

# 1. Bor Kimyasına Giriş

The image shows a periodic table of elements. The element Boron (B) is highlighted in green. The group containing Boron (groups 13-17) is highlighted in blue. The table includes element symbols, names, atomic numbers, and atomic weights. The groups are labeled as IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, and VIIIA. The periods are labeled as 1 through 7. The lanthanide and actinide series are shown at the bottom.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A	15A	16A	17A	18A
1 H Hydrogen 1.00794	2 He Helium 4.002602																
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Bor 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00643	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.304											13 Al Aluminum 26.9815386	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761998	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.887	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90545	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 to 71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96657	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 to 103 Actinides	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Uub Ununbium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Uuq Ununquadium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Uuh Ununhexium (288)	117 Uus Ununseptium (289)	118 Uuo Ununoctium (289)
57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967			
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0375	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)			

## 1.1. Bor Elementinin Atomik, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

5  
**B**  
Bor  
10.811

13  
**Al**  
Alüminyum  
26.9815386

31  
**Ga**  
Galyum  
69.723

49  
**In**  
İndiyum  
114.818

81  
**Tl**  
Talyum  
204.3833

113  
**Uut**  
Ununtriyum  
(284)

✓ [He]2s<sup>2</sup> 2p<sup>1</sup>



- ➔ İlk üç iyonlaşma enerjisi : 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJ mol<sup>-1</sup>
- ➔ Elektronegativitesi : 2.0 ≅ H (2.1), Si (1.8), Ge (1.8) < C (2.5)
- ➔ Erime noktası : 2092 °C (β-rombohedral)
- ➔ Kaynama noktası : ~ 4000 °C (β-rombohedral)
- ➔ Yoğunluğu : 2.35 g cm<sup>-3</sup> (β-rombohedral) ; 2.45 g cm<sup>-3</sup> (α-rombohedral)
- ➔ ΔH(süblimleşme) = 570 kJ mol<sup>-1</sup>
- ➔ Oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği = 1.5 x 10<sup>-6</sup> ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

## BOR ELEMENTİ

Bor, periyodik tabloda **B** simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, mol kütlesi 10.81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir.

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Bor; bağlanma türü, yapılar ve kimyasal tepkimeler bakımından;

- (i)  $MB_5$  ' den  $MB_{66}$  ' ya kadar değişen ( $MB_{>100}$  bile mevcut) metal borürler
- (ii) Borhidrürler, karboranlar ve polihedral bor-metal komplekslerini içeren türevler
- (iii) Bor trihalojenürleri ve türevleri
- (iv) Poliboratlarda, borosilikatlar, peroksoboratlarda, vb içeren okso bileşikler
- (v) Organobor bileşikler ve B-N bileşikler (C-C ile izoelektronik)

Kararlı iki izotopu vardır

	<sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B
Bağıl Kütle ( <sup>12</sup> C=12)	10.012939	11.009305
Doğal Bolluk (%)	19.055-20.316	80.945-79.684
Nükleer spin	3(+)	3/2(-)
Magnetik moment/(nükleer magneton) <sup>(a)</sup>	+1.80063	+2.68857
Kuadrupol moment/barn <sup>(b)</sup>	+0.074	+0.036
Cross-section (n,α) için/barn <sup>(b)</sup>	3835(±10)	0.005

(a) 1 nükleer magneton =  $5.0505 \times 10^{-27} \text{ A m}^2$

(b) 1 barn =  $10^{-28} \text{ m}^2$

Bor izotoplarının doğada bulunuş miktarları bölgelere göre farklı olmasına rağmen, bilinen bor yataklarındaki B<sup>10</sup> miktarı California-Amerika' da düşük, Türkiye'de ise yüksektir.

## 1.2. Bor Elementinin Elde Edilmesi ve Saflaştırılması

(i) Yüksek sıcaklıkta metaller ile indirgeme (ekzotermik reaksiyon)



Diğer elektropozitif elementler (Li, Na, K, Be, Ca, Al, Fe) ile de tepkime gerçekleştirilebilir fakat oluşan bor amorfudur ve safsızlık olarak metal borürlerin oluşumu ile borun kirlenmesi mümkündür.

(ii) Ağır kristalin bor (% 96), 900 °C' de çinko ile  $\text{BCl}_3$ ' ün tepkimesinden hazırlanmaktadır.

