

Элементы 13 группы

Лекции 15-16

Элементы 13 группы

1 2 13 14 15 16 17 18

H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

B – бор, **Al** – алюминий, **Ga** – галлий, **In** – индий, **Tl** – таллий

Свойства элементов

	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	2s ² 2p ¹	3s ² 3p ¹	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I ₁ (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I ₂ (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I ₃ (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A _e (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	–
χ ^P	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
C.O.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)

Свойства элементов

	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11

I_2 (эВ)

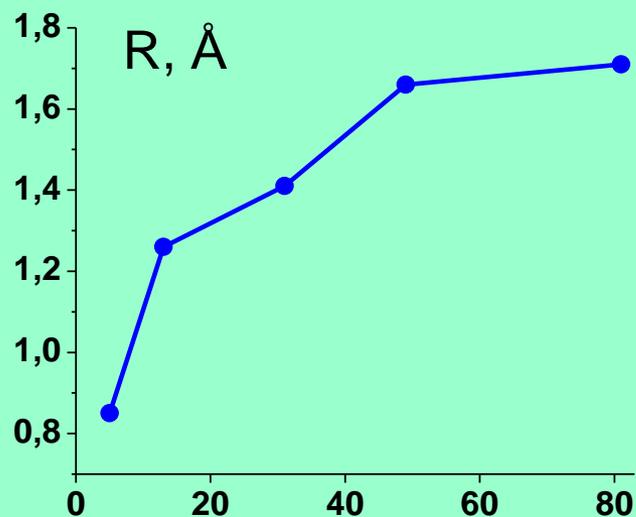
I_3 (эВ)

A_e (эВ)

χ^P

χ^{AR}

C.O.



I_1 (эВ)

I_2 (эВ)

I_3 (эВ)

A_e (эВ)

χ^P

χ^{AR}

I_1 (эВ)

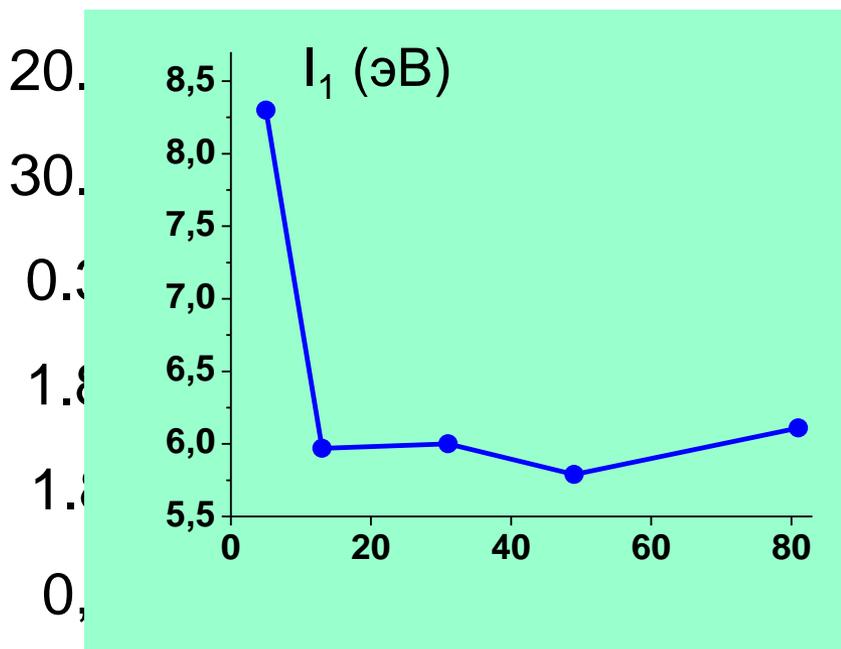
I_2 (эВ)

I_3 (эВ)

A_e (эВ)

χ^P

χ^{AR}

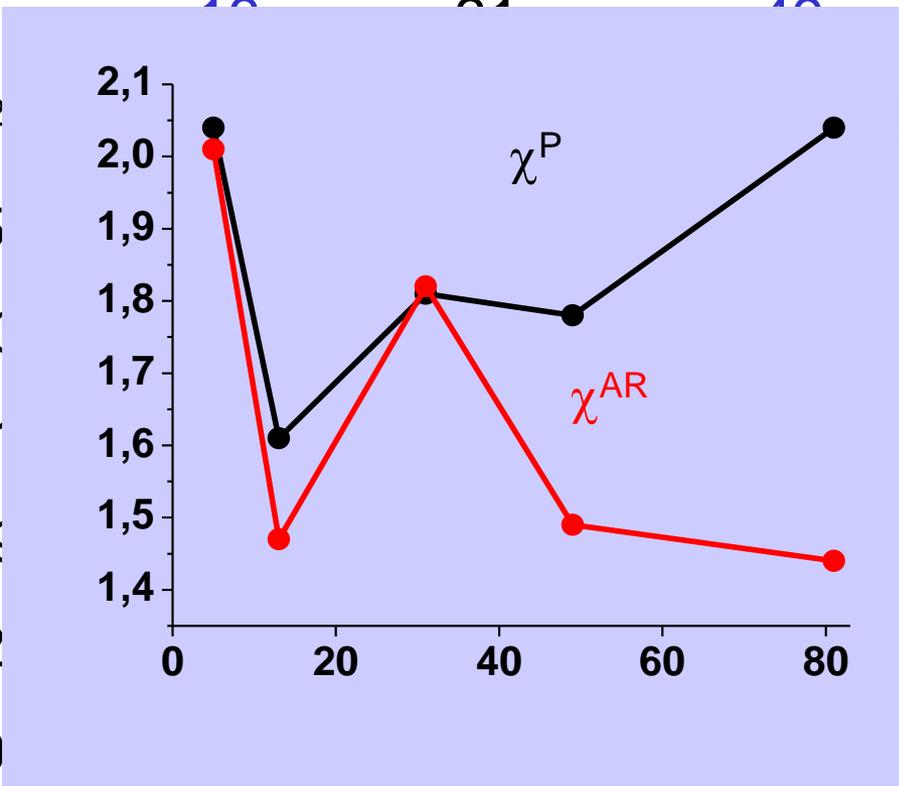


Свойства элементов

	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I_2 (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I_3 (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A_e (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	—
χ^P	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)

Свойства элементов

	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Радиус (пм)	85	143	122	143	171
I_1 (эВ)	8.30	5.78	5.79	5.79	6.11
I_2 (эВ)	25.1	18.8	19.8	19.8	20.43
I_3 (эВ)	37.9	14.7	18.1	14.9	29.83
A_e (эВ)	0.2	0.44	0.44	0.44	—
χ^P	2.01	2.01	2.01	2.01	2.04
χ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)



Свойства элементов

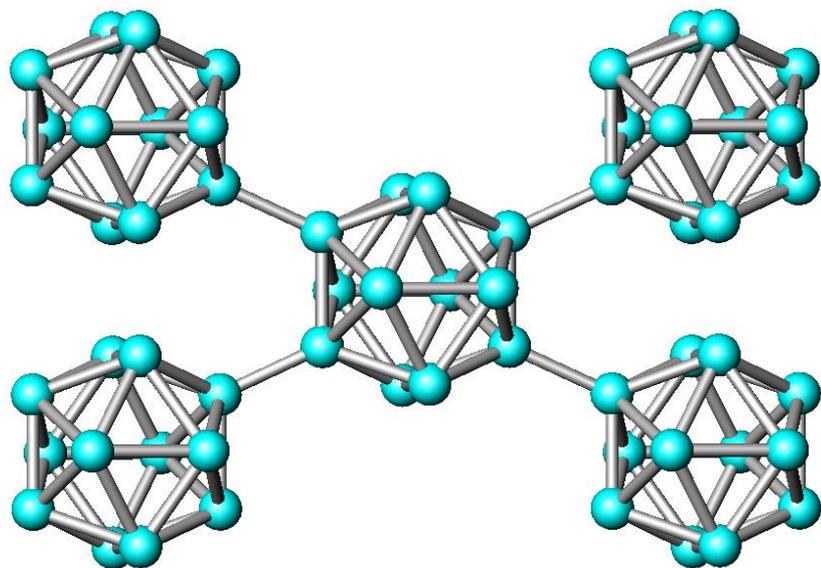
	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I_2 (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I_3 (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A_e (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	—
χ^P	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)

Свойства бора

1. Единственный неметалл в 13 группе
2. Очень высокие т.пл. (2093 °C) и т.кип. (3660 °C)
3. $d = 2.35 \text{ г/см}^3$ – черный, кристаллический бор
 $d = 1.73 \text{ г/см}^3$ – коричневый, аморфный бор
4. Кристаллический бор очень твердый
(9.5 по шкале Мооса)
5. Кристаллический бор – полупроводник, $E_g = 1.55 \text{ эВ}$
6. Бор имеет 2 стабильных изотопа ^{10}B , ^{11}B
 $^{10}_5\text{B} + ^1_0\text{n} = ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$ поглощение нейтронов
7. Бор – восстановитель, $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87 \text{ В}$

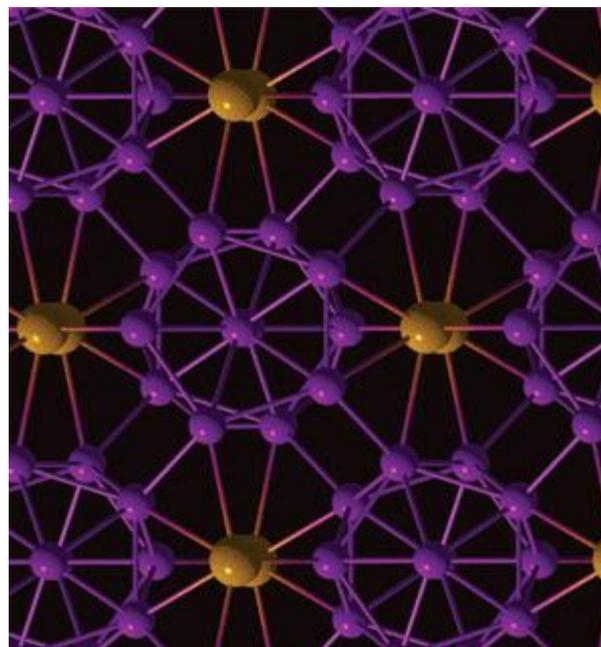
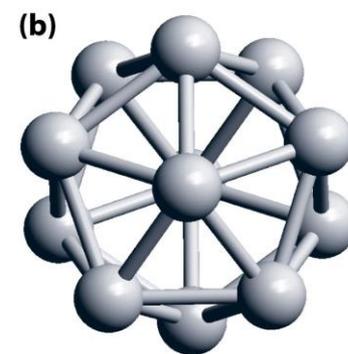
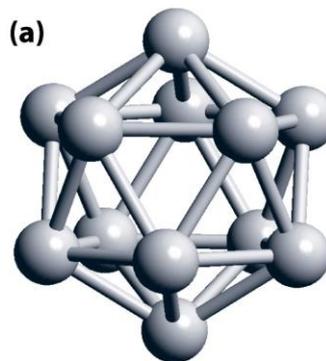
Строение бора

