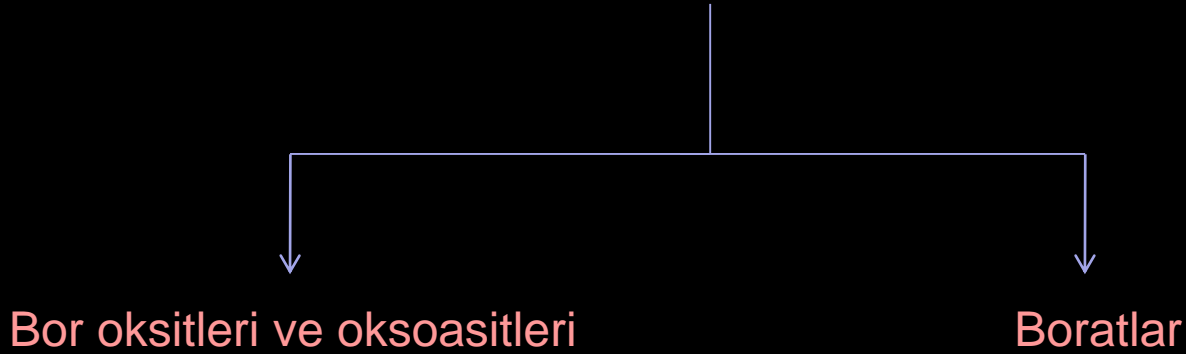


2.1. BOR-OKSİJEN BİLEŞİKLERİ

Bor, silisyum gibi doğada okso bileşikleri halinde bulunur ve element olarak bulunmaz veya oksijen dışında herhangi bir elemente direkt olarak bağlanmaz [Mt. Vesuvius (İtalya) tarafından rapor edilen NaBF_4 (ferrusit) ve $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$ (avogadrit) istisnalardır]. B-O bileşiklerinin yapısal kimyası, borürler ve boranları ile yarışan olağanüstü bir karışıklık ve çeşitlilik arz etmektedir.



2.1.1. Bor oksitleri ve oksoasitleri

Borik asit (B_2O_3)

Ortoborik asit $\text{B}(\text{OH})_3$

Metaborik asit (HBO_2)