(iii) 800 °C' de erimiş  $\text{KCl/KF}$  içinde eritilmiş olan boratların veya tetraflorboratların ( $\text{KBF}_4$ ) elektrolitik indirgemesi



Yöntem oldukça ucuz ancak % 95 saflıkta ve toz halinde bor elde edilmektedir.

(iv) Uçucu bor bileşiklerinin  $H_2(g)$  ile indirgenmesi

Örneğin  $BBr_3 + H_2$ ' nin tepkimesi. İlk olarak 1922 yılında gerçekleştirilen ve şu anda da kg mertebesinde borun üretiminde kullanılan bu yöntem ile çok yüksek saflıkta (%99.9) bor elde edilmektedir. Borun kristal özelliği artan sıcaklık ile iyileştirilebilir. 1000 °C' nin altında amorf ürünler, 1000-1200 °C' de  $\alpha$ - ve  $\beta$ -rombohedral yapılar, daha yüksek sıcaklıkta tetragonal kristaller elde edilir.  $BF_3$  ve  $BI_3$  de kullanılabilir ancak  $BI_3$  çok pahalıdır ve elde edilen borun saflaştırılması zordur.  $BF_3$  ile ancak > 2000 °C gereklidir.

(v) Bor hidrürlerin ve bor halojenürlerin termal bozunması

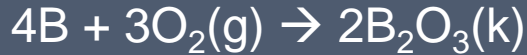
Boranlar 900 °C' nin üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtıldıklarında bozunarak amorf yapılı boru verirler ve kristalin ürünler  $BI_3$ ' ün termal bozunması ile elde edilebilir. Hatta ilk elde edilen  $\alpha$ -rombohedral bor örneği 1960' da 800-1000 °C' de talyum üzerinde  $BI_3$ ' ün bozunması ile hazırlanmış ve hala da bu yöntem ile hazırlanmaya devam edilmektedir.

### 1.3. Bor Elementinin Tepkimeleri

Borun I.İyonlaşma enerjisi ( $800.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) çok yüksek olduğundan bor katyonu oluşmaz.

#### Hava ile Tepkimesi

- Borun hava ile tepkimesi kristal yapısına, sıcaklığa, partikül büyüklüğüne ve saflığına bağlıdır. Büyük boyuttaki bor oda sıcaklığında hava ile tepkime vermez. Yüksek sıcaklıklarda ise yanarak bor(III) oksit oluşturur.



#### Su ile Tepkimesi

- Normal koşullar altında su ile tepkime vermez.

#### Halojenler ile Tepkimesi

- $2\text{B}(\text{k}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{BF}_3(\text{g})$
- $2\text{B}(\text{k}) + 3\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{BCl}_3(\text{s})$
- $2\text{B}(\text{k}) + 3\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{BBr}_3(\text{s})$

#### Asitler ile Tepkimesi

- Sıcak HF ve HCl asitten etkilenmez. Bor iyice toz haline getirildiğinde sıcak derişik  $\text{HNO}_3$  içerisinde çok yavaş yükseltgenir.

