

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 515
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYIN NÖ: 27

BOR ve SİLİSYUM KİMYASI

Yrd.Doç.Dr. SÜLİN TAŞCIOĞLU
M.Ü. Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü
Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğr. Üyesi

İstanbul, 1992

I.S.B.N : 975 - 400 - 063 - 8

**Marmara Üniversitesi
Teknik Eğitim Fakültesi
Döner Sermaye İşletmesi
Matbaa Biriminde Basılmıştır.**

ÖNSÖZ

Bor ve Silisyum, hem laboratuvar ve endüstriyel çaptaki araştırmalarda ve hem de insanların çeşitli günlük gereksinimlerinin üretiminde yer alan, kendilerine pekçok endüstriyel üretim teknolojisinde başvurulan önemli iki elementtir. Öyle ki, gerçekte her ikisi için de ayrı ayrı birkaç ciltlik kitap yazılabilir. Benim hazırladığım bu kitap ise bir ders kitabı niteliğindedir ve yüksek lisans dersi olarak vermekte olduğum bir yarıyıllık "Bor ve Silisyum Kimyası" ders notlarımın düzenlenmesiyle oluşmuştur. Gelecekte daha kapsamlı şekilde yayınlayabilmek dileğimdir.

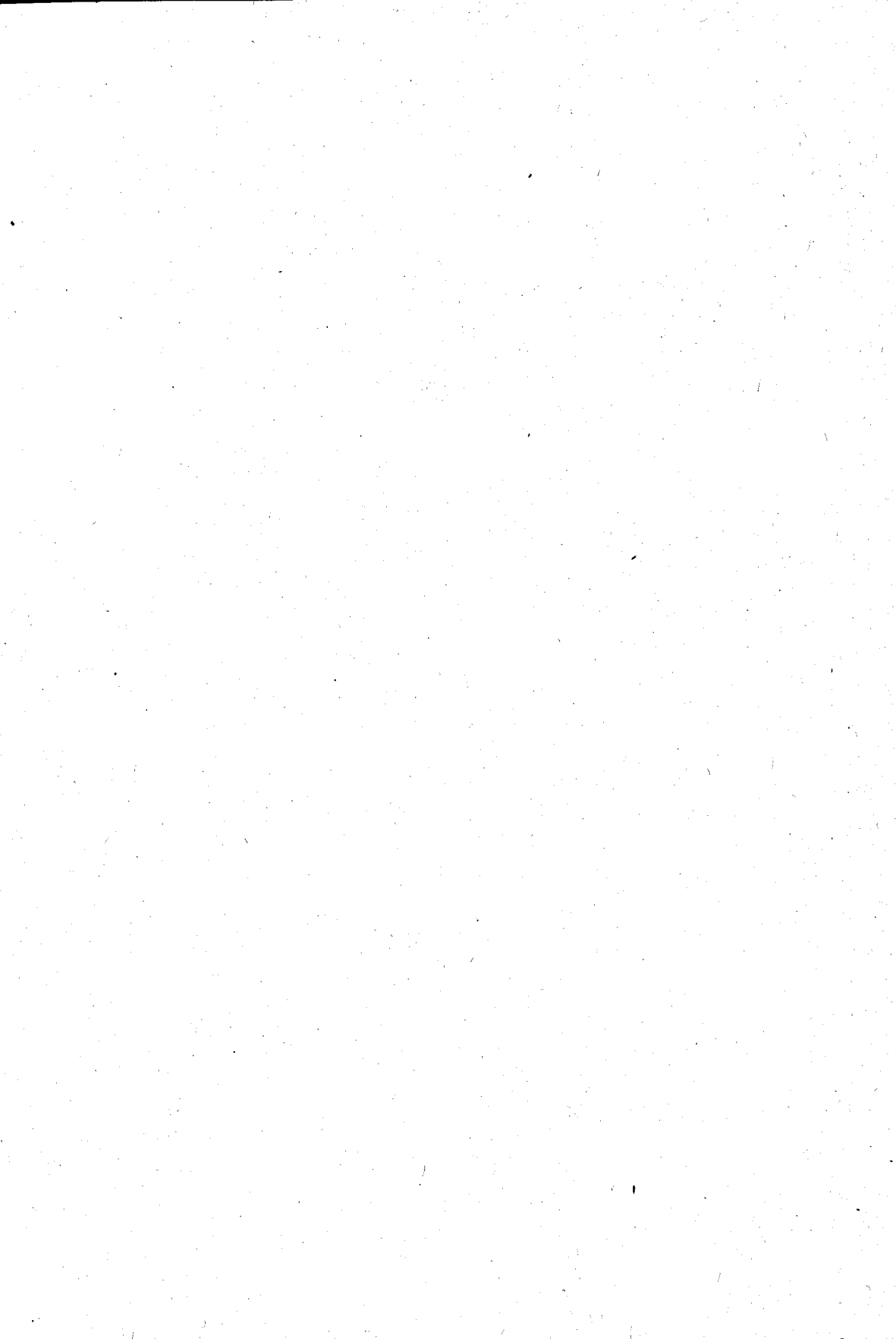
Kitabın hazırlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Adnan Aydın, Yard.Doç.Dr. Senay Taşcıoğlu ve Uzman Perizat Evren'e teşekkürü borç bilirim.

Bu kitabımı, yazdığım günlerde vefat eden, Sevgili Annem Sabiha Aydın'a armağan ediyorum.

Mart 1990

Kim.Yük.Müh.

Dr. Sülün Taşcıoğlu



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

BÖLÜM 1

BOR ve BİLEŞİKLERİ

| | |
|--|---|
| Elementel Bor..... | 1 |
| Mineralleri ve Anorganik Borat'ları..... | 2 |
| Elde Edilmesi..... | 5 |

BOR BİLEŞİKLERİ

| | |
|-----------------------------------|----|
| (I) Borik Asid..... | 6 |
| (II) Boraks..... | 13 |
| (III) Sodyum Perborat..... | 17 |
| (IV) Refrakter Bor Bileşikleri | |
| Bor Karbür..... | 20 |
| Bor Nitrür..... | 20 |
| Borür'ler..... | 21 |
| (V) Bor-Hidrojen Bileşikleri | |
| Boran'lar..... | 27 |
| Boranat'lar..... | 34 |
| (VI) Bor-Azot Bileşikleri | |
| Borazol..... | 37 |
| Borazin..... | 42 |
| (VII) Bor-Halojenürler..... | 42 |
| (VIII) Bor-Alkil Bileşikleri..... | 48 |
| (IX) Bor-Aril Bileşikleri..... | 49 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| (X) Boronik Asid, Borinik Asid..... | 49 |
| (XI) Bor-Oksijen Türevleri..... | 52 |
| (XII) Borik Asid Esterleri..... | 54 |
| (XIII) Bor Kompleksleri..... | 60 |
| (XIV) Bor Polimerleri..... | 63 |
| (XV) Bor-Karbon Bileşikleri..... | 64 |