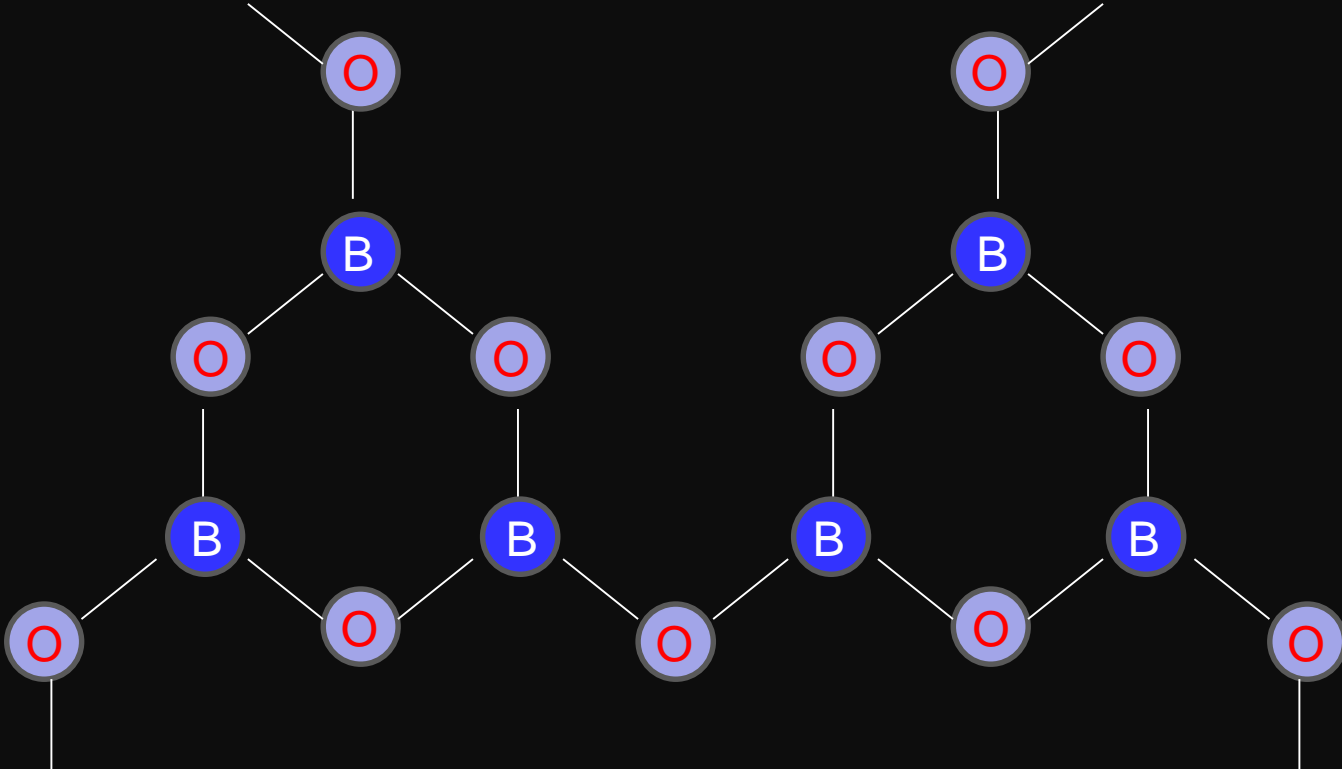
Süboksit $(\text{BO})_n$

Sübborik asit $\text{B}_2(\text{OH})_4$

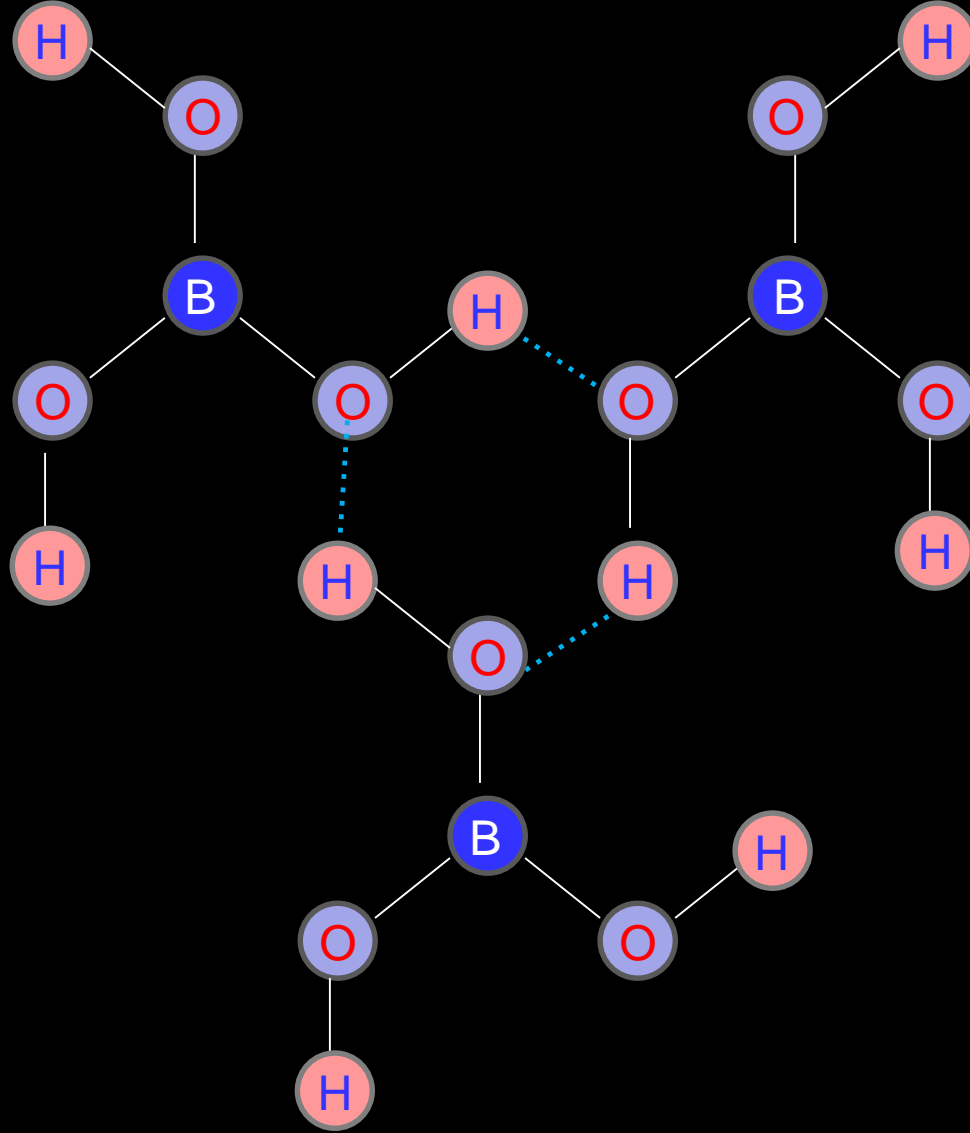
Boronik asit $\text{ArB}(\text{OH})_2$

Borik asit (B_2O_3) : Borun başlıca oksiti, borik asittir (e.n=450 °C, k.n= 2250 °C). Kristallendirilmesi en zor bileşiklerden biridir ve hatta 1937 yılına kadar sadece camsı yapıda olduğu bilinmiştir. Borik asit genellikle **ortoborik asit $B(OH)_3$** ' ün dehidrasyonu ile hazırlanmaktadır. Normal kristalin formu ($d=2.56 \text{ g.cm}^{-3}$) oksijen atomları ile bağlanan trigonal BO_3 gruplarından oluşur, ancak 525 °C' de 35kbar basınç altında oluşan daha yoğun formu ($d=3.11 \text{ g.cm}^{-3}$) da vardır ve bu form düzensiz moleküller arası bağlar ile birbirine bağlanan BO_4 tetrahedrasından oluşmaktadır. Camsı durumunda ($d\cong 1.83 \text{ g.cm}^{-3}$), (B_2O_3) 6-üyelik $(BO)_3$ halkasının sayıca en geniş olduğu trigonal BO_3 birimlerinden oluşur. Daha yüksek sıcaklıklarda yapı düzensizleşmeye başlar ve 450 °C' nin üzerinde polar $-B=O$ grupları oluşur. Erimiş B_2O_3 karakteristik olarak borat camlarına renk vermek üzere metal oksitlerin çoğunu çözer. En önemli uygulama alanı, kolay uygulanabilirlikleri ve termal genişleme katsayısının küçüklüğü sebebi ile borosilikat camlarının (örneğin Pyrex) yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisidir. Amerika %99 safılıktaki B_2O_3 ' ün bir tonunu 2780-2950 \$' dan satmaktadır.

Prof. Dr. Selen Bilge Koçak
BOR KİMYASI

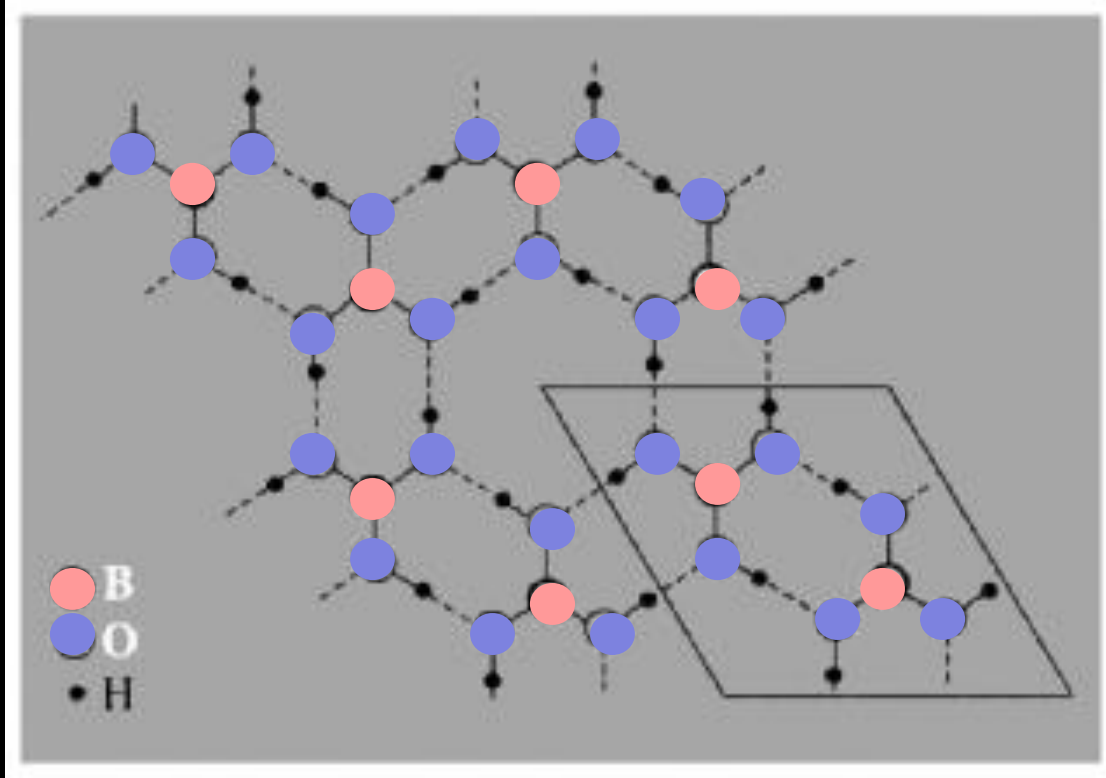


Ortoborik asit $B(OH)_3$: Fiyatı kalitesine bağlı olarak değişir. Örneğin teknik saflıktaki ortaborik asitin bir tonu 805 \$' dan satılmaktadır.



