

LIT.: R. E. Kirk, D. F. Othmer, ed., Encyclopedia of chemical technology, New York 1947—57. — L. S. Pratt, The chemistry and physics of organic pigments, New York 1947. — K. Holzach, Die aromatischen Diazoverbindungen, Stuttgart 1947. — K. H. Saunders, The aromatic diazocompounds and their technical applications, London 1949. — H. E. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1952. — H. Wahl, Matières colorantes, u djelu: V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin, Traité de chimie organique, vol. XXII, Paris 1953. — F. Weiss, Die Küpenfarbstoffe und ihre Verwendung in der Färberei und im Zeugdruck, Wien 1953. — K. Venkataraman, The chemistry of synthetic dyes, New York 1955. — H. A. Lubs, The chemistry of synthetic dyes and pigments, New York 1955. — H. H. Vorozhynov, Основы синтеза промисловых продуктов и красителей, Москва 1955. — И. И. Воронцов, Полупродукты анилиноокрасочной промышленности, Москва 1955. — М. А. Чекали, Химия и технология органических красителей, Москва 1956. — В. М. Богославский, Н. Г. Лантов, Химия красителей, Москва 1957. — W. Seidenfaden, Künstliche organische Farbstoffe und ihre Anwendungen, Stuttgart 1957. — Colour Index, 2nd ed., vol. 1—4, Bradford 1956—58. — H. Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe, Basel-Stuttgart, 1958. — Symposium über Farbenchemie, Chimia 15, 1—227, 1961. — F. H. Moser, A. L. Thomas, Phthalocyanine compounds, New York 1963. — W. Foerst, Herausg., Müllmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., München-Berlin 1951—1964 (do Silice). — A. J. Cofrancesco, Anthraquinone and related quinoid dyes, H. E. Nurstein, Azine dyes, R. F. Johnson, A. Zenhäuser, H. Zollinger, Azo dyes, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2nd ed., New York 1963.

E. Guštak

BOR (borum, B, at. br. 5, at. tež. $10,811 \pm 0,003$), kemijski element, jedini nemetal treće grupe periodnog sistema elemenata. U Zemljinoj kori sadržano ga je prosječno $8 \cdot 10^{-4} \%$, dakle otprilike koliko samarijuma, gadolinijuma, disprozijuma ili torijuma, a više nego npr. kositra i joda. Hlapljivost nekih spojeva bora dovodi do njegove koncentracije iz rezidualnih magmatičkih talina u pegmatitima i također u plinskoj fazi, u pneumatolitima (uglavnom boro-alumosilikatu turmalinu). Na površini Zemlje on zbog topljivosti nekih borata migrira i koncentrira se u morima i jezerima. Bogata nalazišta bora su stoga na razmjerno rijetkim mjestima bilo u vulkanskim kišom siromašnim krajevima ili u isušanim morima i jezerima. Sva tla sadržavaju tragove bora, koji je za neke kulture neophodan. Bor se u elementarnom stanju i u obliku legura upotrebljava poglavito u metalurgiji. Od njegovih spojeva neki se odavna upotrebljavaju u industriji stakla i keramici, u industriji sapuna i detergenata, u mnogim drugim industrijama i u medicini; elementarni bor i neki njegovi spojevi u novije vrijeme dobivaju sve veću važnost u nuklearnoj i raketnoj tehnici.

Prema legendama, stari su Babilonjani prije više od 4000 godina donosili boraks preko Himalaja i njihovi su ga zlatari upotrebljavali pri obradivanju metala. Tvrdilo se također da su stari Egipćani upotrebljavali boraks pri mumificiranju mrtvaca. Glazure s borakom pravile su se u Kini prije g. 300. Kažu da je Marco Polo u kasnom XIII st. prvi donio boraks u Evropu iz Mongolije. Od onda boraks se redovito donosio karavanima iz Centralne Azije u Evropu, gdje se upotrebljavao pri lemljenju zlata i za glaziranje keramike. Sirovi boraks uvožen iz Tibeta nazivao se «tinkal». G. 1702 W. Homberg je iz boraksa dobio bornu kiselinu, a 1782 T. Baron je sintetizirao boraks iz borne kiseline i natrijumske soli. God. 1807 i 1808 gotovo istovremeno su elementaran bor u vrlo nečistom stanju iz borne kiseline izolirali H. Davy (elektrolizom) i J.-L. Gay-Lussac sa L.-J. Thénardom (redukcijom s pomoću kalijuma). H. Moissan je prvi (1892) dobio amorfan bor čistoće iznad 98%, a čisti kristalizirani bor dobio je 1909 E. Weintraub grijući električnim lukom smjesu bor-klorida i vodika. Arapi su tinkal zvali *burag* pa su odatle dobili ime boraks i bor.¹

Prirodni element bor smjesa je dvaju izotopa, ^{10}B i ^{11}B , u omjeru prosječno 18,83 : 81,17. Omjer izotopa nije sasvim jednak u mineralima bora iz različitih krajeva, tako da srednja atomska težina bora varira unutar granica $\pm 0,003$.

Elektronska konfiguracija atoma bora je $1s^2, 2s^2, 2p^1$, te je on u svojim spojevima redovito trovalentan. U periodnom sistemu elemenata nalazi se u grupi IIIa (B, Al, Ga, In, Tl). Bor je elektronski nezasićen element. On je jedini nemetal koji ima manje od 4 elektrona u vanjskoj ljusci (koji ima manje valentnih elektrona nego valentnih orbitala, tj. tri elektrona a četiri orbitale); uslijed toga on stvara koordinacijske spojeve koji su u određenom pogledu slični spojevima četverovalentnog ugljika i silicija, ali su u drugom pogledu jedinstveni u kemiji (v. dalje Borani i Borati u ovom članku). U prirodi bor dolazi gotovo isključivo u obliku spojeva s kisikom, i to kao borna kiselina i njezine soli, borati; jedine iznimke su avogadrit $(\text{K,Cs})\text{BF}_4$ i ferucit, NaBF_4 .

Najvažniji minerali bora jesu kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Drugi boratni minerali navedeni su dalje u odsjeku o boratima. Datolit je kalcijum-borosilikat $\text{CaBSiO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, turmalin je boro-alumosilikat $(\text{Na, Ca})(\text{Li, Al})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Do početka XIX st. glavni izvor spojeva bora bio je azijski «tinkal». Sredinom XVIII st. nađeno je da neki topli izvori i ekshalacije vodene pare (soffioni) u Toskani sadržavaju bornu kiselinu (koja se u blizini mjesta Sasso nalazi i kao mineral «sa-

solin»), ali tek kad je de Lardere 1828 upotrijebio toplinu «soffiona» za uparavanje boronosnih voda, Italija je postala najvažniji proizvođač bora. U drugoj polovini XIX st. počeli su se kopati borati u Čileu (uleksit), Kaliforniji (kolemanit), Nevadi (boraks) i obnovljena je proizvodnja u Turskoj nedaleko luke Panderma na Mramornom moru (pandermit). Ali na svim tim i drugim nalazištima ili je prestala eksploatacija ili je zadržala samo lokalni karakter otkad se počevši od 1927 sa nalazištima kernita u mjestu Boron, Kramer district, Kern county, i boraksa u isušanom jezeru Searles lake kraj mjesta Trona, oboje u Kaliforniji, USA razvila u najvećeg proizvođača spojeva bora na svijetu (daje $\sim 95\%$ svjetske proizvodnje). Od 1951 drugo mjesto zauzela je Turska sa novootkrivenim nalazištima u centralnoj Anatoliji. SSSR pokriva svoje potrebe na boru sa nalazišta ašarita i hidroboracita u području jezera Inder u Kazahstanu (mjesto Inderborskij na r. Uralu), a Njemačka D. R. sa nalazišta soli zaostalih po isušanju mora kraj Stassfurta nedaleko Magdeburga.

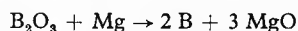
ELEMENTARNI BOR

Svojstva elementarnog bora. U literaturi opisan je velik broj različitih modifikacija kristalnog bora, ali čini se da su mnogi autori, u stvari, opisivali boride ili pseudomorfije po tvari iz koje je bor dobiven. Dokazanim se mogu smatrati tri kristalne modifikacije i jedna amorfna. α -Romska modifikacija, d_4 2,35, nastaje kad se bor priprema na temperaturama iznad 1300°C , tetragonska modifikacija, d_4 2,31, kad je temperatura pripreme između 1100 i 1300°C , β -rompska, d_4 2,46, kad je temperatura pripreme između 800 i 1000 , a amorfna kad se bor dobije na temperaturi ispod 800°C . Kristalni bor je obično crn i neproziran s metalnim sjajem; pokazalo se, međutim, da izolirani kristali rompskih modifikacija propuštaju vidljivo crveno svjetlo. Amorfni bor tvori prašak žute do smeđe boje. Podaci o fizičkim svojstvima bora u literaturi mnogo se među sobom razlikuju, vjerojatno zbog različite čistoće uzorka na kojem su određeni. Prema najnovijim mjerjenjima bor ima t. t. $\sim 2300^\circ\text{C}$, t. k. 2550°C , tvrdoću po Mohsu 9,3, spec. toplinu $4,97$ u plinovitom stanju, $2,65$ u kristalnom stanju, a u amorfnom stanju $2,86$ cal/mol $^\circ\text{C}$ na 25°C (porastom temperature raste), koeficijent toplinskog rastezanja $8,3 \cdot 10^{-6}$ cm/ $^\circ\text{C}$. Specifični električni otpor bora pročišćenog zonskim taljenjem iznosi $4 \cdot 10^4 \Omega$ m na običnoj temperaturi i s povišenjem temperature opada do $4 \cdot 10^{-2} \Omega$ m na 1000°K . Vodljivost raste još brže ako bor sadržava nešto ugljika.

Kemijsko ponašanje elementarnog bora zavisi u znatnoj mjeri od stanja razdjeljenja (veličine čestica): masivni kristalni bor je razmjerno inertan prema nizu tvari s kojima amorfni bor reagira spremno, a katkad i žestoko. Tako kristalni bor na 750°C s kisikom ne reagira, a amorfni je već na 700°C piroforan (spontano se zapali i sagorijeva na bor-oksidi), s klorom kristalni bor na 550°C tek počinje da reagira, a amorfni već na 400°C potpuno reagira dajući BCl_3 , s vodom na 100°C kristalni bor ne reagira, a amorfni reagira sporo, a isto tako s razrijeđenom dušičnom kiselinom; s vrućom koncentriranom dušičnom kiselinom kristalni bor reagira sporo, a amorfni žestoko dajući bornu kiselinu. Prema rastaljenom natrijum-hidroksidu kristalni je bor inertan, s rastaljenim natrijum-karbonatom na 850°C potpuno reagira. Prema vodik u bor na crvenom žaru inertan, i amorfni bor počinje reagirati tek na 840°C dajući hidrid bora. Na zraku (amorfni) bor sagorijeva crvenkastim plamenom, pri gorenju u kisiku isparava se nešto elementarnog bora i plamen dobiva karakterističnu zelenu boju. Sa fluorom bor reagira i na običnoj temperaturi dajući BF_3 . Sa sumpornom kiselinom reagira tek na povišenoj temperaturi, s fosfornom tek na 800°C , pri čemu je reducira na fosfor. S dušikom se bor na 900°C spaja u nitrid BN, koji stoga nastaje kao sporedni produkt pri sagorijevanju bora u zraku. Bor-nitrid nastaje i reakcijom amonijaka s borom na povišenoj temperaturi. S većinom metala se bor na visokim temperaturama spaja dajući boride. S ugljikom se spaja dajući karbid B_4C . S oksidirajućim sredstvima praškasti amorfni bor spremno reagira, u nekim slučajevima se pri tom zapali ili čak eksplozira; kristalni bor je prema oksidirajućim sredstvima manje reaktivan.

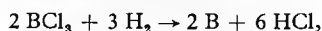
Proizvodnja i primjena bora. Elementarni bor može se industrijski dobiti redukcijom oksida, hidrida, halogenida bora (također borata i fluoroborata). Od metalotermijskih postupaka

redukcija oksida magnezijumom je najpovoljnija jer se borid magnezija na temperaturi reakcije (1900°C) potpuno raspada na elemente, za razliku od borida drugih metala koji su upotrijebljeni za redukciju. Npr. produkt dobiven aluminotermijskom redukcijom, koji je opisan kao modifikacija bora, u stvari je borid AlB_{12} . Pri industrijskoj proizvodnji bora redukcijom oksida s pomoću magnezijuma (u atmosferi vodika) smjesa se magnezija i bor-trioksida uloži u peć predgrijanu na crveni žar; toplinom reakcije

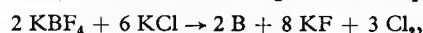


temperatura se sama povisi do bijelog žara.

