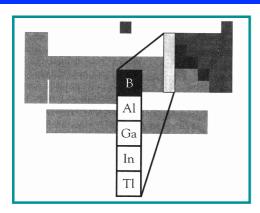
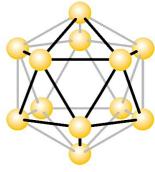




# Tema\_5. Química del Boro



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)



unidad estructural del boro elemental

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules*, *Matter and Change*, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell Catedràtic de Química Inorgànica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat de Química

# Tema 5. Química del Boro

#### Indice

- 1. Descubrimiento y Estado natural
- 2. Boro elemental
  - características generales, alotropía, reactividad, obtención
- 3. Tipo de enlace en los compuestos de boro
- 4. Compuestos del boro
  - 1. Trihaluros de boro
  - 2. Oxidos de boro
  - 3. Oxoácidos de boro
  - 4. Boratos
  - 5. Boruros
  - 6. Boranos

Química Inorgànica-I, 2019

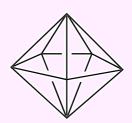
2



n = 5Trigonal
bipyramid



n = 6Octahedron



n = 7Pentagonal bipyramid





Icosahedron

Algunos deltaedros que debemos conocer

(los poliedros que contienen caras triangulares se denominan genéricamente deltaedros)

deltaedros	vértices	nº caras
bipirámide trigonal	5	6
octaedro	6	8
bipirámide pentagonal	! 7	10
antiprisma cuadrado	. 10	16
icosaedro	12	20

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)

### 1. Descubrimiento y Estado natural

- bórax conocido desde la antigüedad → utilizado en fabricación vidrios
- siglo XVIII, H. Davy, J. L. Gay Lussac, L. J. Thenard
  - obtienen muestras muy impuras de B
- 1892, H. Moissan

1. Descubrimiento

- muestras de B pureza 95-98% → reducción de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Mg
- 2. ¿Cómo se encuentra en la naturaleza?
  - gran afinidad por el oxígeno → formando oxocompuestos (boratos)
  - aunque muy escaso en la corteza terrestre → posición 38º por abundancia
    - afortunadamente se presenta concentrado en grandes depósitos de boratos
    - $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  (bórax)  $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$  (kernita)
  - mayor depósito → Boron (California)
    - lechos de kernita de casi 50 m de espesor y ~10 km² de extensión
  - principales depósitos de boratos
    - California (desierto de Mojave), Turquía, Rusia, Tibet, Argentina

3

### 1. Características generales

2. Boro elemental

- 1.- ¿Configuración electrónica (Z = 5)?
- 2.- ¿Isótopos naturales estables? ¿pocos o varios?
  - Z = impar  $\rightarrow$  sólo 2 isótopos naturales estables ( $^{10}$ B,  $^{11}$ B)
  - sólo ¹0B → gran capacidad para absorción neutrones

configuración electrónica	nº de isótopos naturales	abundancia isótopos naturales	sección eficaz para captura de neutrones y partículas α (en barns)
[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2	<sup>10</sup> B 19,6%	$^{10}{}_{5}B = 3835$
		<sup>11</sup> B 80,4%	${}^{11}_5$ B = 0,005
			B (natural) $\approx 767$

3.- Energías de ionización elevadas(\*); electronegatividad (χ)

Energía de ionización (kJ·mol <sup>-1</sup> )	EI <sub>1</sub> 801	EI <sub>2</sub> 2427	EI <sub>3</sub> 3660	EI <sub>4</sub> 25030
Electronega-	B	H	C	Si
tividad (χ)	2,0	2,2	2,5	1,9

- ¿por qué I<sub>4</sub> >> I<sub>3</sub>?
- polaridad de enlace B-H vs. C-H?