Ortoborik asit $B(OH)_3$ Şekil 2.1' de gösterildiği gibi düzlemsel bir düzenlemede olan BO_3 birimlerine simetrik olmayan H-bağlarının katıldığı beyaz şeffaf ve kar tanesi şeklinde kristaller halindedir. Düzlem içindeki kısa O-H...O mesafesi (272 pm)' nin tersine kristalde ardışık tabakalar arasındaki mesafe 318 pm' dir. Bu nedenle

- tabaka benzeri kristaller halindedir ve düşük yoğunluğa ($d=1.48 \text{ g.cm}^{-3}$) sahiptir.



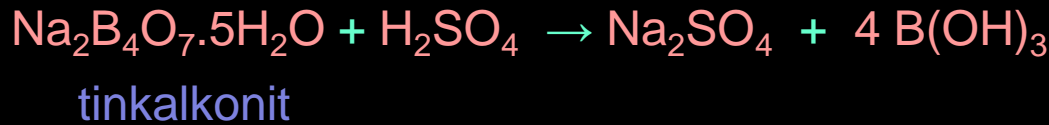
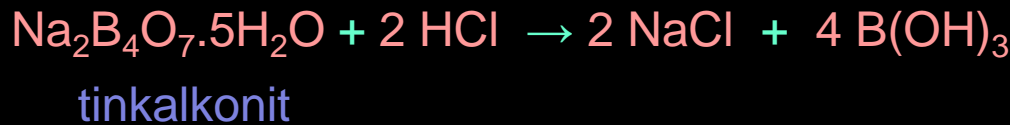
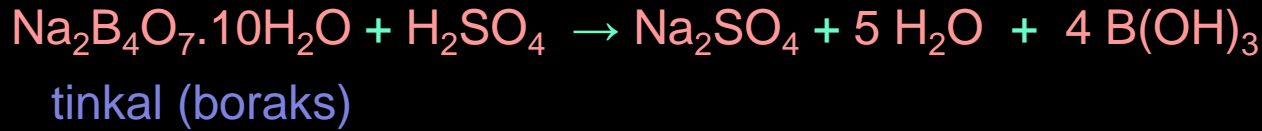
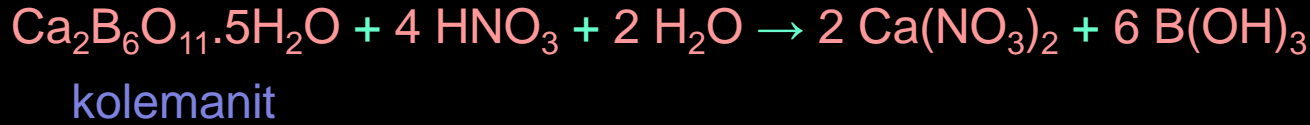
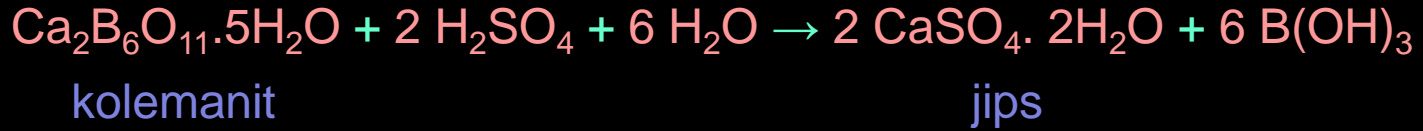
Şekil 2.1. Ortoborik asit $B(OH)_3$ ' ün tabaka yapısı.

Molekül içi mesafeler: B-O=136 pm, O-H=97 pm, O-H...O=272 pm.

Açılar: B=120°, O=126° ve 114°.

H-bağı hemen hemen lineerdir.

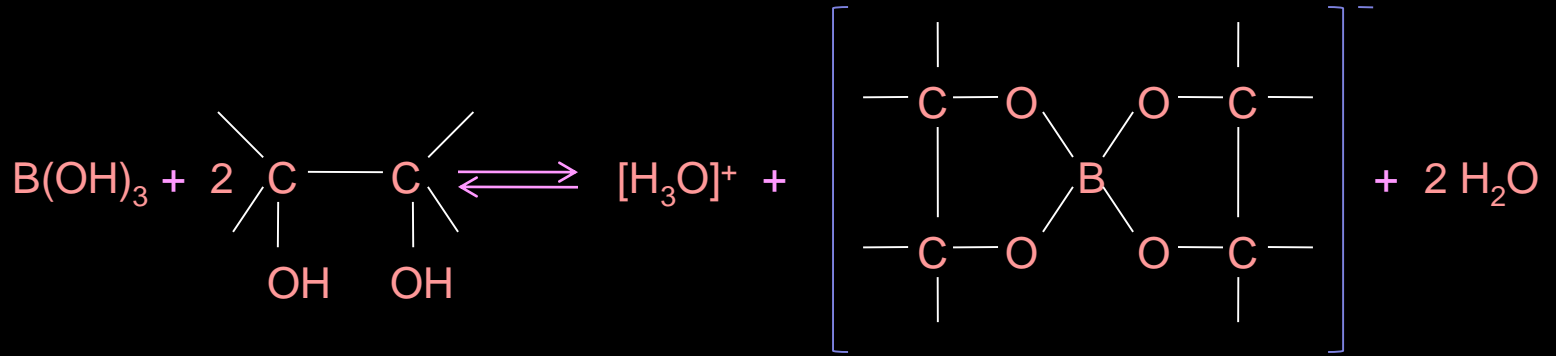
Ortoborik asit $B(OH)_3$ birçok bor bileşiğinin hidrolizindeki son üründür ve genellikle boraksın sulu çözeltisinin asit ile muamelesi ile elde edilir. Türkiye’de borik asit, kolemanitten üretilmektedir. Üretimi Etibank yapmaktadır. Üretim prosesi, kolemanitin sülfürik asit ile tepkimeye sokulmasından ibarettir. Tepkime sonrasında jips ve borik asit oluşur. Üretim sırasında oluşan cips çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Üretimde öncelikle, kolemanitin boyutu $<0,2$ mm olacak şekilde, değirmenlerde öğütülür. Öğütülmüş kolemanit, sülfürik asitle reaksiyona sokularak çözeltiye alınır. Bu reaksiyon $80-100$ °C’ de gerçekleşir.