BÖLÜM II

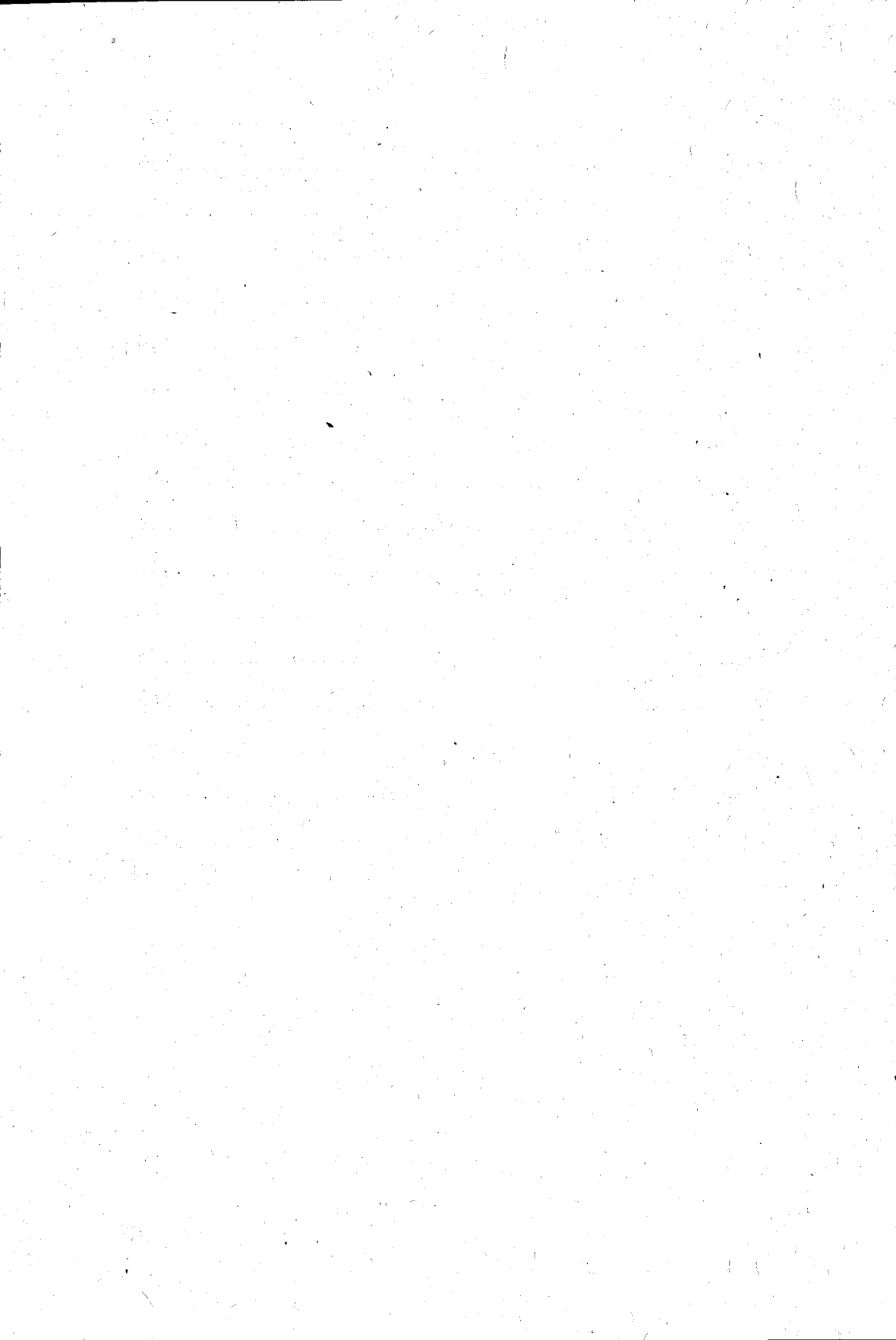
SİLİSYUM KİMYASI

| | |
|-------------------------|----|
| Genel..... | 81 |
| Elementel Silisyum..... | 83 |
| Elde Edilişi..... | 84 |

SİLİSYUM BİLEŞİKLERİ

| | |
|---|-----|
| (I) Silisyum-Oksijen Bileşikleri..... | 85 |
| A- Kuars..... | 91 |
| B- Silikat Asidi ve Silikat'lar..... | 102 |
| (II) Silisyum-Hidrojen Bileşikleri..... | 112 |
| (III) Silisyum-Halojen Bileşikleri..... | 114 |
| Su Camı..... | 116 |
| (IV) Silisür'ler..... | 117 |
| (V) Silikon Polimerleri..... | 119 |
| (VI) Silikat Çimentoları..... | 124 |
| (VII) Magnezyum Silikatlar..... | 127 |
| (VIII) Cam..... | 127 |
| Cam Üretimi..... | 129 |

| | |
|--|-----|
| Cam Türleri..... | 134 |
| (IX) Porselen..... | 138 |
| (X) Silika Tuğlası..... | 141 |
| (XI) Silisyum Karbür..... | 141 |
| (XII) Ultramarin..... | 144 |
| (XIII) Perlit | 146 |
| (XIV) Bentonit..... | 148 |
| (XV) Silisyum Nitrür..... | 149 |
| (XVI) Sollerin Hazırlanması..... | 150 |
| Taneciklerin Özellikleri..... | 154 |
| Amorf Silikajel..... | 156 |
| İnce Silis Tozları..... | 158 |
| Hidrofobik Silikajel'ler ve Tozları..... | 158 |
| (XVII) Silikat Asidi..... | 159 |
| (XVIII) Çözünen Silikat'lar..... | 164 |
| Sulu Çözeltide Silikat İyonları..... | 164 |
| Kristalin Alkali Metal Silikatları..... | 171 |
| Çözünen Diğer Silikat'lar..... | 172 |



BÖLÜM I

BOR ve BİLEŞİKLERİ

ELEMENTEL BOR

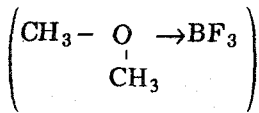
Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda kimyasal bileşiği olan bir elementtir.

Bor, periyodlar sisteminde (III A) grubunun ilk elementidir. Atom numarası 5, atom tartısı 10.811'dir. İzotoplarının kütle numarası 10 ve 11, oksidasyon sayısı 3 + ve elektron düzeni ($1s^2 2s^2 2p^1$) dir. 8,12,13 no lu izotopları kısa ömürlüdür.

Bor kristali, elmastan sonra elementlerin en sertidir. Özgül ağırlığı 2.34 g/cm^3 tür. Amorf Bor ise, gri renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1.73 g/cm^3 , erime noktası $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $2550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf Bor havada ısıtıldığında $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da tutuşur ve B_2O_3 oluşur. Sıcakta Cl_2 , Br ve S ile birleşerek BCl_3 , BBr_3 ve B_2S_3 verir. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dan sonra Azotla Bornitrür verir.

Bor, derişik Nitrat asidi veya altın suyu ile Bor asidi vermek üzere reaksiyona girer. Derişik Sülfat asidi ve Fosfat asidi Bor'a yüksek sıcaklıklarda etkiler.

Bor'un iki izotopu vardır. Bunları birbirlerinden ayırmak için Bor-trifluorür'ün Dimetileter'le verdiği bileşiğin fraksiyonlu destilasyonu yapılır.



Elementel Bor'un en büyük kullanım alanı metal endüstrisindedir. Metallurjik reaksiyonlarda bir Oksijen ve gaz giderici olarak kullanılır. Zira, yüksek sıcaklıklarda Oksijen ve Azot ile kuvvetli reaksiyon verir. Örneğin, bakır metallurjisinde döküm sırasında erimiş bakır içine

karıştırılarak erimiş kütledeki oksijen giderilir. Diğer önemli uygulanma alanları: Bazı özel alaşımların yapımında, yarı iletken üretiminde, katalizör olarak, aşındırıcılarda, metal ve seramiklerde mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde, nükleer reaktörlerin inşasında yüksek yoğunluklu betona bir katkı maddesi olarak, Uranyum-Grafit pillerinde bir kontrol aracı olarak nötronları absorblamak için (bor çeliği veya B₄C şeklinde) sayılabilir.

Türkiye Bor cevherleri üretiminde, Dünyada A.B.D.'den sonra ikinci sırayı almaktadır. Türkiye'deki Borat yatakları Dünyadaki en büyük rezervlerdir. Bu rezervler genellikle Türkiye'nin batı bölgesinde yer almaktadır.

Dünyadaki Bor cevherleri yataklarının yaklaşık % 53'ünün (1980), Türkiye'de bulunduğu ve Dünya üretiminin % 42'sinin (1978) Türkiye'de gerçekleştirildiği düşünüldüğünde Bor ve bileşikleri teknolojisinin önemi açıktır.

Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bazı Bor mineralleri Tablo (1) da gösterilmektedir.

| ADI | FORMÜLÜ | % B ₂ O ₃ |
|--------------------------------|---|--|
| Tinkal (ham boraks) | Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O | (Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O) 36.6 |
| Tinkalkonit | Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O | (Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O) 47.8 |
| Kernit | Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O | (Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O) 51.0 |
| Uleksit | Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O | (Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ .16H ₂ O) 43.0 |
| Kolemanit | 2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O | (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O) 50.9 |
| Meyrhofferit | 2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O | (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O) 46.7 |
| İnyoit | 2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O | (Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O) 37.6 |
| Pandermit | 4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O | (Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O) 50.0 |
| Kurnakovit | 2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O | (Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O) 37.3 |
| Borasit (Stasfurit) | 6MgO.MgCl ₂ .8B ₂ O ₃ | (2Mg ₃ B ₈ O ₁₅ .MgCl ₂) 62.6 |
| Datolit | CaBSiO ₄ (OH) | 21.8 |
| Sassolit (doğal Borik asid) | B (OH) ₃ | 56.3 |

