

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				Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<i>d</i> -block			In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba				Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra									

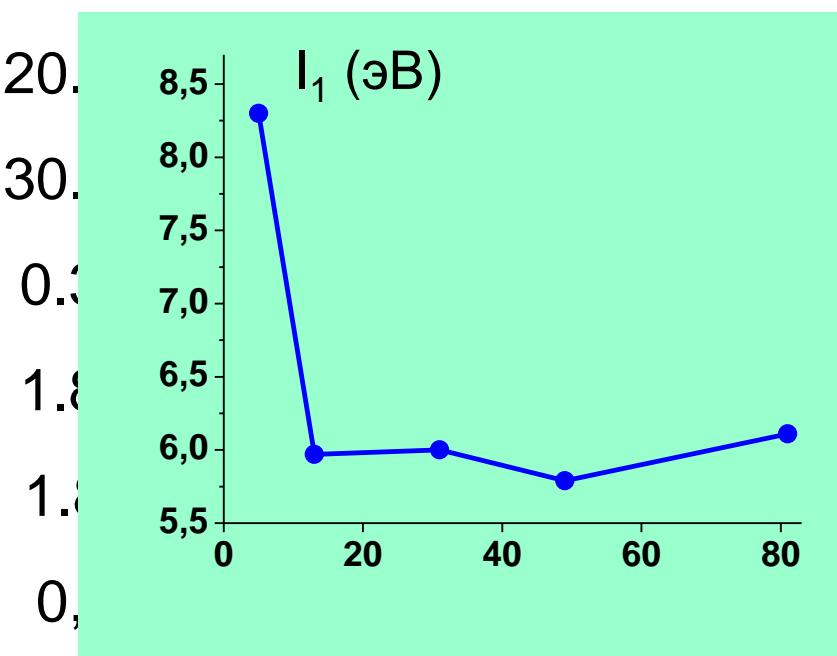
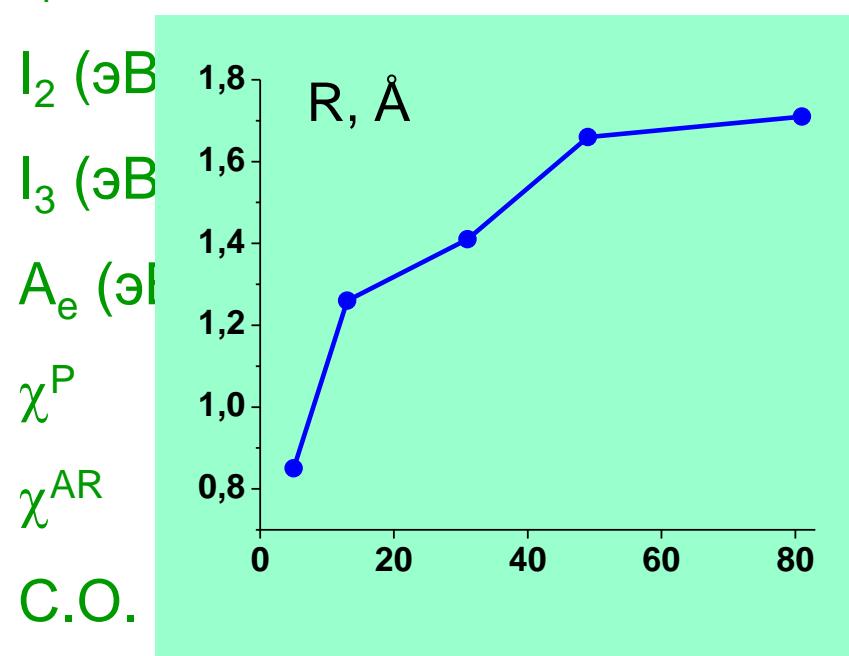
В – бор, Al – алюминий, Ga – галлий, In – индий, Tl – таллий

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.	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11