(\*)  $I_1(Na) = 520 \text{ kJ/mol}$ 

5

### 1. Características generales

- 4.- Carácter metálico/no metálico
  - único elemento del grupo 13 no metálico
  - se puede considerar no metal → extensa química de oxoaniones e hidruros
  - se puede clasificar como semi-metal → baja conductividad eléctrica

### 2. Boro elemental

Conductividad eléctrica a 298 K (ohm <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	1,5x10 <sup>-6</sup>
Punto de fusión (° C)	2180
$\Delta H^{o}_{atomiz}(kJ \cdot mol^{-1})$	582
Radio covalente (Å)	0,88
Densidad 20°C (g·cm <sup>-3</sup> )	2,35

- 5.- Aspecto del boro
  - sólido color oscuro, brillo metálico
  - lacktriangledown elevado p. f. ¿por qué?  $\Longrightarrow$  ruptura enlaces de red covalente ( $\Delta H^o_{atomiz}$  elevada)
  - refractario y de gran dureza (próxima a diamante)

#### 2. Estructura del boro elemental

- 1.- Singularidad del boro
  - a) único no metal que tiene más orbitales de valencia (4) que electrones (3)
    - habitual entre metales/los elementos con esta situación presentan enlace metálico

#### 2. Estructura del boro elemental

2. Boro elemental

- 1.- Singularidad del boro
  - b) por la complejidad estructural de sus formas alotrópicas
    - reflejo de diversidad de estrategias mediante las cuales el boro resuelve el problema de tener menos electrones de valencia que orbitales disponibles para el enlace

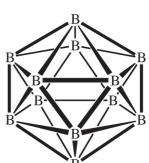
#### 2. Estructura del boro elemental

(de: G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Prentice Hall, 2011)

- 2.- ¿Unidad estructural?
  - todas las modificaciones cristalinas constan de ...
    - una red extensa formada por icosaedros B<sub>12</sub>
    - icosaedro → 12 vértices, 20 caras triangulares
    - etimología de icosaedro
      - » del griego eikosaedron: éikosi → veinte; hedra → cara



- » la arista sólo tiene significado geométrico
- » cada B del icosaedro se une a otros 5 B y no dispone de 5 OA's
- general- cada B se une a otros 6B (5 del icosaedro) y usa 3 e<sup>-</sup> → OE promedio  $\frac{1}{2}$



#### 2. Estructura del boro elemental

2. Boro elemental

- 3.- Boro α-romboédrico
  - alótropo más simple y de mayor densidad, red 3-D covalente
  - empaquetamiento cúbico compacto de icosaedros ¿enlace?
    - unión de icosaedros dentro de una lámina → enlaces tricéntricos
  - unión entre las láminas → enlaces covalentes B-B

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Ed. Ltd, 2012) Parte de una capa de red infinita de Boro  $\alpha$ -romboédrico: se muestran las unidades de construcción icosaédricas- $B_{12}$  que están unidas covalentemente originando una red rígida infinita

- 4.- Boro β-romboédrico
  - alótropo más estable termoquímicamente
  - aglomeración de icosaedros en una red 3-D covalente complicada
  - descripción aproximada
    - aglomeración de icosaedros donde cada
       B<sub>12</sub> está rodeado por otros 12 icosaedros

#### 3. Reactividad del Boro

2. Boro elemental

- reactividad depende de:
  - la pureza, cristalinidad, estado de división y temperatura
- 1.- Reactividad en condiciones ambientales (TPAE)
  - químicamente bastante inerte
    - excepto vs. F<sub>2</sub>
  - no es atacado por los ácidos ni los álcalis
  - el O<sub>2</sub> lo ataca sólo superficialmente
- 2.- Reactividad en caliente o temperatura elevada
  - atacado por ácidos oxidantes (HNO<sub>3</sub>) → en caliente y finamente dividido

$$B(s) + 3 \text{ HNO}_3(\text{conc}) \xrightarrow{\Delta} H_3 BO_3(\text{ac}) + 3 \text{ NO}_2(g)$$

• elevada afinidad por el  $O_2(*)$ : arde a 700 °C  $\longrightarrow$   $B_2O_3$ 

2 B(s) + 3/2 O<sub>2</sub>(g) 
$$\xrightarrow{\Delta}$$
 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(l);  $\Delta$ S° < 0;

$$\Delta G_{f}^{o}(B_{2}O_{3}) = -1194 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{f}^{o}(B_{2}O_{3}) = -1273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### 0