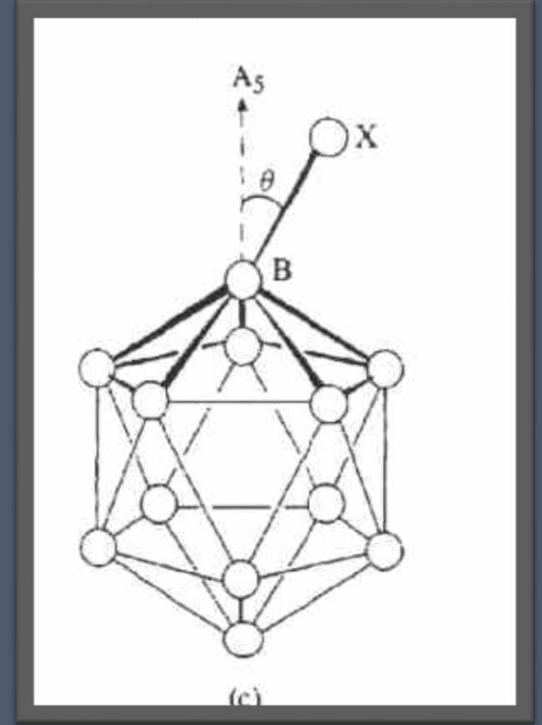
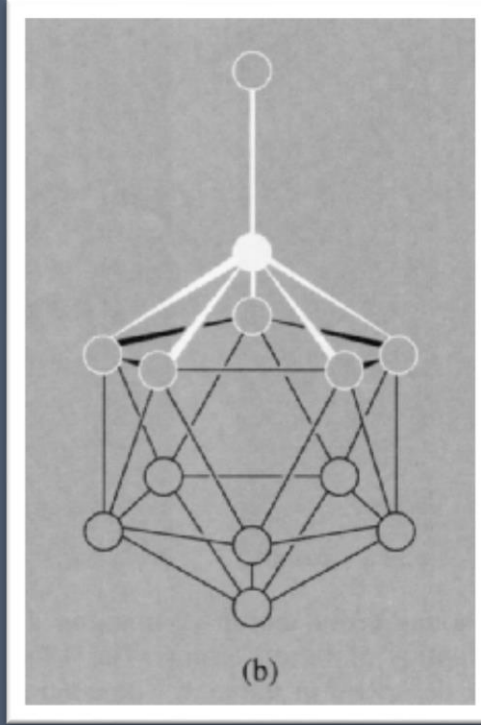
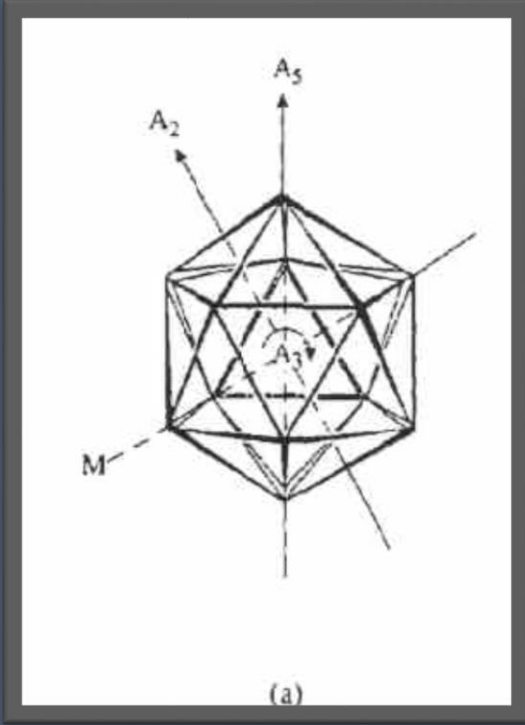


## 1.4. Bor Yapıları

- Borun 1' i amorf ve 6' sı kristalin polimorf ( $\alpha$ -rombohedral,  $\beta$ -rombohedral ve 4 adet tetragonal) olmak üzere 7 adet alotropik türü bulunmaktadır.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -rombohedral formlar en çok çalışılmış olan polimorflarıdır.  $\alpha$ -rombohedral form 1200 °C' nin üzerinde bozunur ve 1500 °C' nin üzerinde  $\beta$ -rombohedral form oluşur. Amorf form 1200 °C' nin üzerinde  $\beta$ -rombohedral forma dönüşür ve her türlü saf bor erime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristallendirildiğinde  $\beta$ -rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron büyüklüğündeki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak tepkimeye girerken kristalin bor kolay kolay tepkime vermez.
- Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir.