Bazı anorganik Borat'lar ve kullanım alanları şunlardır:

| | |
|---|--|
| $Al_4B_4O_{12} \cdot 3H_2O$ (Aluminyum borat) | Cam ve seramik endüstrileri |
| $(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$ (Amonyum pentaborat) | Bor kimyasallarında ara ürün, atom denizaltılarında kontrol işleri, elektrolitik yoğunlaştırıcı, kağıt kaplama |
| $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (Amonyum tetraborat) | Üre-formaldehid reçineleri üretimi, yanmaz eşya üretimi |
| $BaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Baryum metaborat) | Yağlı boya, plastik, tekstil ve kağıt endüstrisi |
| $CoB_4O_7 \cdot xH_2O$ (Kobalt tetraborat) | Sentetik reçinelerde katalizör |
| CuB_2O_4 (Bakır metaborat) | Yağ pigmentleri, böcek ilaçları |
| $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ (Disodyum oktaborat) | Kereste ve diğer selülozik maddelerde yanmaya karşı koruyucu, püskürtme ekin gübresi |
| $Li_2B_4O_7$ (Lityum tetraborat) | Araştırmalarda, cam üretiminde, X-ışınları kırınımı analizinde |
| MgB_2O_4 (Magnezyum metaborat) | Antiseptik, fungusidlerde |
| $MnB_4O_7 \cdot xH_2O$ (Mangan tetraborat) | Adsorban ve matbaa mürekkebi kurutucusu olarak |
| $K_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$ (Potasyum pentaborat) | Paslanmaz çelik ve demirdışı metaller için kaynak ve lehim flaksı |
| $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (Potasyum tetraborat) | Lehim ve özel kaynak flaksı, kazein çözücü, diazo tipi çözeltilerde |
| $Na_2B_2O_4 \cdot xH_2O$ (Sodyum metaborat) | Fotoğraf kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil işleme bileşikleri, deterjan temizleyiciler, tarım ilaçları |
| $Na_2B_{10}O_{16} \cdot 10H_2O$ (Sodyum pentaborat) | Tarımda ve yanmayı geciktirici olarak |
| $ZnB_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, $Zn_3B_4O_9 \cdot 5H_2O$ | (Çinko boratlar) Araştırmalarda, yangın geciktirici olarak |
| HF_4 (Fluoborik asid) | Aluminyumun elektrolitik parlatılması, metallerin temizlenmesi |
| NH_4BF_4 (Amonyum fluoborat) | Al ve Mg kalıp dökümünde flaks, araştırma |

LiBF₄ (Lityum fluoborat)

Ni(NH₃)₆(BF₄)₂ (Nikelheksamminfluoborat)

KBF₄ (Potasyum fluoborat)

NaBF₄ (Sodyum fluoborat)

Zn(BF₄)₂ (Çinko fluoborat)

Zn(NH₃)₄(BF₄)₂ (Çinko tetramin fluoborat)

Metallerle yapılan kaplama çözeltilerinde şu bileşikler kullanılır:

Sb(BF₄)₂ (Antimon fluoborat)

Cd(BF₄)₂ (Kadmiyum fluoborat)

Cr(BF₄)₃ (Krom fluoborat)

Co(BF₄)₂ (Kobalt fluoborat)

Cu(BF₄)₂ (Bakır fluoborat)

In(BF₄)₃ (İndiyum fluoborat)

Fe(BF₄)₂ (Demir fluoborat)

Pb(BF₄)₂ (Kurşun fluoborat)

Ni(BF₄)₂ (Nikel fluoborat)

AgBF₄ (Gümüş fluoborat)

Sn(BF₄)₂ (Kalay fluoborat)

Zn(BF₄)₂ (Çinko fluoborat)

Araştırmalar, pil elektrolitleri

Araştırmalar ve katalizör

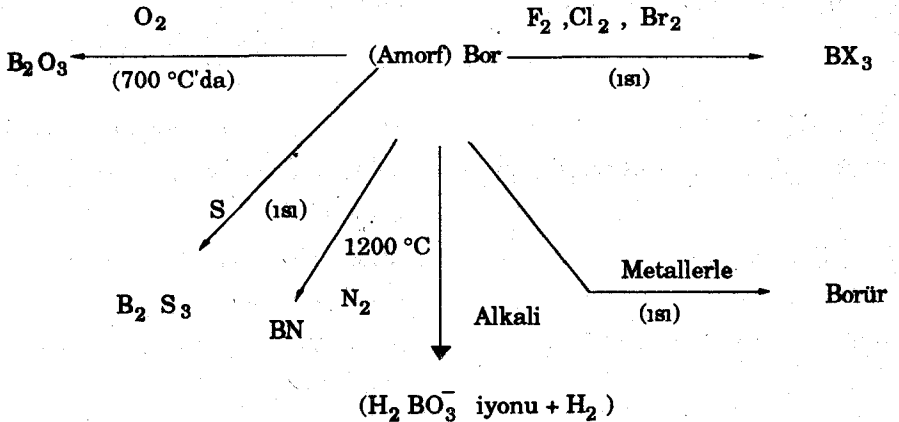
İndirgen, flaks, öğütme çarkları, köpürtücü, kimyasal temizleyici

İndirgen, flaks, köpürtücü, kimyasal temizleyici

Boya, kaplama çözeltileri, tekstil endüstrisi

Araştırmalarda ve katalizör

Bor'un bazı kimyasal davranışları şu şekilde şematize edilebilir.



ELEMENTEL BOR'UN ELDE EDİLMESİ

1- Elementel Bor 1808 yılında Gay-Lucssac ve Thenard tarafından B_2O_3 'ün potasyum ile indirgenmesiyle elde edilmiştir.

2- Davy, elektrolizle metalik Bor elde etmiştir.

3- Weintraub, 1909'da, iki bakır elektrod arasında oluşturulan bir elektrik arkından BCl_3 'ü geçirirken H_2 ile indirgeyerek, % 99.8 saflıkta Bor elde etmiştir. Bu Bor toz ve erimiş paletler halindedir.



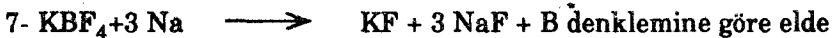
4- Van Arkel, 1930'da, BBr_3 'ü ısıtılmış volfram teli üzerinde, 1300 °C'da, hidrojen akımında ayrıştırarak siyah kristalize saf Bor elde etmiştir.

5- Bor kristal halinde, Bor hidrür ve Bor triklorür karışımının ısıtılmış Wolfram-Tantal alaşımı veya Titan bir tel üzerinden geçirilmesi ile elde edilebilir.

6- Hugh S.Cooper, saf Bor'un endüstriyel çaptaki üretimi için iki yöntem kullanmaktadır.

a) Potasyum fluoroborat (KBF_4), erimiş potasyum klorür banyosu içinde elektroliz edilir. Anod, ısıya dayanıklı alaşımdan yapılmış grafit astarlı bir pota, katod, düşük karbonlu demir plaka veya silindirdir. Grafit anod ayrışmayı önlemek için su ile soğutulur. Akım gerilimi 6-12 volt, akım şiddeti 3000 amp. Akım verimi % 75'dir. Anodda klor açığa çıkar. Potasyum klorürden ayrılan potasyum, potasyum tetrafluorolat'ı indirgeyerek elementel Bor'a dönüştürür. Katodda Bor ayrılır. KF potada sürekli olarak artar. Ele geçen Bor yıkanıp kurutulduktan sonra kok'u andıran kaba kristalli bir görünümde olur. % 99.41 B, % 0.29 C, % 0.20 Fe içerir.

b) Erimiş haldeki KBF_4 ve B_2O_3 karışımı elektroliz edilir. Anodda Oksijen çıkar ve karbonla birleşir. Ele geçen ürün ince kristallidir. 325 mesh (44 mikron) eleğin altına geçebilir. % 99.7 B, % 0.05 C, % 0.15 Fe içerir.

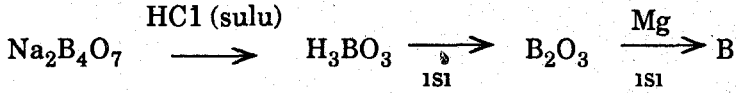


edilebilir.

8- Amorf Bor, B_2O_3 'ün Mg ile indirgenmesiyle elde edilebilir.



İşlem Boraks'tan başlayarak şöyle özetlenebilir:

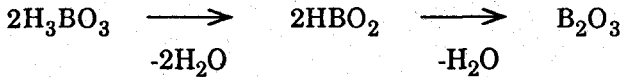


BOR BİLEŞİKLERİ

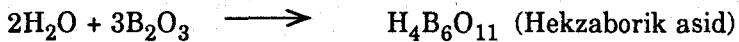
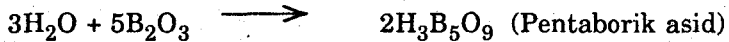
(I) BORİK ASİD (H_3BO_3)

Doğada ılıçalarda bulunur. Beyaz ve parlak olan yaprakcıklar şeklinde kristallenir. Sıcak suda çözünürlüğü daha fazladır ve su buharıyla sürüklenebilir. Özgül ağırlığı 1.46 g/cm^3 dür.

Isıtıldığında su kaybederek, önce metaborik asid sonra Bortrioksid oluşur.



Bor trioksid ve su'dan çeşitli Borik asid'lerin oluşumu reaksiyonu şunlardır:



Borik asid çok zayıf bir asid olup, disosiasyon sabitleri:

$K_1: 6.10^{-10}$, $K_2: 2.10^{-13}$, $K_3: 2.10^{-14}$ dür.

Isıya dayanıklı camlar (borosilikat camları), cam elyaf, porselen, emaye, bor bileşikleri üretiminde, metallurjide, boya endüstrisinde, ateşe dayanıklı malzemelerde, dıştan kullanılan ilaçlarda, kozmetiklerde v.b. kullanılmaktadır.