#### 3. Reactividad del Boro

### 2. Boro elemental

- 2.- Reactividad en caliente o temperatura elevada
  - reacciona directamente con los no metales (excepto H, Ge, Te y gases nobles)
    - p. ej. con halógenos  $X_2$  →  $BX_3$
  - reacciona con la mayoría de los metales a ta elevada
    - excepciones → metales más pesados de los grupos 11 al 15

#### 4. Obtención del Boro

- no es fácil obtener boro cristalino de alta pureza
  - generalmente se obtiene boro amorfo impurificado
- 1.- Método de Moissan y variantes → B amorfo de riqueza 95-98%
  - reducción de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con metales reductores a t<sup>a</sup> elevada

$$B_2O_3(s) + 3 Mg(l) \xrightarrow{\Delta} 2 B(s) + 3 MgO(s)$$

### 4. Obtención del Boro 2. Boro elemental

- 1.- Método de Moissan y variantes → B amorfo de riqueza 95-98%
  - MgO se puede eliminar mediante reacción con un ácido mineral
  - el óxido  $B_2O_3$ , a su vez, se obtiene a partir del bórax  $(Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O)$

i) 
$$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 4 B(OH)_3 + Na_2SO_4 + 5 H_2O$$

ii) 
$$2 B(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3 + 3 H_2O$$

- 2.- Obtención de Boro cristalino puro → riqueza > 99,9%
  - reducción, en fase vapor, de BCl<sub>3</sub> o BBr<sub>3</sub> con H<sub>2</sub> en filamento de tántalo (~1000 °C)

$$BBr_3(g) + 3/2 H_2(g) \xrightarrow{\Delta} B(s) + 3 HBr(g)$$

11

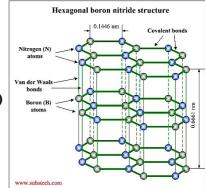
### 3. Tipo de enlace en los compuestos del Boro

- 1) química del boro → determinada por su pequeño tamaño y elevadas EI's
  - junto con un χ similar a la de H y C origina una amplia e inusual química covalente (molecular)

radio covalente	densida	ad de carg	a de los	iones (C	·mm <sup>-3</sup> )
del Boro (Å)	"B <sup>3+</sup> "	"Si <sup>4+</sup> "	Al <sup>3+</sup>	Na+	Mg <sup>2+</sup>
0,88	1664	970	364	24	120

- debido a su pequeño tamaño y elevadas EI's
  - » hipotético B³+ sería muy polarizante
- 3) actúa como tricovalente
- 4) ¿enlace en los compuestos de B? ¿tipo de compuestos?
  - esencialmente moleculares (enlace covalente polarizado)

compuestos BX <sub>3</sub>	F	Cl	Br	I	_
p. f. (°C)	-127	-107	<b>- 46</b>	+50	
$E(B-X) (kJ \cdot mol^{-1})$	646	444	368	267	*E(B-H) = 373



(\*) BN p. f. = 2967 °C 
$$\rightarrow$$
 red covalente, (aislante)

#### 1. Trihaluros de Boro

4. Compuestos del Boro

- 1.- Propiedades de los compuestos BX<sub>3</sub>, ¿tipo de compuestos?
  - se conocen todos los trihaluros
  - compuestos moleculares, volátiles, monómeros y muy reactivos
    - no presentan tendencia a dimerizar

compuestos BX <sub>3</sub>	F	Cl	Br	I
p. f. (°C)	-127,1	-107	<b>-46</b>	+49,9
p. e. (°C)	-99,9	12,5	91,3	210
aspecto a TPAE	gas incoloro	líquido incoloro	líquido incoloro	sólido blanco
d(B-X) (pm)	130	175	187	210
$E(B-X) (kJ \cdot mol^{-1})$	646	444	368	267
$\Delta H_{f}^{o}(kJ\cdot mol^{-1})$ (gas)	-1136	<b>-404</b>	-208	>0