Drugi postupci redukcije koji se primjenjuju i u tehnici jesu: redukcija halogenida bora vodikom:



elektroliza rastaljenih borata ili drugih bornih spojeva, npr.



i rastvaranje plinovite smjese bor-triklorida i vodika na usijanoj žici od volframa ili molibdena.

Za proizvodnju (kristalnog) bora čistoće iznad 99% treba produkt dobiven nekim od navedenih postupaka još podvrgnuti čišćenju postupcima kao što su izluživanje fluorovodičnom kiselinom, otplinjavanje i pretaljšivanje u vakuumu, kontrolirana halogenacija, zonsko taljenje.

Vrlo čisti bor dobiva se i termičkim rastvaranjem bor-hidrida diborana na 700°C i bor-bromida BBr_3 na 1000...1600°.

Elementarni bor upotrebljava se najviše u metalurgiji. Zbog njegovog velikog afiniteta prema kisiku i dušiku, bor se upotrebljava za uklanjanje kisika i dušika iz rastaljenih metala. Mali dodatak bora čelicima vrlo povoljno djeluje na njihovu termičku obradu, mehanička svojstva i otpornost protiv korozije, naročito na višim temperaturama. Mnogo se upotrebljava za proizvodnju vatrostalnih i kemijski otpornih borida i specijalnih legura koje se na njima osnivaju (v. dalje o boridima).

Metodama metalokeramike mogu se na temperaturama iznad 2000°C ili na nižim temperaturama uz dodatak veziva, kao B_2O_3 , PbB_2O_4 i dr., u struji vodika proizvoditi i različiti predmeti od elementarnog bora, pa su patentirani na taj način proizvedeni elementi startera za motore, gramofonske igle, dijelovi gromobrana, automatskih prekidača za transformatore, uređaja za paljenje u ispravljačkim i upravljačkim cijevima, regulatora napona, termoelemenata, otporskih električkih termometara.

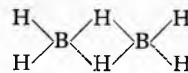
Bor se sve više upotrebljava u nuklearnoj i raketnoj tehnici. U vezi s plasticima i s aluminijumom on predstavlja odličan biološki štiti koji apsorbira neutrone a da ne stvara α -zrake velike energije. Šipke i vrpce od bora i čelika sa $\leq 2,5\%$ B upotrebljavaju se za biološki štiti i kao moderatori u nuklearnim reaktorima. U tom pogledu naročito je djelotvoran izotop bora B-10. Zbog relativno velike razlike između njihovih masenih brojeva, izotopi bora mogu se razmjerno lako razdvojiti jedan od drugog, pa se u USA bor-10 za nuklearne svrhe proizvodi industrijski. Zbog svoje velike topline sagorijevanja, bor se dodaje nekim gorivima, te je vjerojatno i sastojina goriva za rakete.

U mnogim se primjenama bor upotrebljava u minimalnim količinama, npr. za prevlačenje predmeta elementarnim borom metodom isparivanja bora na 2500°C pod sniženim pritiskom od 5...10 mm Hg, za površinsko cementiranje mekih metala tvrdim slojem borida.

SPOJEVI BORA S VODIKOM, UGLJIKOM I DUŠIKOM

Spojevi bora s vodikom (hidridi bora, borovodici, borani). Zbog svoje elektronske nezasićenosti bor ne tvori hidride BH_3 , B_2H_4 , B_3H_5 itd., općenito B_nH_{n+2} , koji bi odgovarali njegovoj trovalentnosti, nego su svi poznati hidridi bora bogatiji vodikom; tzv. »normalni« hidridi bora imaju sastav B_nH_{2n+4} , a »vodikom bogatiji« hidridi bora sastav B_nH_{2n+6} . Višak atoma vodika povrh broja koji odgovara normalnoj valenciji bora vezan je uz bor s pomoću veze za koju se u neku ruku može smatrati da predstavlja nešto između koordinativne veze i tipične metalne veze. Atomi bora u borovodicima vežu po četiri para valentnih elektrona kao atomi ugljika u ugljikovodicima, ali budući da ih sami — za razliku od ugljikovih atoma — imaju samo po tri, oni se ne

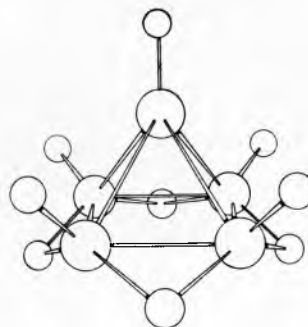
vežu — kao ugljikovi atomi u ugljikovodicima — u lance i prstene u kojima svaki od njih ima svoje atome vodika, već stvaraju između sebe vodikove mostove, npr. u hidridu B_2H_6 :



U višim borovodicima osim trocentarskih veza između bora i vodika (B-H-B) nastaju i trocentarske veze između samih atoma

bora: B-B-B i B — $\begin{array}{c} B \\ / \quad \backslash \\ B \end{array}$, pa nastaju jedinstvene konfiguracije

u kojima atomi bora zauzimaju vrhove različitih poliedara. Sl. 1 pokazuje kao primjer konfiguraciju molekule B_9H_9 .



Sl. 1

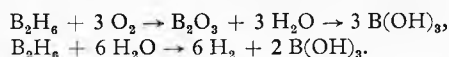
Uslijed jedinstvenog karaktera bora u njegovim spojevima s vodikom, on može tvoriti veći broj tih spojeva, a ovi opet tolik broj derivata da je kemija bora postala jedna od najzanimljivijih područja moderne kemije. Kompleksnost spojeva bora s vodikom i njihovih derivata zahtijevala je stvaranje posebne nomenklature za njih. Prema preporuci potkomiteta za nomenklaturu Američkog kemijskog društva, spojevi bora s vodikom nazivaju se *borani*; broj atoma bora u njima označuje se prefiksima di-, tri-, tetra-, penta-, heksa- itd., a broj atoma vodika arapskim brojem u zagradi na kraju imena. Spoj prikazan na sl. 1 zove se, prema tome, pentaboran(9). Derivati bor-hidrida smatraju se produktima supstitucije odgovarajućeg broja atoma vodika borana drugim elementima ili grupama. Npr. spoj $B_{10}H_{12}Br_2$ zove se dibromdekaboran(14) jer se odvodi od dekaborana(14), $B_{10}H_{14}$, supstitucijom dvaju atoma vodika bromom. Prema starijoj terminologiji u imenu borana najsiromašnijih vodikom broj atoma vodika se ne označuje nikako, a borani bogatiji vodikom smatraju se produktima hidrogenacije tih »siromašnijih« borana. Npr. B_5H_9 je pentaboran, a B_5H_{11} dihidropentaboran. (Specijalno ta dva pentaborana su se razlikovala i kao »stabilni« i »nestabilni« pentaboran.)

Do danas je dobro proučeno samo šest borana navedenih u tabl. 1. Njih je pripremio, karakterizirao i proučio tvorca kemije bora, Alfred Stock, 1912—1936. Tek više od 20 godina kasnije pripremljeni su i studirani i neki drugi borani.

Tablica 1
FIZIČKA SVOJSTVA BORANA

Ime	Formula	T. t.	T. k.	d_4
Diboran(6), diboran	B_2H_6	-164,86	-92,83	0,4698
Tetraboran(10)	B_4H_{10}	-120,8	16,0	0,56
Pentaboran(9), stabilni pentaboran	B_5H_9	-46,6	58,4	0,6468
Pentaboran(11), dihidropentaboran, nestabilni pentaboran	B_5H_{11}	-123,2	63	—
Heksaboran(10)	B_6H_{10}	-65,1	94,0	0,69
Dekaboran(14)	$B_{10}H_{14}$	99,3	213,0	0,94

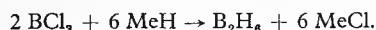
Svi su ti borani bezbojni, odvrtna vonja i vrlo otrovni. Kako se vidi iz podataka u tablici, B_2H_6 i B_4H_{10} su na običnoj temperaturi plinovi, B_5H_9 , B_5H_{11} i B_6H_{10} su tekućine, $B_{10}H_{14}$ je kristalna tvar. Plinoviti borani i pare tekućih borana nisu u čistom stanju na suhom zraku samozapaljivi, ali u prisutnosti nečistoća i na vlažnom zraku mogu se zapaliti eksplozivno. Produkt njihove reakcije sa kisikom i vodom je borna kiselina, npr.:



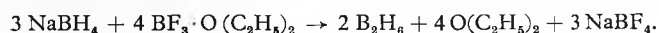
Reaktivnost opada s molekulskom težinom: B_2H_6 reagira momentano uz razvoj velikih količina topline, $B_{10}H_{14}$ treba grijati

da bi reagirao zamjetljivom brzinom sa zrakom ili vodom. Zbog reaktivnosti borana sa zrakom, sva ispitivanja s njima moraju se provoditi u vakuumu ili atmosferi suhog inertnog plina. Navedeni borani (osim možda $B_{10}H_{14}$) nisu neograničeno postojani ni na sobnoj temperaturi, raspadaju se većom ili manjom brzinom dajući vodik i borane bogatije borom. Postojanost opada ovim redom: $B_{10}H_{14} > B_5H_9 > B_2H_6 > B_3H_7 > B_4H_{10}$. Diboran se potpuno raspada na elemente ako se zagrije na 500...600°C, dekaboran(14) počinje se tek raspadati kad se počne taliti, a za njegov potpuni raspad potrebne su temperature nekoliko stotina stupnjeva više nego za potpuni raspad diborana. U mnogim organskim otapalima borani se otapaju bez raspadanja. Sa sumpornom kiselinom borani ne reagiraju.

Od svih poznatih borana jedino se diboran dobiva direktno, svi ostali dobivaju se termičkim raspadom diborana (pirolizom analognom krekovanju ugljikovodika). Diboran se dobiva lako na niskoj temperaturi s gotovo kvantitativnim iskorištenjem reakcijom metalnog hidrida i bor-halogenida u organskom otapalu tipa etera:



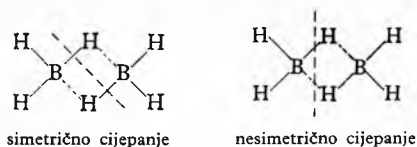
Drugi je način proizvodnje iz natrijum-boranata i bor-fluorid-eterata:



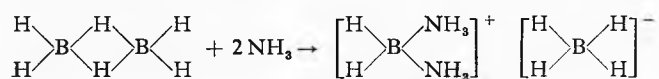
Pentaboran(9) dobiva se s iskorištenjem 86% i konverzijom do 82% u cirkulacijskom sistemu grijući B_2H_6 na 225°C u smjesi sa otprilike peterostrukom količinom vodika. Nastali pentaboran(9) uklanja se iz reakcijske smjese hlađenjem na vrlo niske temperature, npr. smjesom suhog leda i trikloretilena. Dekaboran(14) dobiva se iz diborana grijanjem na niže temperature, 115...120°. Drugi borani nastaju također pri pirolizi diborana, ali su nestabilni pa se komercijalno ne proizvode.

Diboran se danas upotrebljava najviše za dobivanje viših borana koji su izgledali vrlo perspektivni kao goriva zbog svoje velike topline sagorijevanja (B_2H_6 528 kcal/mol prema 368 za etan). Njihovu upotrebu, osim za rakete i mlaznjake, onemogućava — pored visoke cijene — teškoća uklanjanja produkata izgaranja i nemogućnost da se danas raspoloživim strojevima potpuno iskoristi razvita energija. Diboran se osim toga upotrebljava za dobivanje različitih derivata, naročito aminskih kompleksa i trialkilborana (v. dalje), kao katalizator u procesu krekovanja kojim se dobiva benzen iz acetilena i heksana ili cikloheksan iz etilena; za polimerizaciju olefina, kopolimerizaciju stirena i butadiena, polimerizaciju epoksida, zatim za proizvodnju vrlo čistog elementarnog bora pirolizom.

Derivati borana. Pri mnogim — i tehnički najvažnijim — reakcijama borana nastaje cijepanje njihove molekule, i to na jedan od dva načina: simetrično i nesimetrično. Npr. za diboran (koji je, kao najpristupačniji boran, i najbolje ispitano):



Pri simetričnom cijepanju diborana nastaju dvije molekule nepostojanog monoborana(3) (BH_3); često se naziva — a redovito u imenima spojeva — naprosto »boran«; taj boran reagira dalje i daje derivate monoborana(3), među njima neke koji su tehnički najvažniji derivati borana. To su spojevi koji se teorijski odvođe od elektronski nezasićenog monoborana bilo supstitucijom njegovih atoma vodika (alkil- i aril-borani, aminoborani, $BR'R''R'''$, gdje su R', R'', R''' alkili ili arili, ili H ili grupacije NR^1, NR^2, NR^3 , sa $R^1, R^2, R^3 = H$ ili alkil ili aril), bilo reakcijom s donornim elektrona (npr. amin-borani $R'R''R'''N: BH_3$). Najvažniji primjer nesimetričnog cijepanja borana je stvaranje boranat-iona $[BH_4]^-$, npr. postanak »diamonijata diborana« reakcijom diborana s amonijakom:



U nastavku će biti govora o pojedinim grupama tih derivata borana.