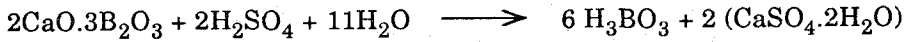
ELDE EDİLİŞİ

1) Boraks'ın asidlendirilmesiyle



2) Ilıcaldaki Borik asid'li su ve püsküren su buharlarının derişiklendirildikten sonra aniden soğutulmasıyla

3) Kolemanit'ten ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.5\text{H}_2\text{O}$) eldesi. %43 B_2O_3 içeren kolemanit çeneli kırıcılarda 35-50 mm'ye ve çekiçli kırıcıda ise 10mm ye kadar ufaltılır. Döner kalsinasyon fırınına verilir. Bu fırın fuel oil yakılarak elde edilen sıcak gazlarla ısıtılmaktadır. Yaklaşık 400°C sıcaklığındaki fırında kolemanitin kristal suyunun hepsi giderilir. Kalan kolemanit % 52-55 B_2O_3 içermektedir. Bilyalı değirmende 1mm ye öğütüldükten sonra, karıştırıcı reaktörde % 92.5 luk teknik H_2SO_4 ile reaksiyona sokulur. Su buharı ile ısıtılan reaktörde sıcaklık 95°C kadardır.



(Susuz Kolemanit)

(Borik asid) (Alçı taşı)

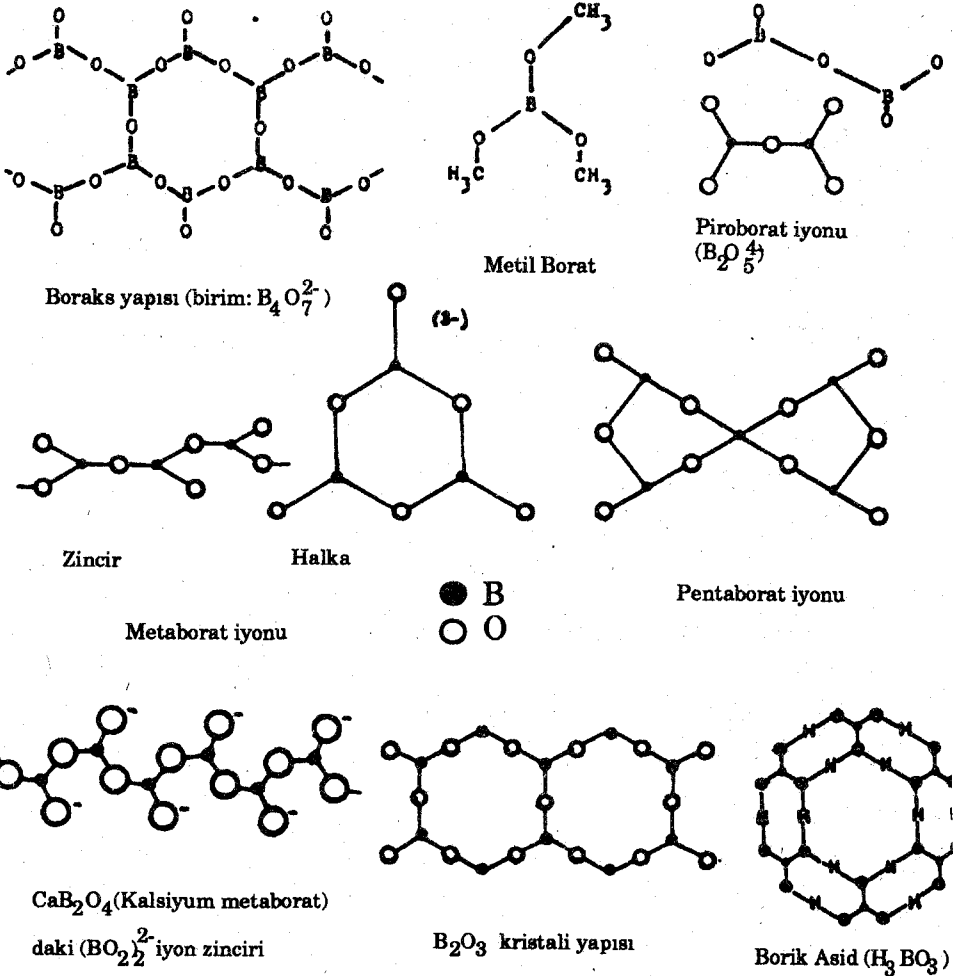
Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülür, Borik asid Alçıtaşı'ndan kurtarılır. Derişik süzüntü kristallendiricide 30°C 'da kristallendirilir. Borik asid kristalleri santrifüjlenerek ayrılır. Kristaller % 3 nemli olduklarından kurutularak paketlenirler. 25000 ton/yıl kapasiteli Etibank Bandırma Borik asid işletmelerine ait üretim akış şeması Şekil (2) de gösterilmektedir.

($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$) sistemiyle çalışmalar göstermiştir ki HBO_2 ve H_3BO_3 en stabil Borik asidlerdir. Borik asidin yaprağımsı kristalleri, Hidrojen bağlarının katıldığı BO_3 gruplarının oluşturduğu bir tabaka yapısına sa-

hiptir. Şekil (1). Borik asid, çok zayıf bir asiddir ve su buharıyla sürüklenir. pK_{a1} : 9.2

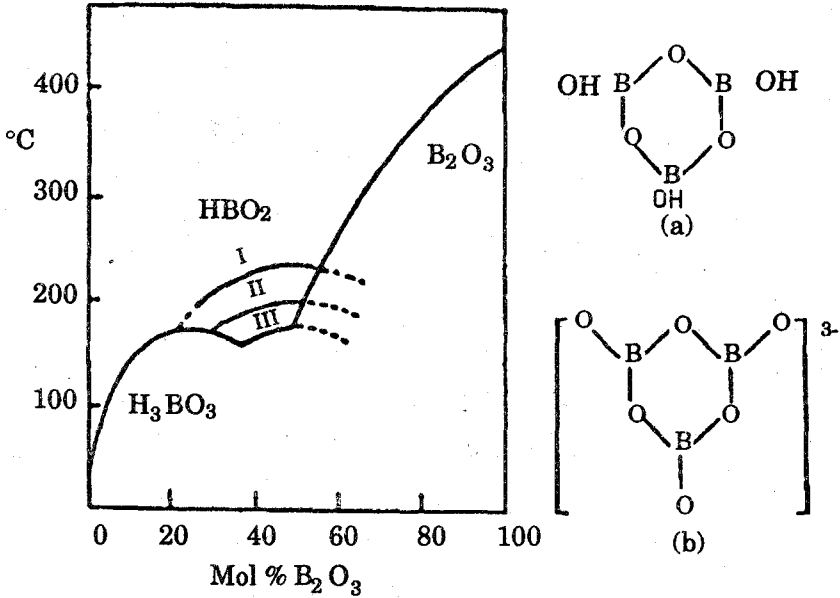


Boratların kristal analizi silikatlarınkine bir benzerlik gösterir. Yalnız burada tetraedral SiO_4 ler yerine triangular BO_3 birimleri yer almaktadır. Borat'ların en tanınanı metaborat'lardır. Zincir yada halka şeklinde olabilirler. $Na_3B_3O_6$ formüllü Sodyum metaborat halka şeklinde iyonlar içerir. Kalsiyum metaborat ise, 2+ metalborat örneğidir ve Ca^{2+} iyonlarıyla birbirlerine tutunan negatif yüklü zincirlerden oluşur.



Şekil (1) Borat yapılarından örnekler

Metabörük asidin üç polimorfunun sudaki çözünmesi ve kristallenme hızları çok farklıdır. Ortorombik olan kararlı metabörat asidinde (III, E.N.17 °C, ρ : 1.78) bu hızlar en büyük, kübik yapıdaki kararlı metabörat asidinde (I, E.N.236 °C, ρ : 2.486) en düşüktür. Metabörat asidinin polimorflarından diğeri (II, E.N.201 °C, ρ : 2.044) açık bir kaptaki, 130-140 °C'de Ortobörat asidi'nin su kaybetmesiyle hazırlanır. En kararlı yapı (I) Monoklinik yapıdaki türün kapalı bir kaptaki yüksek sıcaklıkta ısıtılmasıyla elde edilir. I ve B_2O_3 'ün yoğunluklarının yakınlığı ve B_2O_3 kristallendirilmesinde I'in başlatıcı olarak kullanılabilmesi benzer yapıda olduklarını düşündürmektedir. HBO_2 (III)'de siklik $H_3B_3O_6$ molekülleri birbirleriyle (O-H-O) bağlarıyla (2.74 Å) tabakalar oluşturacak şekilde bağlanmıştır. metabörat'larda hem halkalı hemde zincir şeklinde iyonlar bulunur. Sodyum ve potasyum metaböratlarda ($Na_3B_3O_6, K_3B_3O_6$) halkalı $B_3O_6^{3-}$ iyonu vardır. Şekil (2-a,b)



Şekil (2). $B_2O_3 - H_2O$ sistemi faz diyagramı.