В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр B_{12}



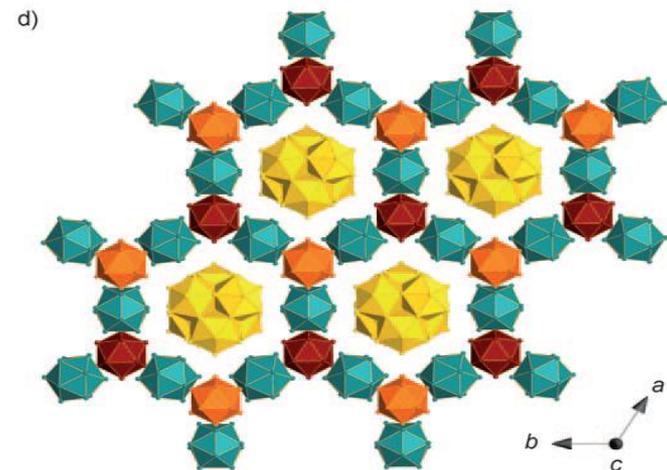
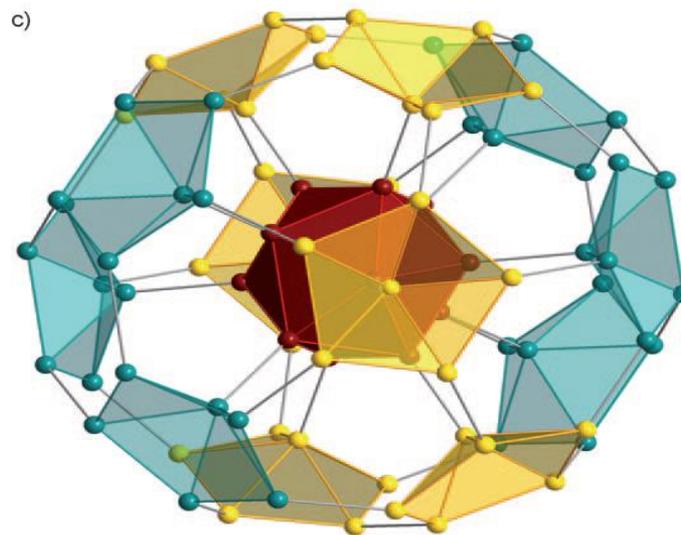
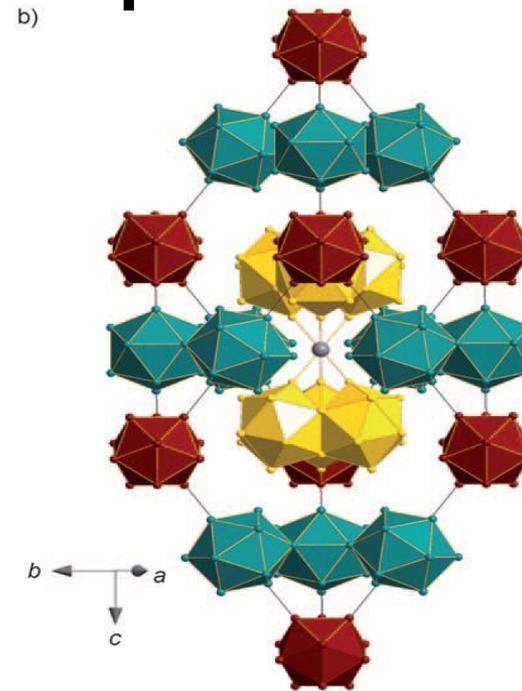
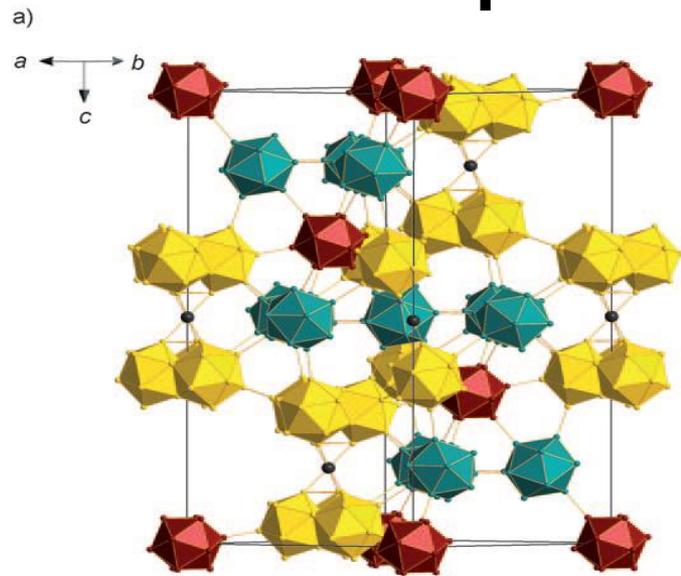
$d(B-B) = 173$ пм
в икосаэдре B_{12}

$d(B-B) = 202$ пм
между икосаэдрами B_{12}



Новая форма – ионный бор
высокого давления ($B_2 + B_{12}$)

Строение бора



Строение бора

B₁₂

	<i>a</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	<i>c/a</i>	Structural units
α-B	490.75(9)	1255.9(3)	2.559	B ₁₂
B ₁₃ C ₂	561.7(1)	1209.9(4)	2.154	B ₁₂ , CBC
"B ₄ C"	560.33(8)	1207.5(2)	2.155	B ₁₁ C, CBC
B ₁₀₂ Si _{3.8}	630.8(1)	1272.9(3)	2.018	B ₁₀₂ Si _{1.8} , Si ₂
B ₁₂ N ₂	545.7(7)	1224(2)	2.234	B ₁₂ , N ₂
B ₁₃ N ₂	544.55(2)	1226.49(9)	2.252	B ₁₂ , NBN
B ₁₂ P ₂	597.71(7)	1185.4(2)	1.983	B ₁₂ , P ₂
B ₁₂ P ₂	600.0(4)	1185.7(8)	1.976	B ₁₂ , P ₂
B ₁₂ P _{2-x} B _x	596.78(4)	1180.79(7)	1.981	B ₁₂ , P _{1.36} B _{0.64}
B ₁₂ As _{2-x}	613.88(4)	1197.07(7)	1.950	B ₁₂ , As _{1.76} B _{0.24} , or As _{1.8}
B ₁₂ As ₂	614.9(2)	1191.4(3)	1.938	B ₁₂ , As ₂
B ₁₂ O _{2-x}	538.24(4)	1232.2(1)	2.289	B ₁₂ , O
B ₁₂ O ₂	539.02(1)	1221.25(2)	2.284	B ₁₂ , O
B ₁₂ S	580	1190	2.05	B ₁₂ , BS
B ₁₂ Se _{2-x} B _x	590.41(4)	1194.7(1)	2.023	B ₁₂ , Se _{2-x} B _x (<i>x</i> = 1.06)
Al _{2x} B _{13-x} C ₂	565.61(8)	1244.2(2)	2.200	B ₁₂ , CBC/2 Al
Li _{0.25} B ₁₃ C ₂	561.5(2)	1225.6(5)	2.183	B ₁₂ , CBC, Li

Химические свойства бора

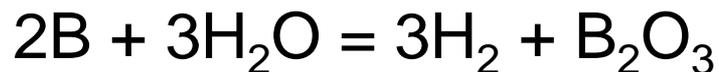
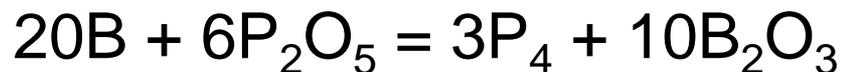
1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у.

2. При нагревании реагирует с неметаллами



3. При $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ реагирует со многими

металлами и оксидами



4. Окисляется кислотами-окислителями

и в щелочных расплавах



Получение бора

Бор встречается в виде оксидных минералов



бура

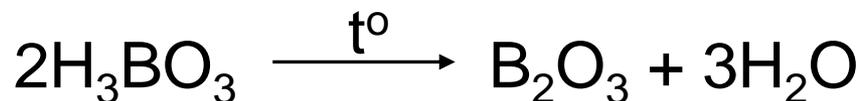


кернит

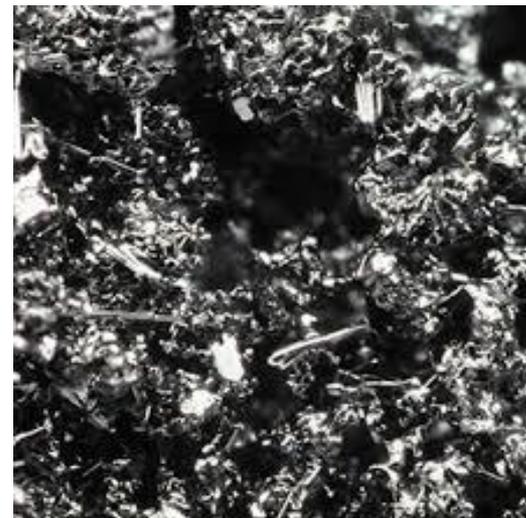
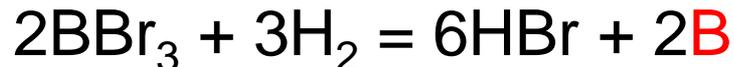


гидроборацит

Получение аморфного бора



Получение кристаллического бора



Бор кристаллический

Применение бора

1. Электроника – акцепторная примесь
2. Химическая промышленность – восстановитель
3. Metallургия – легирующая добавка
4. В композитных материалах – упрочняющая добавка
5. MgB_2 – сверхпроводник
6. H_3BO_3 – в медицине и химической промышленности
7. В боросиликатном стекле – для повышения прочности
8. Для поглощения нейтронов

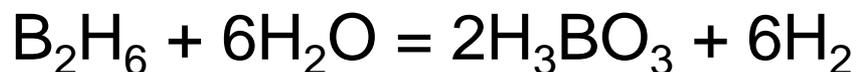


Диборан

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6



2. Гидролиз, окисление B_2H_6



3. Строение B_2H_6

$\text{B}-\text{H}$

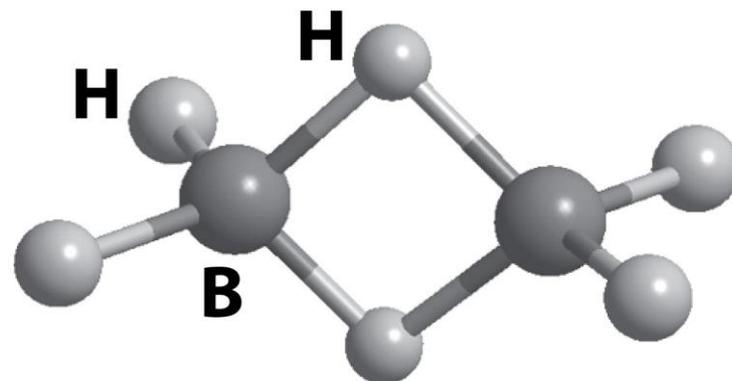
$\text{B}-\text{H}-\text{B}$

4 СВЯЗИ

2 СВЯЗИ

2с-2е

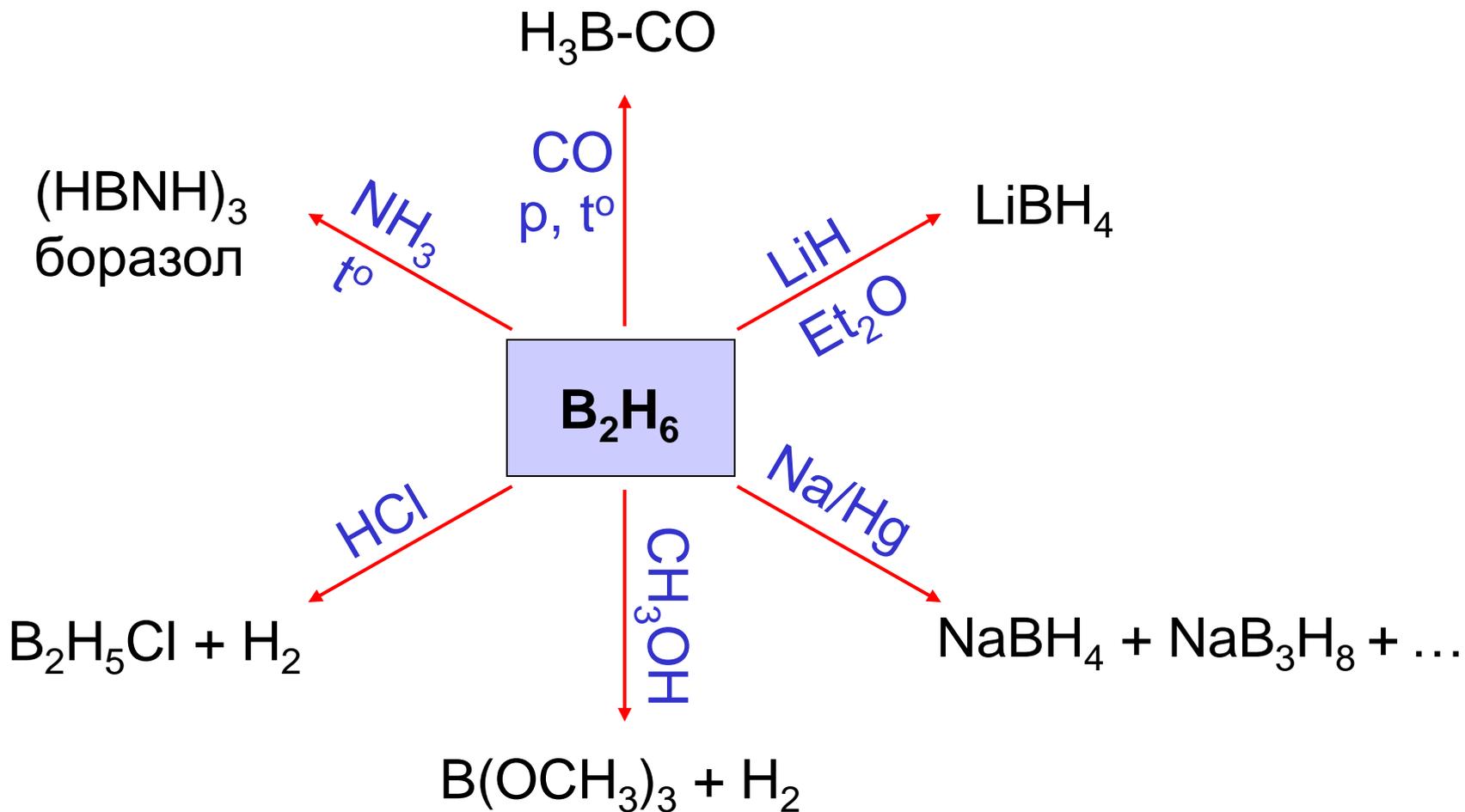
3с-2е



B : sp^3 -гибридные орбитали

Всего $12e^-$: электрон-дефицитное соединение

Свойства диборана



Тетрагидробораты

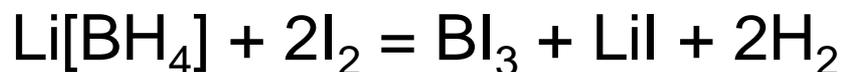
1. Получение



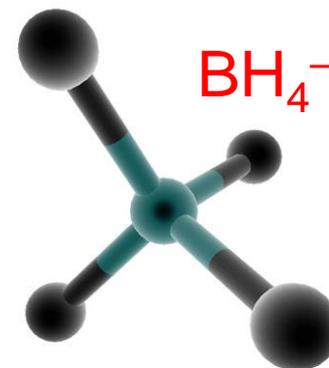
2. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ растворим в воде, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – гидролизуется