Trialkilborani i triarilborani su najvažniji alkilni i arilni derivati borana. Fizička svojstva nekih u tehnici primijenjenih predstavnika te grupe spojeva prikazana su podacima tabl. 2.

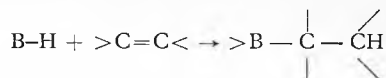
Tablica 2

FIZIČKA SVOJSTVA NEKIH TRIALKILBORANA I TRIARILBORANA

Spoj	Formula	t. t.	t. k.	d^{25}
Trimetilboran	$(CH_3)_3B$	-159,85	-21,8	
Trietilboran	$(C_2H_5)_3B$	-93	95	0,678
Tri- <i>n</i> -butilboran	$(C_4H_9)_3B$	-34	170 ²²²	0,747
Trifenilboran	$C_6H_5)_3B$	142	203 ¹⁶	

Trialkilborani (osim trimetilborana) na običnoj su temperaturi bezbojne tekućine začinno postoje prema hidrolizi. Njihove su pare vrlo otrovne. Niži članovi homolognog niza su samozapaljivi na zraku, pa svim trialkilboranima treba rukovati u apsolutnoj odsutnosti zraka. Triarilborani su obično čvrste tvari koje manje žestoko reagiraju s kisikom nego trialkilborani, ali ipak i njima treba rukovati u inertnoj atmosferi.

Za proizvodnju trialkilborana raspoložive su dvije metode. Prva je direktna reakcija diborana s odgovarajućim olefinom na 30...50°C u otopini trialkilborana:

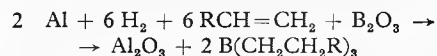


Ta je metoda naročito pogodna za proizvodnju tri-*n*-alkilborana; njena je primjena ograničena visokom cijenom diborana.

Druga je metoda postupak po Kösteru, koji se osniva na reakciji trialkilaluninijuma s trialkilboroksinima:



Budući da se trialkilboroksin dobiva u samom procesu iz bor-oksida i trialkilaluminijuma na temperaturi ispod 100°C, a trialkilaluminijum se dobiva iz metalnog aluminijuma, vodika i olefina, sumarna reakcija dobivanja trialkilborana iz aluminijuma, vodika, olefina i bor-oksida prikazana je ovom jednadžbom:



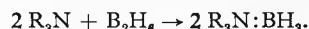
Aluminijum-oksid koji ovom reakcijom nastaje uz trialkilboran neobično je reaktivan te predstavlja dragocin nusprodukt.

Trialkilborani se u tehnici najviše upotrebljavaju kao katalizatori za polimerizaciju vinilnih monomera; smatra se da je ta primjena općenita u Japanu. Trialkilborani djeluju katalitički na polimerizaciju samo u prisutnosti kisika ili oksidanata, a njihovom upotrebom izbjegavaju se nepoželjne nuzgredne reakcije koje nastaju pri polimerizaciji uz upotrebu drugih katalizatora. Trialkilborani i triarilborani mogu se upotrijebiti i kao katalizatori pri polimerizaciji drugih monomera, npr. epoksida. Mogu se i ugrađivati u polimere, pri čemu nastaju mrežasti polimeri. U laboratoriju mogu trialkilborani služiti u sintezi organskih spojeva, npr. terciarnih alkohola i viših ugljikovodika. Trialkilborani daju s amonijakom komplekse koji su postojaniji od njih samih, pa se njima lakše rukuje.

Borazani, borazeni i borazini. Borazani ili amin-borani su, općenito govoreći, svi koordinacijski spojevi sastavljeni od amina (primarnog, sekundarnog ili terciarnog) i nekog borana ili supstituiranog borana. Najvažniji su članovi te grupe spojeva oni koji su sastavljeni od amina i nesupstituiranog monoborana(3), BH_3 . Fizička svojstva nekih takvih spojeva prikazana su podacima u tabl. 3.

U USA dolaze u trgovinu i drugi amin-borani, kao *t*-butilamin-boran, dimetil-dodecilamin-boran, dimetiloktadecil-boran, di-*i*-oktilamin-boran. Cijena im je od 100 do 250 \$/lb.

Amin-borani se proizvode reakcijom diborana s odgovarajućim aminom:



Diboran se polako dodaje suvišku amina na 40°C ili manje; suvišak amina se onda ispari ili frakcioniranom destilacijom odvađa od postalog adukta.

Produkti dobiveni na taj način od tercijarnih amina razmjerno su stabilni ali su zapaljivi na zraku; adukti sekundarnih i primarnih amina imaju tendenciju da se raspadaju, tvoreći borazene (aminoborane) i borazine (v. dalje).

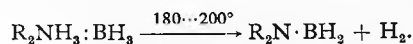
Tablica 3

FIZIČKA SVOJSTVA NEKIH AMIN-BORANA

Spoj	Formula	Oblik	T. t. °C	T. k. °C
Trimetilamin-boran	(CH ₃) ₃ N·BH ₃	bijele čvrste tvari bezbojne tekućine	94	171 ⁷⁰⁰
Dimetilamin-boran	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃		36	59 ¹
Trietilamin-boran	(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₃		2	50 ^{67a}
Piridin-boran	C ₅ H ₅ N·BH ₃		10	65 ¹
Benzildimetilamin-boran	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ N·BH ₃	bijela čvrsta tvar	97	

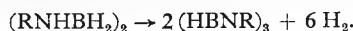
Amin-borani se upotrebljavaju kao sredstva za redukciju. Oni nisu tako aktivni kao boranati, ali imaju prednost da se otapaju u organskim otapalima.

Grijanjem otopine amin-borana u pogodnom inertnom otapalu pod povratnim hladilom oni pirolizom prelaze u *aminoborane* (borazene), npr.:

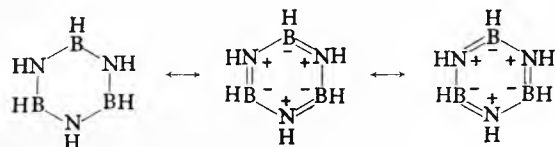


To su spojevi koji se od borana (ili alkilborana) odvođe time što se u njima vodik supstituira ostatkom amina. Zamjenom jednog atoma vodika u boranu ostatkom amina dobivaju se monoamino-borani, zamjenom dvaju atoma vodika bis(amino)borani, zamjenom triju atoma vodika tris(amino)borani.

Pirolizom borazena (amino-borana) koji sadržavaju veze N—H dobivaju se *borazini*, spojevi koji se supstitucijom odvođe od osnovnog cikličkog spoja borazina (borazola), npr.:



Borazin ima planarnu simetričnu molekulu strukture:

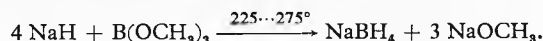


Udio molekula sa dvostrukim vezama B=N (nastalim prelazom elektrona s atoma dušika na slobodnu orbitalu atoma bora) otcjenjen je sa ~ 20%.

Borazin je bezbojna tekućina t. k. 53°C, koja po svojim fizičkim svojstvima mnogo liči na benzen, pa je bila i nazvana »anorganskim benzenom« (a i ime »borazol« izvedeno je po analogiji od imena »benzol«). U kemijskom pogledu, međutim, borazin nije analogan benzenu, jer nema aromatskih svojstava. Vodikovi atomi njegove molekule mogu se supstituirati drugim atomima ili grupama, pa se dobivaju stabilni derivati sa širokim dijapazonom svojstava, počevši od tekućina niske tačke ključanja pa sve do čvrstih kristalnih tvari visoke tačke taljenja (npr. heksafenilborazin 413°C). Praktična primjena za te zanimljive spojeve (kao, uostalom, ni za aminoborane) još nije nađena.

Boranati (tetrahidridborati) su soli aniona [BH₄]⁻, koji nastaje nesimetričnim cijepanjem molekula borana. Među njima je veća raznolikost u svojstvima nego među solima gotovo svakog drugog aniona. Neke od njih su vrlo stabilne (npr. natrijum-boranat je u suhom zraku postojan do 300°C, u vakuumu na temperaturi iznad 400°C sublimira bez raspada, a može se kristalizirati iz vode), drugi opet (npr. boranati titana, talijuma, galijuma, bakra, srebra) raspadaju se na običnoj ili malo povišenoj temperaturi a s vodom i kisikom reagiraju žestoko; aluminijum-boranat je piroforan a s vodom se eksplozivno hidrolizira. Boranati viševalentnih metala u mnogim su slučajevima najlakše hlapljive soli tih metala; npr. aluminijum-boranat ima t. k. 44,5°C, uranijum-boranat U(BH₄)₄ ima na 61°C napon para od 4 mm.

Natrijum-boranat (iz kojeg se dvostrukom izmjenom mogu dobiti boranati drugih metala) najbolje se proizvodi u većim količinama reakcijom trimetoksiborana s natrijum-hidridom:



(Trimetoksiboran dobiva se alkoholizom diborana metanolom.)

Boranati, naročito boranati natrijuma i litijuma, upotrebljavaju se u laboratoriju više nego bilo koji drugi derivat borana, a razvijaju se i brojne industrijske primjene. Boranati se upotrebljavaju u analitičkoj, anorganskoj i organskoj kemiji kao sredstvo za reduciranje. U organskoj kemiji predstavlja veliku prednost što su redukcije boranatima gotovo kvantitativne i vrlo selektivne, a smjer kojim ide redukcija može se modificirati mijenjanjem kationa boranata i otapala u kojemu se zbiva reakcija. Upotrijebljeni su i kao relativno lako pristupačan izvor vodika, npr. za podvodne rakete. U industriji se već sada upotrebljava natrijum-boranat kao sredstvo za bijeljenje papira i sličnih proizvoda.

Bor-karbid. U literaturi naveden je cijeli niz karbida bora različitog sastava, ali čini se da je kemijski individuum samo karbid B₄C ili — više u skladu sa strukturom — B₁₂C₃, a drugi da su čvrste otopine koje nastaju time što se jedan dio atoma C u idealnoj strukturi karbida B₁₂C₃ izomorfno zamjenjuje borom. Obrnuta zamjena (bora ugljikom) nije mogućna, pa je ugljik u bor-karbidu netopljiv.

Bor-karbid je romboedarske strukture, iz koje mu se izračunava rel. gustoća od svega *d* 2,52. Izvanredno je tvrd (u tome ga premašuju jedino kubni bor-nitrid i dijamant) i mehanički čvrst (38 kp/mm² na 950°C); t. t. mu je ~ 2400°C, dobar je vodič elektriciteta. Budući da mu je koeficijent toplinskog rastezanja velik, on ne podnosi nagle promjene temperature. Na 800...1000°C osjetljivo reagira s atmosferskim kisikom. Prema kiselinama je vrlo otporan te ga i smjesa HF-H₂SO₄-HNO₃ tek sporo napada, ali se lako rastavlja rastaljenim alkalijskim hidroksidima uz postanak borata. Sa mnogim metalnim oksidima reagira dajući ugljik-monoksid i borid metala. Sa klorom na crvenom žaru daje bor-triklorid; ta se reakcija primjenjuje i industrijski.

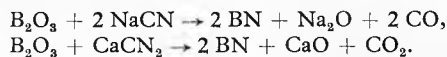
Bor-karbid se u industrijskom mjerilu dobiva redukcijom bor-oksida ugljikom (čadom) na temperaturama između 1400 i 2300°C ili magnezijumom u prisutnosti ugljika na 1400...1800°C u atmosferi vodika.

U tehničkoj primjenama bor-karbida iskorištava se njegova tvrdoća, vatrostalnost i sposobnost apsorpiranja neutrona. Upotrebljava se u gradnji mlaznih letjelica, raketa i plinskih turbina; prešanjem pod visokim pritiskom na 2400°C bez dodatka veziva mogu se od bor-karbida praviti tarionici i pistili za ustnjanje tvrdog materijala. Zrnati bor-karbid upotrebljava se za gradnju bioloških štitora u nuklearnoj tehnici — bilo kao takav, bilo kao sastojina betona, keramičkog materijala ili smjesa s metalima. Upotrebljava se također za dezoksidaciju i čišćenje bakra i bakrenih legura.

Cijena neformiranog bor-karbida bila je 1963, zavisno od kvaliteta i granulacije, 2...15 \$/lb.