- •2.- ¿Estructura y enlace? ¿ángulo XBX? ¿OE?
  - molécula BX<sub>3</sub> trigonal plana, < XBX = 120°, hibridación sp<sup>2</sup>

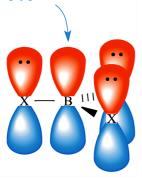
13

#### 1. Trihaluros de Boro

4. Compuestos del Boro

- 2.- ¿Estructura y enlace? ¿ángulo XBX? ¿OE?
- energía de enlace B–F muy elevada (646 kJ·mol<sup>-1</sup>)
  - mucho mayor de lo esperado para enlace simple
  - p. ej. enlace  $C-F = 485 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- además, distancia enlace B-F sensiblemente menor que la calculada
  - enlace simple en  $BF_4^- \rightarrow d(B-F) = 140 \text{ pm}$
- ¿cómo se puede explicar la gran fuerza del enlace B-F?

Empty *p* atomic orbital



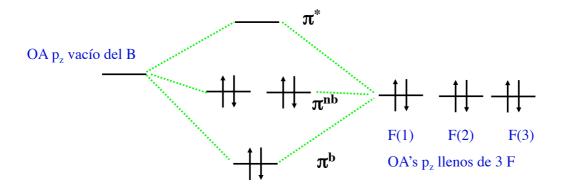
- formación de enlace π deslocalizado
- enlaces  $\sigma$  → B utiliza hibridación sp² (sp<sub>x</sub>p<sub>y</sub>, plano xy)
- enlace  $\pi \rightarrow OA p_z$  vacío del B solapa con  $p_z$  lleno de cada átomo de F
  - » sistema  $\pi$  deslocalizado  $\rightarrow$  OE = 1 + 1/3

The formation of partial  $\pi$ -bonds in a trigonal planar BX<sub>3</sub> molecule can be considered in terms of the donation of electron density from filled p atomic orbitals on the X atoms into the empty 2p orbital on boron.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)

#### 1. Trihaluros de Boro

## 4. Compuestos del Boro



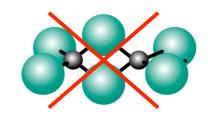
• formación de enlace π deslocalizado entre B y 3 F

15

#### 1. Trihaluros de Boro

#### •2.- Estructura y enlace

- ¿por qué los trihaluros BX<sub>3</sub> no tienen tendencia a dimerizar?
  - trihaluros de los otros elementos del grupo 13 se dimerizan [p. ej.  $Al_2Br_6$ , p. f. = 97,5 °C]
  - ¿factores a considerar?



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, Chemistry: Molecules, Matter and Change, 4<sup>th</sup> ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

- » i) BCl<sub>3</sub> y BBr<sub>3</sub> → el factor más importante, probablemente, sería el estérico debido al pequeño tamaño del átomo de B que impediría la dimerización, (además de la pérdida de enlace π)
- » ii)  $BF_3 \rightarrow$  el impedimento estérico sería menor (de hecho el  $BF_4$  es estable) y el factor más importante sería la pérdida de estabilización por enlace  $\pi$
- 3.- Reactividad de los trihaluros BX<sub>3</sub>
  - 1) reacción con H<sub>2</sub>O (hidrólisis de haluro molecular)
  - todos reaccionan violentamente con el agua (excepto BF<sub>3</sub>\*)

#### • 3.- Reactividad de los trihaluros BX<sub>3</sub>

### 4. Compuestos del Boro

1) reacción con H<sub>2</sub>O (hidrólisis de haluro molecular)

$$BX_3 + 3 H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3 HX$$
 (X = Cl, Br, I)

- 2) Acidez de Lewis: carácter aceptor de los compuestos BX<sub>3</sub>
  - forman aductos con bases de Lewis → fosfinas, aminas, éteres, ...

$$\rightarrow Me_3N \rightarrow BCl_3$$
;  $Et_2O \rightarrow BF_3$ 

- ¿fuerza realtiva como ácidos de Lewis?