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

Oksijen: Bor

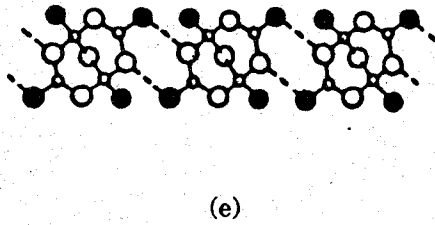
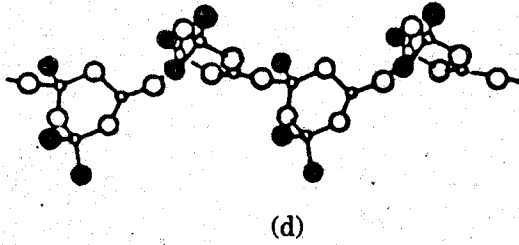
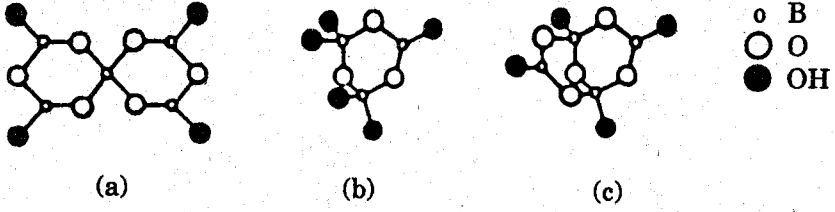
Oram

- (3:1) Ortoborat'lar. Bağımsız BO_3^{3-} iyonları
- (5:2) Piroborat'lar. Bağımsız $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ iyonları
- (2:1) Metaborat'lar. $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ve $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi siklik ve zincir iyonlar
- (3:2) $(\text{B}_4\text{O}_7)_n^{2n-}$ gibi ara şekillerle birlikte, B_2O_3 ve $\text{B}_5\text{O}_{10}^{5-}$ de olduğu gibi BO_3 gruplarının yapının bütün köşelerini paylaştığı (amfibol zinciri B analogu) iki boyutlu tabaka zincir yapısı.

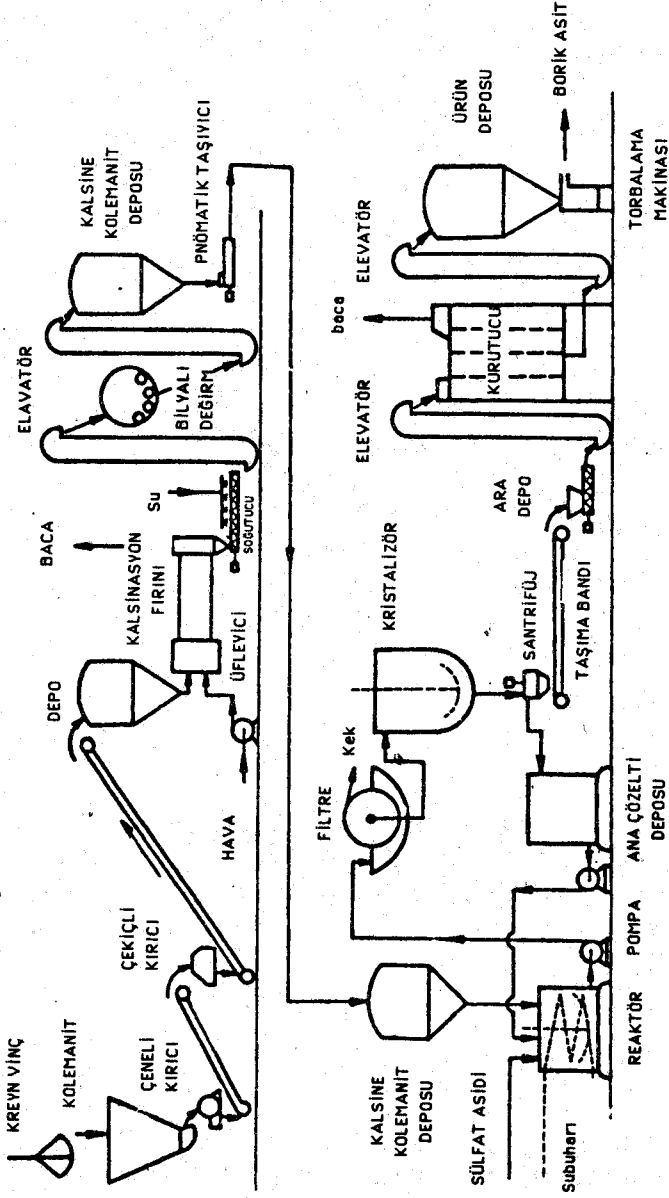
Bor atomu, Borat komplekslerinde 3 veya 4 koordinasyon sayılı olabilir. Tablo (2) de Bor-Oksijen bileşiklerindeki Bor koordinasyonundan örnekler verilmektedir.

| Yalnız BO_3 | BO_3 ve BO_4 | Yalnız BO_4 |
|--|--|--|
| H_3BO_3 | B_2O_3 | BPO_4 , BaSO_4 |
| $\text{InBO}_3, \text{YBO}_3, \text{ScBO}_3$ | HBO_2 (monoklinik) | $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ |
| $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ | $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ |
| $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ | $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{ClB}(\text{OH})_4$ |
| $\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{OH}$ | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CuClB}(\text{OH})_4$ |
| $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5, \text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ | Karışık koordinasyon grubu örnekleri | |
| $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ metaboratlar, | | $\text{Mg}(\text{OH})_3$ B.O.B $(\text{OH})_3$ de $\text{BO}(\text{OH})_3$ |
| $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, | | $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da $\text{BO}_2(\text{OH})_2$ |
| NaBO_2 KBO_2 | | $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ da $\text{BO}_3(\text{OH})$ |

Tablo (2). Okso Bileşiklerinde Bor koordinasyonu



Şekil (3). Kompleks Borat iyonları. a) $\text{KH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'da $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, b) $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5$ da $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$, c) Boraks'da $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ d) $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$, H_2O 'da $(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3)_n^{2n-}$ sonsuz zincir iyonu, E) Boraks'da $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ Hidrojen bağlı sistem



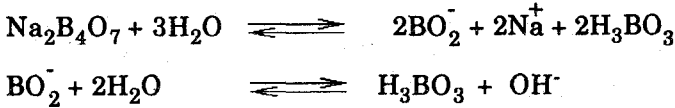
Şekil 4- Etibank

(II) BORAKS

Boraks, tetraborik asidin Sodyum tuzudur. Renksiz, saydam, su-
daki çözeltisi bazik reaksiyon gösteren bir tuzdur. Doğada, Tinkal
($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) minerali şeklinde
bulunduğu gibi, bazı boratlardan da elde edilebilir. 10 mol su içeren
türü prizmatik kristaller, 5 mol su içeren türü oktaedrik kristaller
şeklinde. Susuz Boraks kristalleri, Boraks'ın 320-400 °C'da ısıtılması
ile elde edilir. Bu amaçla ham veya rafine Boraks dekahidrat kalsine
edildikten sonra eritme fırınında eritilmektedir. Ürün ham susuz Boraks
yada rafine susuz Boraks şeklinde olmaktadır.

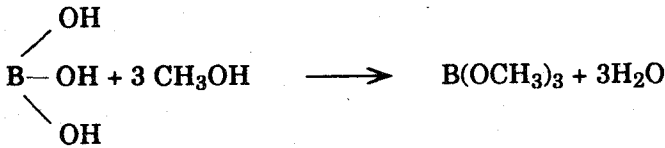
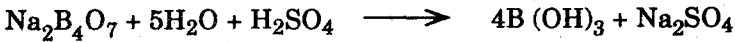
Dünyanın en zengin Tinkal yatakları Eskişehir-Kırka bölgesinde
bulunmaktadır.

Derişik bir Boraks çözeltisinde serbest Borik asid ile metaborat
anyonu, seyreltik çözeltide ise bunun da hidrolizi ile oluşan hidroksil
anyonu vardır.

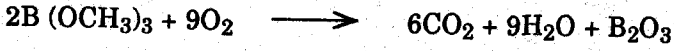


Bu nedenle çözelti sulandırıldığı ölçüde hidroliz daha da ilerleye-
cek ve çok seyreltik bir Boraks çözeltisinde disosie olmamış Borik asid,
hidroksil anyonu ve sodyum katyonu bulunacaktır.