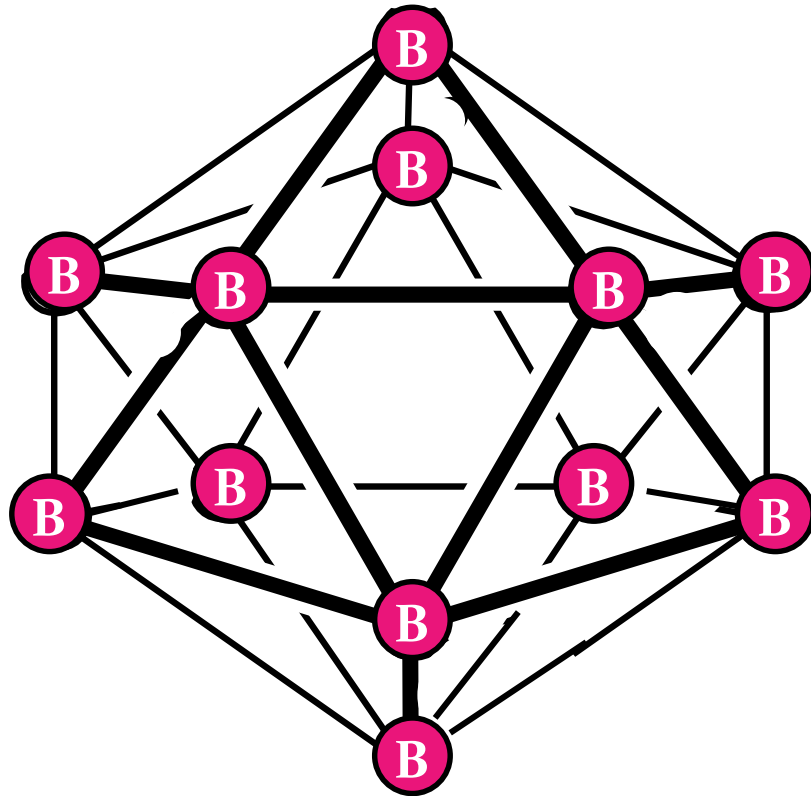


## Kristalin Borun Yapısı



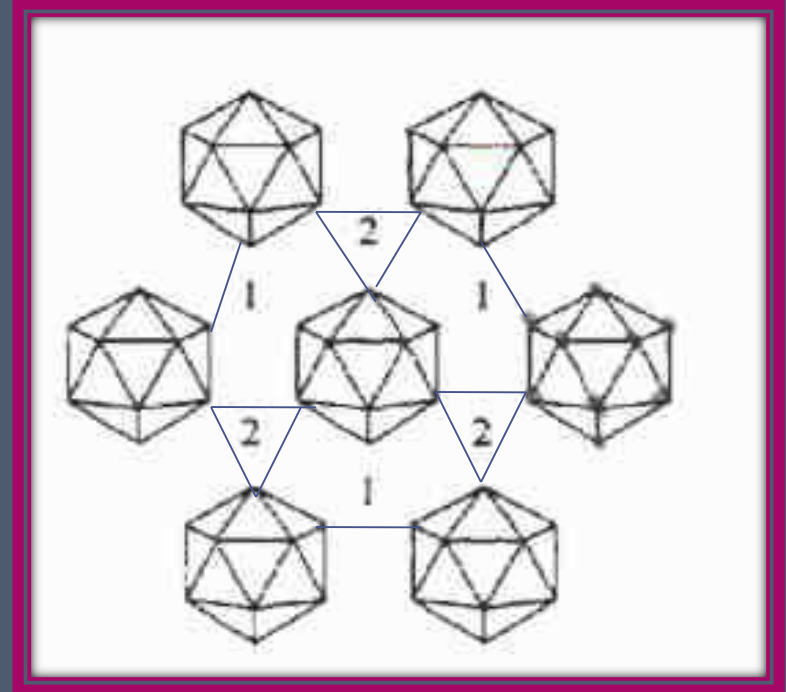
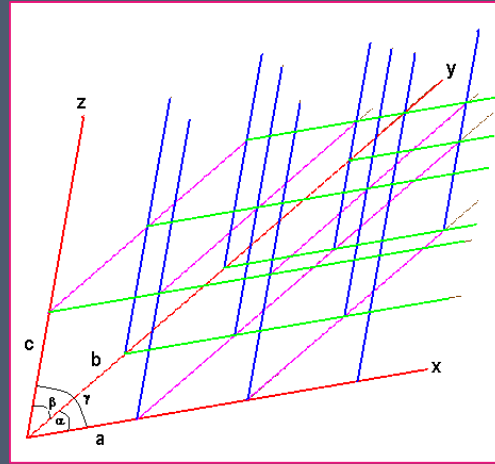
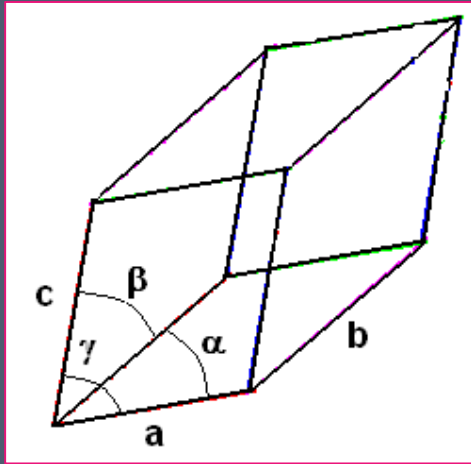
Şekil 1. İkosahedron ve ikosahedronun simetri elementlerinin bazıları

- (a) Bir ikosahedron, 12 tepe ve 30 köşe ile tanımlanan 20 adet üçgen yüzüne sahiptir.
- (b) İkosahedral yapılarda 6-koordinasyonlu bor için pentagonal piramidal koordinasyon polihedronu.
- (c) 0 ile  $25^\circ$  arasında değişen distorsiyon açısı  $\theta$ .