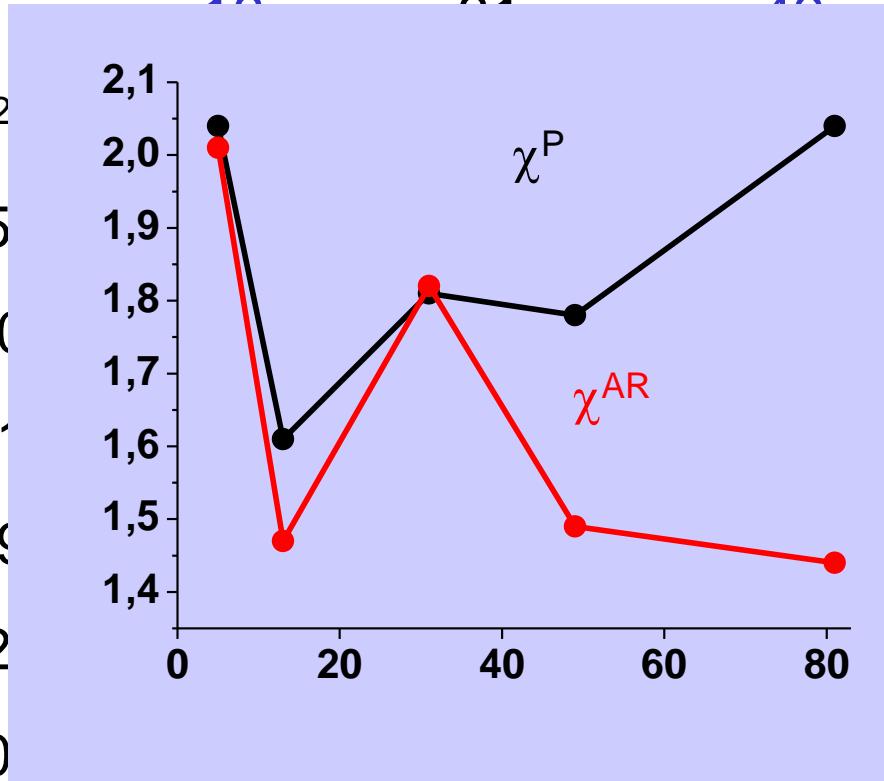


Свойства элементов

	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$3d^{10}4s^24p^1$	$4d^{10}5s^25p^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
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.	$2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^1 3s^2 3p^1$	$1s^2 2s^2 2p^1 3s^2 3p^1 4s^2 4p^1$	$5p^1$
Радиус (пм)	85	118	121	118	171
I_1 (эВ)	8.30	20.0	18.2	17.8	6.11
I_2 (эВ)	25.1	16.2	18.2	17.8	20.43
I_3 (эВ)	37.9	14.4	14.5	14.3	29.83
A_e (эВ)	0.2	0.2	0.2	0.2	—
χ^P	2.0	2.0	1.82	1.49	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)

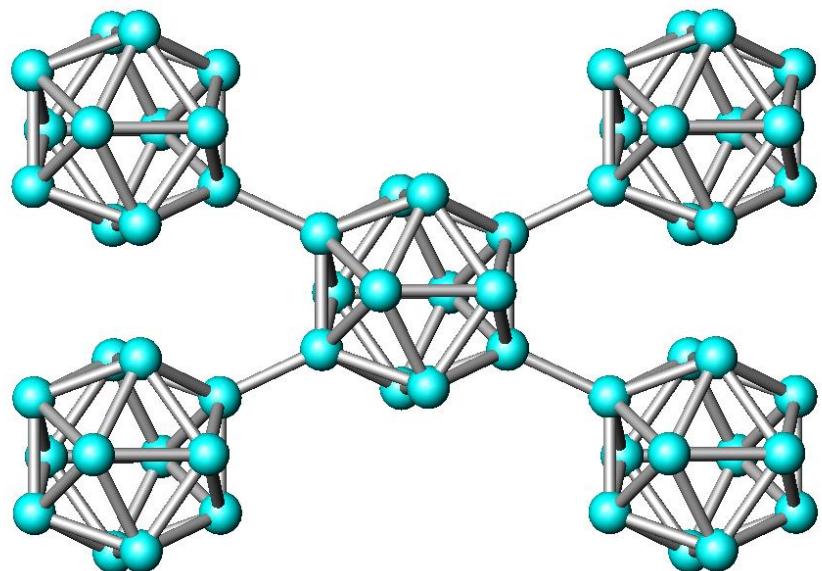


Свойства бора

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 нейtronов
7. Бор – восстановитель, $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87 \text{ В}$