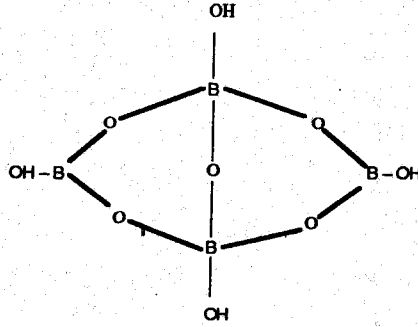
Bir kapsül içine biraz Boraks, üzerine derişik H_2SO_4 , metil yada
etil alkol katılarak amyant üzerinde alttan ısıtırsa, Borik asidin esteri
oluşur ve buharlaşarak, yakıldığında yeşil bir alev vererek yanar.



Borik asidin trimetil esteri yakılınca Borik asid anhidridine
dönüşür.

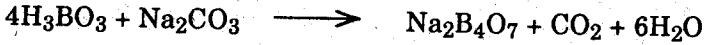


[B₄O₅(OH)₄]²⁻ bileşimindeki Boraks anyonunun yapısı şöyle şematize edilebilir:



ÜRETİMİ

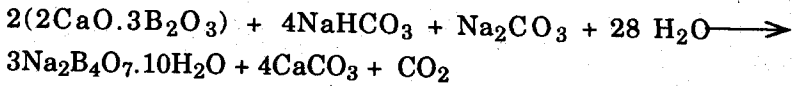
1) Borik asidin Sodyum karbonat ile reaksiyonuyla Boraks üretimi.



Boraks çözeltisi 60 °C' in üzerinde ise Boraks pentahidrat (5H₂O), daha düşük sıcaklıklarda ise Boraks dekahidrat (10H₂O) kristallenir. Dekahidrat kolay su kaybettiğinden korunması pentahidrattan daha zordur.

2) Kolemanit'ten Boraks üretimi.

Öğütülmüş kalsine Kolemanit, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ ile reaksiyona sokulur. Oluşan CaCO₃ çamuru süzülerek, ana çözelti kristallendirilir.



3) Tinkal'den Boraks üretimi.

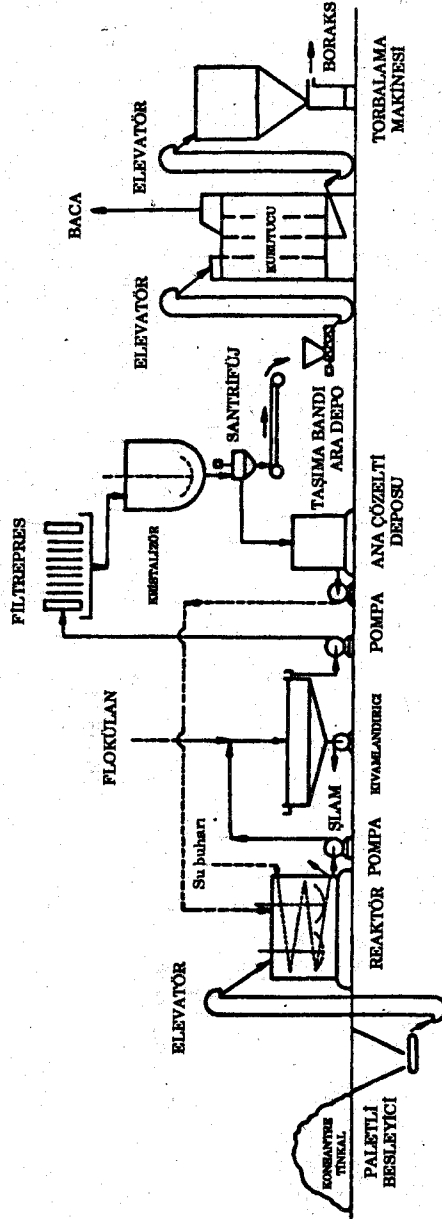
(Na₂B₄O₇·10H₂O), ham Boraks şeklindeki cevher beraberinde bulunan kilden, çok az miktarda bir çöktürücü kullanılarak, kur-tarılmaktadır. Maliyet açısından Kolemanitten başlayarak yapılan üretimden daha az masraflıdır.

Üretim kesintili olarak yapılmaktadır. Şekil (3). Bir evvelki işlemden santrifüjde Boraks kristallerinden ayrılan Boraks ana çözeltisi, indirekt olarak su buharı ile ısıtılan, çift karıştırıcılı iki reaktöre alınır. Yaklaşık 10 mm tanecikli konsantre Tinkal, paletli besleyici ve elevatörle reaktöre yüklenir. 95-100°C sıcaklıkta ve karıştırarak çözündürülür. Tinkal beraberindeki kil, çözeltide koloidal haldedir. Çöktürebilmek amacıyla, ana çözeltinin onbinde birkaç oranında floküle edici -iyonik olmayan- bir çözelti katılır. Kil birkaç dakikada çöker. Dipekteki killi çözelti kısmı (şlam) reaktörün altından alınır ve kısmen berrak olan üstteki çözelti filtrepresten geçirilerek kristalizöre gönderilir. Kristallendiricide oluşan magma, santrifüje verilerek kristaller ana çözeltiden ayrılır. Bu ana çözelti su buharı ile ısıtılan depolara gönderilir.

Santrifüjden alınan % 5 nemli Boraks dekahidrat kristalleri bir ara depoya ve oradan da elevatörle kurutuculara verilerek, 60°C'ı aşmayan sıcaklıkta kurutulup depolanır ve torbalanır. Kristal Boraks dekahidrat (BDH) % 99.5 safıktadır.

4) Boraks dekahidrat, ayrıca, kernit (4H₂O'lu), uleksit, pandermit veya Boraks içeren göl sularından da elde edilmektedir.

55000 ton/yıl kapasiteli, Etibank Bandırma Fab. Tinkal'den Boraks üretimi akış şeması Şekil (3) de gösterilmektedir.



Şekil 5. Tinkal'den Boraks üretimi basitleştirilmiş akış şeması (Bandırma, Etibank Fab.)

(III) SODYUM PERBORAT

(Sodyum Borat-peroksidhidrat, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

50 °C' in üstündeki sıcaklıklarda ağartıcı özellik göstermesinden dolayı, özellikle, tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak, deterjan ve sabun üretiminde kullanıldığı gibi, elektro kaplama, boyacılık, dişçilik, tutkal üretimi, kozmetik, organik peroksidlerin üretimi, butadien, etilen gibi monomerlerin polimerizasyon reaktifi olarak da kullanılmaktadır. 1972 yılında Avrupa'daki tüketimi 450000 ton olmuştur.

ÜRETİMİ

1) Tinkal'den başlayarak üretilmesi.

Önceleri rafine Boraks dekahidrat kullanılmaktayken, bugün ham konsantre Tinkal kullanılmaktadır.

Boraks çözeltisi % 50'lik NaOH çözeltisi ile stökiometrik oranda indirekt olarak su buharı ile ısıtılan reaktörde karıştırılıp, Sodyum metaborat çözeltisi elde edilir. Bu çözelti basınçlı döner filtrelerden süzülerek çözünmeyen kısımlardan ayrılır. Çözelti bir hava soğutucusunda ters hava akımı ile soğutulur ve tanklara depolanır. Buradan bir pompa ile, dıştan soğutmalı sınıflandırıcı tipte bir kristalizöre gider. Kristalizöre sürekli olarak verilen % 70'lik H_2O_2 çözeltisi ile Sodyum perborat oluşur ve gitgide büyüyen kristaller kristalizörün dibine çökerler.



Kristallendiricideki çözelti H_2O_2 ' in bozunmasını katalizleyecek ağır metal iyonlarını içermemelidir. Kristallendiricinin dibinden alınan ve kristalleri içeren magma, üstten hareketli otomatik kazıyıcı, sepet tipinde bir santrifüje yüklenerek ana çözeltiden ayrılmakta, kazınarak alınan nemli kristaller bir akışkan yatak kurutucuda kurutulmaktadır.

Ürünün aktif oksijeni % 10.3, (1:2) B₂O₃ oranı % 22.6'dır.