$$\rightarrow$$
 BI<sub>3</sub> > BBr<sub>3</sub> > BCl<sub>3</sub> > BF<sub>3</sub>

- orden  $\it opuesto$  al esperado teniendo en cuenta la diferencia en  $\chi$   $(\Delta\chi_{BX})$  e impedimentos estéricos
  - » F muy x → BF<sub>3</sub> debería ser el de mayor capacidad aceptora
  - » F pequeño tamaño → BF<sub>3</sub> debería ser el que presentara menor impedimento estérico para formar el aducto L→BF<sub>3</sub>
- pero ... concordante con la existencia de enlace  $\pi$  en BX<sub>3</sub>,
  - » magnitud de la componente  $\pi \rightarrow BF_3 > BCl_3 > BBr_3 > BI_3$

17

### 1. Trihaluros de Boro

- 4.- Síntesis de los trihaluros BX<sub>3</sub>
  - 1) BF<sub>3</sub>
    - en USA se utilizan 4000 T/año de BF<sub>3</sub>
      - » como ácido de Lewis y como catalizador de reacciones orgánicas
    - se puede preparar por fluoración del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con CaF<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conc)

$$B_2O_3(s) + 3 CaF_2(s) + 3 H_2SO_4(conc) \rightarrow 2 BF_3(g) + 3 CaSO_4(s) + 3 H_2O(l)$$

- el HF es generado in situ:  $CaF_2 + H_2SO_4(conc)$  → 2 HF +  $CaSO_4$
- 2) BCl<sub>3</sub> y BBr<sub>3</sub>
  - -a escala industrial → halogenación directa del  $B_2O_3$  en presencia de C  $B_2O_3(l) + 3 C(s) + 3 Cl_2(g)$  →  $2 BCl_3(g) + 3 CO(g)$
- 3) BI<sub>3</sub>
  - reacción a alta temperatura

$$BCl_3(g) + 3HI(g) \xrightarrow{\Delta} BI_3(g) + 3HCl(g)$$

#### 2. Oxidos del Boro

4. Compuestos del Boro

- $\bullet B_2O_3$ 
  - óxido más importante del boro
    - -óxido ácido, p. f. 450 °C, p.e. 2250 °C (extrapolado) → red covalente polarizada
    - reacciona con el agua → ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)

$$B_2O_3 + 3 H_2O \rightarrow 2 H_3BO_3$$

- 1) Obtención
  - difícil de cristalizar; se obtiene en forma cristalina mediante ...
    - » deshidratación controlada del ácido bórico

$$2 \text{ H}_3 \text{BO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{B}_2 \text{O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$$

- 2) Estuctura
  - red covalente polarizada tridimensional
  - unidades trigonales planas BO<sub>3</sub> comparten átomos de oxígeno (BOB)
    - > d (B-O) = 138 pm
  - -las unidades BO<sub>3</sub> están giradas una respecto a otra → red 3D rígida

19

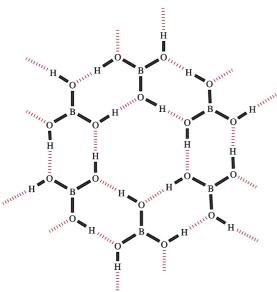
#### 2. Oxidos del Boro

- $\bullet$  B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - 3) Importancia comercial
    - producción anual USA  $\sim 25 \cdot 10^3 \, \mathrm{T}$
    - principal aplicación → industria del vidrio
      - » obtención de vidrio de borosilicato (Pyrex) resistente al choque térmico
      - » pequeño coeficiente de expansión térmica y fácil de trabajar
    - cuando se calienta fuertemente el vidrio ordinario se puede fracturar ya que es mal conductor del calor
      - » mientras que la parte exterior caliente intenta expandirse, la parte interior aún está fría
      - » la tensión entre exterior e interior causa la fractura del vidrio
    - la sustitución de sodio de la estructura del vidrio por boro, reduce la expansividad térmica a menos de la mitad de la del vidrio ordinario
    - por ello, el vidrio Pyrex se puede calentar y enfriar sin que se fracture
    - el vidrio de borosilicato se obtiene fundiendo conjuntamente B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>
      - » a veces se le añade un óxido metálico