Bor-nitrid, BN, može se pripremiti u dva oblika: obični, heksagonalni, izvanredno fin i relativno lagan bijel prah (*d* izrač. 2,29) koji sublimira na ~ 2500°C pod običnim pritiskom a pod pritiskom dušika ima t. t. 3000°C, i kubni, tzv. *borazon*, koji nastaje ako se heksagonalni BN stavi pod pritisak od 60 000 at na 1300°C, a odlikuje se izvanrednom tvrdoćom (gotovo jednakom tvrdoći dijamanta) i otpornošću prema oksidaciji na visokim temperaturama. Struktura heksagonalnog bor-nitrida vrlo je slična strukturi grafita, tj. sastoji se od paralelnih slojeva koje tvore poput saća spojeni šesterokuti obrazovani od atoma bora i ugljika. Stoga je masna opipa kao grafit i poput njega se može upotrijebiti kao mazivo. Međutim, zbog toga što su paralelni slojevi u bor-nitridu povezani vezama C—N, a ne vezama C—C kao u grafitu, bor-nitrid nije dobar vodič topline i elektriciteta kao grafit, nego se može upotrijebiti kao izolator topline u električnim pećima, držačima elektroda pri automatskom zavarivanju itd. i kao električki izolator za visoke napone. U tim primjenama dobro dolazi sposobnost bor-nitrida da se od njega pod visokim pritiskom prešanjem bez veziva mogu oblikovati predmeti koji imaju preko 90% teorijske gustoće.

Bor-nitrid se proizvodi grijanjem bor-oksida ili borne kiseline s cijanidom natrijuma, kalijuma ili kalcijuma, ili s kalcijum-cijanamidom, prema jednadžbama



Druga metoda proizvodnje je grijanje bor-oksida, borne kiseline ili borata s amonijum-kloridom:



Analogno nastaje bor-nitrid i grijanjem bor-oksida s amonijakom.

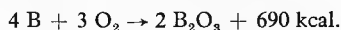
Bor-nitrid je kemijski vrlo stabilan u neutralnoj ili redukativnoj atmosferi, s klorom u crvenom žaru daje bor-triklorid, u kipućoj vodi i razrijeđenim kiselinama se sporo hidrolizira dajući amonijak i bornu kiselinu, s ugljikom reagira iznad 2000°C dajući bor-karbid i dušik, s metalima visoke tačke taljenja ili njihovim karbidima daje odgovarajuće boride.

SPOJEVI BORA S KISIKOM

Oksidi bora. Bor-monoksid (BO)_n pripremljen je dehidratacijom hidroksida B₂(OH)₄ kao bijela modifikacija, topljiva u vodi uz postanak otopine s reduktivnim svojstvima. Grijanjem u vakuumu na 650°C prelazi u smeđu modifikaciju, netopljivu u vodi i kiselinama. Ta modifikacija nastaje i pri redukciji bor-trioksida elementarnim borom, ugljikom, bor-karbidom, boridima i karbidima, te predstavlja glavno onečišćenje čistog bora. U boru dobivenom redukcijom bor-trioksida pomoću magnezijuma dokazan je rendgenografski niži oksid bora približnog sastava B₂O. Na vrlo visokim temperaturama bor-monoksid postoji u plinovitom stanju kao monomer i dimer, BO i B₂O₂.

U literaturi navedeni su i drugi niži oksidi bora, kao B₂O, B₃O₂, B₄O₃, B₄O₅, ali svima nije egzistencija potpuno dokazana, a nijedan od njih do danas nije potpuno karakteriziran.

Bor-trioksid B₂O₃ (anhidrid borne kiseline, borni anhidrid) jedini je tehnički važni oksid bora. To je bezbojna staklasta masa bez mirisa, nagorka okusa, bez određene tačke taljenja (počinje omekšavati na ~ 325°C, a na 500°C se upravo može lijevati), d_4^{20} 1,8766. On nastaje pri sagorijevanju bora u kisiku:



Tehnički se dobiva taljenjem borne kiseline na uzduhu; za potpuno uklanjanje posljednjih tragova vode potrebne su temperature iznad 1300°C. Iznad 1000°C bor-trioksid nagrizava većinu metala i legura (razmjerno otporne na 1000°C su legure na bazi nikla i molibdena). Silicijum-karbid odolijeva rastaljenom bor-trioksidu iznad 1200°C. Metalnim alkalnim metalima i magnezijumom se reducira na bor, sa mnogim drugim metalima daje boride. Rastaljeni bor-trioksid otapa na visokoj temperaturi većinu metalnih oksida, dajući sa mnogima karakteristično obojena stakla. S ugljikom ne reagira ispod 950°C, ali u nazočnosti dušika nastaje bor-nitrid. Grijan s ugljikom u električnoj peći daje bor-karbid BC₂, a s ugljikom i klorom na crvenom žaru daje bor-triklorid, koji nastaje i pri reakciji bor-trioksida s tetraklormetanom, silicijum-tetrakloridom, fosfor-trikloridom i sumpornomokloridom. S amonijakom reagira na 600°C dajući bor-nitrid, a s kalcijum-hidridom daje kalcijum-heksaborid CaB₆. Na crvenom žaru može istjerati iz njihovih soli hlapljive kiseline kao H₂CO₃ i HNO₃, a djelomično i H₂SO₄. Smjese borne i sumporne kiseline mogu na sobnoj temperaturi biti — zavisno od koncentracije — rijetke tekućine, viskozne tekućine ili tvrda, krta stakla. Te su smjese predložene kao sredstva za sušenje.

Bor-trioksid je higroskopan i otapa se u vodi uz razvoj topline, dajući otopinu borne kiseline. U odsutnosti vode bor-trioksid je nehlapljiv, ali u nazočnosti vodene pare hlapi na višoj temperaturi u obliku molekule HBO₂.

Pripravljene su i dvije kristalne modifikacije bor-trioksida. α -B₂O₃ je vrlo higroskopna bijela, tvrda i žilava masa d 2,46, koja se dobiva kristalizacijom iz viskozne koncentrirane otopine koja nastaje kad se borna kiselina grije nekoliko dana na 225...250°C. Tvori vrlo sitne heksagonalne kristale. β -B₂O₃ (monoklinski, d 2,95) nastaje iz staklastog B₂O₃ na 600°C i pod 40 000 atm, ili iz α -B₂O₃ na 400°C i pod 22 000 atm kao masa koju voda i fluorovodična kiselina tek sporo otapaju.

Tehnički je važna uloga bor-trioksida u proizvodnji specijalnih stakala s malim koeficijentom ekspanzije. Kvarcno staklo, zbog svoje strukture sastavljeno od mreže tetraedara SiO₄ spojenih među sobom po jednim zajedničkim atomom kisika, ima malen koeficijent rastezanja, ali mu je tačka taljenja vrlo visoka. Ako se kvarcu pri taljenju dodaju oksidi natrijuma i/ili kalcijuma, dobiva se staklo niže tačke taljenja, koje se lakše obrađuje, ali novi metalni atomi dijelom poremećuju gustu mrežu tetraedara SiO₄ prekidajući mostove kisika među njima. Dodatak bor-trioksida natrijum-silikatnim ili kalcijum-silikatnim staklima, uslijed stvaranja grupa BO₄ s borom u četverostrukoj koordinaciji, smanjuje broj kisikovih atoma koji ne tvore mostove i time u izvjesnoj mjeri uspostavlja opet gustu strukturu i smanjuje koeficijent rastezanja.

Bor-trioksid upotrebljava se i kao sastojina taljiva (fluksova) i specijalnih emajla, za proizvodnju metalnih borata, borida i predlegura s borom, također kao katalizator u mnogim organskim reakcijama. Cijena mu je u USA 1963 bila \$ 325/sh. ton.

Borne kiseline. Jedina tehnički važna kiselina bora je *orto-bornna kiselina* (obično nazivana naprosto borna kiselina) H₃BO₃. Iz vode kristalizira u obliku triklinih bijelih voštano-sjajnih ljuskica, t. t. 170,9°C, d_4^{14} 1,5172, dosta slabo topljiva u hladnoj vodi (4,8% u otopini na 20°C), mnogo više u toploj (28,2% u otopini na 100°C, 42,3% na 126,7°C). Dodatak mineralne kiseline, NaCl i LiCl snizuje topljivost borne kiseline u vodi, dodatak KCl, RbCl, K₂SO₄ i Na₂SO₄ je povišuje. Znatno je povišuje dodatak NaF, KF i boraksa, zbog stvaranja poliiona. U nekim organskim otopalima borna kiselina se na sobnoj temperaturi otapa lakše nego u vodi (npr. metanolu, etanolu, propanolu, glicerolu, etilen-glikolu, ledenoj octenoj kiselini, piridinu), u drugima manje (npr. acetonu, etilacetatu). Razrijeđena otopina borne kiseline sadržava pretežno monomernu molekule B(OH)₃, koncentriranije otopine sadržavaju polimerne molekule. Bornna kiselina je hlapljiva s vodenom parom; para sadržava pretežno molekule B(OH)₃, na višoj temperaturi i znatne količine HBO₂. Bornna kiselina s alkoholima tvori estere (v. dalje). Kondenzira se i sa fluorovodičnom kiselinom dajući brzo trifluorobornu kiselinu HBF₃OH, koja polako prelazi u (tetra)fluorobornu kiselinu HBF₄. Difluoroborna kiselina HBF₂(OH)₂ (t. k. 160°C) može se pripraviti reakcijom borne kiseline sa BF₃ ili metaborne kiseline sa bezvodnim fluorovodikom. Monofluoroborna kiselina HBF(OH)₂ nije izolirana. Grijanjem rastaljene borne kiseline na visokim temperaturama istjera se iz nje sva voda i nastaje bor-trioksid.

Ako se borna kiselina polako grije, gubi vodu i prelazi u *metabornu kiselinu* HBO₂, od koje su poznate tri modifikacije: rompska HBO₂ III (d 1,784, t. t. 176°C) nastaje prva ispod 130°C i postepeno prelazi u monoklinsku HBO₂ II (d 2,045, t. t. 200,9°C). Iznad 150°C nastaje najstabilnija rompska HBO₂ I (d 2,49, t. t. 236°C); ona teško kristalizira i teško se otapa u vodi.

Borna je kiselina vrlo slaba kiselina, te je iz njezinih soli mogu istjerati i slabe kiseline poput H₂S i H₂CO₃. Sa viševalentnim alkoholima (npr. glicerolom, manitolom, pentaeritrolom, šećerima) daje reakcijom monoborat-iona [B(OH)₄]⁻ s jednom ili dvjema molekulama polihidroksi-spoja kiseline koje su jače nego sama borna kiselina. Soli borne kiseline zovu se *borati* (v. dalje).

Borna kiselina se obično proizvodi iz boraksa ili kolemanita. Vrućoj otopini boraksa dodaje se sumporna ili solna kiselina do kisele reakcije; otopina se onda ohladi na pogodnu temperaturu, pri čemu ispadaju kristali borne kiseline, koji se filtriraju i čiste (ev. ponovljenom) rekristalizacijom iz vodene otopine. Iz kolemanita dobiva se borna kiselina tako da se on u vrlo fino samljevenom stanju postepeno dodaje mješavini razrijeđenog matičnog luga i sumporne kiseline na ~ 90°C, uz energično miješanje, onda višak kiseline neutralizira vapnom, dobivena otopina nakon oksidacije željeza permanganatom i dekoloriranja aktivnim ugljenom filtrira i filtrat ohladi da bi iz njega iskristalizirala borna kiselina. Iz matičnih lugova i slane jezerske vode koji sadržavaju bor u malim koncentracijama, u Searles Lake, Trona (Kalifornija) dobiva se borna kiselina putem ekstrakcije otopinom jednog poliola u petroleju. Dobivenoj otopini, koja sadržava natrijum, kalijum i borat-ione u obliku helatnog kompleksa, doda se razrijeđena sumporna kiselina i onda se iz nje s pomoću frakcionirane kristalizacije isparavanjem odvaja borna kiselina od kalijum- i natrijum-sulfata.

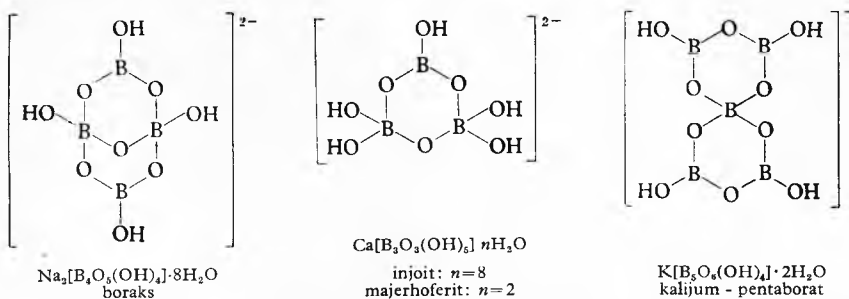
U Toskani (Larderello), neko vrijeme jednom od glavnih izvora bora na svijetu, borna se kiselina dobiva iz kondenzata nakon iskorištenja topline ekshalacija vodene pare (soffioni, fumarole), za proizvodnju električne energije (260 MW). Kondenzat, koji sadržava 0,4% H_3BO_3 , uparuje se uz iskorištenje otpadne topline do koncentracije pri kojoj ohlađenjem iskristalizira 80% tna sirova borna kiselina, koja se čisti prekrystalizacijom.