## $\alpha$ -Rombohedral Bor

$a_0 = 50.57$  pm,  $\alpha = 58.06^\circ$  (düzenli kübik sık istiflenmede  $\alpha = 60^\circ$ ). Birim hücrede 12 adet B atomu ve toplam 36 valans elektronu var:



**Şekil 2.** B<sub>12</sub> ikosahedrasının sık istiflenme düzenini gösteren  $\alpha$ -rombohedral borun temel düzlemi. Herbir ikosahedral içerisindeki B-B mesafesi 173-179 pm arasında değişmektedir. Herbir ikosahedral diğer 6 ikosahedral ile aynı tabakada 202.5 pm mesafede bulunmaktadır. Tabakalar öyle yığılmıştır ki herbir ikosahedron 6 adet iki merkezli B-B bağı (171 pm) ile bağlanmıştır.

### $\beta$ -Rombohedral Bor

$$a_0 = 1014.5 \text{ pm}$$

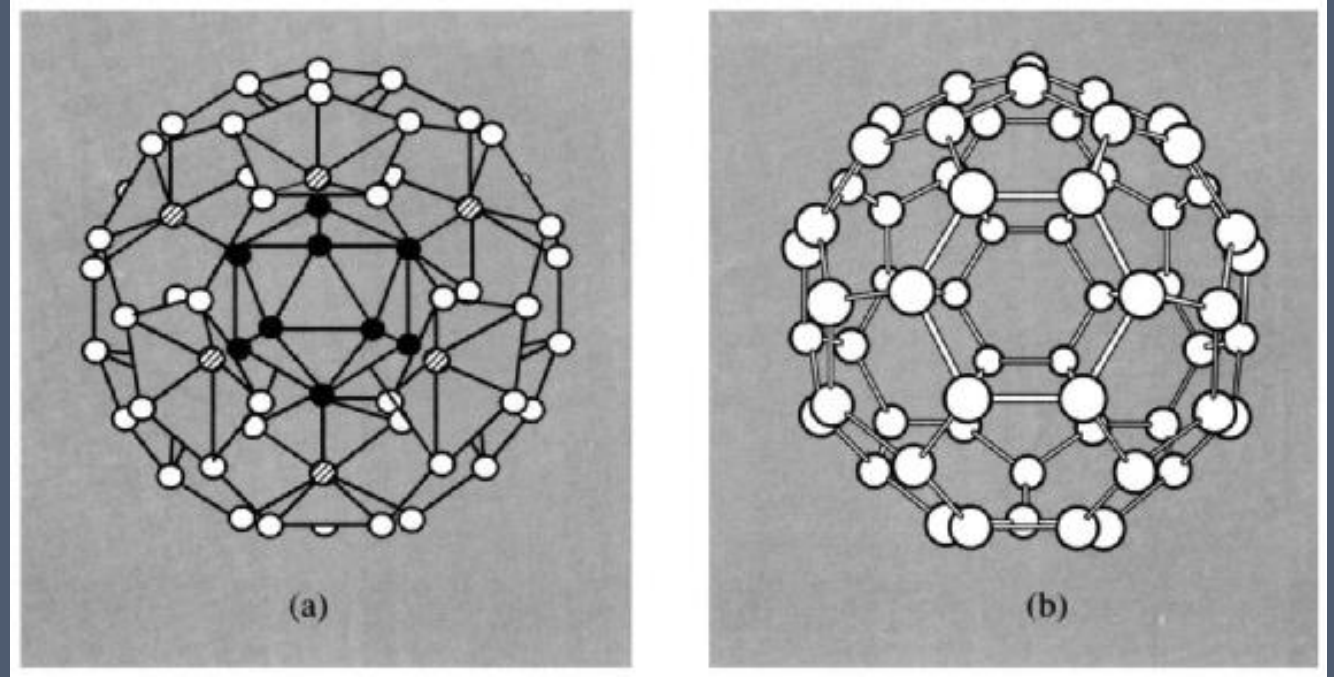
$$\alpha = 65.28^\circ$$

Birim hücreesinde 105 B

$$12 B_7 \text{ birimi} = 84 \text{ B}$$

$$B_{12} + 12 B_6 \text{ birimi} = 84 \text{ B}$$

$$84 + 10 + 10 + 1 = 105$$



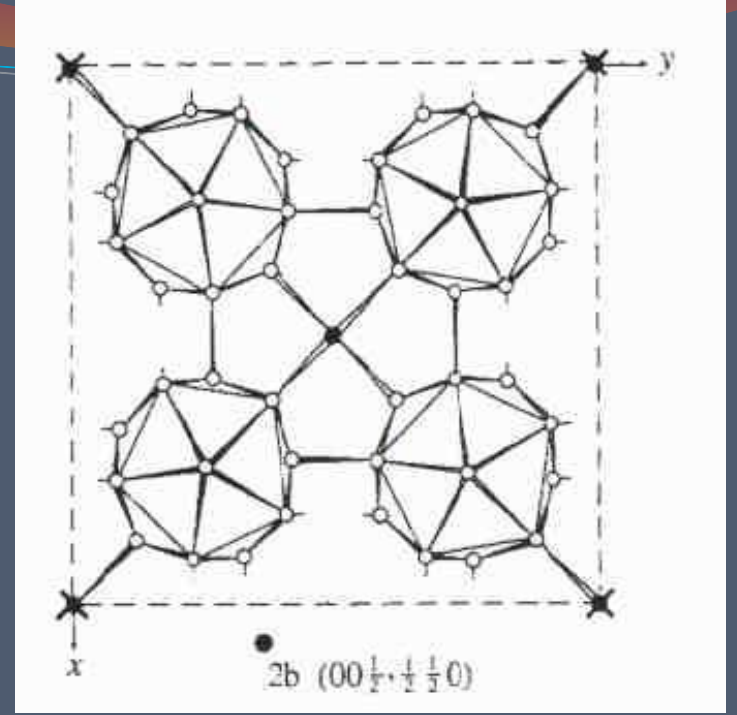
Şekil 3.

(a) Merkezi bir  $B_{12}$  ikosahedronunu içeren  $\beta$ -rombohedral bordaki  $B_{84}$  birimi ve bor atomlarının dışarıya doğru yönelmiş 12 adet pentagonal piramiti. 12 Dış ikosahedra  $B_{10}$  alt birimleri ile bağlanarak tamamlanır. Merkezi ikosahedronda (●) B-B mesafesi 176.7 pm dir. En kısa B-B mesafeleri (162-172 pm), merkezi ikosahedron ile çevelenen 12 adet pentagonal piramit (⊙) arasındadır. 