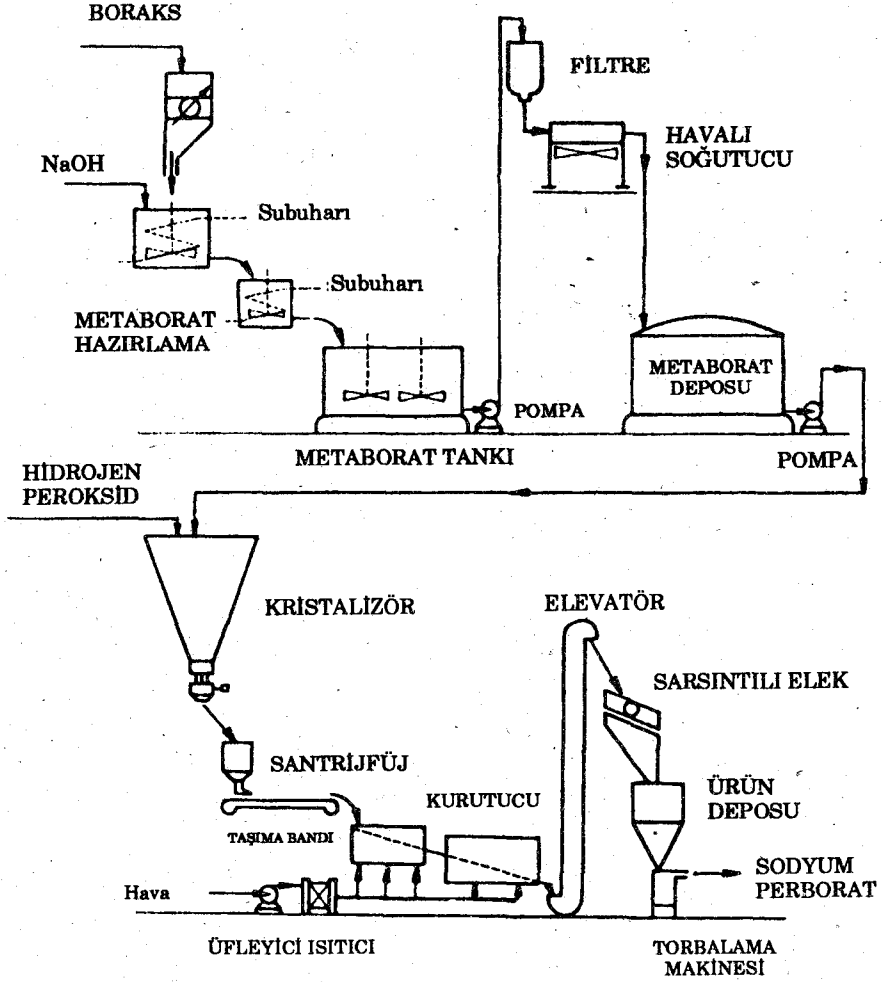
20000 ton/yıl kapasiteli, Etibank, BandırmaFab., Sodyum perborat üretimi akış şeması Şekil (4)'de gösterilmektedir.

2) Elektroliz yöntemi ile üretilmesi.

Küçük çaptaki üretimler için kullanılan bu yöntemde, Sodyum perborat, Na₂CO₃ içeren doymuş rafine Boraks dekahidrat çözeltisinden anodik oksidasyonla elde edilir. Rafine Boraks, soda ve az miktarda kromat içeren elektrolit çözeltisi, çinko çerçeveler arasına gerilmiş platin örgülü anodlar ve demir katodlar arasında yüksek bir akım yoğunluğunda (50amp/dm²) elektroliz edilir. Elektroliz edilen çözeltinin 10 °C'ın altına soğutulmasıyla perborat kristallenerek ayrılır. (5.2 kw saat/kg kuru tuz)

3) 1 mol Na₂O₂, 4 mol Borik asit ile karıştırılırsa Perboraks elde edilir.





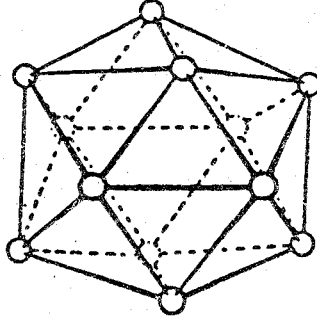
Şekil 6. Sodyum Perborat üretimi basitleştirilmiş akış şeması (Bandırma, Etibank Fab.)

(IV) (REFRAKTER BOR BİLEŞİKLERİ

BOR KARBÜR

B_4C , elmas gibi çok sert bir cisim olduğundan, teknikte delici, yontucu, aşındırıcı, zımparalayıcı olarak kullanıldığı gibi, araştırmada, nükleer zırh (nötron absorblayıcı), nükleer reaktörlerin kontrol çubuklarında da kullanılmaktadır.

Karbon dirençli bir elektrik fırınında, 2600 °C' da, B_2O_3 'ün kok (petrol koku) ile ısıtılarak oluşturulan reaksiyonundan siyah kristaller şeklinde elde edilir. % 99 safıktadır.



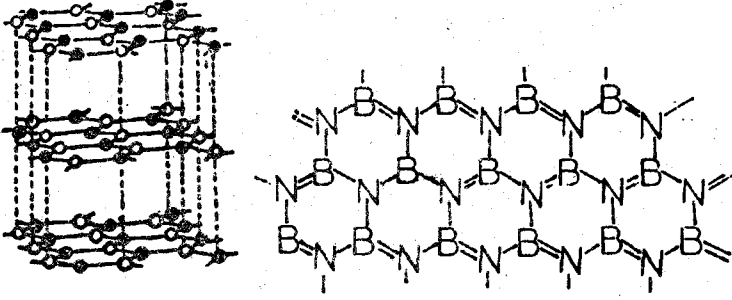
Şekil 7. Kristal Bor ve B_4C ' deki ikosahedral B_{12} grubu

BOR NİTRÜR

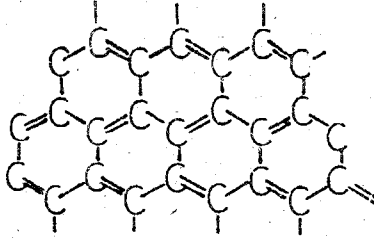
Birbirine bağlanmış bir Bor ve bir Azot atomu, iki karbon atomununki kadar sayıda elektrona sahiptir. Dolayısıyla, C bileşiklerinin B-N analogu olan çok sayıda bileşik vardır. Bornitrit $(BN)_x$ ' grafitin yapısına çok benzer bir yapıdadır. Şekil (5).

Borazon, BN, iki türlü katı şekil gösterir. Birisi, hegzagonal sistemde grafit tabakaları gibidir, kaydırıcı olarak kullanılır. İkinci şekli ise elmastan daha sert olup kübik kristaller şeklindedir. Refrakterlerde, yüksek sıcaklık kaydırıcısı, dielektrik, kimyasal donatım parçaları, aşındırıcı olarak kullanılmaktadır.

Bor Karbür ve Borazon bilinen en sert bileşiklerdir.



Bor Nitrür'ün (BN) kristal yapısı



Grafit

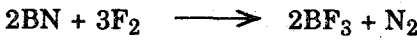
Şekil (8)

Yapı olarak grafitte benzemekle birlikte, Bornitrür'ün fiziksel özellikleri çok farklıdır. BN, beyaz, çok iyi bir yalıtkan olup, diamanyetik susseptibilitesi grafitinkinden çok fazla küçüktür.

BN, çok stabil olmasına rağmen, kızıl derecede su buharıyla bozunur.



Flor ve HF ile, düşük sıcaklıklarda,



BORÜRLER

Metal oksidin, yüksek sıcaklıkta (2000 °C), vakumda, B₄C ve C ile indirgenmesiyle elde edilirler.



Diğer bir yöntem de erimiş boratların elektrolizidir.

Borürler yüksek erime noktalı, sert, iyi iletken ve refrakterdirler. ancak, Na_2O_2 gibi bazik oksidanlar sıcakta parçalarlar.

TiB_2 (Titan diborür) ve ZrB_2 (Zirkon diborür)' ün erime noktaları $3000\text{ }^\circ\text{C}$ ' in üzerinde olduğundan, süper refrakter maddelerdir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, özel amaçlarla, uçak ve roket refrakteri olarak kullanılırlar.

Kiessling'e göre, metal borürler şu düzenlerde olabilirler:

- a) İzole Bor atomları (M_2B)
- b) Zig-zag zincirler (MB)
- c) Çift zincirler (M_3B_4)
- d) Hekzagonal tabakalar (MB_2)
- e) Üç boyutlu şebekeler (MB_6)

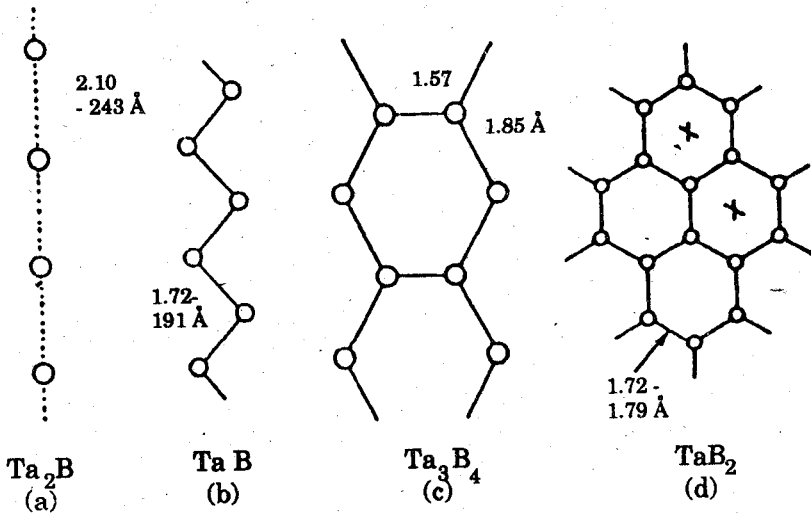
Şekil (10) de, FeB zig-zag zincirlere örnektir. Trigonal prizmaların köşelerinde Fe atomları, merkezlerde B atomları vardır. Bor atomları kovalent bağlıdır. AlB_2 hekzagonal tabakalara örnektir. CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 ve lantanitlerin borürleri, birim hücrenin merkezini Bor atomlarının işgal ettiği bir oktaedron kübik yapı gösterirler.