Borati sa sovjetskog nalazišta Inder (19...21% B_2O_3 , 14...21% MgO , 13...17% CaO i 14...22% H_2O) drobe se na ~2 mm, razmulje u spirinama, ev. uz dodatak matičnog luga od kristalizacije, i dobivenoj suspenziji se dodaje postepeno i uz miješanje 85...90% teorijske količine H_2SO_4 . Temperatura pri tom na početku ne smije narasti iznad 60°C, na kraju poraste na 80 (max. 96) °C. Nastali kalcijum-sulfat i mulj pratećih minerala se filtrira, a iz filtrata se kristalizacijom izdvoji borna kiselina. Slično se preraduju također boracit i uleksit, koji se mogu iskoristiti samo preko borne kiseline.

Borna kiselina se u tehnici upotrebljava za mnoge i raznolike svrhe. U keramici se upotrebljava za glazure i kao sastojina keramičkih boja. Sirovina je za proizvodnju drugih spojeva bora, kao bor-trifluorida, fluoroborata, borida i bor-karbida. Upotrebljava se za proizvodnju bornih legura i ferobora, stabilizatora za bojila, elektrolita za elektrolitske kondenzatore, stakla i emajla, impregnacija protiv zapaljivosti tkanina itd., taljiva za zavarivanje i lemljenje, kupelji za kaljenje čelika, kao tampon u elektrolitu za galvansko poniklovanje, u kožarstvu za skidanje dlaka sa sirove kože i za doradu učinjene, strojene kože, u tekstilnoj tehnici kao dodatak škrobu za škrobljenje rublja i kao sastojina tkalačkih lijepkova i kompozicija za odmašćivanje i apreturu, u fotografiji, kao blagi antiseptik koji ne iritira kožu služi u kozmetici kao sastojina losiona za ruke, vode za pranje kose i kao dodatak puderu i vazelinu, u farmaciji u obliku otopine (»borna voda«) i kao sastojina masti protiv upale kože i sluznice, u proizvodnji vatrostalnog kamena kao mineralizator i sastojina veziva, kao katalizator u proizvodnji antrakinonskih bojila, u industriji živežnih namirnica za konzerviranje ribe, za pranje plodova citrusa da se spriječi razvoj plijesni.

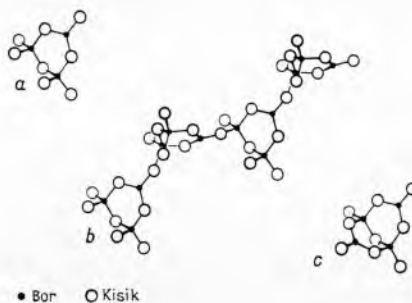
USA, glavni proizvođač bornih spojeva, proizvode ~ 3 kt/god. borne kiseline; cijena tehničke robe u vrećama bila je 1963 \$ 112,00/sh.ton.

Soli borne kiseline. Sposobnost bora da kao elektronski nezasićen element stvara višecentarske koordinativne spojeve ispoljava se i u solima borne kiseline, boratima, u tome da u njima molarni omjer metalnog oksida i bor-trioksida može biti vrlo različit. Npr., u boraksu, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ili $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$, taj je omjer jednak 1:2, u spoju $Na_2B_8O_{13}$ ili $Na_2O \cdot 4B_2O_3$ on je 1:4, u spoju $NaB_3O_6 \cdot 5H_2O$ ili $Na_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$ molarni je omjer $Na_2O : B_2O_3 = 1 : 5$. U ortoboratima M_3BO_3 (gdje je M jednovalentni metal) molarni omjer M_2O/B_2O_3 bio bi 3, a u metaborata MBO₂ on je jednak 1. Kristalna kemija borata slična je kristalnoj kemiji silikata, s time da se bor može pojaviti ne samo u tetraedarskoj koordinaciji vezan za četiri atoma kisika (kao silicijum) nego i u trokutnoj (triangularnoj) vezan za tri atoma kisika. Tako prema rendgenografskim istraživanjima i mjerenjima nuklearne magnetske rezonancije borat-ioni u kristalima niže navedenih spojeva (minerala) imaju ove konstitucije:



(Slične strukture imaju vjerojatno i borat-ioni u otopinama.) Pojedine trokutne i tetraedarske grupe mogu, dakle, biti spojene zajedničkim atomima, pa tako nastaju polianioni, od razmjerno

jednostavnih, kao što je piroboratni ion $O_3B-O-BO_3$, do zamršenijih, kao što su poliiioni $[B_3O_3(OH)_3]^{2-}$ minerala majerhoferita $Ca_2B_8O_{11} \cdot 7H_2O$, nastali spajanjem dvaju tetraedara $BO_2(OH)_2$ i trokuta $BO_2(OH)$ (sl. 2 a), ili poliiioni $[B_4O_3(OH)_4]^{2-}$ boraksa $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, nastali spajanjem četiriju tetraedra (sl. 2 c), pa do makromolekularnih poliiiona koji tvore beskonačne lance sastava $[B_3O_4(OH)_3]^{2-n}$ u kolemanitu $Ca_2B_8O_{11} \cdot 5H_2O$, a koji se odvođe polikondenzacijom od iona majerhoferita (sl. 2 b).



Sl. 2

U sintetičkom spoju $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot H_2O$ (koji nastaje na 400°C pod pritiskom) polimerni lanci su između sebe spojeni poprečnim vezama. U hidratiranim boratima atomi kisika koji nisu zajednički dvjema grupama uvijek su spojeni s atomom vodika u hidroksidnu grupu. Boratni minerali mogu sadržavati silicija, fosfora i arsena (borosilikati, borofosfati i boroarsenati). U borosilikatima čini se da su borni kisikasti anioni spojeni s tetraedrima silicija i kisika zajedničkim atomima kisika; u borofosfatima i boroarsenatima, čini se, analognog spajanja fosfatnih i arsenatnih tetraedara s bornim anionima nema.

Nomenklatura borata nije jednoznačna utoliko što je jedni osnivaju na empirijskim bruto-formulama spojeva, a drugi na »oksidnim« formulama. Tako boraks nazivaju jedni natrijum-tetrahidrat-dekahidrat jer ima prema bruto-formuli u molekuli 4 atoma bora, drugi ga zovu natrijum-diborat-dekahidrat jer u »oksidnoj« formuli na jednu molekulu Na_2O dolaze dvije molekule B_2O_3 . Stoga treba — da bi se izbjegli nesporazumi — uz ime uvijek navoditi i formulu spoja o kojem je riječ. Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju IUPAC preporuča da se u zagradi navodi molarni omjer metalni oksid : bor-oksidi, npr. za boraks: natrijum-(1:2)-borat-dekahidrat. Ta se nomenklatura još nije uvela u znatnijoj mjeri.

Alkalni se borati otapaju u vodi dajući otopinu lužnate reakcije, ostali borati mahom su u vodi teško topljivi ili netopljivi. Na povišenim temperaturama rastaljeni su borati odlična otapala za metalne okside; neki od tih oksida otapaju se u boratnim talinama uz razvijanje topline.

Boraks, dinatrijum-tetrahidrat-dekahidrat, natrijum-(1:2)-borat-dekahidrat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, najvažniji je borat i ujedno tehnički najvažniji spoj bora uopće. Kristalizira u velikim bezbojnim i prozirnim monoklinskim prizmama, d 1,715, koje na suhom uzduhu, uslijed gubitka vode na površini, postaju neprozirne. Okusa su ispočetka sladunjava, a onda lužnata. Habitus njegovih kristala može se mijenjati ako se njegovoj otopini dodaju različite supstancije i ako se mijenjaju uvjeti kristalizacije. U toploj je vodi mnogo bolje topljiv nego u hladnoj: na 20°C otapa se u 100 g vode 2,7 g $Na_2B_4O_7$, na 60°C 20,3 g. Iznad 60,6...60,8°C tvar s kojom je zasićena otopina u ravnoteži jest pentahidrat $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$. Otopina boraksa ima pH 9,2...9,3 i taj je pH gotovo nezavisan od koncentracije. U nekim organskim otapalima (glicerolu, etilenglikolu, dietilenglikolu, metanolu) boraks je na 20°C mnogo bolje topljiv nego u vodi, u drugima (etilalkoholu, acetonu, etilacetatu) vrlo je slabo topljiv. Zagrijan, boraks gubi vodu; ako se grije naglo, on pri tom dekrepitira. Prosječni je sadržaj H_2O u ostatku 3,4 mola po molu $Na_2B_4O_7$, na 80°C, 1,1 mol na 200°C, praktično 0 na 450°C.

Proizvodnja boraksa. Najveće količine boraksa proizvode se u Kaliforniji iz kernita, $Na_2Br_4O_7 \cdot 4H_2O$, koji se tamo vadi iz dubine 120...150 m (do 1957 isključivo u jamskim, od te godine u površinskim kopovima). Sirovina sadržava škrljaste i koloidne glinene i humusne tvari koje otežavaju filtraciju. Ona se nakon usitnjavanja i ev. oplemenjavanja mehaničkom i magnetskom

separacijom i jačom ili slabijom kalcinacijom pomiješa sa slabim lugom od prečišćavanja boraksa i zagrije gotovo do ključanja u seriji tankova sadržaja $\sim 7,5 \text{ m}^3$, grijanih indirektnom parom. Natrijum-tetraborat ide u otopinju; iz nje se grube netopljive nečistoće odvajaju vibracijskim sitom a fini mulj se odvaja i ispire protustrujnom dekantacijom u četiri dekantatora sadržaja preko $13\,000 \text{ m}^3$ svaki. Preljev s prvog dekantatora filtrira se i pumpa u kontinuirane vakuum-kristalizatore u kojima se dobivaju kristali pentahidrata ili dekahidrata. Kristalna kaša iz kristalizatora odvaja se u kontinuiranim centrifugama od matičnog luga i suše u turbošonicama i okretnim bubnjevima za sušenje.

Manje količine boraksa dobivaju se iz slane vode koja se pumpa iz šupljina u slojevima soli zaostalim nakon isušivanja jezera Searles u Kaliforniji. Slana voda, koja sadržava $\sim 35\%$ otopljenih soli i ima temperaturu od 22°C , pumpa se iz bunara izbušenih do potrebne dubine a onda izoliranim cijevima do tvornice, gdje se prerađuje na jedan od dva načina: postupkom isparavanja ili postupkom karbonacije. Prvim se postupkom prerađuju vode iz plićih slojeva, koji sadržavaju manje borata i karbonata a više soli kalijuma nego dublje vode. Voda se najprije upotrebljava za hlađenje i ispiranje različitih filtarskih kolača u procesu, a onda se miješa s povratnom otopinjom i ispari u velikim isparnim baterijama sa tri efekta. Pri izotermnom isparavanju na 100°C ispadaju iz otopine NaCl , Na_2CO_3 , NaLi_2PO_4 i $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (burkit). Ta se smjesa soli kontinuirano uklanja i onda hidrauličkom klasifikacijom i drugim postupcima razdijeli u sastojine, od kojih su dragocjene naročito soli litijuma. Zagušćena otopina nakon uklanjanja spomenutih soli filtrira se i onda naglo ohladi u kontinuiranim vakuum-kristalizatorima, pri čemu ispada sirovi kalijum-klorid. Taj se odfiltrira i filtrat (pošto mu je dodat natrijum-bikarbonat da bi se u toku operacija stvoreni natrijum-metaborat preveo u tetraborat) vodi se u kristalizatore tipa pačuka-tank a miješalicama. U njima se hladi i miješa sa znatnom količinom cjepiva od sitnih kristala pentahidrata, da bi se ubrzala kristalizacija. Dolje se iz kristalizatora izvlači kaša krupnijih kristala, gore se prelijeva matični lug sa sitnijim kristalima; kristalna kaša se ciklonima razdvaja u krupnu frakciju koja ide na filtre i sitnu koja se vraća u kristalizator; iz tekućine koja se prelijeva odvajaju se kristali pentahidrata koji se vraća u kristalizator; iz tekućine koja se prelijeva odvajaju se kristali pentahidrata koji se dijelom vode na filtre a dijelom vraćaju u kristalizator kao cjevivo; izbistreni matični lug vraća se, zajedno s filtratom od sirovog boraksa, u isparivače slane vode. Sirovi pentahidrat filtrira se na horizontalnim filterima i ponovo se otapa u filtratu od rafiniranog boraksa; dobivena otopina se filtrira i iz nje se u vakuum-kristalizatorima proizvodi rafinirani pentahidrat ili dekahidrat (zavisno od temperature), koji se u hidrociklonima i centrifugama odvaja od matičnog luga i onda ili suši ili vodi u tvornicu borne kiseline i bezvodnog tetraborata.

Postupak karbonacije primjenjuje se za slanu vodu iz dubljih slojeva, koja sadržava više borata i karbonata nego vode iz plićih slojeva. Taj je postupak vrlo ekonomičan jer ne zahtijeva isparavanje vode. U tornjevima za karbonaciju apsorbiraju se u sirovoj slanoj vodi dimni plinovi ili ugljik-dioksid dobiven pri pečenju vapna; nastali natrijum-bikarbonat ispada iz otopine jer je slabo topljiv u slanoj vodi, a uslijed sniženja pH-vrijednosti borat prelazi u poliborate, koji su mnogo topljiviji nego boraks. Bikarbonat se odfiltrira, a boratna otopina se ili upotrebljava kao otapalo u postupku isparavanjem ili se iz nje hlađenjem izdvaja boraks.