12  $B_6$  pentagonal piramitleri (yarı ikosahedra) ile ilgili B-B mesafeleri bir dereceye kadar daha uzundur (185 pm) ve en büyük B-B mesafeleri (188-192 pm)  $B_{84}$  polihedronunun 3-bükümlü simetri eksenini çevreleyen hegzagonal halkalar içinde meydana gelir.

(b) İçteki 24 adet B atomu (● ve ○)  $B_{84}$  biriminden çıkarılırsa,  $B_{60}$  birimi kalır ki bu yapı  $C_{60}$  için fullaren yapısına sahiptir.

## $\alpha$ -Tetragonal Bor

Birim hücrede 50 B atomu ( $4 B_{12} + 2 B$ ) var.



**Şekil 4.**  $\alpha$ -Tetragonal borun kristal yapısı.  $B_{50}$  ( $4 B_{12} + 2 B$ ) olduğu düşünülüyor ancak 2 C veya 2 N' un 2b pozisyonlarını tutarak ya  $B_{50}C_2$  ya da  $B_{50}N_2$  yapısının oluştuğu düşünülmektedir. Örgü içerisinde iki bor istatistiksel olarak dağılmıştır. Bu yeni formülleme,  $\alpha$ -tetragonal bor yapısının belirlenmesindeki üç problemi çözmektedir:

- (i) Örgü parametrelerinin  $a = 875$  pm ve  $c = 506$  pm değerleri ile kristalde değişimler göstermesini açıklamaktadır.
- (ii) 2b' deki tek 4-koordinasyonlu atomları içeren mesafeler 160 pm bulunmuştur. Bu B-B bağları için beklenenden oldukça kısa fakat B-C ve B-N bağ uzunlukları için mantıklıdır.
- (iii) Yapı, moleküler hesaplamalara göre her bir birim hücrede 160 valans elektronu gerektirir. Fakat 50 B atomu sadece 150 valans elektronun sahiptir. Gerekli olan 8 veya 10 elektron C veya N ile sağlanabilir.