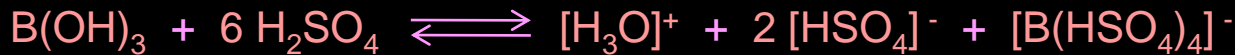
$B(OH)_3$ çok zayıf bir monobazik asittir ve proton vermekten ziyade hidroksil iyonu alıcısı olarak davranır.



- Ortoborik asitin asitliği polihidrik alkoller (örneğin gliserol, mannitol) ile kelat oluşturma ile artırılabilir, bu ortoborik asitin analitik kimyadaki uygulama alanlarının temelini oluşturur. Örneğin mannitol ile $pK=5.15$ ' e düşer ki bu da 10^4 ' ten daha büyük bir çarpan ile asidik denge sabitinde bir artışı göstermektedir.

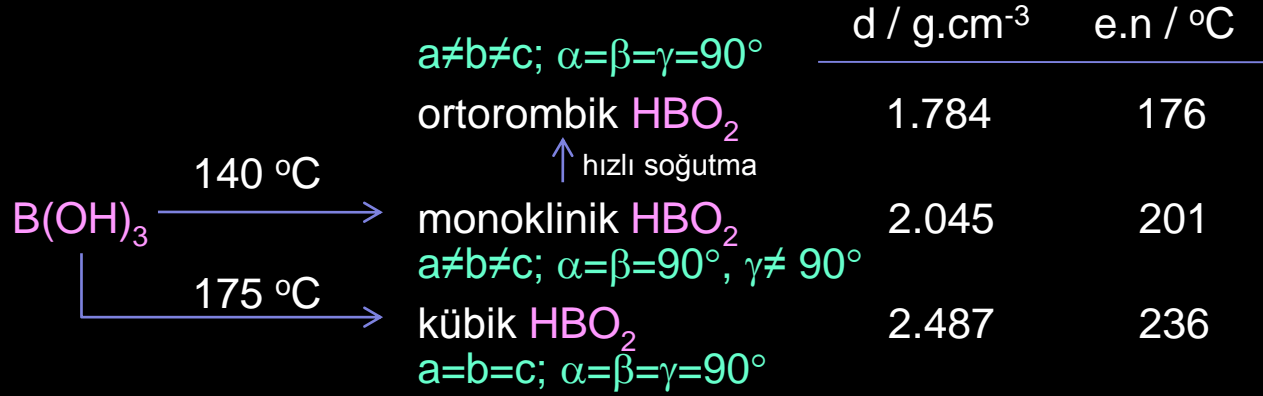


$B(OH)_3$ susuz H_2SO_4 içerisinde kuvvetli bir asit olarak davranır.

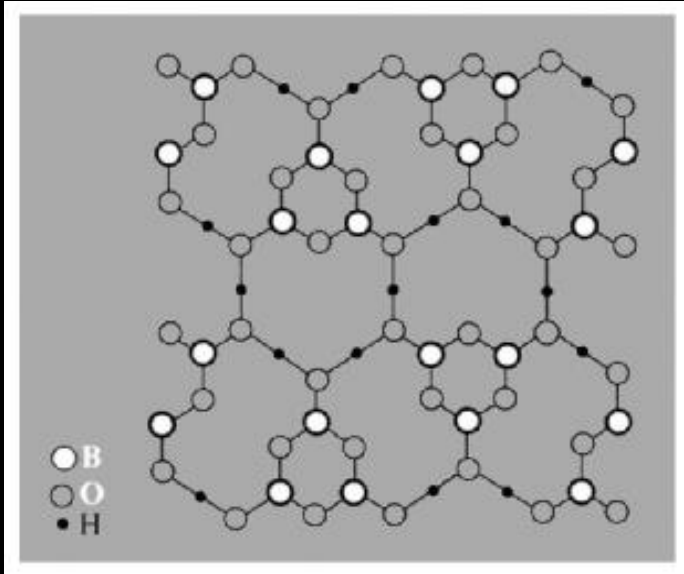


Diğer tepkimeler ROH/H_2SO_4 ile esterleşmeyi içerir ve THF' de NaH ile koordinasyon çok güçlü bir indirgeyici olan $Na[BH(OR)_3]$ ' ü verir. H_2O_2 ile tepkimesi, muhtemelen monoperoksoborat anyonu $[B(OH)_3OOH]^-$ içerdiği düşünülen peroksoborik asit çözeltilerini verir. Bir seri florborik asit bileşiği sulu çözeltilerde bilinmektedir. Bunlardan bazıları $\{H[B(OH)_4], H[BF(OH)_3], H[BF_2(OH)_2], H[BF_3OH], HBF_4\}$ saf bileşikler olarak izole edilebilmiştir. Son yıllarda hipohalojenür türevleri $\{[B(OH)_3(OX)]^- \quad X=Cl, Br\}$ NaOX içeren sulu $B(OH)_3$ çözeltilerinde belirlenmiştir.

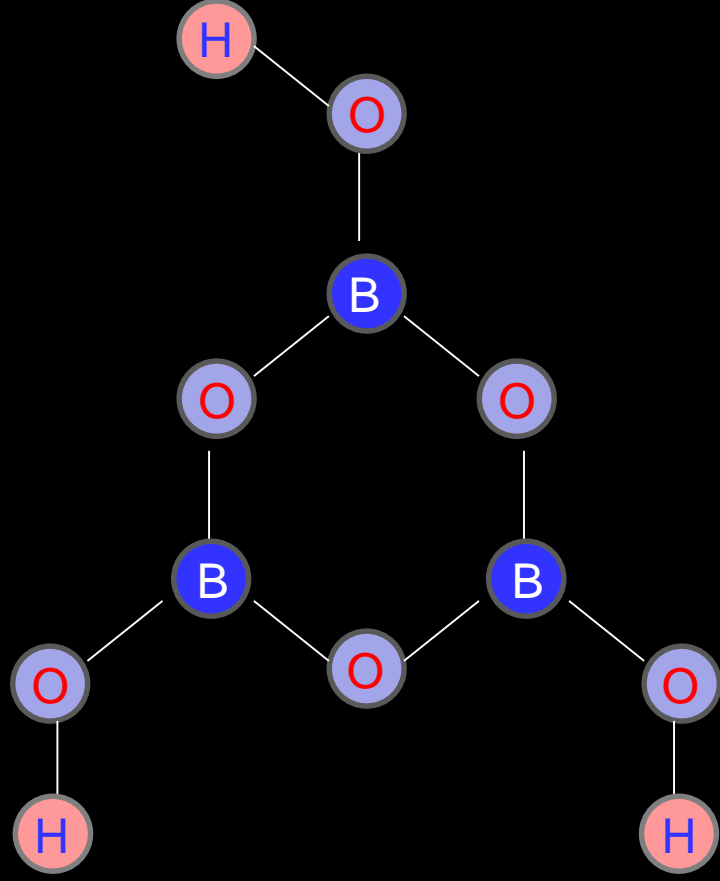
Metaborik asit (HBO_2) : B(OH)_3 ' ün $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde kısmi dehidrasyonu ile elde edilir ve birçok kristal modifikasyonlarında (monoklinik, kübik ve ortorombik) var olabilir.