#### 3. Oxoácidos del Boro

### 4. Compuestos del Boro

- Acido bórico, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (p. f. 171 °C)
  - producto habitual de la hidrólisis de la mayoría de los compuestos de boro
  - 1) Estructura
    - cristaliza en forma de escamas blancas transparentes, tacto ceroso



– estructura en capas

- » capas unidas mediante fuerzas de van der Waals
- » uso como lubricante
- moléculas H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> unidas mediante enlaces de hidrógeno asimétricos
  - » casi lineales

parámetros estructurales H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (d en pm)

d(B-O) 136

d(O-H) 97

<(OBO) 120°

d(H····O) 272

21

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry,  $4^{th}$  ed, Pearson Ed. Ltd, 2012)

### 3. Oxoácidos del Boro

- Acido bórico, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>
  - 2) Obtención
    - cristalización de disoluciones acuosas acidificadas de bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O)

$$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 4 H_3BO_3 + Na_2SO_4 + 5 H_2O$$

- 3) propiedades ácido-base
  - actúa como ácido de Lewis, aceptando un grupo OH-
    - » formando una entidad tetraédrica

$$H_3BO_3(ac) + 2 H_2O(l) \Leftrightarrow [B(OH)_4]^-(ac) + [H_3O]^+(ac)$$

- -ácido débil, p $K_a$  = 9,2 (¿oxígenos terminales?)
- ¿por qué la acidez aumenta en presencia de 1,2-dioles (p. ej. glicerina o manitol)?

» con manitol [HOCH<sub>2</sub>-(CHOH)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OH] 
$$\rightarrow$$
 pK<sub>aparente</sub> = 5,15

#### 3. Oxoácidos del Boro

4. Compuestos del Boro

- 1.- Acido bórico, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>
  - 3) propiedades ácido-base
    - ¿por qué la acidez aumenta en presencia de 1,2-dioles (p. ej. glicerina o manitol)?

$$H_3BO_3(ac) + 2 H_2O(l) \iff [B(OH)_4]^-(ac) + [H_3O]^+(ac)$$

$$[B(OH)_4]^-(ac) + 2 RR'C(OH)-C(OH)RR' \rightarrow 4 H_2O(I) + \begin{bmatrix} RR'C-O & O-CRR' \\ RR'C-O & B \end{bmatrix}$$

$$(reacción de condensación)$$

$$(RR'C-O - CRR')$$

- 4) reacción de condensación con alcoholes en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(conc)
  - -formación de alcóxidos de boro B(OR),
  - -con etanol → etóxido volátil e inflamable (llama de color verde)

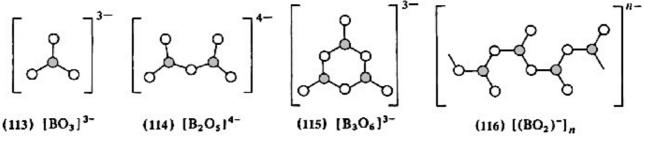
$$H_3BO_3 + 3 CH_3CH_2OH \xrightarrow{-3H_2O}_{H_2SO_4} B(OC_2H_5)_3$$

23

#### 4. Boratos

4. Compuestos del Boro

- •1.- Características generales
  - estructuras diversas y complejas
  - en los boratos se pueden presentar
    - aniones borato individuales (de 1 a 5 átomos de boro)
    - boratos de tipo polímero
  - constan de unidades trigonales planas  $[BO_3]^{3-}$ , tetraédricas  $[BO_4]^{4-}$ , o combinación de unidades planas y tetraédricas
    - en las unidades  $[BO_3]^{3-}$  el enlace B–O [136~(pm)] es más corto que en  $[BO_4]^{4-}$ ,
      - » ¿qué sugiere?  $\rightarrow$  cierto carácter  $\pi$  en las unidades planas



units containing B in planar BO<sub>3</sub> coordination only

$$[BO_4]^{5-}$$
  $[B(OH)_4]^{-}$ 

 $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ 

units containing B in tetrahedral BO<sub>4</sub> coordination only

units containing B in both BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub> coordination

