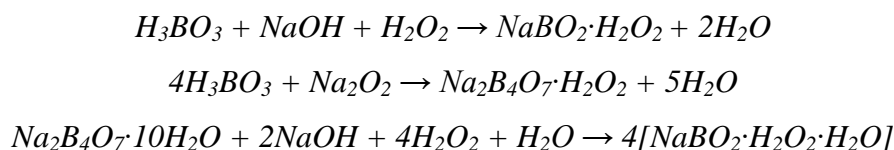


W rzeczywistości w związku tym występują hydroksoaniony o składzie $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$. Takie aniony łączą się za pośrednictwem wiązań wodorowych w łańcuchy. Równocześnie oktaedryczne kationy $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ łączą się z sobą w łańcuchy w taki sposób, że sąsiadujące z sobą jednostki mają po dwie cząsteczki wody wspólne. W rezultacie na jeden jon Na^+ przypadają cztery cząsteczki H_2O .

Czysty boraks tworzy bezbarwne kryształy, wietrzejące na powietrzu. Ogrzewany do temp. 350-400°C przechodzi w bezwodny tetraoksoboran sodu, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, który w temp. 878°C tworzy szklistą fazę ciekłą. Zdolność tej masy do rozpuszczania różnych tlenków metali z utworzeniem charakterystycznie zabarwionych metaoksoboranów wykorzystuje się w chemii analitycznej do wytwarzania tzn. **perel boraksowych**. Są to bezbarwne perełki dioksoboranu sodowego NaBO_2 otrzymywane przez stopienie i prażenie na druciku platynowym w płomieniu palnika boraksu. Wprowadzenie do takiej perły małej ilości badanej substancji może spowodować pojawienie się barwy zależnej od obecnego w niej kationu i od tego czy prażenia dokonuje się w płomieniu utleniającym czy redukującym [4]:



Oprócz oksoboranów znane są **peroksoborany**. Zastępując w oksoboranach atom tlenu grupą nadtlenującą ($-\text{O}-\text{O}-$) otrzymujemy peroksoborany, np. peroksoboran sodu, $(\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{B}-\text{O})_3$. Często jednak peroksoboranami nazywa się peroksohydraty oksoboranów, czyli addycyjne związki oksoboranów i nadtlenuku wodoru, np. peroksoboran sodu $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i perboraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Otrzymujemy je w następujący sposób:



Peroksoborany rozkładają się w wodzie, wydzielając zawarty w nich nadtlenuk wodoru i działają podobnie jak on. Wykazują właściwości utleniające. Efektywnie działają w temperaturach powyżej 50°C i dobrze łączą się z enzymami. Ze względu na tę właściwość peroksoborany są składnikami środków piorących i bielących. Są stosowane także jako środki dezynfekcyjne i środki rozjaśniające włosy w kosmetyce.

ĆWICZENIE

Preparatyka i identyfikacja wybranych tlenowych związków boru

Sprzęt

zlewki o pojemności 250 ml

pipety

krystalizator

erlenmajerki

biurety

lejki

sączki

naczynia wagowe

suszarka laboratoryjna

waga techniczna

waga analityczna

Odczynniki

H₃BO₃ stały
Na₂B₄O₇ · 10 H₂O
NaOH_{stały}
0,2 M HCl
0,2 M NaOH
0,1 M Na₂S₂O₃
Na₂CO₃
H₂SO₄ stężony
30% H₂O₂
KI_{stały}
gliceryna
fenoloftaleina
skrobia
oranż metylowy
alkohol etylowy
eter

Uwaga: zachować ostrożność przy pracy ze stężonym H₂SO₄!

Ćwiczenie 1. Preparatyka i identyfikacja kwasu trioksoborowego – H₃BO₃

10 g sproszkowanego boraksu rozpuścić w 50 ml wrzącej wody. Jeśli boraks zawierał nierozpuszczalne zanieczyszczenia, roztwór przesączyć na gorąco przemywając zlewkę i sączek 5 ml gorącej wody. Gdy roztwór jest klarowny dodawać do niego stopniowo 1,5 ml stężonego kwasu siarkowego silnie mieszając. Otrzymany roztwór ochłodzić w łaźni lodowej, odsączyć wydzielone kryształy kwasu trioksoborowego i przemyć je zimną wodą. Produkt suszyć w temperaturze 50-60°C przez 1,5 h. Preparat zważyć i obliczyć wydajność reakcji.

Przygotować trzy odważki analityczne kwasu trioksoborowego o masie 0,1 g. Rozpuścić kwas trioksoborowy w erlenmajerce w 50 ml wody, dodać 1 ml gliceryny i miareczkować 0,2 M roztworem NaOH w obecności fenoloftaleiny. Kiedy pojawi się jasno różowy kolor, dodać dalszą porcję gliceryny (0,5 ml). Jeżeli barwa zniknie, to kontynuować miareczkowanie do punktu końcowego. Powtarzać dodawanie gliceryny do momentu ostatecznego osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania.

Ćwiczenie 2. Preparatyka i identyfikacja boraksu - Na₂B₄O₇·10H₂O

W zlewce o pojemności 250 ml odważyć 10 g H₃BO₃ i rozpuścić w 100 ml ciepłej wody. Następnie małymi porcjami dodawać 12 g Na₂CO₃ ciągle mieszając. Otrzymany roztwór przesączyć i odparować ok. 1/3 części użytej do rozpuszczenia wody. Wytrącone po ochłodzeniu kryształy odsączyć, przemyć niewielką ilością zimnej wody i wysuszyć na powietrzu. Preparat zważyć i obliczyć wydajność.

Przygotować trzy odważki analityczne boraksu o masie ok. 1 g. Boraks zważony z dokładnością analityczną rozpuścić w 30 ml wody destylowanej w erlenmajerce i miareczkować 0,2 M HCl wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

Ćwiczenie 3. Preparatyka peroksoboranu sodowego - NaBO₂·H₂O₂·3H₂O

Odważyć 12 g boraksu w zlewce o pojemności 250 ml i rozpuścić w 50 ml ciepłej wody, a następnie dodać roztwór 2,4 g NaOH w 20 ml wody. Roztwór ochłodzić do temperatury

pokojujowej i dodać 7,5 ml 30% nadtlenku wodoru. Po pewnym czasie z roztworu, który należy co jakiś czas mieszać, wydzielają się kryształy. Otrzymany produkt odsączyć, przemyć najpierw zimną wodą, a następnie alkoholem i eterem. Preparat zważyć.

0,1 g otrzymanego preparatu odważonego na wadze analitycznej rozpuścić w 9 ml wody i 1 ml 20% kwasu siarkowego w kolbce stożkowej ze szklanym korkiem. Następnie dodać 1 g jodku potasu, kolbkę zamknąć i odstawić na 0,5 godz. w ciemne miejsce. Wydzielony jod miareczkować 0,1 M roztworem tiosiarczynu sodu w obecności skrobi.

Literatura:

[1] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005, str. 776-780.

[2] J.D. Lee, Związła chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997, str. 163-169.

[3] F.A. Otton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998, str. 334-338.

[4] L. Kolditz, Chemia nieorganiczna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994, str. 339-357.