3. Восстановительные свойства



4. Другие гидробораты

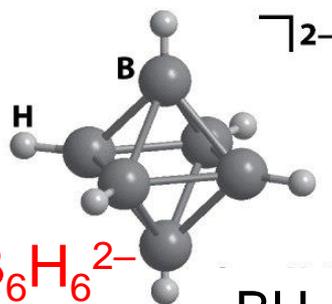


Ряды боргидридов

$B_n H_n^{2-}$ анионный ряд

$B_6 H_6^{2-}$, $B_{12} H_{12}^{2-}$, ...

Клозо- $B_6 H_6^{2-}$



Клозо-кластер

$26e^- - 6 \times (B-H)$

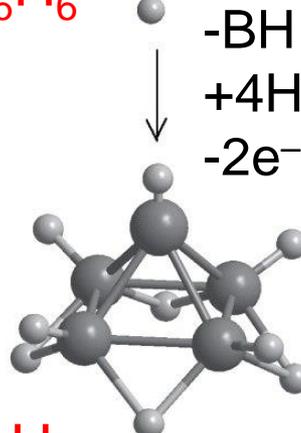
7 СЭП $n+1$

$B_n H_{n+4}$ неопределённый ряд

Штока

$B_2 H_6$, $B_5 H_9$, ...

Нидо- $B_5 H_9$



Нидо-кластер

$24e^- - 5 \times (B-H)$

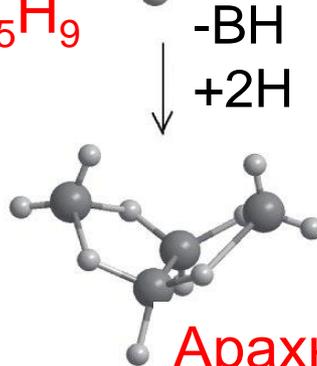
7 СЭП $n+2$

$B_n H_{n+6}$ предельный ряд

Штока

$B_4 H_{10}$, $B_5 H_{11}$, ...

Арахно- $B_4 H_{10}$



Арахно-кластер

$22e^- - 4 \times (B-H)$

7 СЭП $n+3$

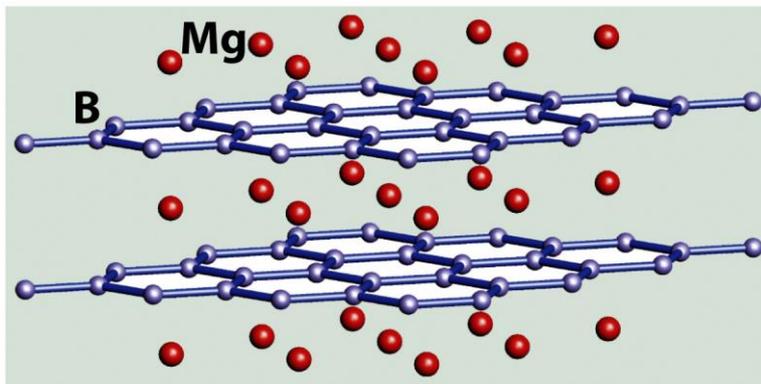
Figure 12-11

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

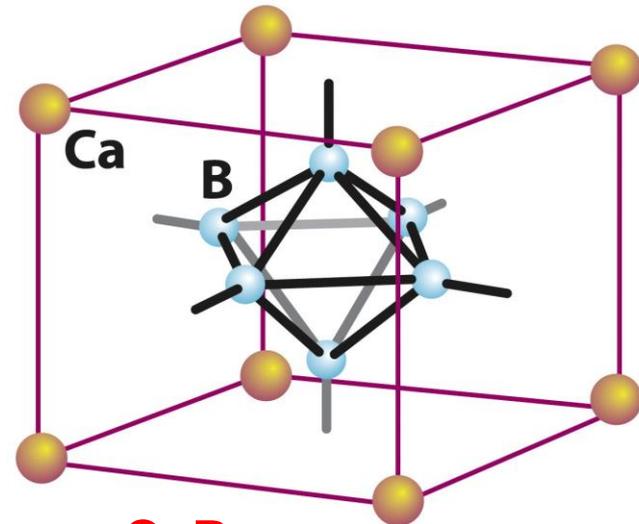
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Бориды

1. Образуются большинством металлов
2. Бориды d-металлов тугоплавки, часто нестехиометричны
т.пл. (ZrB) = 2996 °C
3. Получаются прямым взаимодействием при высокой t°
4. По кристаллическому строению делятся на 2 группы
 - Образованные внедрением атомов В в структуру металла
 - Содержащие кластеры В



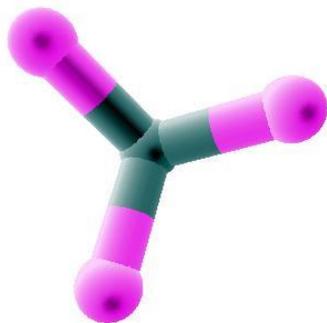
MgB₂



CaB₆

Галогениды бора

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	13	90	210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21
$d(\text{B-X})$, пм	130	174	188	210

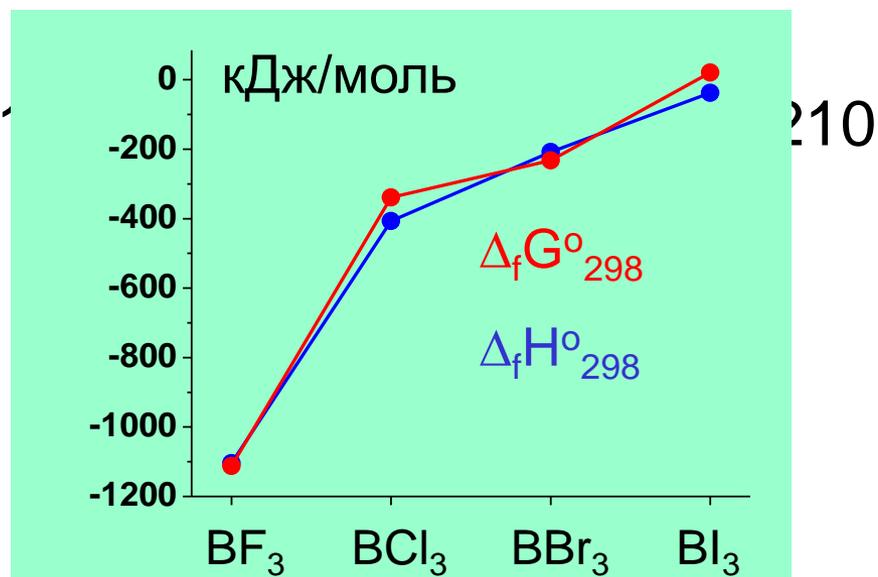
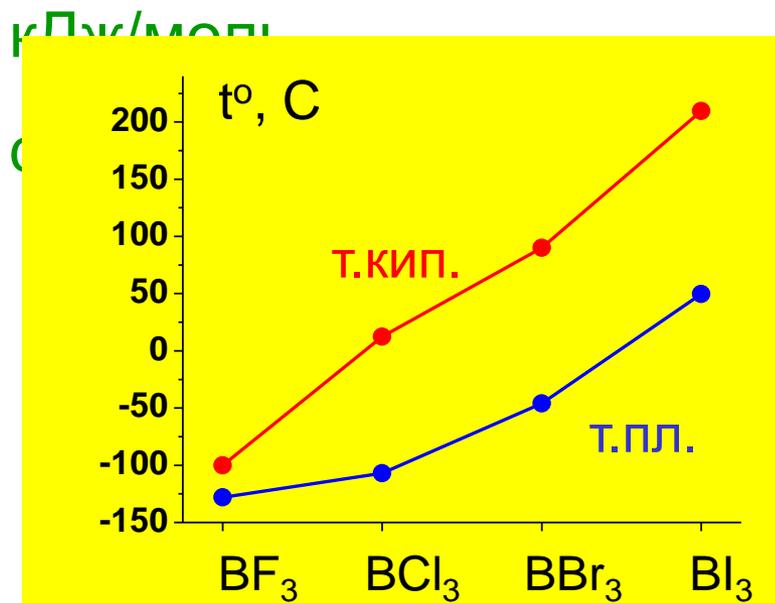


Плоская молекула
 $\angle(\text{X-B-X}) = 120^\circ$

Галогениды бора

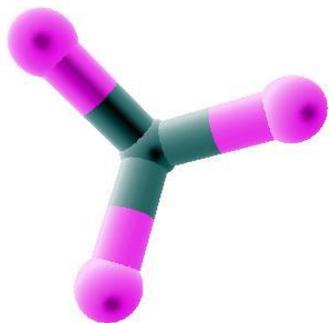
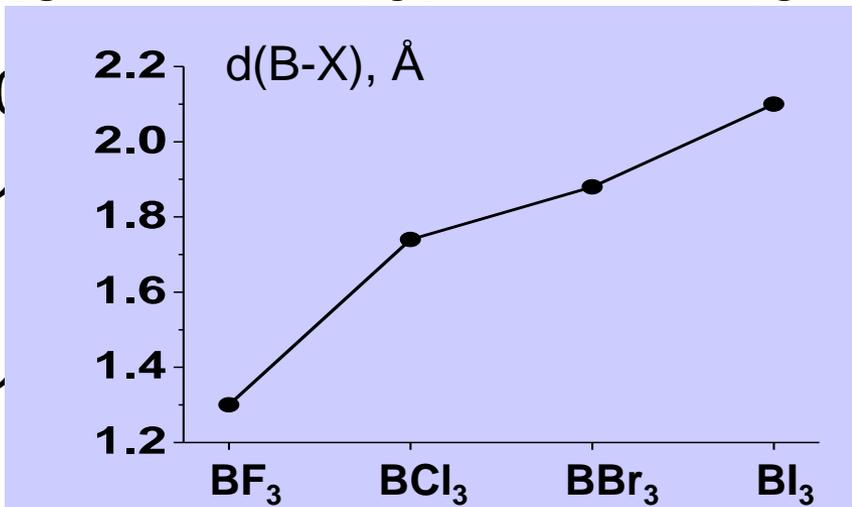


Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	13	90	210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21



Галогениды бора

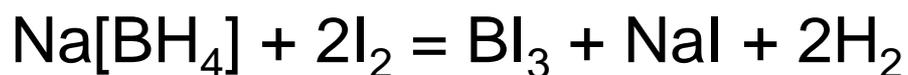
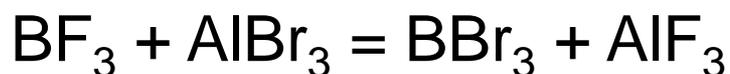
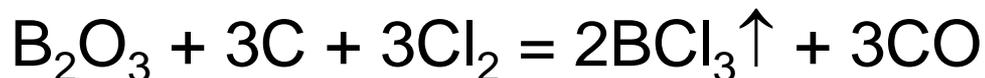
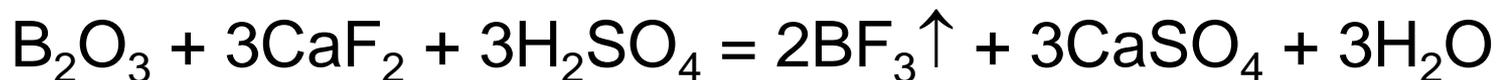
	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	-5	25	210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1130	-1039	-733	-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1137	-1045	-734	+21
$d(\text{B-X}), \text{пм}$	130	174	188	210