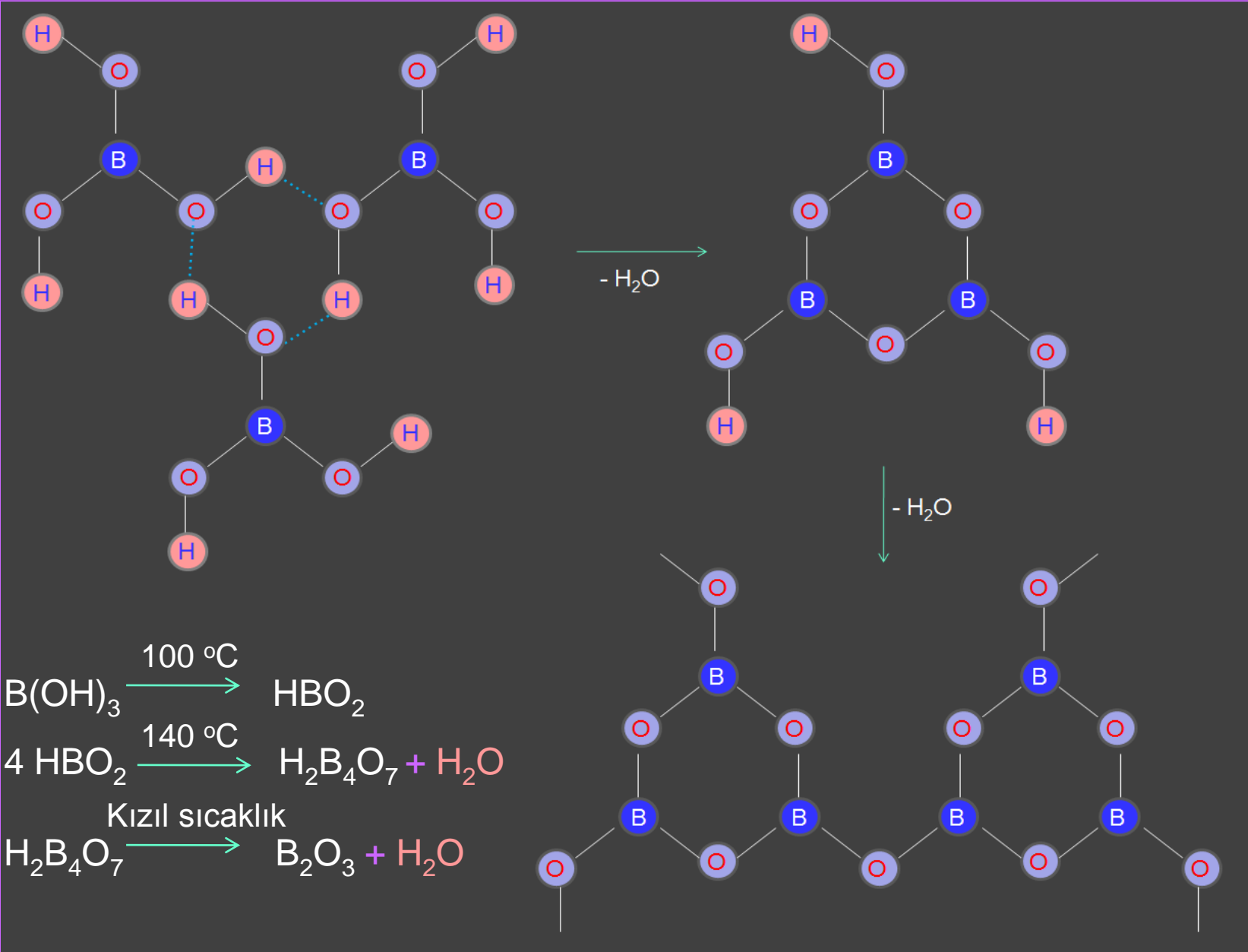
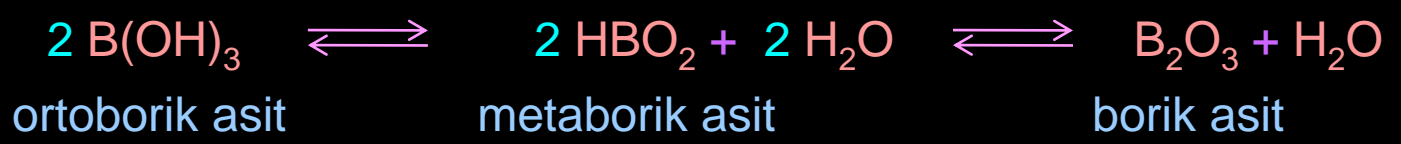


Ortorombik HBO_2 , H-bağları ile tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ birimlerinden oluşmuştur (Şekil 2.2). Tüm B atomları 3-koordinasyon yapar. Monoklinik HBO_2 , bazı bor atomlarının 4-koordinasyon yaptığı $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ zincirlerinden oluşmuştur. Halbuki kübik HBO_2 H-bağları ile tetrahedral BO_4 gruplarının oluşturduğu kafes bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.2. H-O...H bağları ile birbirlerine bağlanan $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ birimlerinden oluşan ortorombik metaborik asit HBO_2 ' ün tabaka yapısı





2.1.2. Boratlar

Metal boratların yapı kimyası, sitokiyometrisi ve faz bağıntıları jeokimyasal karmaşıklıklar ve teknolojik önemlerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Boratların yapısal biriminde mononükleer (1B atomu), bi-, tri-, tetra- veya pentanükleer çok boyutlu ağ içeren yapılanmaların var olduğu bilinir. Kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan temel yapı prensipleri aşağıdaki gibidir:

1. Bor ya bir üçgen oluşturmak için üç oksijene ya da bir tetrahedron oluşturmak için dört oksijene bağlanır.
2. Polinükleer anyonlar, sadece bor-oksijen üçgenlerinin köşe paylaşımı ve çok sıkı ada gruplarının sonuçlandığı bir tarzdaki tetrahedra ile oluşur.
3. Hidratlaşmış boratlarda, protonlanabilen oksijen atomları aşağıdaki sırada protonlanır: Mevcut protonlar ilk önce serbest O^{2-} iyonlarını serbest OH^- iyonlarına dönüştürür. İlave protonlar borat iyonunda tetrahedral oksijen ve üçgen düzlem oksijen atomları tarafından kullanılır. Daha sonra ilave edilen protonlar da serbest OH^- iyonlarını suya dönüştürür.
4. Hidratlanmış ada gruplar ayrıştırılmadan, çeşitli yollar ile polimerleştirilebilir, bu işlem polianyon kafes içinde, bor-oksijen bağlarının kırılması ile meydana getirilebilir.
5. Kompleks borat polianyonları, tek bir kenar grubunun bağlanmasıyla değiştirilebilir, örneğin ekstra bir borat tetrahedronu, ekstra bir üçgen, birbirine bağlı iki üçgen, bir arsenat tetrahedronu, vb.)
6. İzole edilmiş $B(OH)_3$ grupları veya onların polimerleri diğer anyonların varlığında mevcuttur.