(adaptadas de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2<sup>nd</sup> ed, Butterworth Heinemann, 1998)

25

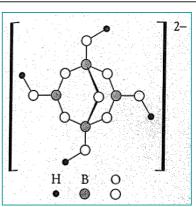
#### 4. Boratos

- 2.- Bórax, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10 H<sub>2</sub>O
  - realmente contiene el anión  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ ,
  - se debe formular Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] · 8 H<sub>2</sub>O
  - principal fuente en la obtención del boro
  - fue utilizado como agente de limpieza
    - sustituido por el peroxoborato

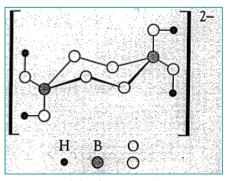


- se debe formular Na<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]
- agente blanqueante en detergentes
- se obtiene tratando el bórax con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(adaptada de: R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, *General Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, Prentice-Hall, 2002)



Estructura del ión borato en bórax



Estructura del anión peroxoborato

(adaptadas de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

#### 5. Boruros

- boro forma un gran número de compuestos binarios
  - muy duros, con altos p. f.'s y químicamente muy inertes
  - estequiometrías y estructuras complicadas
  - de gran importancia industrial
    - adecuados para fabricar objetos que han de soportar tensiones extremas,
       choque y temperaturas elevadas
      - » materiales refractarios, aspas de turbinas, chalecos antibala, toberas de cohetes, ....
- el más importante → carburo de boro, B<sub>4</sub>C
  - se representa mejor como B<sub>12</sub>C<sub>3</sub>
    - consta de icosaedros  $\,B_{12}\,,$  con átomos de carbono uniendo todos los icosaedros vecinales
  - obtención → reducción de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con C

$$2 B_2 O_3(s) + 7 C(s) \xrightarrow{\Delta} B_4 C(s) + 6 CO(g)$$

27

#### 5. Boruros

- carburo de boro, B<sub>4</sub>C
  - una de las sustancias más duras conocidas
  - sus fibras son muy resistentes → aplicación en chalecos antibalas
  - se usa en la parte inferior de los asientos de los helicópteros Apache para la protección de disparos realizados desde tierra
  - como reactivo de partida para la obtención de otros boruros

$$2 \operatorname{TiO}_2(s) + B_4C(s) + 3 C(s) \xrightarrow{\Delta} 2 \operatorname{TiB}_2(s) + 4 \operatorname{CO}(g)$$

- Boruros metálicos
  - se clasifican en dos grandes grupos
    - a) ricos en metal:  $M_3B$ ,  $M_4B$ ,  $M_5B$ ,  $M_3B_2$ ,  $M_7B_3$ , ....
    - b) ricos en boro:  $MB_3$ ,  $MB_4$ ,  $MB_6$ ,  $MB_{10}$ ,  $MB_{12}$ , ....,  $MB_{66}$
  - a) ricos en metal → átomos de boro se sitúan en los huecos de la red metálica
    - su conductividad eléctrica suele ser mayor que la del propio metal

### 4. Compuestos del Boro

#### 5. Boruros

- Boruros metálicos
  - **b**) ricos en boro
    - contienen poliedros tridimensionales de B acoplados, situándose el metal en los amplios huecos disponibles
    - -los hexaboruros MB<sub>6</sub> se pueden considerar derivados de una red tipo CsCl,
    - obtención → gran variedad de procedimientos
      - » como se requieren altas temperaturas y no son volátiles, es difícil prepararlos en estado puro (y difíciles de purificar)

donde los aniones cloruro han sido sustituídos por octaedros  $\mathbf{B}_6$ 

- desde 2001 gran interés en la investigación de los boruros
  - » accidentalmente se descubrió que  $MgB_2$  es superconductor a T < 39 K (*Nature*, 2001, vol 410, p.63)

29