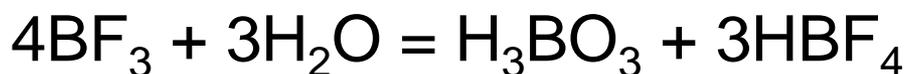
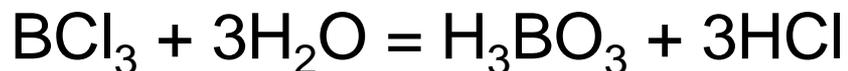
Плоская молекула
 $\angle(\text{X-B-X}) = 120^\circ$

Галогениды бора

1. Получение



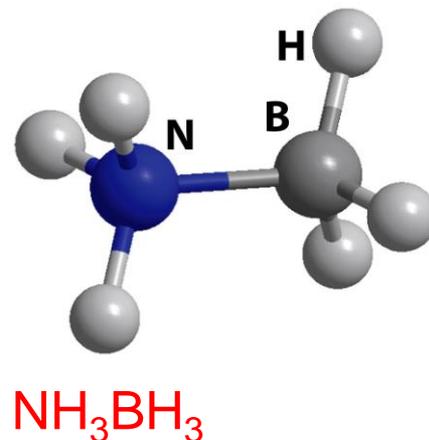
2. Гидролиз



3. Реакции с основаниями Льюиса



трифторборазан



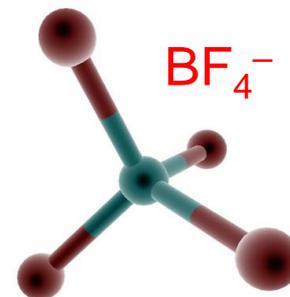
Галогениды бора

4. Тетрафтороборная кислота HBF_4

Существует только в растворе
сильная кислота $\text{pK}_a = -0.2$

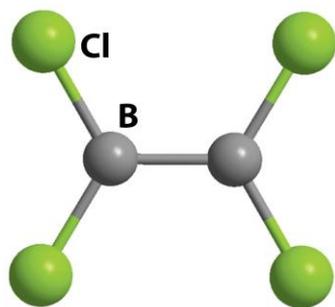
Соли – тетрафторобораты.

Устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются



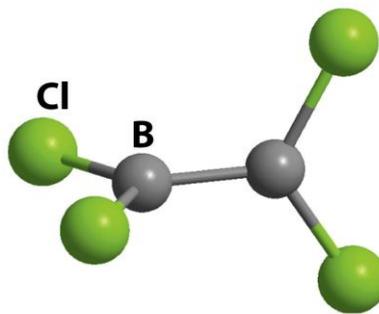
5. Другие галогениды бора

B_2F_4 , B_2Cl_4 , B_2Br_4 , B_2I_4 , B_4Cl_4 – все легко диспропорционируют



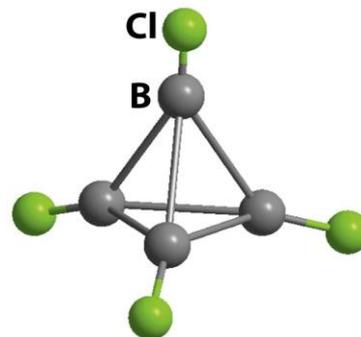
7 $\text{B}_2\text{Cl}_4, D_{2h}$

Structure 12-7
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



8 $\text{B}_2\text{Cl}_4, D_{2d}$

Structure 12-8
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



9 $\text{B}_4\text{Cl}_4, T_d$

Structure 12-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 °С, т.кип. 1860 °С

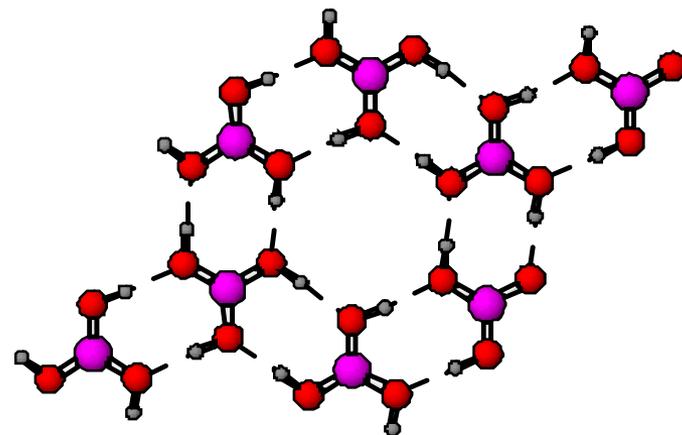
$$\Delta_f G^0_{298} = -1193.7 \text{ кДж/моль}$$

ангидрид борной кислоты,
легко переходит в аморфное состояние (стекло)



2. Ортоборная кислота H_3BO_3

твердое белое вещество
растворимое в воде (~15% при н.у.)
одноосновная кислота

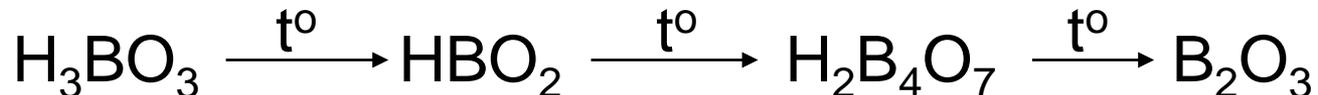


$pK_a = 9.2$

Кислородные соединения бора

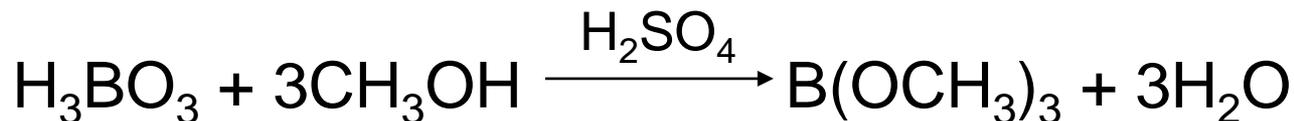
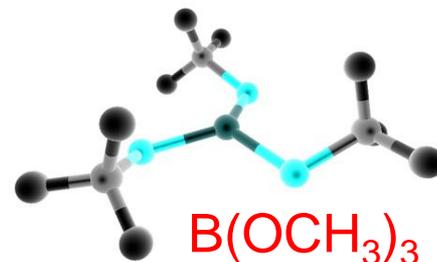
3. Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Твердое белое вещество, хорошо растворимо в воде
двухосновная кислота $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.1$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 5.1$
образуются только двузамещенные соли



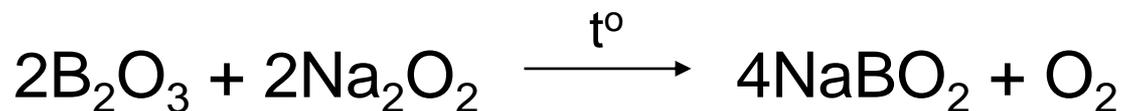
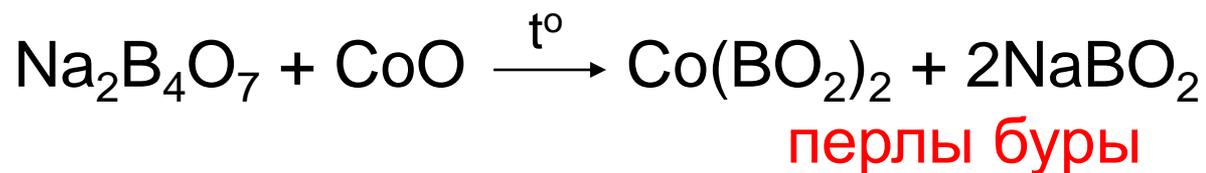
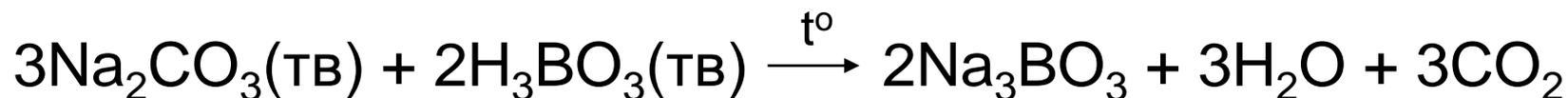
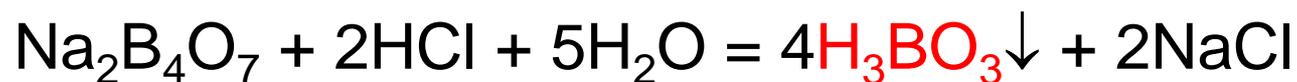
4. Эфиры борной кислоты

окрашивают пламя в зеленый цвет



Кислородные соединения бора

5. Бораты (в растворе только тетрабораты)

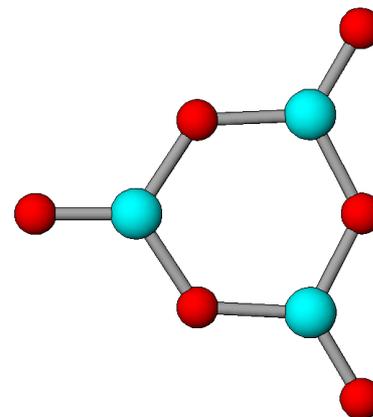
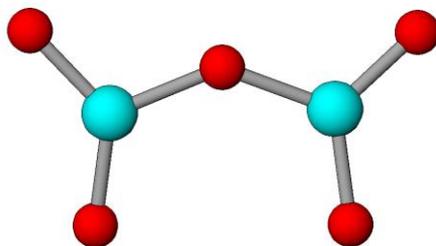
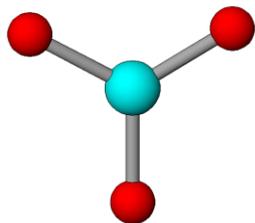


Борат-анионы

к.ч. = 3

sp^2

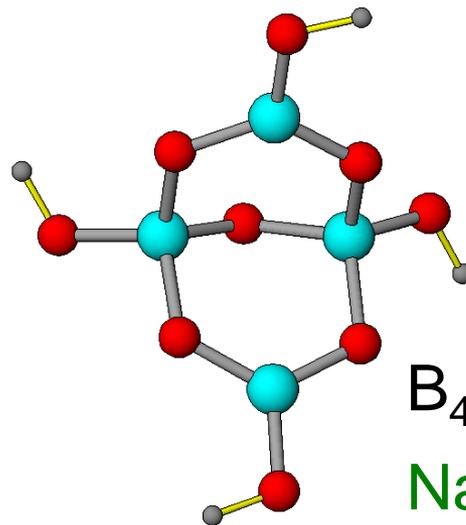
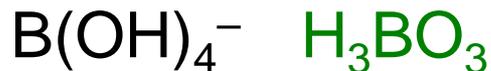
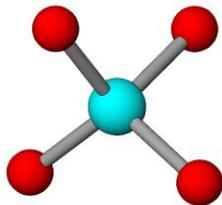
$d(\text{B-O}) = 136 \text{ пм}$



к.ч. = 4

sp^3

$d(\text{B-O}) = 148 \text{ пм}$



к.ч. = 3, 4

sp^2, sp^3



Соединения бора с азотом

Нитрид бора

α -BN структура графита

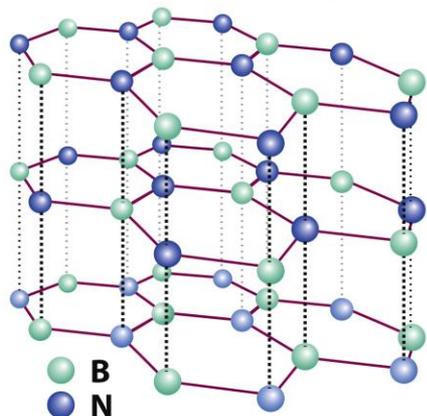


Figure 12-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Roorko, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