Bor içeren tuzlar, yani boratlar, Orta Asya'daki göllerden Orta Çağın başlarında Araplar tarafından elde edilerek, Avrupa'ya getirilmiştir. Bunların ilaç ve lehim yapımında kullanıldığı, Marco-Polo tarafından getirildiği bilinmektedir.

Altın, gümüş gibi borun en çok kullanılan türü olan boraks da binlerce yıldan beri bilinmektedir. 4000 yıl kadar önce Babilliler ziynetlerini boraks kullanarak kaynak yapmışlardır. Eski Mısırlıların ölülerini mumyalamakta boraks kullandıkları iddia edilmektedir. Çin'de milattan 300 yıl kadar önce glazürlerin yapımında boraks kullanılmıştır. Persler ve Araplar da boraksı 2000 yıl önce kullanmışlardır. "Boraks"ın esası Arapça'da beyaz anlamına gelen kelimeye dayanmaktadır.

Borat yapıları, içerdikleri BO_3 koordinasyon grupları birim alınarak şöyle sınıflandırılır:

Oksijen : Bor oranı	Borat yapısı
3:1	Ortaboratlar (bağımsız BO_3^{3-} iyonları)
5:2	Piroboratlar (bağımsız $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ iyonları)
2:1	Metaboratlar ($\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ve $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi halkalı ve zincir anyonlar)
3:2	(B_4O_7) $_n^{2n-}$ gibi ara şekiller ile birlikte B_2O_3 ve $\text{B}_5\text{O}_{10}^{5-}$ de olduğu gibi BO_3 gruplarının yapının bütün köşelerini paylaştığı iki boyutlu tabaka zincir yapısı

Borat anyonu	Bor içeren birim
$[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, $[(\text{BO}_2)]_n^-$	Sadece düzlemsel BO_3 koordinasyonunda
$[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$	Sadece tetrahedral BO_4 koordinasyonunda
$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	Düzlemsel BO_3 ve tetrahedral BO_4 koordinasyonunda

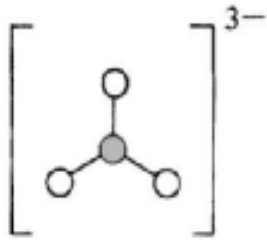
Sadece BO_3 birimlerinden oluşan boratlar

Ortaboratlar $[BO_3]^{3-}$ (A) : Monomerik üçgen BO_3 birimi içeren mineral ve bileşiklerdir. Örnek; nadir toprak ortoboratlari $M^{III}BO_3$, $CaSn^{IV}(BO_3)_2$ ve $Mg_3(BO_3)_2$.

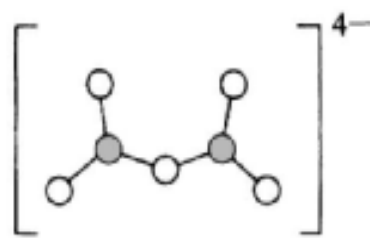
Piroboratlar $[B_2O_5]^{4-}$ (B) : Binükleer düzlem üçgen birimlerini içerir. Örnek; $Mg_2B_2O_5$, $Co_2^{II}B_2O_5$ ve $Fe_2^{II}B_2O_5$.

Metaboratlar $[B_3O_6]^{3-}$ (C) : Trinükleer siklik birimler içerir. Örnek; $NaBO_2$ ve KBO_2 ($M_3B_3O_6$ olarak yazılması gerekir).

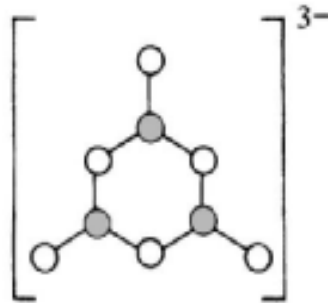
$[(BO_2)^-]_n$ (D) : Sitokiyometrik BO_2^- nin sonsuz zincirleri içerisinde BO_3 birimlerinin polinükleer bağlantısı ve düzlem BO_3 birimlerinin üç boyutlu bağlantısı, borosilikat minerali turmalin ve B_2O_3 camlarında meydana gelir.



Ortaboratlar
 $[BO_3]^{3-}$
(A)



Piroboratlar
 $[B_2O_5]^{4-}$
(B)



Metaboratlar
 $[B_3O_6]^{3-}$
(C)



$[(BO_2)^-]_n$
(D)

Sadece düzlemsel BO_3 koordinasyonunda B içeren birimler

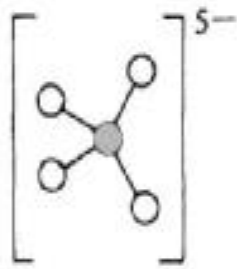
Sadece BO_4 birimlerinden oluşan boratlar

$[BO_4]^{5-}$ (E) : Monomerik tetrahedral BO_4 birimleri. Örnek; Ta^VBO_4 zirkon türü bileşik, $(Ta,Nb)BO_4$ ve $Ca_2H_4BaS^VO_8$ mineralleri.

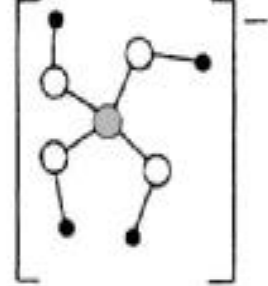
$[B(OH)_4]^-$ (F) : Tetrahedral $[B(OH)_4]^-$ birimi. Örnek; $Na_2[B(OH)_4]Cl$ ve $Cu^{II}[B(OH)_4]Cl$.

$[B_2O(OH)_6]^{2-}$ (G) : Binükleer tetrahedral birimler. Örnek; $Mg[B_2O(OH)_6]$.