Postupci prerade slanah voda iz jezera Searles mogli su biti razrađeni tek nakon što je utvrđen potrebni režim temperatura i koncentracija opsežnim studijem zamršenog sistema od 8 glavnih i pet sporednih komponenata.

Upotreba boraksa. Boraks nalazi vrlo široku i raznoliku primjenu u tehnici, poljoprivredi i medicini. On služi za proizvodnju borne kiseline i drugih spojeva bora, u proizvodnji borosilikatnih i drugih stakala (u zajednici s bornom kiselinom), u vezivu za vatrootalni materijal i brusne ploče, u proizvodnji emajla i emajliranog posuđa i u glazurama keramičkih proizvoda. U kožarstvu se koriste njegovim blago alkalnim i konzervirajućim svojstvima i kao sastojinom mnogih preparata za doradu kože. Služi kao detergent i sastojina detergenata, također i kao dodatak sapunu za umivanje; u kozmetičkim sredstvima služi kao emulgator i blago alkalno dezinficirajuće sredstvo. Borakskom (eventualno u

zajednici sa bornom kiselinom) impregnira se tekstil, drvo, ljepenka i drugi sagorljivi materijali da bi se teže zapalili i gorjeli. Bakteriostatско i fungistatsko djelovanje boraksa iskorištava se za konzerviranje drva, kazeinskih i dekstrinskih ljepila, sirove kože, slame, bagase i drugog celuloznog materijala, također da se spriječi razvijanje bakterija i plijesni u vodi za hlađenje i u hidrauličkim tekućinama. Kako je boraks i inhibitor rđanja, on dodan vodi ima dvostruku ulogu. Hiljade tona godišnje troši ga se u škrobnim lijepkovima. Upotrebljava se u proizvodnji glatkih prevlaka na papiru i igraćim kartama, u bojama za tapete. Mnoge kompozicije za doradu tekstila sadržavaju boraksa; meće se u škrob kojim se škrobi rublje, da bi ono dobilo sjajnu površinu. Zbog svojstva boraksa da otapa metalne okside on je sastojina fluksova za zavarivanje, pri rafinaciji i taljenju zlata, pri proizvodnji žice suhim izvlačenjem. Uz bornu kiselinu upotrebljava se u proizvodnji fotografskih kemikalija.

U poljoprivredi boraks služi kao izvor bora u umjetnim gnojivima, kao herbicid, kao insekticid.

Cijena tehničkog boraksa u rasutom stanju bila je 1963 u USA \$ 43,50/sh. ton.

Drugi hidrati natrijum-borata. *Natrijum-tetraborat-pentahidrat* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kao mineral tinkalkonit, nalazi su u prirodni obično kao finozrnat materijal nastao dehidracijom boraksa u suhoj atmosferi. Iz otopine kristalizira u heksagonalnim (vjerojatno romboedarskim) kristalima koji liče na oktaedre (taj pentahidrat se stoga pogrešno nazivao i »oktaedarskim boraksom«). Kako je naprijed navedeno, proizvodi se redovito uporedo s borakskom i namjesto njega se mnogo upotrebljava stoga što — uslijed manjeg sadržaja vode — zahtijeva manje troškove transporta, rukovanja i skladištenja nego boraks.

Natrijum-tetraborat-tetrahidrat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je kao mineral kernit jedna od najvažnijih ruda bora na nalazištu Kramer u pustinji Mojave (Boron, Kalifornija). Tvori monoklinske prizme, katkad vrlo velike, koje se savršeno kalaju u dva smjera, tako da i nakon finog mljevenja čestice imaju oblik dugoljastih ivera. O njegovoj preradi u boraks i pentahidrat bilo je govora naprijed.

Natrijum-metaborat-tetrahidrat, $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ispada u obliku velikih triklinških kristala (d_{25} 1,743) kad se otopina boraksa kojoj je dodata teorijska količina natrijeva hidroksida ohladi ispod $53,6^\circ\text{C}$. U vodi je kudikamo bolje topljiv nego boraks; tali se između 54 i 85°C . Upotrebljava se kao sastojina kompozicija za čišćenje, škrobljenje i apreturu tekstila, u fotografiji, kao inhibitor korozije u kompozicijama protiv smrzavanja rashladne vode, kao sredstvo protiv korova.

Natrijum-metaborat-dihidrat, $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nastaje ako se kaša tetrahidrata zagrije iznad $53,6^\circ\text{C}$ ili ako se hladi otopina boraksa koja sadržava velik višak natrijeva hidroksida. Tvori kristalna zrna (d_{25} 1,909) koja su triklinška, gotovo monoklinska. Upotrebljava se kad je poželjan manji sadržaj vode u soli i viša temperatura taljenja ($90\text{--}95^\circ\text{C}$).

Drugi hidrati natrijum-borata nisu tehnički važni.

Bezvodni natrijum-tetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (»bezvodni boraks«), tehnički je važan oblik borata natrijuma, koji se upotrebljava uvijek kad je potreban tetraborat u rastaljenom stanju. Iz boraksa se najprije jedan dio vode uklanja u dugim okretnim kalcinatorima, a ostatak se uklanja i boraks rastali u pećima koje se griju prirodnim plinom; dimnim plinovima iz te peći grije se kalcinator. Naglo ohlađena talina je amorfno staklo koje se teško melje, sporim hlađenjem dobiva se rompski α -oblik (t. t. $742,5^\circ\text{C}$, d 2,28). Osim tog oblika navode se u literaturi i drugi rompski i monoklinski oblici. Rastaljeni bezvodni natrijum-tetraborat otapa na visokoj temperaturi okside mnogih metala; ohlađene taline daju stakla karakterističnih boja (»boraksova biserka« u kvalitativnoj kemijskoj analizi); već na 800°C talina natrijum-tetraborata napada pečenu glinu.

Bezvodni natrijum-tetraborat upotrebljava se najviše u proizvodnji kvalitetnog stakla, emajla i glazura, također kao taljivo pri taljenju i obradi obojenih metala i legura. Upotrijebljen je kao sastojina rastaljenih elektrolita u proizvodnji bora, volframa, volframovih spojeva, titana, germanijuma, aluminijuma, tantala, nioba, torijuma, molibdena i vanadjumskih spinela. Eutektičke smjese natrijum-tetraborata s analognim spojem kalijuma ili

kalijum-fluoridom imaju niska tališta (najniže 632°C) pa su upotrebljene kao kupelji u termičkoj obradi metala. Cijena u rasutom stanju bila je 1963 \$ 83,00/sh. ton.

Druge soli borne kiseline. Kalijum-pentaborat $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ dobiva se kristalizacijom iz otopine koja sadržava boraks, bornu kiselinu i kalijum-klorid. Upotrebljava se u taljivima (fluksovima) za lemljenje i zavarivanje rdostalnih čelika i obojenih metala.

Od hidrata kalijum-tetaborata, tetrahidrat $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ upotrebljava se kad se ne može upotrebljavati boraks ili gdje je poželjna veća topljivost u vodi. Sastojina je specijalnih fluksova za zavarivanje i diazo-otopina za razvijanje.

Amonijum-biborat (diamonijum-tetaborat) $(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$, tetragonalna zrna *d* 1,58 ili bijel prah s jakim mirisom po amonijaku, upotrebljava se gdje je poželjna veća topljivost nego što je ima boraks ili gdje su alkalni metali nepoželjni, naročito kao sredstvo za neutralizaciju u proizvodnji karbamidnih smola i kao sastojina smjesa za protupožarno impregniranje zapaljivog materijala.

Amonijum-pentaborat $(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, rompski kristali *d* 1,567, vrlo je stabilan (ne miriše na amonijak i tek zagrijevši na 200°C gubi 2% svog amonijaka). Upotrebljava se kao sastojina elektrolita za elektrolitske kondenzatore i smjesa za smanjivanje zapaljivosti, također prevlaka na papiru.

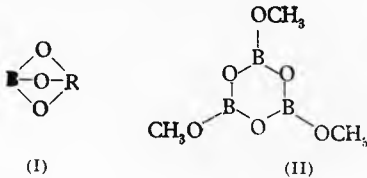
Borati magnezijuma i kalcijuma tvore brojne minerale, od kojih su neki važne rude bora. $Mg_2[B_2O_5]$ ili $2MgO \cdot B_2O_3$, magnezijum-piroborat, kao mineral je suanit, $Mg(BO_2)_2 \cdot 3H_2O$ ili $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ ili $Mg[B_2O(OH)_4]$ jest pinoit. $MgBO_2(OH)$ ili $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, ašarit, najvažnija je od inderskih ruda. $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$, ili $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ je sastav monoklinskog inderita $Mg[B_3O_3(OH)_2] \cdot 5H_2O$ i triklinskog kurnakovita, $3MgO \cdot 5B_2O_3 \cdot 4H_2O$ je sastav rompskog preobraženskita, inderborit je $CaO \cdot MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 11H_2O$. Ti se minerali nalaze u rudi inderskog nalazišta. Boracit je kompleksan spoj empirijske formule $Mg_3B_5O_{13}Cl$.

Kalcijevi borati su, među ostalima, injoit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$ ili $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$ ili $Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot 4H_2O$, majerhoferit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$ ili $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ili $Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$, kolemant $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ ili $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ili $Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$. Pandermit $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$, tertšit $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 20H_2O$ i uleksit $NaCaB_4O_9 \cdot 8H_2O$ ili $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ ili $NaCa[B_3O_6(OH)_2] \cdot 5H_2O$ sastojine su turskih ruda. Probertit je $NaCaB_4O_9 \cdot 5H_2O$ ili $NaO \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$, po strukturi $NaCa[B_3O_6(OH)_2] \cdot 2H_2O$ ili $NaCa[B_3O_7(OH)_4] \cdot 3H_2O$. Hidroboracit ima empirijsku formulu $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$.

U USA proizvođači su 1962 prodali ili preradili minerala i spojeva bora 339 060 sh. tons (računato kao B_2O_3) u vrijednosti od blizu 50 miliona dolara.

Potrošnja borata u USA 1961 imala je otprilike ovu strukturu: staklo 38%, porculanski emalj 12%, herbicidi 8%, gnojiva 4%, sapuni 3%, ljepila 3%, spojevi bora 3%, antifriz 2%, izolacija i impregnacija protiv požara 2%, obojena metalurgija 2%, kozmetika i lijekovi 1%, crna metalurgija 1%, elektrolitski kondenzatori 1%, različite upotrebe 20%.

Esteri borne kiseline. Ortoborati monovalentnih alkohola i fenola imaju općenitu formulu $B(OR)_3$, gdje R znači alkil ili aril; nazivaju se također trialksiboranimi odn. triaroksiboranimi, npr. trimetoksiboran, trifenoksiboran. Ortoborati divalentnih alkohola (npr. ortoborati glikola i katehola) sadržavaju u molekuli tri organska ostatka na dva atoma bora, trivalentni alkoholi mogu tvoriti bilo ortoborate u kojima na jedan organski ostatak dolazi jedan atom bora, (I), bilo ortoborate s razgranatom strukturom obrazovanom od jedinica RO_3 i BO_3 sa zajedničkim O-atomima. Esteri metaborne kiseline HBO_2 sadržavaju alkoksi-grupe i atome bora u omjeru 1 : 1; nazivaju se alkoksiboroksinima, redovito imaju trimernu prstenastu strukturu, npr. trimetoksiboroksin



ROB(OH)₂ R } BOH
(III) (IV)

ima strukturu II. Djelomični esteri borne kiseline imaju strukturu III ili IV; spojevi strukturu IV mogu se smatrati sa $R = (CR'_2)_2$ derivatima peteročlanog heterocikličkog spoja i nazivati 2-hidroksi-1,3-dioksaboralanima-2, a sa $R = (CR'_2)_3$ derivatima šestočlanog heterocikličkog spoja i nazivati 2-hidroksi-1,3-dioksaborinanima-2. Miješani derivati borne i karbonske kiseline jesu aciloksiborani koji imaju opće formule $B(RCOO)_3$ i $(RCOO)_2B-O-B(OCOR)_2$.

Esteri borne kiseline (osim miješanih) mogu se dobiti iz stehiometrijskih količina borne kiseline i odgovarajućeg alkohola kuhanjem uz dodatak neke organske tvari koja uklanja reakcijsku vodu azeotropnom destilacijom (npr. benzena ili toluena). Ciklički djelomični esteri čvrste su tvari; često su netopljive u hladnoj vodi pa se talože hlađenjem vodene otopine stehiometrijske smjese kiseline i alkohola. Inače esteri borne kiseline predstavljaju bezbojne tekućine ili kristalne tvari koje se grijanjem raspadaju, a i najmanje količine vode (npr. količine sadržane u vlažnom zraku) ih hidroliziraju.