β -BN структура алмаза

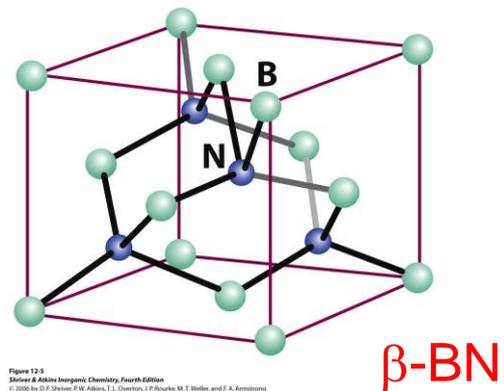
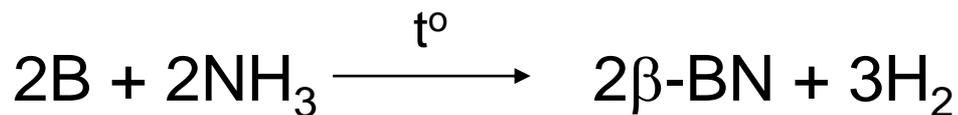
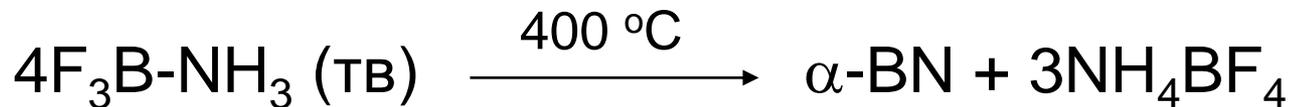
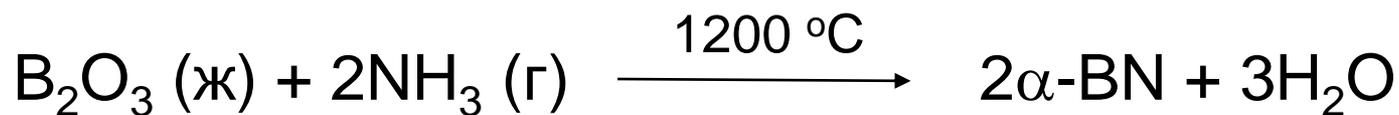
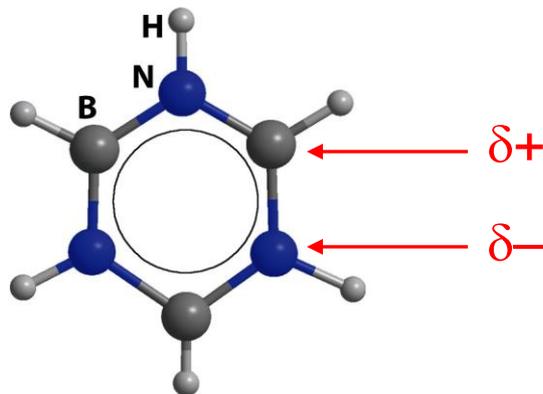
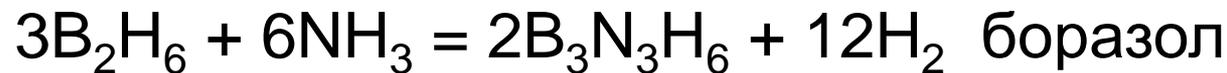


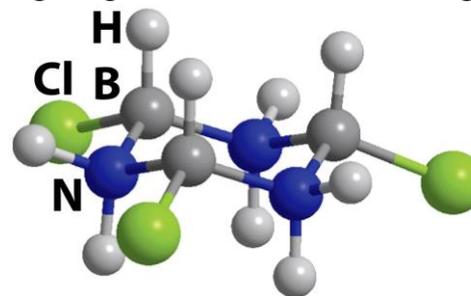
Figure 12-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Roorko, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



Соединения бора с азотом



Ароматичность !

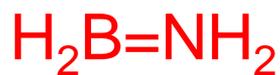


Аналог
трихлорциклогексана



боразан

sp^3



боразен

sp^2

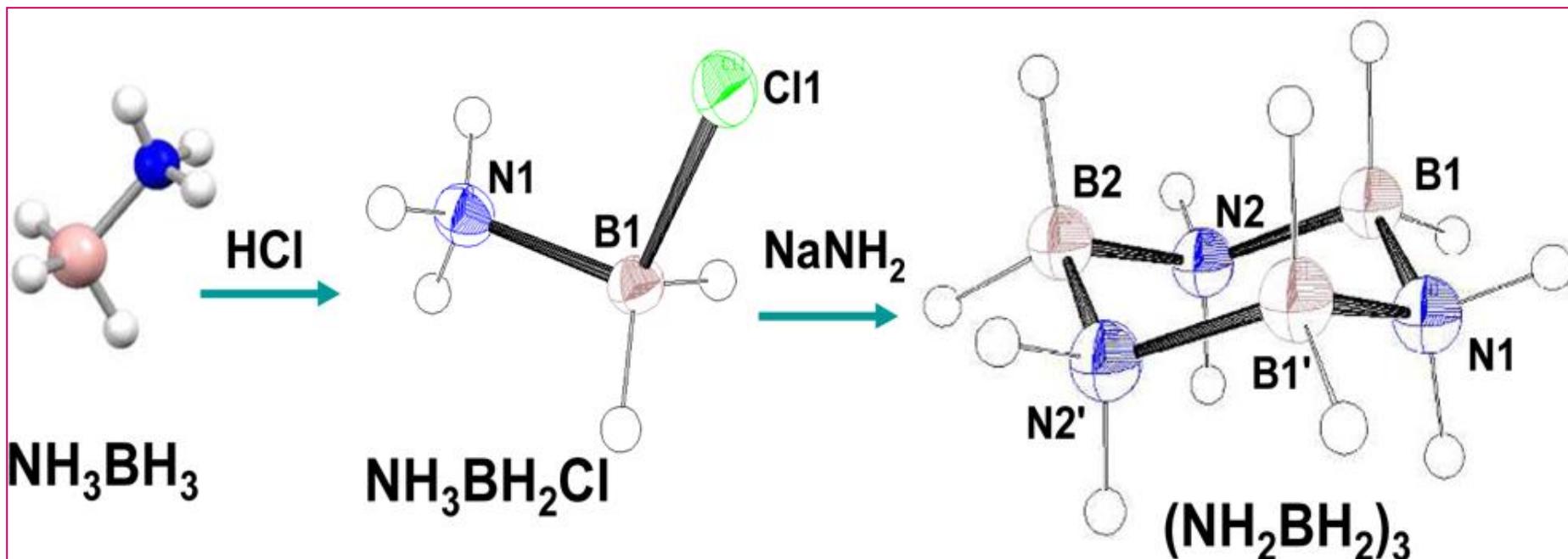


боразин

sp

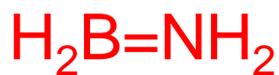
Увеличение энергии связи B—N

Соединения бора с азотом



боразан

sp^3



боразен

sp^2



боразин

sp

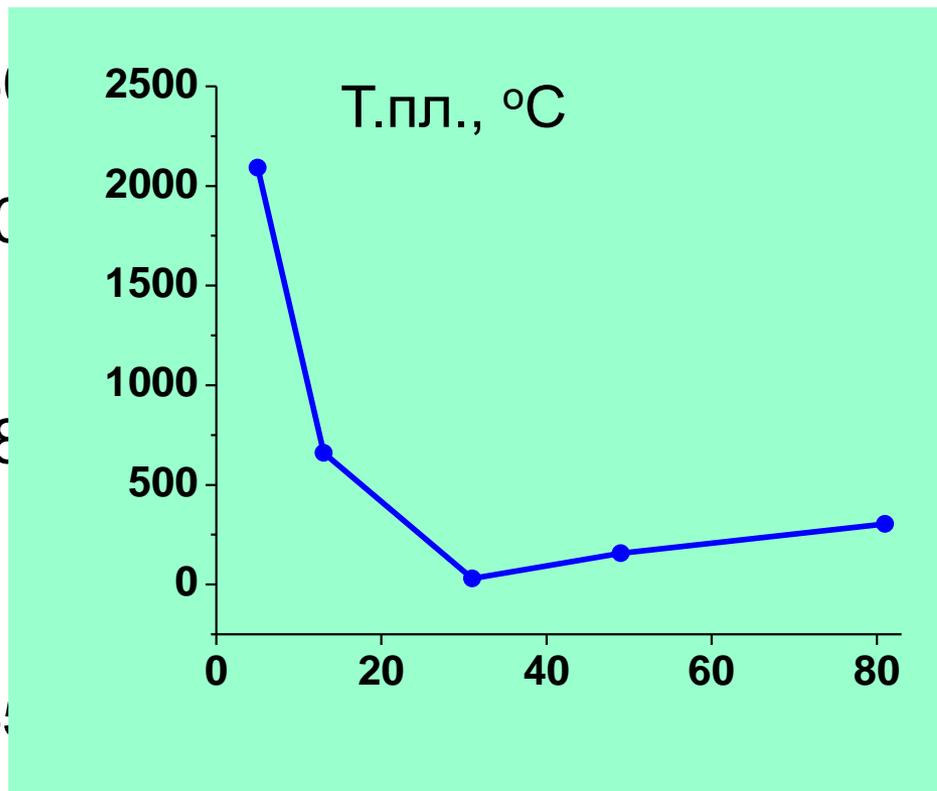
Увеличение энергии связи B—N

Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}}\text{H}^0_{298}$ кДж/моль	560	330	286	243	182
$E(\text{M}^{3+}/\text{M}), \text{В}$	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
$E(\text{M}^{1+}/\text{M}), \text{В}$			-0.8	-0.18	-0.34
$d, \text{г/см}^3$	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85

Свойства простых веществ

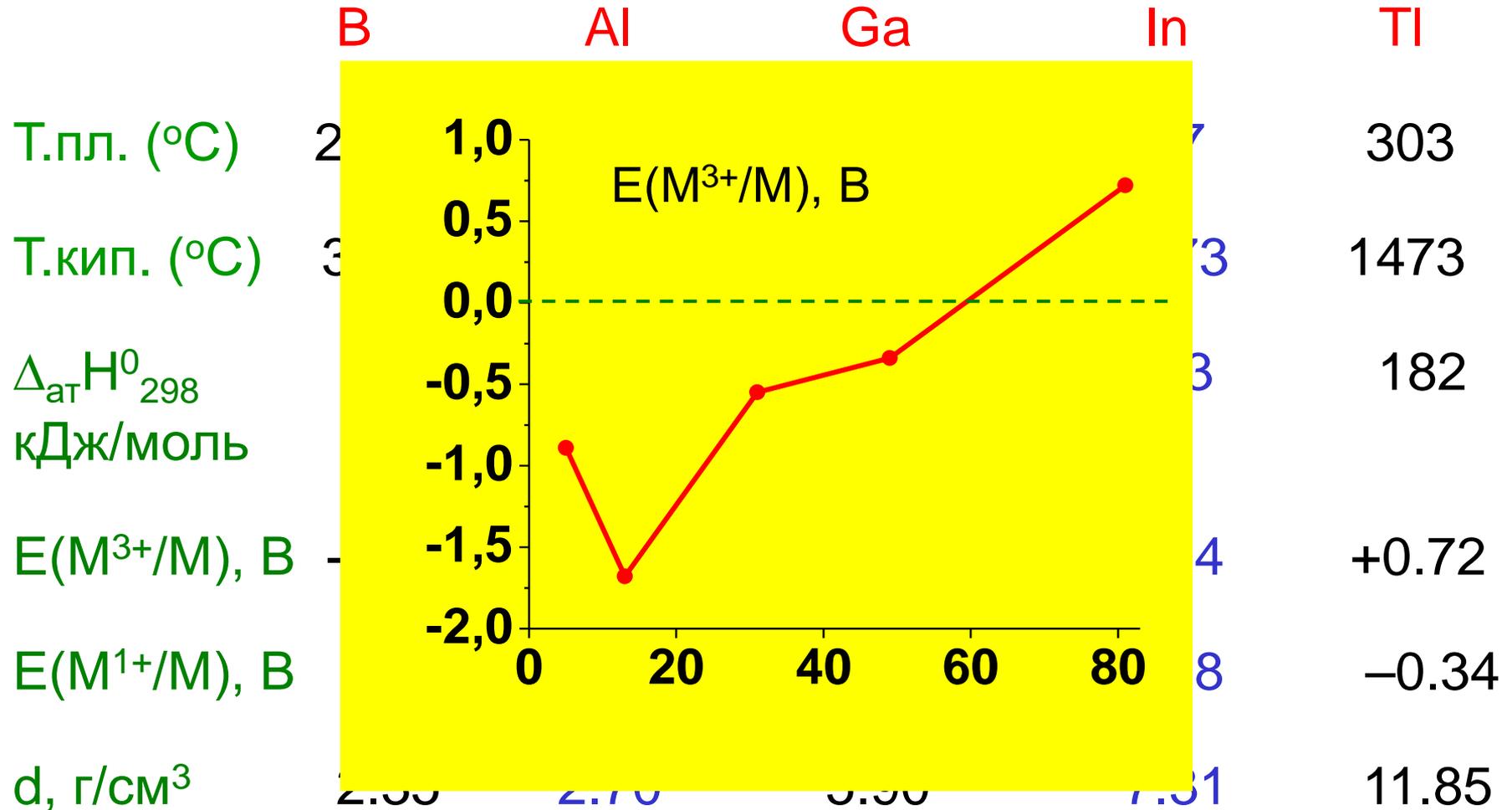
	V	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2543	2403	2019	1473
$\Delta_{\text{ат}} \text{H}^0_{298}$ кДж/моль	560	33	3	3	182
$E(\text{M}^{3+}/\text{M}), \text{В}$	-0.8	-1.66	-0.3	-0.4	+0.72
$E(\text{M}^{1+}/\text{M}), \text{В}$	-0.34	-1.66	-0.3	-0.33	-0.34
$d, \text{г/см}^3$	2.34	2.7	7.3	7.3	11.85



Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}}\text{H}^0_{298}$ кДж/моль	560	330	286	243	182
$E(\text{M}^{3+}/\text{M}), \text{В}$	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
$E(\text{M}^{1+}/\text{M}), \text{В}$			-0.8	-0.18	-0.34
$d, \text{г/см}^3$	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85

Свойства простых веществ



Строение простых веществ

Al –

плотнейшая кубическая решетка типа меди,
к.ч.=12

Ga –

сложная структура, $d(\text{Ga-Ga}) = 247 \text{ пм}$
[+270+274+279 ($\times 2$)]

In –

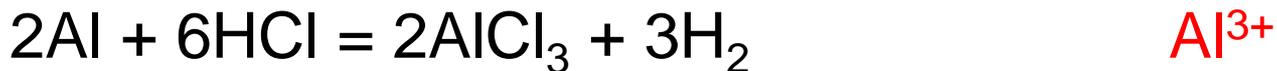
тетрагональная решетка,
искажение структуры меди, к.ч.=12 (4+8)

Tl –

гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

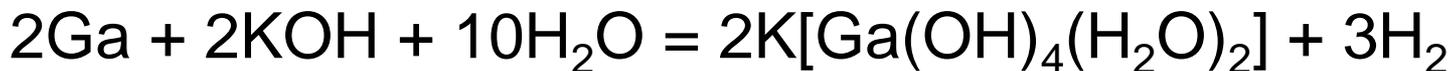
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях



2. Только Al пассивируется концентрированной HNO_3

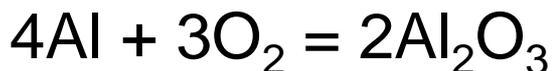
3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



4. Только Al реагирует с водой



5. Реагируют с неметаллами



$$\Delta_f \text{H}_{298}^0 = -1676 \text{ кДж/моль}$$



Получение Al

Al – самый распространенный на Земле металл
8.5 массовых процентов в земной коре

Основные минералы:

бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

корунд Al_2O_3

каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

криолит

Na_3AlF_6

Основной метод получения:
Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6



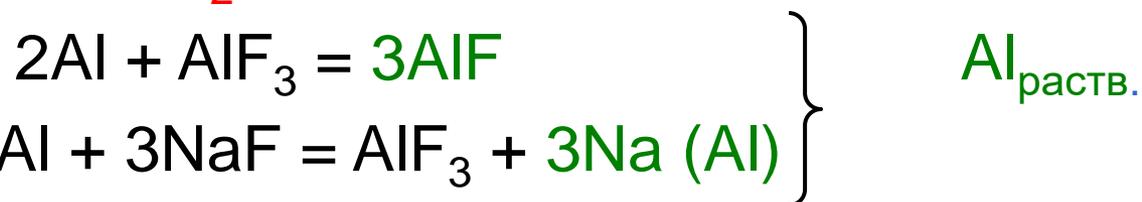
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

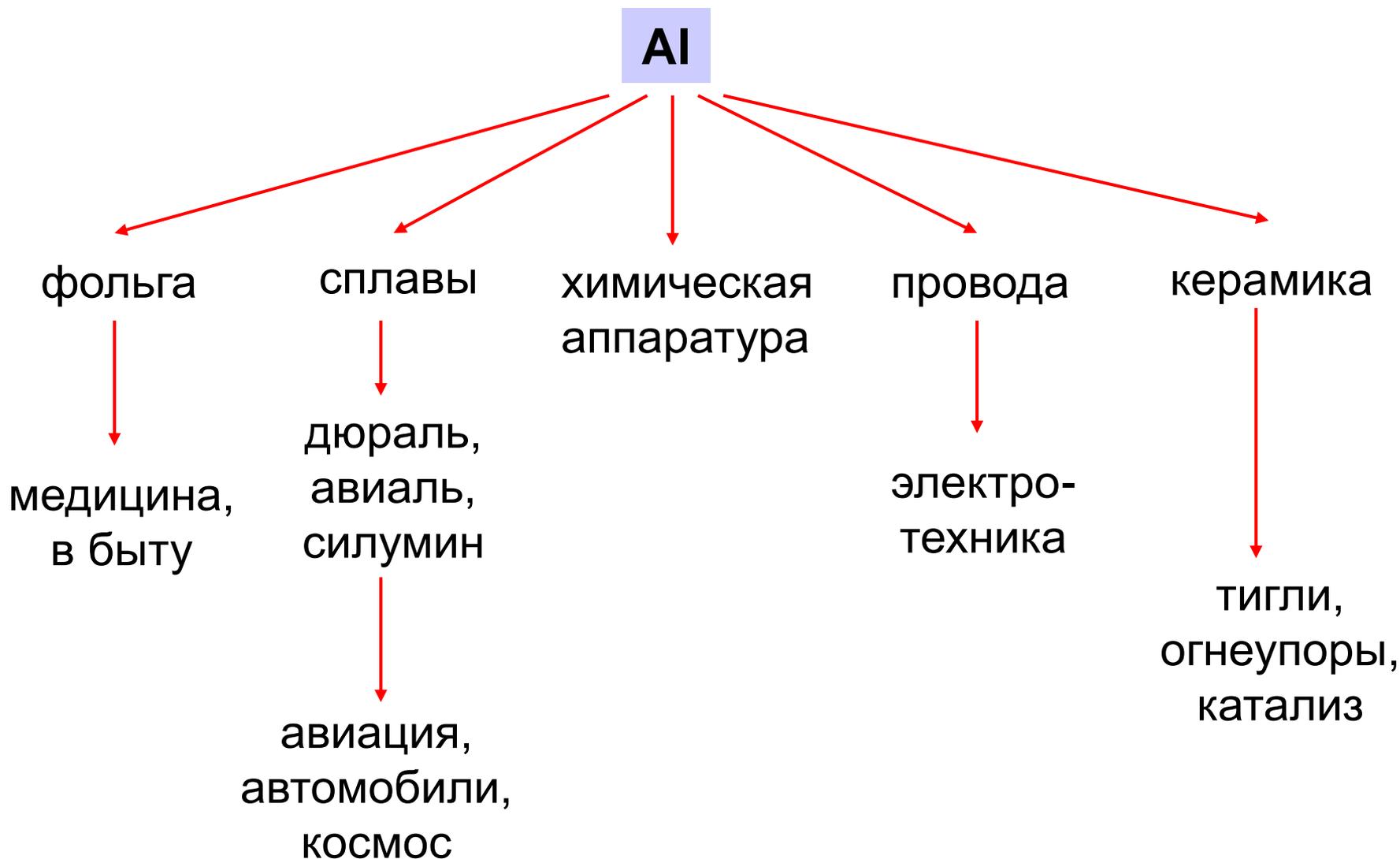
Основной катодный процесс: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$

Основной анодный процесс: $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- + \text{C} = \text{CO}_2$

Химические реакции:



Применение AI



Получение и применение Ga, In, Tl

Ga, In, Tl своих значимых минералов не имеют

Ga, In – из отходов производства Al, Sn или Zn

Tl – сопутствует свинцу в сульфидных рудах

Ga, In, Tl получают электролизом водных растворов солей, очищают переплавкой в инертной атмосфере

Ga, In применяют:

1. В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов

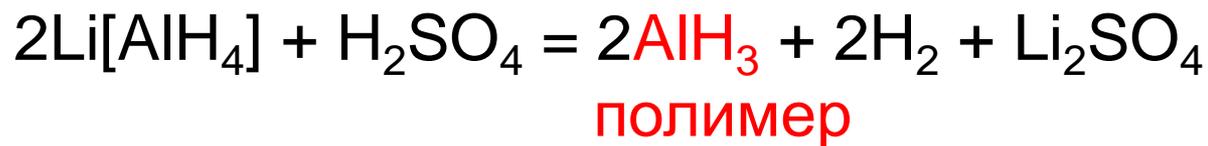
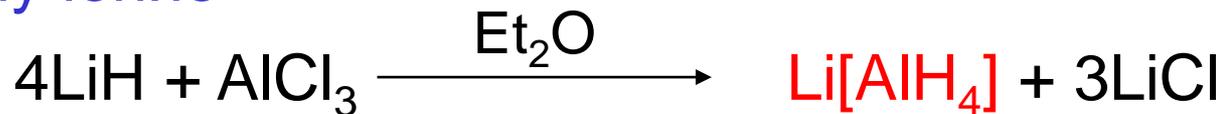
2. В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs