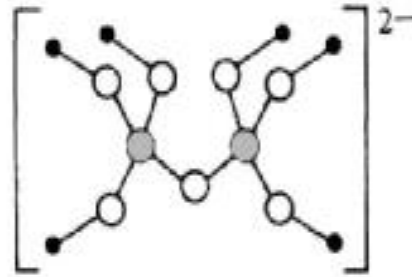
$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$ (H) *perborat anyonu* : Siklik binükleer tetrahedral yapı. Örnek; Sodyum perborat ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$)' taki perokso anyonu $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$, $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$. Tetrahedral olarak koordine olmuş $BO_3(OH)$ birimlerinin tabakaları sıkıştırılarak oluşan daha kompleks polinükleer bir yapı $CaB(OH)SiO_4$ ' te bulunur. Tamamen üç boyutlu polinükleer yapı $NaBSi_3O_8$ ve $Zn_4B_6O_{13}$ minerallerinde ve $BaSO_4$ ve BPO_4 ' te bulunur. Hem düzlem BO_3 hem de tetrahedral BO_4 birimi içeren polinükleer birime paylaşılmış genel oksijen atomları katıldığı zaman son derece karmaşık bir yapı meydana gelir.



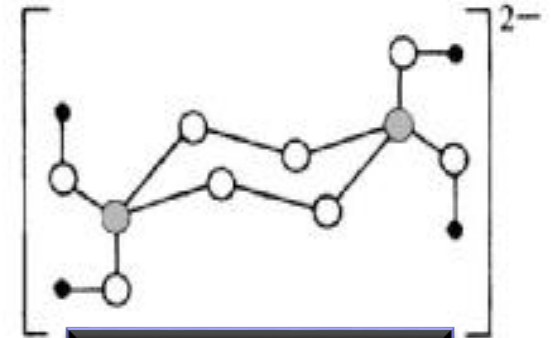
$[BO_4]^{5-}$
(E)



$[B(OH)_4]^-$
(F)



$[B_2O(OH)_6]^{2-}$
(G)



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

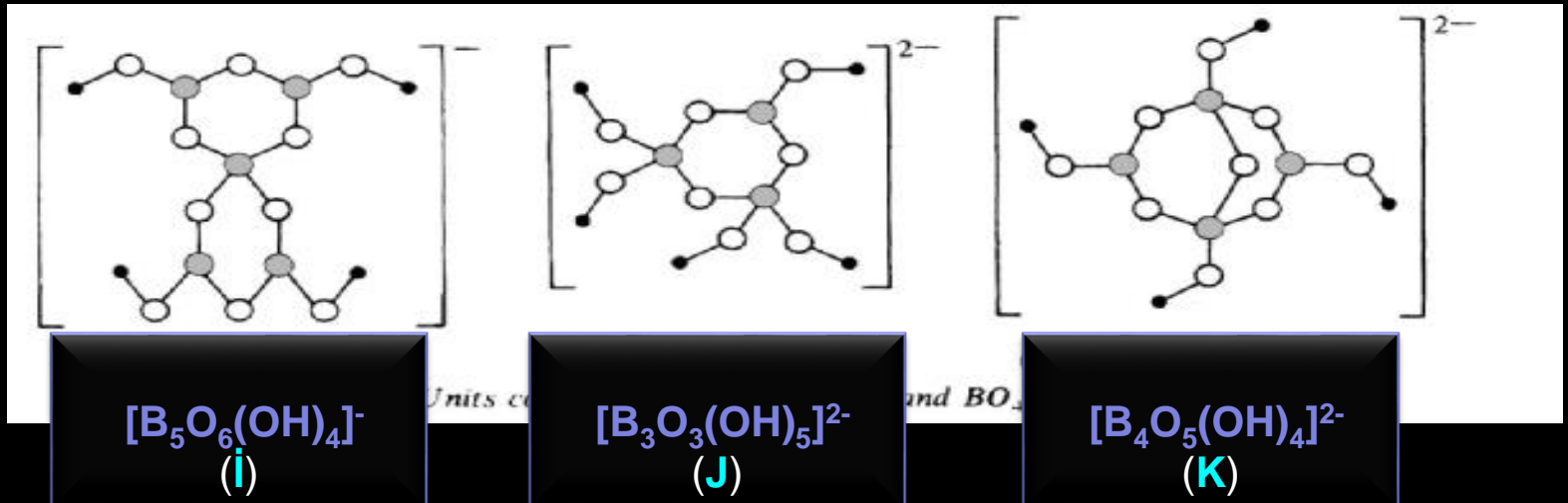
Sadece tetrahedral BO_4 koordinasyonunda B içeren birimler

Hem BO_3 hem de BO_4 birimlerinden oluşan boratlar

$[B_5O_6(OH)_4]^-$ (i) : Yapısal karmaşıklığın son derecesi polinükleer topluluklar ortak oksijen atomlarının paylaşarak katıldığı hem düzlemsel BO_3 hem de tetrahedral BO_4 birimlerini içerdiğinde oluşur. Monoklinik HBO_2 'nin yapısı bir örnek teşkil etmektedir. (i) 'deki yapı bir spiroanyondur ve hidratlatmış potasyum pentaborat $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 'da bulunur. Örneğin $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Susuz pentaborat KB_5O_8 aynı yapısal birime sahiptir ancak OH gruplarının dehidrasyonu, (i) 'deki spiroanyon yapılarını yanlardan kurdale şeklindeki sarmal zincirlere bağlar.

$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ (J) : $CaB_3O_3(OH)_5 \cdot H_2O$ minerali 6-üyeli heterohalkada 2 adet BO_4 birimine sahiptir ve ortak bir oksijen atomu ile bağlanan zincir elementleri $\{[B_3O_4(OH)_3]^{2-}\}_n$ önemli bir mineral olan kolemanitte $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ bulunmaktadır. Örneğin; $[CaB_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$.

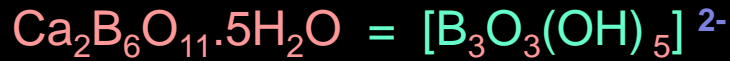
$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ (K) : $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ olarak formüle edilen boraks herbiri 2 BO_4 (paylaşılmış) ve 1 BO_3 birimi içeren 2 adet kaynaşmış B_3O_3 halkasından oluşan tetranükleer birimler $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ içermektedir. Bu nedenle boraks $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ olarak yazılmalıdır.