MnB_2 (min % 6 Mn ve min % 18 B) demir alaşımları yapımında kullanılır.

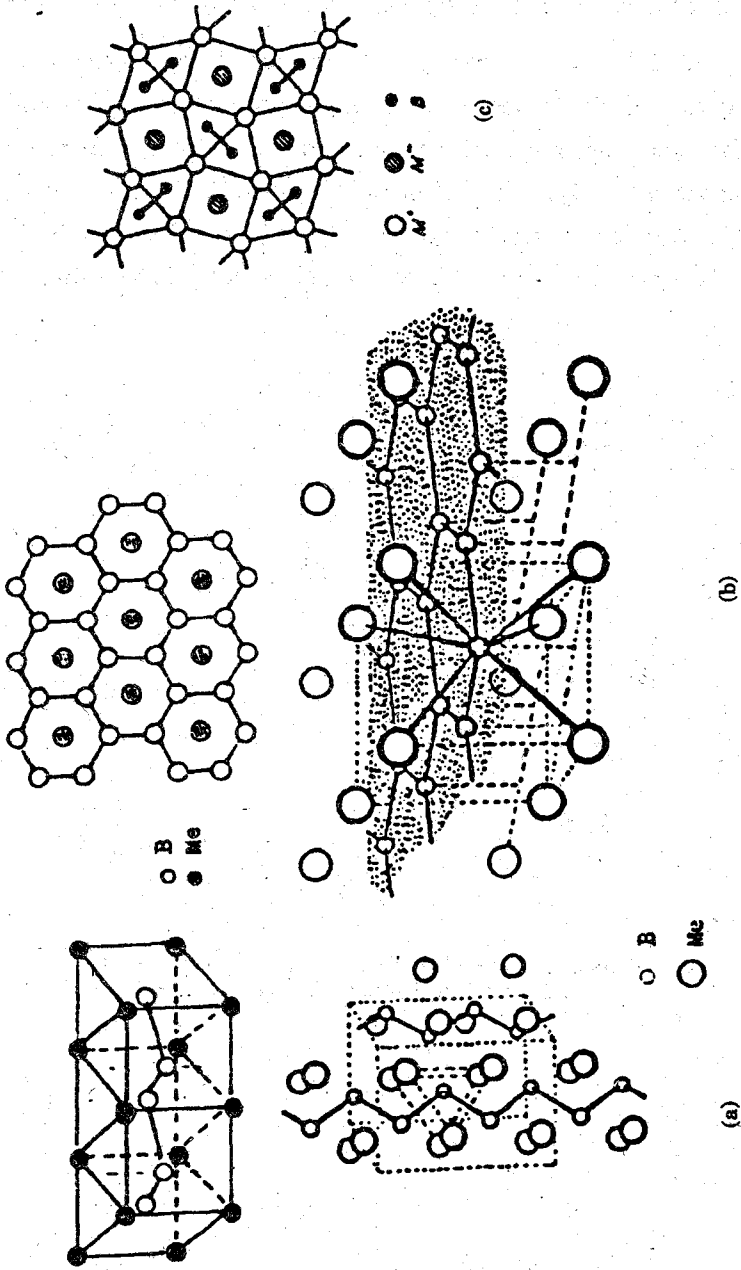
FeB 'de herbir Bor atomu 6 Fe atomu ile sarılmıştır. (Fe-B, $2.12-2.18\text{ }^\circ\text{A}$) fakat Bor atomlarının en yakın komşuları yine iki Bor atomudur ($1.77\text{ }^\circ\text{A}$). Bu nedenle Bor atomları sonsuz zincir oluştururlar. AlB_2 'de Bor atomları aralarında Al'ların bulunduğu tabakalarda yerleşmiştir. Bir Bor tabakasının yapısı grafit yapısındaki bir tabakanınkiyle aynıdır, herbir bor atomu diğer üç Bor atomundan eşit uzaklıktadır. ($1.73\text{ }^\circ\text{A}$). ve 6 Al atomu tarafından sarılmıştır. Yapı Alüminyum atomları trigonal bir prizmanın köşelerinde olmak üzere düzenlenmiştir. Tabakalı Borürlerin çoğu AlB_2 yapısındadır. Ancak, Mo-B ve W-B sistemlerinde Me_2B_5 ideal bileşimli fazlar da bulunmaktadır. Bunlarda Şekil (9 - d) de gösterilen hekzagonal tabakalaşmada X ile işaretlenen noktalara B

atomları girmiştir. Bazı Borür'lerin yapısı Şekil (9) de gösterilmektedir. örnek olarak başlıca 4 türe ait örnekler veren Ta-B sistemi alınmıştır.

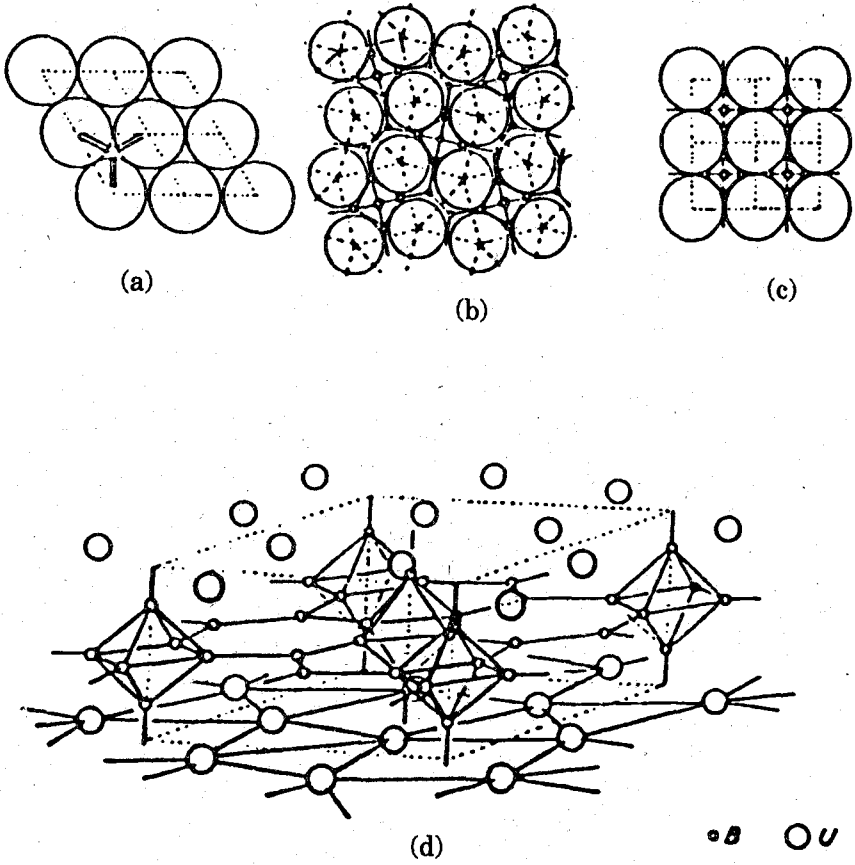
Daha yüksek (Me-B) oranlarında ilgi çekici, üç boyutlu, Bor'lu şebekeler gözlenmiştir. Örneğin CaB_6 'da ve aynı yapıdaki çok sayıdaki bileşikte Bor şebekesi köşelerinden birleşmiş oktahedral B_6 grupları içerir ve şebekenin büyük boşluklarında (Şekil 10) 24 Bor atomu ile sarılmış Ca atomları yerleşmiştir (Ca-B, 3.05 Å°). Bu yapıda (B-B) uzaklıkları (Fe-B) ve (AlB_2) yapılarındaki gibi yaklaşık 1.7Å°dür.



Şekil (9). Borür'lerde Bor atomlarının yerleşimi. a) İzole Bor atomları b) Tek zincir c) Çift zincir d) Hekzagonal tabaka.



Şekil (10) Kristal yapılarından örnekler. a) FeB b) AlB₂ c) M₂M'B₂Bortir'lerde.



Sekil (11). Metal Borür'lerin kristal yapıları. a) Tabakalar arası trigonal prizma boşluklarındaki Bor ile UB_2 (AlB_2)'de metal tabakası b) Tabakalar arası 6 ve 8 koordinasyonlu UB_4 durumu c) CaB_6 (ThB_6) yapısında metal tabakası d) UB_4 yapısı