Industrijska proizvodnja estera borne kiseline počela je tek nedavno, ali se za njih već nazrijeva niz zanimljivih primjena. Neki od njih se dodaju benzinu za eksplozione motore kao anti-detonatori i kao zaštita od mikrobiološkog napada, također se dodaju mazivim uljima i hidrauličkim tekućinama kao antioksidansi. Organski borati, naročito borati aminoalkohola i fenola, služe za polimerizaciju epoksi-smola, tri:metoksiboroksin je odlično pomoćno sredstvo u proizvodnji čvrste epokspijene, a u smjesi s halogeniranim ugljikovodnicima odlično je sredstvo za gašenje zapaljivih metala. Neki su borati upotrebljeni u nuklearnoj tehnici kao sastojine bioloških štitova i uređaja za detekciju neutrona. Vrš se istraživanja da se nađu organski spojevi bora koje bi maligni tumori selektivno apsorbirali, jer bi se time mogla apsorpcijom neutrona uz emisiju alfa-čestica izazvati in vivo radijacija velike energije koja bi selektivno uništavala kancerogeno tkivo. Alkil-borati niske molekularne težine pokazali su se korisnim kao hlapljiva taljiva pri zavarivanju. U svim primjenama tih organo-bornih spojeva nezgodu predstavlja njihova velika osjetljivost prema vodi i vlažnom zraku.

»Perborati« nisu pravi peroksispojevi, tj. spojevi koji sadržavaju peroksigrupe $-O-O-$, nego adicijski spojevi hidrogenerperoksida H_2O_2 i običnih borata. Natrijum-»perborat« dobiva se dodavanjem H_2O_2 otopini natrijum-metaborata (tj. ekvimolekularnoj smjesi borne kiseline i natrijum-hidroksida). Djelovanjem jednog mola natrijum-peroksida na 4 mola borne kiseline nastaje »perboraks« $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2$, koji prekriztalizacijom iz vode prelazi u natrijum-perborat $NaBO_2 \cdot H_2O_2$. Perborati su sastojine sredstava za pranje i bijeljenje vune, svile, slame, slonove kosti i dr., u kozmetici služe za blondiranje kose i za kisične kupke, za dezinfekciju (u pastama za zube) itd.

SPOJEVI BORA S HALOGENIMA I S FOSFOROM

Bor tvori halogenide koji odgovaraju njegovoj normalnoj valenciji, i to trihalogenide formule BX_3 i »subhalogenide« formule B_2X_4 (dibortetrahalogenide). Fizičke osobine bor-halogenida razabiru se iz podataka u tabl. 4.

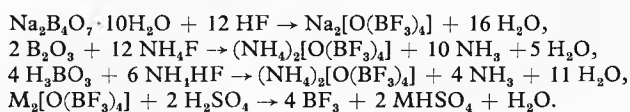
Tablica 4
FIZIČKA SVOJSTVA HALOGENIDA BORA

Spoj	Formula	T. t., °C	T. k., °C	d_4
Bor-trifluorid	BF ₃	-127	-100	tek.,
Bor-triklorid	BCl ₃	-107	12,5	1,434 (0°C)
Bor-tribromid	BBr ₃	-46,0	90,8	2,6431 (18,4°C)
Bor-trijodid	BI ₃	49,9		
Dibortetraklorid	B ₂ Cl ₄	-92,95	65,5	
Dibortetrafluorid	B ₂ F ₄	-56,0	-34	

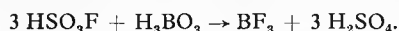
Bor-trifluorid BF₃ je u suhoj atmosferi bezbojan plin, u nazočnosti vlage stvara gust bijel dim koji ima kiseo miris i nadražuje sluznice, ali nije otrovan. Topljiv je u vodi, sumpornoj i dušičnoj kiselini, organskim otapalima. Kao elektronski nezasićen spoj lako stvara mnoge koordinacijske spojeve s molekulama koje mogu fungirati kao donori elektrona, npr. s amonijakom, aminima, cijanovodikom i nitrilima, s organskim i anorganskim spojevima koji sadržavaju kisik; s vodom, alkoholima

organskim kiselinama i njihovim anhidridima, eterima, esterima, ketonima i aldehidima. Sa fluoridima daje fluorobornu kiselinu i njezine soli, fluoroborate, a i s mnogim organskim fluornim spojevima tvori koordinacijske spojeve s ionom $[\text{BF}_4]^-$. Na niskoj temperaturi i pod pritiskom stvara niz molekularnih spojeva s argonom.

Bor-trifluorid proizvodi se tako da se najprije djelovanjem hidrogen-fluoridom (fluorovodikom) na boraks, ili amonijum-fluoridom na bor-oksidi ili bornu kiselinu, proizvede intermedijarni spoj $\text{Na}_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ ili $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$ odn. $(\text{NH}_4)_2[\text{O}(\text{BF}_3)_4]$ ili $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$, koji zagrijan s dimljivom sumpornom kiselinom (oleumom) daje trifluorid:



Drugi industrijski način proizvodnje upotrebljava reakciju između fluorsulfonske i borne kiseline:



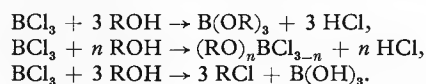
Razviti plin se u svakom slučaju oslobodi kapljica tekućine u rashladnim tornjevima, a onda sprema u gazometre, iz kojih se uzima i pod pritiskom od 125 at puni u čelične cilindre sadržaja od 2 do 60 lb.

Bor-trifluorid upotrebljava se poglavito kao odličan katalizator za reakcije u organskoj sintezi, naročito polimerizacije, esterifikacije i alkilacije, ali i za mnoge druge reakcije, i to ili sam u plinskoj fazi, ili u prisutnosti promotora (kao što su nikal, metalni spojevi, silika-gel, aktivni ugljen), ili u prisutnosti anorganskih spojeva s kojima tvori koordinacijske spojeve, odn. u obliku koordinacijskih spojeva s anorganskim ili organskim tvarima, npr. kao bor-trifluorid-eterat i fenolat. Zbog malog molarnog volumena BF_3 stvara mnogo postojanije molekularne spojeve nego AlCl_3 , uslijed čega je tok reakcija koje on katalizira mnogo izjednačeniji; zbog toga se u mnogim slučajevima radije upotrebljava nego mnogo jeftiniji AlCl_3 . Osim kao katalizator, BF_3 je upotrijebljen ili predložen kao fluks i antioksidans pri lijevanju i lemljenju metala, za proizvodnju drugih halogenida bora i organobornih spojeva, kao insekticid, u ionizacijskim komorama za otkrivanje slabih izvora neutrona.

Fluoroborna kiselina HBF_4 (tetrafluoroborna kiselina, borofluorna kiselina) poznata je samo u obliku bezbojnih vodenih otopina. Prodajna kiselina sadržava 42% HBF_4 , d 1,31...1,33, ključa iznad 100°. Ponaša se kao jaka monobazna kiselina, tvoreći s metalnim oksidima, hidroksidima i karbonatima metalne fluoroborate. Koncentrirana kiselina otapa staklo, razrijeđena ne.

Fluoroborna kiselina se industrijski proizvodi obično otapanjem borne kiseline u koncentriranoj fluorovodičnoj kiselini u tankovima podstavljenim olovom ili gumom, uz miješanje i hlađenje da se održi temperatura od 40°C. Upotrebljava se kao katalizator u organskoj sintezi i za proizvodnju fluoroborata natrijuma, kalijuma, amonijuma, olova i dr.) koji se, poput same kiseline, upotrebljavaju kao elektroliti pri galvanskom poolavljanju i pokositranju, također u organskoj sintezi za proizvodnju arilfluorida.

Ostali halogenidi bora. *Bor-triklorid* BCl_3 je na sobnoj temperaturi bezbojan plin, t. t. -107°C , t. k. $12,5^\circ\text{C}$, na 0°C je tekućina rel. gustoće d_4 1,434. S vodom spremno se hidrolizira dajući bornu kiselinu i klorovodik, na niskim temperaturama u inernom otapalu sa alkoholima se alkoholizira dajući trialkilborate $\text{B}(\text{OR})_3$ ili dialkilkloroborate $(\text{RO})_2\text{BCl}$, alkildikloroboronite ROBCl_2 i alkilmetaborate i klorovodik, također alkilkloride i bornu kiselinu:



Posljednja reakcija prevladava kad je R alkilna grupa koja je kadra obrazovati stabilnije karbonijum-ione.

Bor-triklorid sa mnogim organskim i anorganskim spojevima tvori koordinacijske spojeve, ali — za razliku od trifluorida — s nekima reagira i kompleksno.

Bor-triklorid može se (kao i ostali trihalogenidi osim trijodida) sintetizirati izravno iz elemenata, ali se u većem mjerilu proizvodi redovito reakcijom bor-trioksida (ili borata) sa ugljikom i klorom na $\sim 900^\circ\text{C}$. Upotrebljava se kao katalizator pri polimerizaciji u naftnoj industriji, za različite organske sinteze, kao izvor bora pri boriranju metala iz plinovite faze i za čišćenje aluminijumskih, magnezijumskih, cinkanih i bakarnih legura od nitrida, karbida i oksida.

Bor-tribromid BBr_3 je na običnoj temperaturi bezbojna tekućina t. t. $-46,0^\circ\text{C}$, t. k. $90,8^\circ\text{C}$, $d_4^{18^\circ}$ 2,6431, koja se može pripremiti grijanjem smjese bor-trioksida i ugljika u prisutnosti broma na temperaturi crvenog žara, ili grijanjem bora, pogodnog borida ili bor-karbida u parama broma. *Bor-trijodid* tvori bezbojne svjetlacuve kristale koji se tale na $49,9^\circ\text{C}$ u tekućinu t. k. 210°C . Može se dobiti grijanjem natrijum- ili litijum-boranata s jodom na temperaturi od 200 odn. 120°C u atmosferi dušika.

Od »subhalogenida« bora dibortetrafluorid B_2F_4 je bezbojan plin; može se dobiti iz B_2Cl_4 reakcijom s antimon-trifluoridom i reakcijom bor-monoksida, $\text{B}_2(\text{OH})_4$ ili $\text{B}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ sa SF_4 na sobnoj temperaturi. Znatno je stabilniji od B_2Cl_4 i daje reakcijom sa nezasićenim spojevima adukate koji su također mnogo stabilniji od analognih adukata dibor-tetraklorida. Dibortetrafluorid B_2F_4 je bezbojna tekućina t. t. $-92,95^\circ\text{C}$, t. k. $65,5^\circ\text{C}$, nastaje kad se BCl_3 vodi kroz električno pražnjenje među živinim elektrodama ili preko bor-monoksida na 200°C . Atomi klora u B_2Cl_4 mogu se zamijeniti alkoksi-grupama i dimetilaminskim grupama reakcijom s alkoholom odn. dimetilaminom. Molekula B_2Cl_4 tvori adicijske spojeve sa mnogim anorganskim i organskim spojevima. Djelovanjem bor-tribromida na B_2Cl_4 nastaje dibor-tetrabromid B_2Br_4 . Dibor-tetrajodid B_2J_4 je žut kristalan spoj koji nastaje redukcijom bor-trijodida uz pomoć električnog bezelektrodnog izbijanja frekvencije radio-valova.

Bor-fosfat BPO_4 je bijela metaljiva čvrsta tvar d 2,802, pripravlja se isparavanjem smjese borne i fosforne kiseline dosuha na $80\text{--}100^\circ\text{C}$. Topljiv je u vodi uz hidrolizu, ali nakon žarenja na visokoj temperaturi postaje netopljiv. Bio je upotrijebljen kao katalizator za hidrataciju olefina. Taljenjem bor-fosfata s kvarcom dobiva se staklo koje predstavlja izolator sa izvanredno malim dielektričkim gubicima.

METALNI BORIDI

Metalni boridi proizvode se 1. direktnom reakcijom elementarnog bora s metalom, 2. redukcijom smjese bornog i metalnog oksida aluminijumom, silicijumom, magnezijumom, ugljikom, borom ili bor-karbidom, 3. elektrolizom taline koja sadržava bor-oksidi i metalne okside otopljene u rastaljenoj soli, 4. taloženjem iz plinovite faze. Najčišći se produkti dobivaju metodom 1 i njome je najlakše postići tačno traženi sastav. Temperatura na kojoj se sastojine sinteruju ili tale obično je između 1100 i 2000°C . Redukcija smjese oksida (metoda 2) jedna je od najbržih, najekonomičnijih i najuobičajenijih metoda, ali je produkt teško očistiti od nečistoća (pranjem, izluživanjem, isparavanjem onečišćenja itd.). Elektrolizom (metoda 3) mogu se proizvesti naročito velike količine praškastih borida prilične čistoće izravno iz prirodnih sirovina. Rastaljena smjesa koja služi kao otapalo obično sadržava alkalni ili zemnoalkalni fluorid i odgovarajući oksid; elektrolizira se na temperaturi $95\text{--}1100^\circ\text{C}$ među grafitnim elektrodama. Plinska faza iz koje se može (metoda 4) taložiti sloj borida sadržava bilo obje komponente u obliku hlapljivih spojeva (npr. klorida uz vodik kao sredstvo za redukciju), ili samo hlapljivi borni spoj kojim se borira metalna površina, ili hlapljive metalne borohidride koji se termički dekomponiraju na $200\text{--}400^\circ\text{C}$. Za redukciju klorida treba temperatura $800\text{--}2700^\circ$.