Hem düzlemsel BO_3 hem de tetrahedral BO_4 koordinasyonunda B içeren birimler



tinkal (boraks)



kolemanit



sborgit

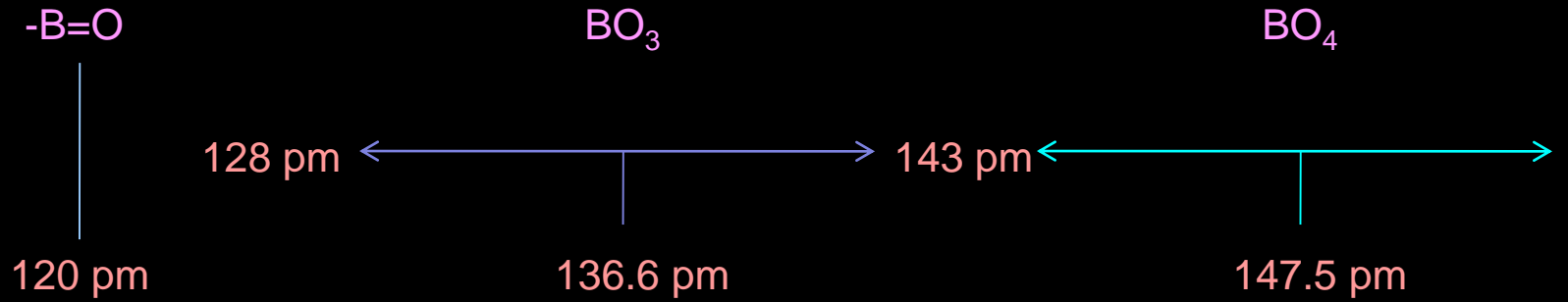


inderit



landerellit

Bu yapılardaki B-O bağ mesafesinde farklılıklar bulunmaktadır. Beklenildiği gibi koordinasyonun artması ile değerlerde artış söz konusudur.



Borat minerallerinin dünyadaki genel kaynakları volkanik aktivitelerin ve sıcak su kaynaklarının olduğu yerlerdir. İlk kristallendirilen bor minerali üleksit $\{\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]\}$ ' tir. Fakat üleksit çok az boraks $\{\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].8\text{H}_2\text{O}\}$ ' ile karışık halde bulunmaktadır. Yüzey sularına maruz kalarak ıslanma ve ardından aşınma ile (örneğin Kalifornia' daki Mojave Çölü), çözünürlüğü daha düşük olan kolemanit $\{\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3].\text{H}_2\text{O}\}$ minerali kalıntı olarak kalmaktadır. İkinci kez ıslatılan boraks bazen yeniden birikmiş bazen de ticari öneme sahip olan kernit $\{\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].2\text{H}_2\text{O}\}$ gibi diğer ikincil mineralleri oluşturmak için değişime uğramıştır. Bu dünyadaki boratların tek kaynağıdır. Dünya rezervleri (B_2O_3 olarak) 315 milyon tonu aşmıştır (Türkiye %45, Amerika %21, Kazakistan %17, Çin %8.6, Arjantin %7.3).

Borik Asit

- Kaynak işleri
- Bakteriyostat ve fungusit
- Hamamböceği kontrolü
- Tahta eşyaların böceklerle karşı korunmasında
- Nükleer reaktör soğutma suyunda
- Refrakter ve zımpara (aşındırıcı) üretiminde
- Hidrokarbonların hava oksidasyonu için katalizör olarak

Sodyum ve Kalsiyum Boratlar

- Refrakter ve zımpara (aşındırıcı) üretiminde
- Metalurjik eritmede
- Nükleer reaktörlerde nötron absorblayıcı olarak

Sodyum Metaborat

- Fotografik kimyasal
- Herbisitler
- Deterjan ve temizleyiciler
- Tekstil sonlandırma bileşikleri
- Yapıştırıcılar

Potasyum Boratlar

- Sodyum olmayan borat kaynağı
- Yağlayıcı madde
- Kazein için çözücü
- Paslanmaz çelik ve demir olmayan diğer metaller için kaynak yapıcı

Amonyum perborat

- Elektrolitik kapasitörler için komponent
- Ateşten koruyucu formülasyonlar
- Kağıt kaplanması

Lityum meta ve tetraborat

- Cam yapımında

Baryum borat

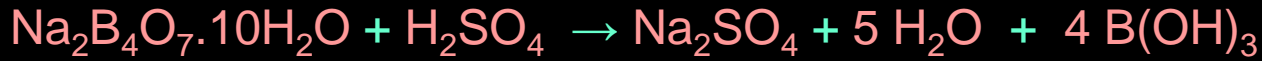
- Alev geciktiriciler
- Lateks, boya, plastik, tekstil ve kağıt ürünler için küf inhibitörü
- Protein bazlı tutkallarda koruyucu

Bakır metaborat

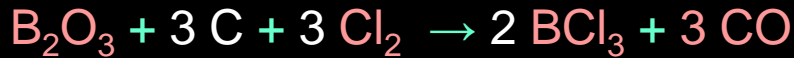
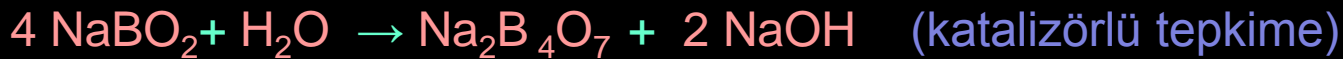
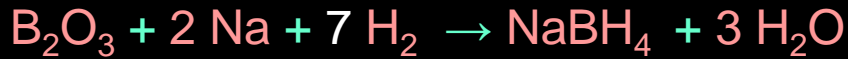
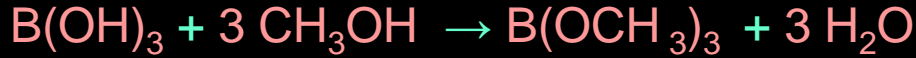
- Çürüme ve küf inhibitörü
- Selülozik malzemelerde fungusit
- Yağ pigmenti

Mangan borat

- Yazma mürekkebi kurutucusu



tinkal (boraks)





Kütahya'da kazılarda bulunan 4 bin yıllık insan beyinlerinin bor madeni sayesinde günümüze kadar bozulmadan kaldığı belirlenmiştir (2010).

Kütahya Seyitömer Höyüğü' ndeki arkeolojik kazılarında da 4 bin yıllık mercimek tohumu bulunup bu tohumun çimlendirilmesinden sonra kazılarda bulunan yine 4 bin yıllık insan beyinlerinin de bor madeni sayesinde günümüze kadar bozulmadan kaldığı belirlenmiştir.

Kazılarda bulunan 6 insan iskeletinin beyinlerinin gün yüzüne çıktığında yani normal yaşam koşullarında tahrip olmaya başladığından çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak muhafaza edilmeye çalışılmıştır.

Cesetler üzerinde ilk olarak DNA izlerine rastlanılmış ve iskeletlerdeki bulguların çok ilginç olduğu vurgulanmıştır. Toprağın içinde olup da ilk defa çürümeden kalmış ve beyin gibi yumuşak ve kolay yok olabilecek dokuya rastlanılmıştır. Kütahya' nın bor mineralleri bakımından zengin olduğu bilinmektedir ve cesetlerde de çok miktarda bora rastlanılmıştır. Bu da borun cesetlerin korunmasında etkili olabileceğini göstermektedir. Dokulardaki yağların sabunlaşarak korunmasında bor mineralinin önemli olduğu ve bu koruma özelliğinin dünyadaki ilk bulgu olduğu bildirilmiştir.