Tl практически не применяется ввиду высокой

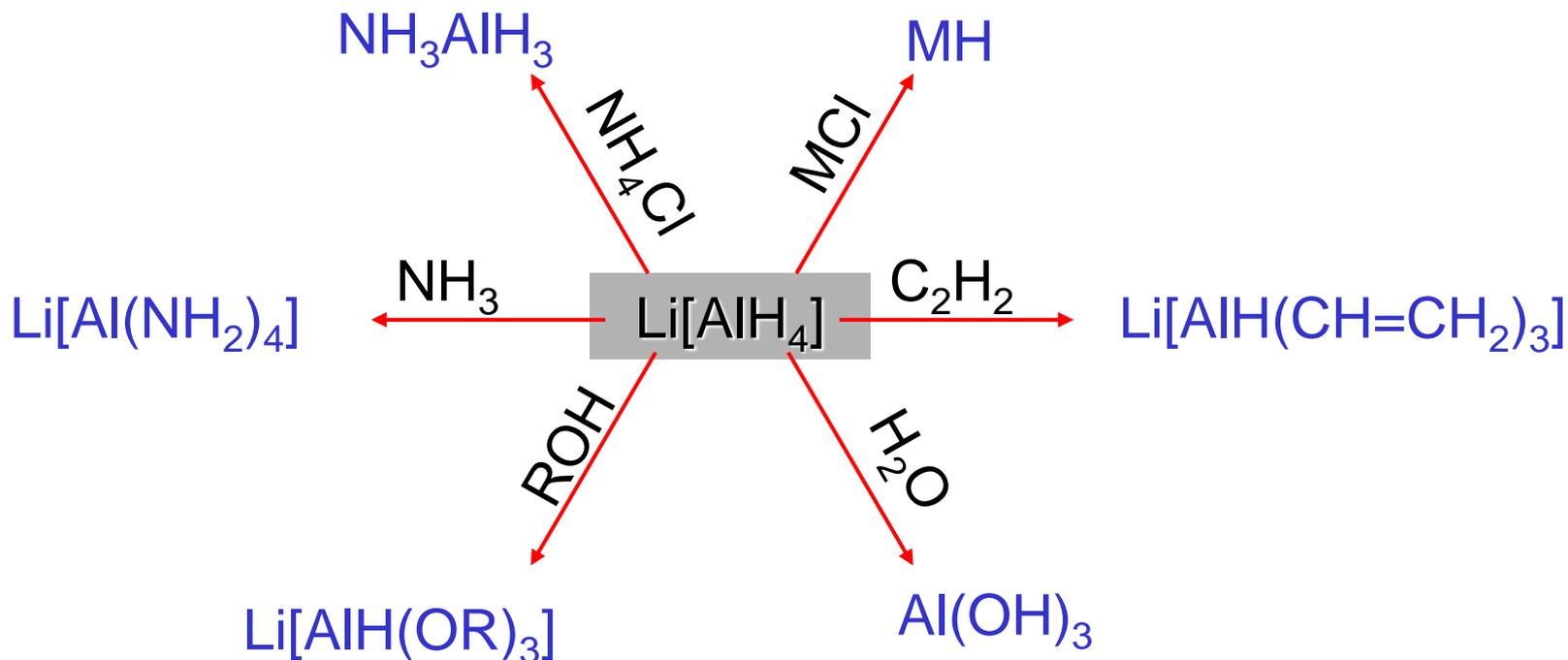
ТОКСИЧНОСТИ

Соединения Al, Ga, In, Tl с водородом

1. Получение



2. Гидриды In, Tl неустойчивы



Тригалогениды Al, Ga, In, Tl



т.пл. 1290°C

к.ч. = 6



т.пл. 193°C

к.ч. = 6



т.пл. 98°C

к.ч. = 4



т.пл. 190°C

к.ч. = 4



т.пл. 1015°C

к.ч. = 6



т.пл. 78°C

к.ч. = 4



т.пл. 122°C

к.ч. = 4



т.пл. 215°C

к.ч. = 4



т.пл. 1170°C

к.ч. = 6



т.разл. 586°C

к.ч. = 6



т.разл. 420°C

к.ч. = 6



т.разл. 207°C

к.ч. = 4



т.пл. 550°C

к.ч. = 6



т.разл. 153°C

к.ч. = 6



—

к.ч. = 6



—

$\text{Tl(I}_3)$

Тригалогениды Al, Ga, In, Tl



т.пл. 1290°C



т.пл. 193°C



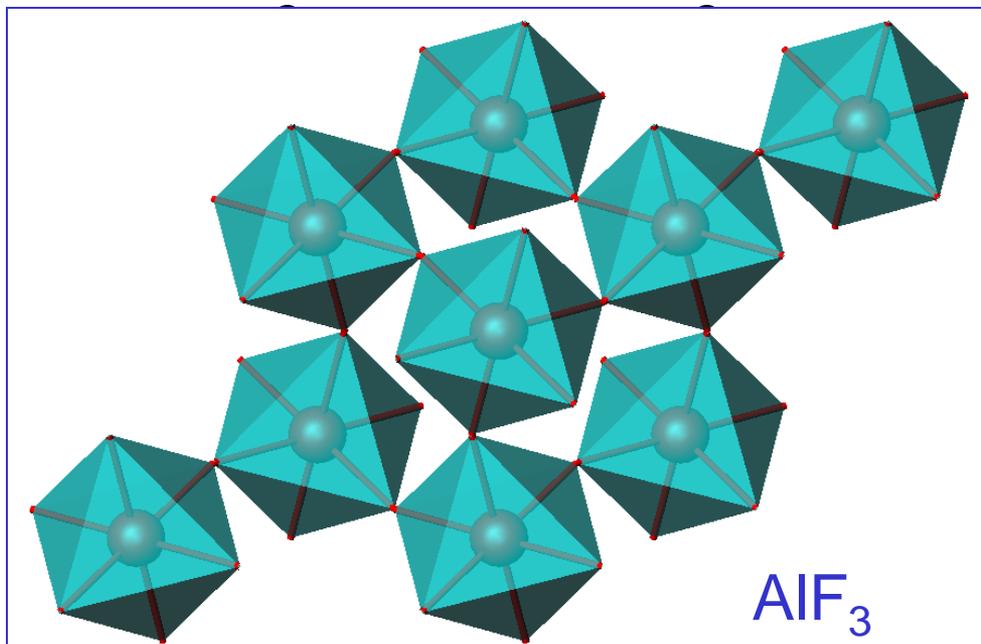
т.пл. 98°C



т.пл. 190°C

к.ч. = 4

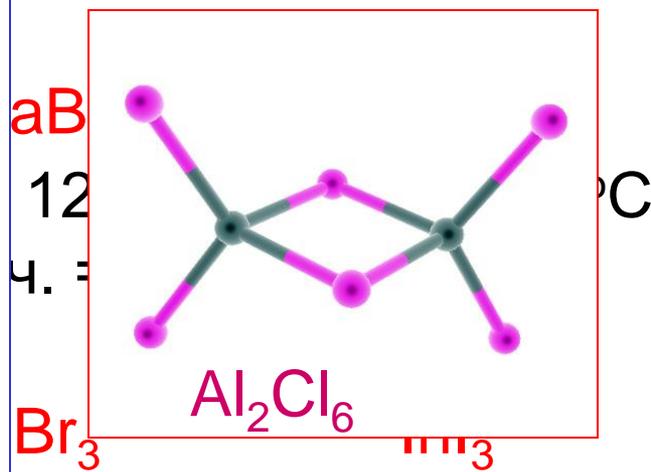
к.ч. = 4



к.ч. = 6

к.ч. = 6

к.ч. = 4



т.пл. 420°C

т.разл. 207°C

к.ч. = 6

к.ч. = 4



т.пл. 550°C

к.ч. = 6



т.разл. 153°C

к.ч. = 6



—

к.ч. = 6



—

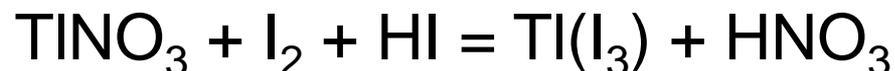
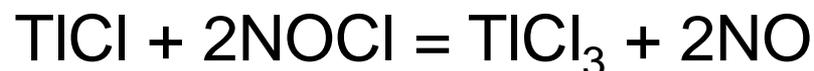
$\text{Tl(I}_3)$

Получение и свойства MX_3

1. Все MX_3 (кроме TlCl_3 , TlBr_3 , TlI_3) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов



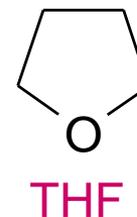
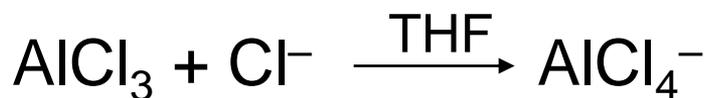
2. Получение TlCl_3 , TlI_3



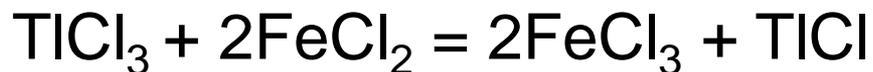
3. Все MX_3 (кроме MF_3) растворимы в полярных растворителях

Получение и свойства MX_3

4. MX_3 не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы



5. TiX_3 – сильные окислители

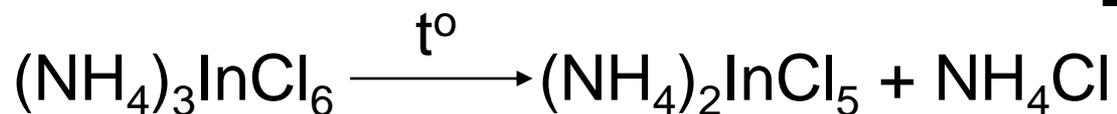
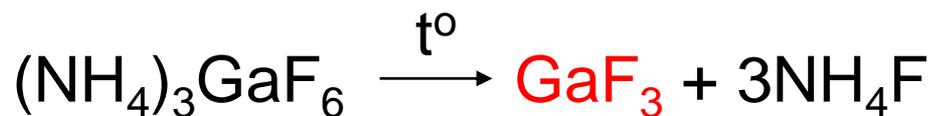


Получение и свойства MX_3

6. TlX_3 легко разлагаются при нагревании



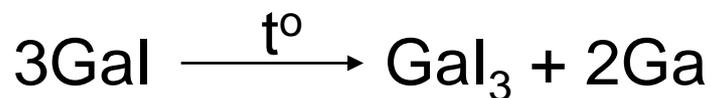
7. Комплексы Ga , In , Tl разлагаются при нагревании



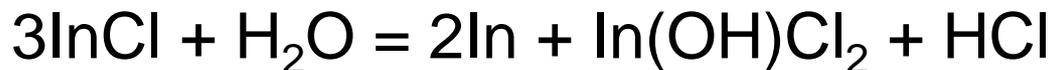
Окраска пламени
летучими солями
индия

Низшие галогениды Ga, In, Tl

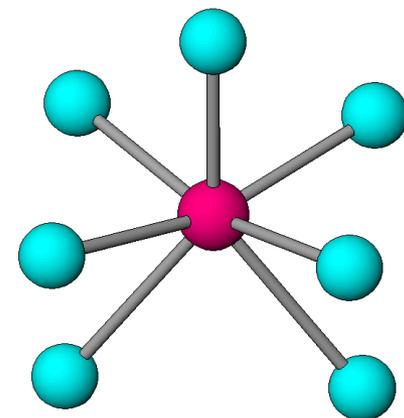
1. Известны все MX (кроме GaF , InF)
2. Только TlF хорошо растворим в воде
3. GaX , InX диспропорционируют при нагревании



4. TlX , InI не гидролизуются



5. Известны $M_2X_4 \equiv M^I[M^{III}X_4]$



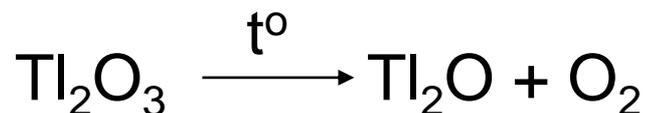
$[InI_7]$ в InI

TlF	TlCl	TlBr	TlI
т.пл. 322 °C	т.пл. 430 °C	т.пл. 460 °C	разл. тв.
т.кип. 826 °C	т.кип. 720 °C	т.кип. 815 °C	—
стр. NaCl	стр. CsCl	стр. CsCl	стр. CsCl

Оксиды Al, Ga, In, Tl

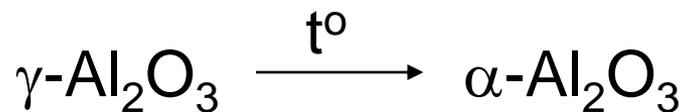
	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., °C	2045	1795	1900	716 (p)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

1. Al_2O_3 , Ga_2O_3 имеют 2 модификации
2. In_2O_3 имеет собственный структурный тип
3. Tl_2O_3 разлагается при нагревании

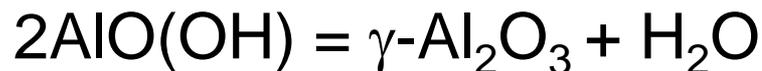


Оксиды Al, Ga, In, Tl

4. Оксиды и гидроксиды алюминия

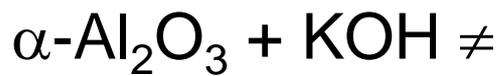


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд, $d=4.0 \text{ г/см}^3$



$400 \text{ }^\circ\text{C}$

$d=3.5 \text{ г/см}^3$



$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ диаспор

$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ гидрогиллит

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ бёмит

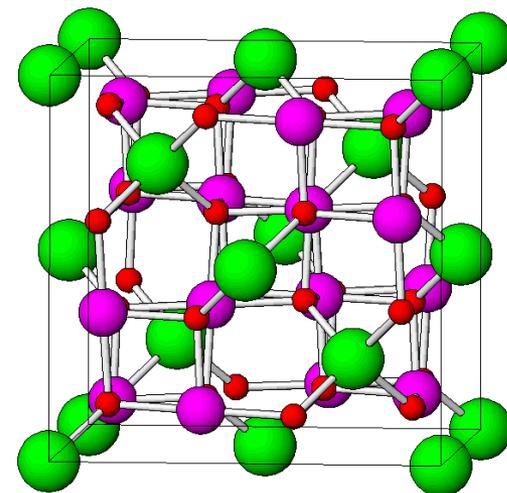
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ гиббсит

5. Al_2O_3 образует сложные оксиды:

BeAl_2O_4 – хризоберилл,

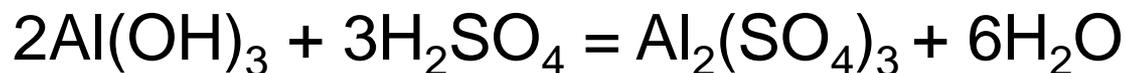
MgAl_2O_4 – шпинель

MgAl_2O_4

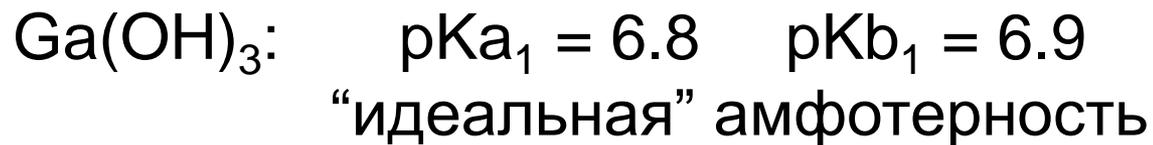


Оксиды Al, Ga, In, Tl

6. Амфотерность $\text{Al}(\text{OH})_3$

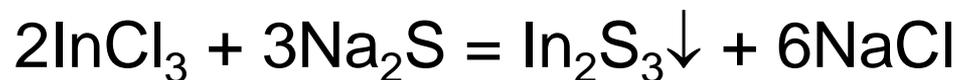
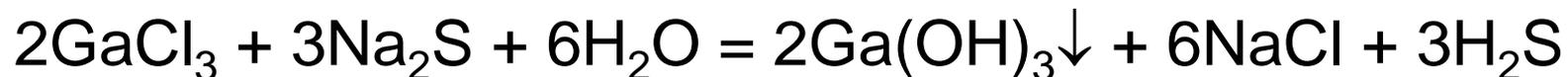