Metalni boridi su tvori metalnog habitusa, poput metala su dobri vodiči elektriciteta i imaju pozitivni temperaturni koeficijent električnog otpora. Ali uz to imaju vrlo visoke tačke taljenja, vanredno su tvrdi, imaju niske koeficijente toplinskog rastezanja i kemijski su vrlo stabilni. Neoksidirajuće kiseline po pravilu na njih ne djeluju, dušična i vruća sumporna kiselina ih rastvara, a lako se raščinjaju rastaljenim hidroksidima, bisulfatima i karbonatima alkalnih metala. Boridi vanadjuma, niobijuma, tantalata, molibdena i volframa oksidiraju se na zraku ako se zagriju na $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$, cirkonijum-borid je prilično otporan sve do 1300--

1400°C, a titan-borid do 1400...1500°C. T. t. nekih vrlo teško taljivih metalnih borida jesu ove (u °C):

CaB ₂	TiB ₂	ZrB ₂	VB ₂	TaB ₂	MoB	MoB ₂	W ₂ B	WB	NbB ₂
2235	2900	3040	2400	3100	2180	2100	2770	2860	2900
±50	±100	±50	±50	±50			±80	±80	

Zbog velike otpornosti prema visokim temperaturama i prema kemijskim djelovanjima neki boridi mogu ili mogli bi biti korisni kao gradiva ili prevlake u raketama, mlaznim turbinama, mlaznicama za rastaljene metale i soli i druge uređaje koji su izloženi sličnim utjecajima. Vršeni su pokusi da se boridi titana i cirkonijuma upotrijebe za elektrode u elektrolizi gline. Velika tvrdoća borida uz termičku stabilnost ukazuje na njihovu upotrebljivost za rezne alate i klizne kontakte. Boridi nekih rijetkih zemalja imaju izvanredno visoke termičke emisivitetete i niske radne funkcije, što su svojstva vrlo poželjna u elektronici. Odlične apsorpcijske osobine izotopa ¹⁰B za termičke neutrone čini boride s visokim sadržajem bora dragocjenim materijalom u nuklearnoj tehnici. Primjena borida u tehnici tek je u svojim počecima, ali ima izgleda da će se brzo razvijati. God. 1963 najviše se trošilo borida titana i cirkonijuma, njihova je cijena (prah čistoće 99...100%) bila 11...12 \$/lb.

U metalurgiji se upotrebljavaju legure bora sa željezom, manganom, niklom i kalcijumom, također ferolegure s manjim sadržajem bora. Feroborovi sa 10...19% B upotrebljavaju se u crnoj metalurgiji, mangan-bor (sa 17,5% B, 75% Mn, 3% C, 1,5% Si, ostatak Fe) služi za dezoksidaciju i čišćenje bakra i bakrenih legura, nikal-bor (sa 15...18% B, 0,5% C, 1% Al, 1,5% Si, ostatak Ni) poglavito za dezoksidaciju nikalnih legura otpornih prema visokim temperaturama. Za metalurgiju se proizvodi također kalcijum-borid (40...45% B, 14...18% C, 30...35% Ca, ostatak Fe), 50%tni ferositilij sa 0,04...0,08% B, ferotitan sa 0,11...0,15% B, ferocirkon sa 0,2...0,5 B, ferotitan-aluminijum sa 0,2...0,5% B, 10...13% Al i 15...20% Ti.

LIT.: R. Nasini, I soffioni e i lagoni della Toscana e la industria boracifera, Roma 1930. — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 13: Bor, Weinheim/Bergstr. 1934, Ergänzungsband 1954. — J. A. Kohn, W. F. Nye, G. K. Gaule, Boron, New York 1960. — Г. В. Сансонов, Л. Я. Марковский, А. Ф. Жувач, М. Г. Баляико, Бор, его соединения и сплавы. — М. F. Lappert, Comprehensive boron chemistry, Amsterdam 1961. — W. Gerrard, The organic chemistry of boron, New York 1961. — H. Steinberg, Organoboron chemistry, New York 1963. — F. E. Bacon, J. G. Bower, Boron and boron alloys: N. P. Nies, H. C. Newson, J. L. Boone, M. L. Iversen, S. M. Draganov, G. W. Campbell, Jr., W. G. Woods, Boron compounds, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, New York 1964. — R. M. Adams, ed., Boron and boron compounds, New York 1964.

V. Logomerac

BRANE (vodojaže, pregrade), privremeni ili stalni objekti koji se grade u riječnom koritu u svrhu uređenja toka i iskorištenja vode. Razlikuju se *niske* i *visoke brane*. Prema međunarodnoj definiciji, u visoke brane spadaju sve one brane čija visina od temelja do krune iznosi više od 15 m, kao i one više od 10 m koje imaju dužinu po kruni veću od 500 m, veće jezero od 100 000 m², ili ako preko njih treba propuštati količinu vode veću od 2000 m³/s. Sve druge brane smatraju se niskima.

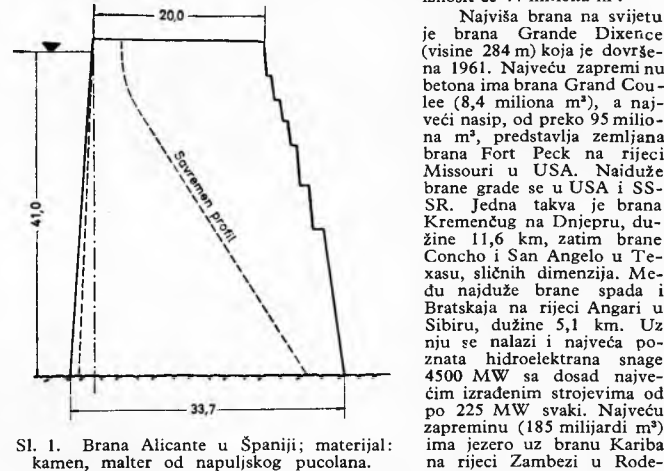
Izgradnja brana poznata je preko 3000 godina, u vezi sa navodnjavanjem zemljišta u starom Egiptu, Mezopotamiji, Kini itd. Primitivni oblici izgradnje brana zadržali su se još i danas u tu svrhu i u svrhu iskorištenja energije vode za pogon vodenica. Gradene su nasute brane i zidane brane. Tek u XVI v. brane dobivaju znatnije dimenzije, i to u Španiji; ove masivne brane postoje još i danas. Poznata je brana Alicante iz 1580 (sl. 1). Ona ima veoma neekonomične dimenzije ako se uporedi sa današnjim konstruktivnim oblicima. Sredinom XIX v. iznalaze se u Francuskoj racionalniji profili, sigurni protiv prevrtanja i klizanja. Snažan napredak u usavršavanju oblika brana i tehnici njihova izvođenja počinje u posljednjoj deceniji prošlog vijeka, kada je usavršena mogućnost prenosa električne energije na velike daljine vodovima visokog napona. To je dovelo do iskorištenja vodnih snaga u većoj mjeri, a s tim u vezi do znatnijih izgradnji brana. Nešto kasnije, velik razvoj industrije izaziva potrebu za izgradnjom većih brana u cilju zadovoljenja potreba u vodi u jače razvijenim industrijskim predjelima (npr. Rurskom području u Zapadnoj Njemačkoj).

Izgradnja brana poslije Drugoga svjetskog rata znatno je porasla, tako da je do 1964 postojalo već oko 9000 visokih brana; oko 150 brana imalo je visinu preko 100 m, a 8 brana prelazi visinu od 200 m (Vaiont u Italiji, Grande Dixence i Mauvoisin u Švicarskoj, brane Hoover-Boulder, Glen Canyon i Oroville u USA, brana Bhakra u Indiji i brana Dez u Iranu).

Prva visoka brana u našoj zemlji izgrađena je 1896 u Klinju, da bi se omogućilo navodnjavanje Gatačkog polja u istočnoj Hercegovini. Prije Drugoga svjetskog rata postojale su na teritoriji SFRJ svega 4 visoke brane. Krajem 1964 ovaj broj se popeo na 55. Naša najviša brana, ukupne visine 85 m, nalazi se u Jablanići (izgrađena 1955), a najviša brana u izgradnji je brana Grančarevo na Trebišnjici. Naša najviša projektovana brana je Komarnica (200 m) u izvorišnom dijelu Drine. U svjetskoj literaturi poznat je slučaj brane Jajce II, gdje je provedeno fundiranje na nanosu. Zapažena su naša nova ostvarenja u kraskim predjelima, gdje nisu postojala nikakva iskustva (Peruća na Cetini).

Najveći značaj za jednu zemlju imaju će nova brana Saad el Aali kod Asswana na Nilu u Egiptu, visine 110 m. Ona će biti nasutog tipa, od kamena sa jezgrom

od gline. Novo jezero omogućit će dalji razvoju poljoprivrede u Egiptu i Sudanu uz zadovoljenje potreba za energijom, jer će imati korisnu zapreminu od 130 milijardi m³ vode, pa će moći da služi za višegodišnje izravnanje. Ukupna zapremina nasipa za ovu branu iznosić će 44 miliona m³.

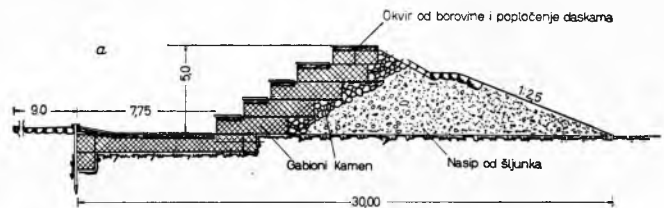


Sl. 1. Brana Alicante u Španiji; materijal: kamen, malter od napuljskog pucolana.

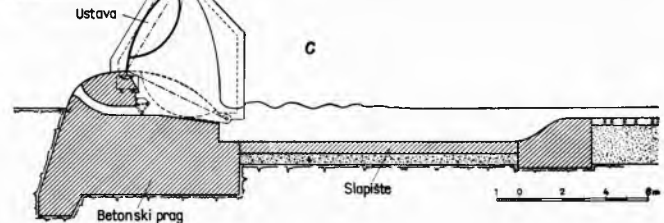
sl. 1. Brana Alicante u Španiji; materijal: kamen, malter od napuljskog pucolana. Brana ima nešto manju zapreminu ali je najveće dužine (570 km). Te su dvije brane dovršene 1960 odnosno 1962. Najveće umjetno jezero u izgradnji u nas nalazi se uz branu Grančarevo na Trebišnjici; njegova zapremina vode iznositi će 1,3 milijarde m³.

NISKE BRANE

Niska brana (pregrada, franc. *barrage*, njem. *Sperre*; ruski *плотина*, engl. *dam*, tal. *traversa*) predstavlja građevinu koja uglavnom ima zadatak da skreće vodni tok ili da podiže vodostaj u koritu i na taj način omogući plovidbu. Svaka niska brana stvara koncentraciju pada i time omogućava iskorištenje vodne snage; ona može da u gradovima ili njihovoj okolici stvori manje jezero podesno za rekreativne svrhe, može da služi i za zadržavanje nanosa, za sprečavanje erozije i sl. Niske brane služe i za skretanje vode u cilju napajanja kanala za navodnjavanje polja, kanala za snabdijevanje industrijskih postrojenja, plovnih kanala, kao i tunela koji odvođe vodu do hidroelektrana. Za ove svrhe grade se i tzv. *pomoćne brane*, koje omogućavaju izgradnju visokih brana u suhoj jami u koritu rijeka, navraćajući vodu u obilazne tunele. Grade se obično udvojene: jedna sa uzvodne a druga sa nizvodne strane građevinske jame.



Sl. 2. Niske brane. a presjek nasute brane, sa nizvodne strane osigurane gabionima (brana na Savi kod Javornika u Sloveniji); b presjek kroz pokretnu branu (kupalište Bentbaša na Miljacki u Sarajevu); brana ima samo jedno protočno polje širine 20 m. Kroz prag prolazi 6 ispusta sa segmentnim ustavama koji su omogućili montažu a sada služe za ispuštanje vode sa dna.



Niske brane mogu biti nepokretne ili pokretne. Nepokretne brane mogu biti betonske ili od kamena, zidane u malteru odnosno u suho, ili pak od miješanog materijala, kao npr. od drveta i ka-