7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



Оксиды Al, Ga, In, Tl

8. $\text{In}(\text{OH})_3$ – более сильное основание, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$



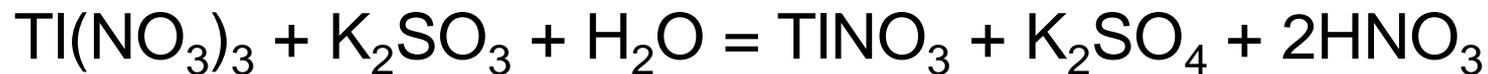
9. $\text{Tl}(\text{OH})_3$ крайне неустойчив



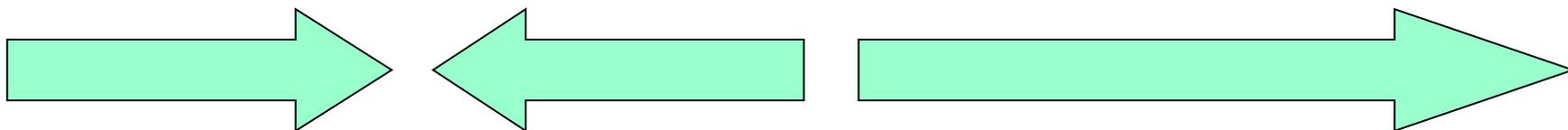
10. Только Tl_2O_3 – сильный окислитель



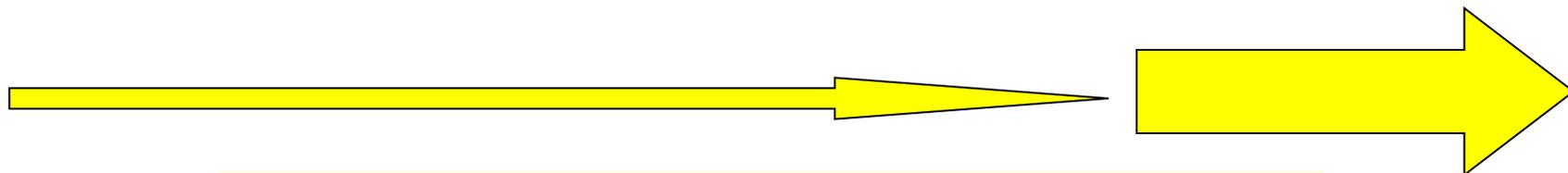
11. Соединения $\text{Tl}(\text{III})$ – сильные окислители в растворе



Сравнение кислот/гидроксидов В, Al, Ga, In, Tl



Увеличение силы оснований



Усиление окислительной способности

Немонотонность свойств

как следствие особенностей электронной конфигурации

Аквакомплексы Al

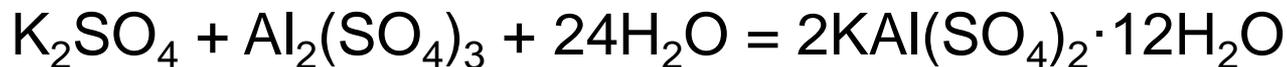
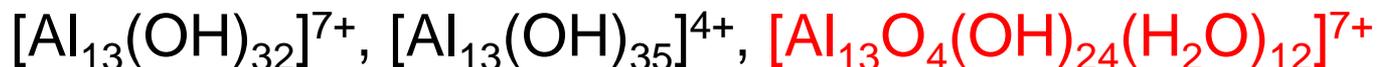


гидролиз

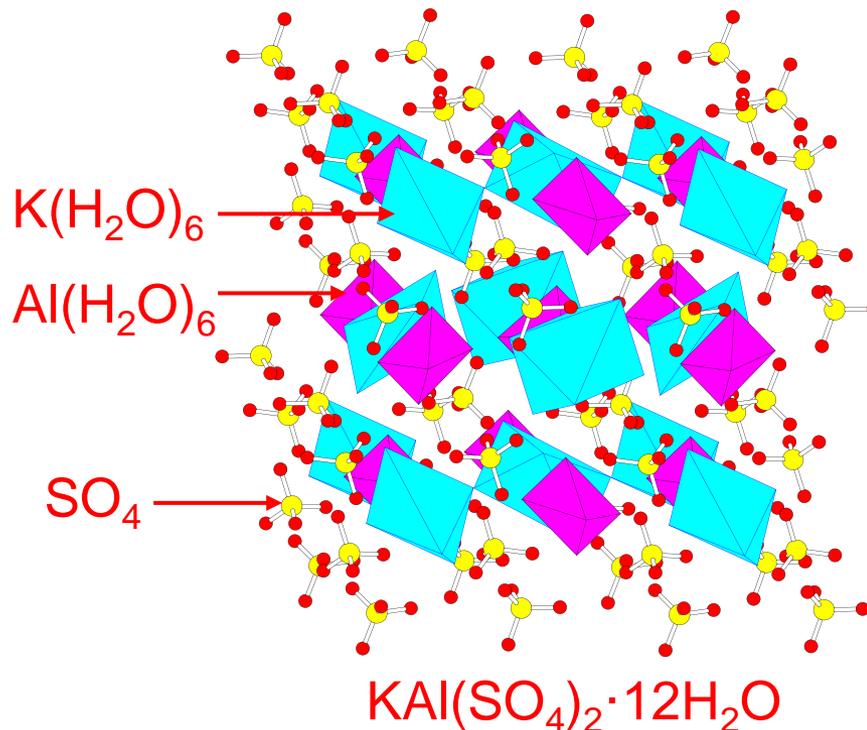
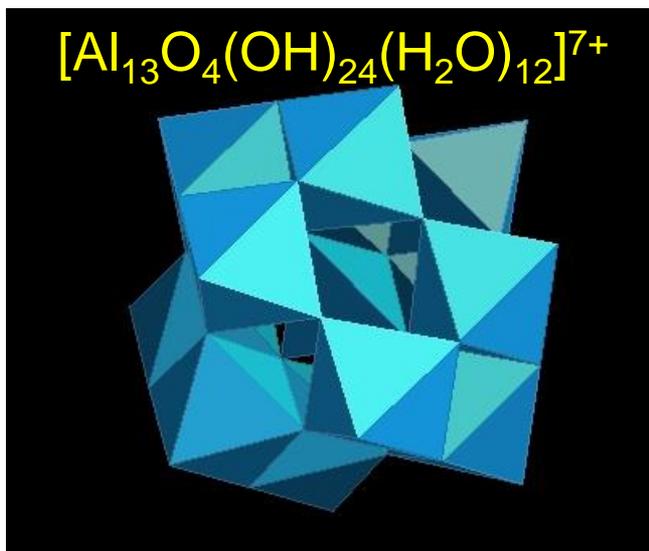


димеризация

Также известны $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{22}]^{2+}$,



квасцы



Диагональное сходство

В периоде: электроотрицательность растет, радиус падает

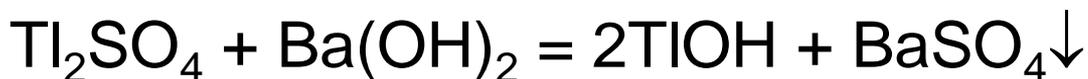
В группе: электроотрицательность падает, радиус растет

Be \leftrightarrow Al:

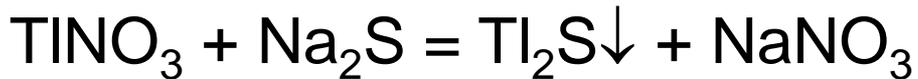
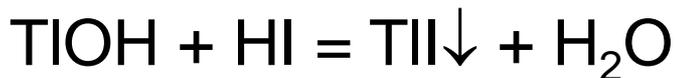
1. Пассивируются в HNO_3 (конц)
2. Растворяются в щелочах, выделяя H_2
3. Образуют амфотерные гидроксиды
4. Образуют прочные комплексы с F, O
5. Образуют летучие оксо-комплексы

Соединения Tl(I)

1. Оксид и гидроксид Tl(I) устойчивы



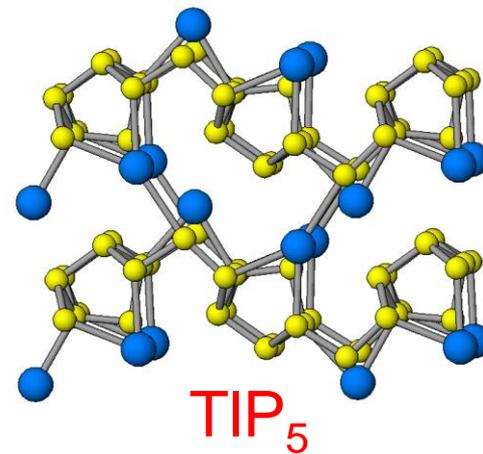
2. TlOH – сильное основание



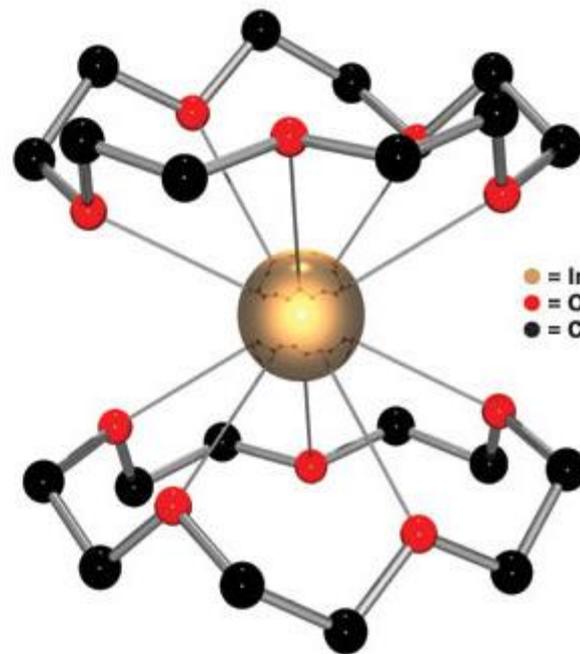
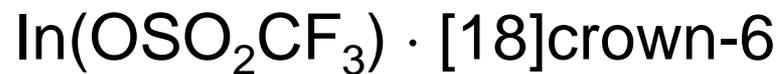
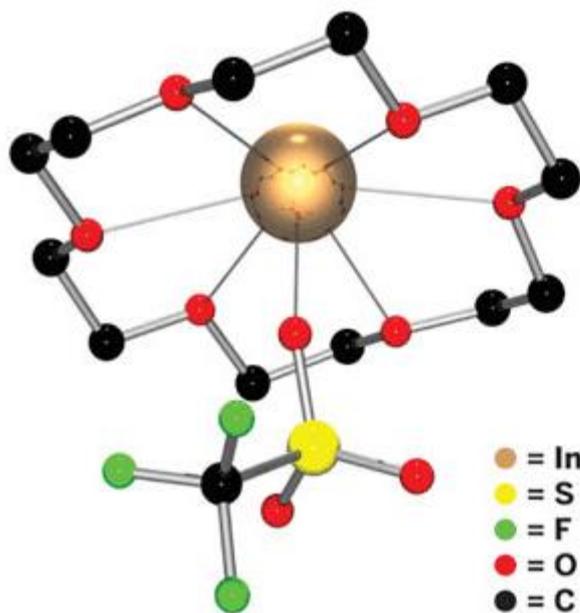
3. Tl(I) не образует устойчивых комплексов



4. Tl(I) окисляется в щелочной среде



Стабилизация In(I)



Полупроводниковые соединения A^{III}B^V

AlN вюртцит 5.9 эВ	AlP сфалерит 2.4 эВ	AlAs сфалерит 2.1 эВ	AlSb сфалерит 1.5 эВ
GaN вюртцит 3.5 эВ	GaP сфалерит 2.2 эВ	GaAs сфалерит 1.4 эВ	GaSb сфалерит 0.4 эВ
InN вюртцит 2.1 эВ	InP сфалерит 1.4 эВ	InAs сфалерит 0.4 эВ	InSb сфалерит 0.2 эВ

Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Все элементы, кроме бора – металлы. Химия бора существенно отличается от химии остальных элементов группы.
2. Бор образует большое число полиморфных модификаций.
3. Для всех элементов не характерно образование кратных связей. Бор образует электрон-дефицитные производные.
4. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов. Только бор образует кислородные кислоты. В ряду Al – Ga – In – Tl уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
5. Вниз по группе увеличивается ионность оксидов и галогенидов. Tl(+1) образует ионные галогениды аналогично щелочным металлам.
6. Только таллий проявляет сильные окислительные свойства в высшей степени окисления. Для него характерна основная степень окисления +1.