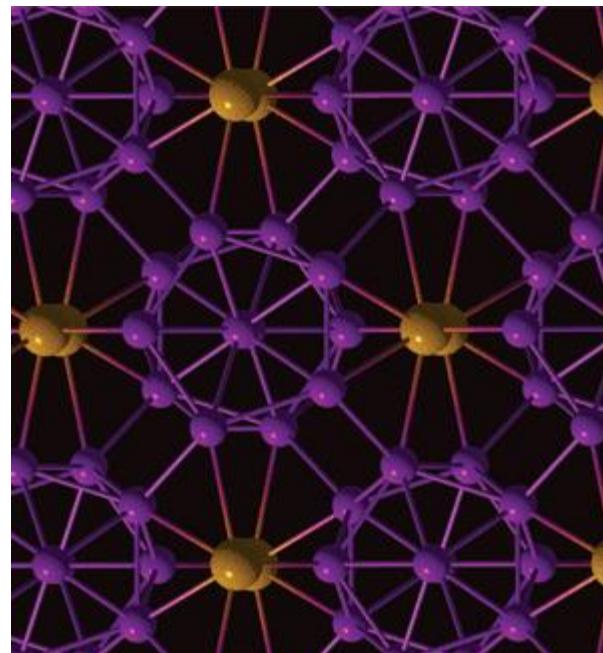
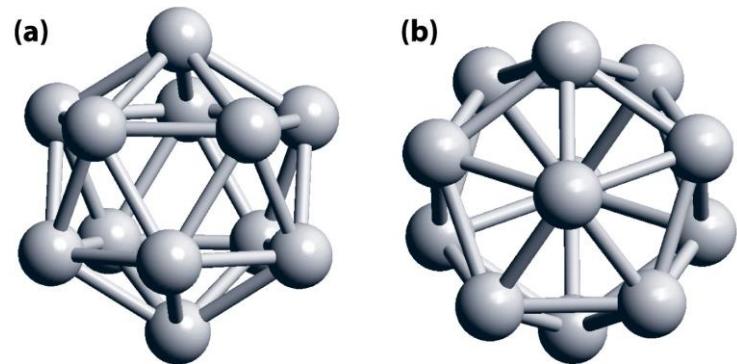
Строение бора

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 ($B_2 + B_{12}$)

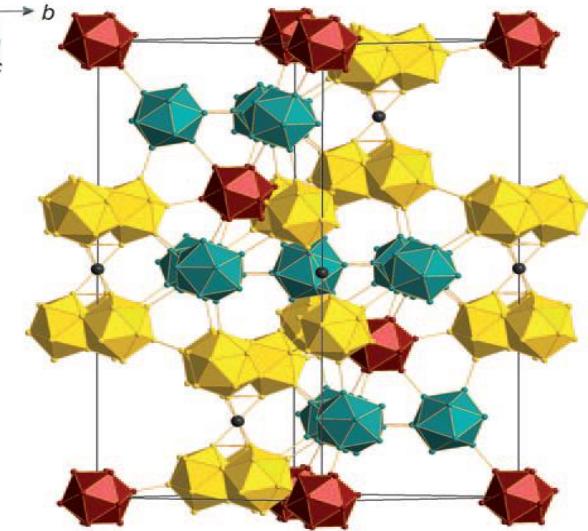
Строение бора

a)

a

b

c

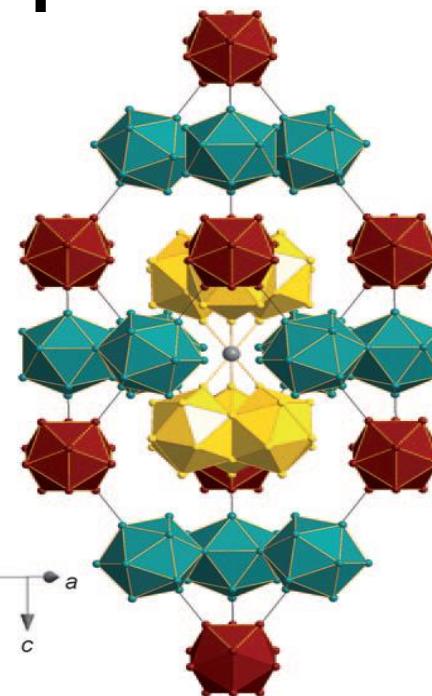


b)

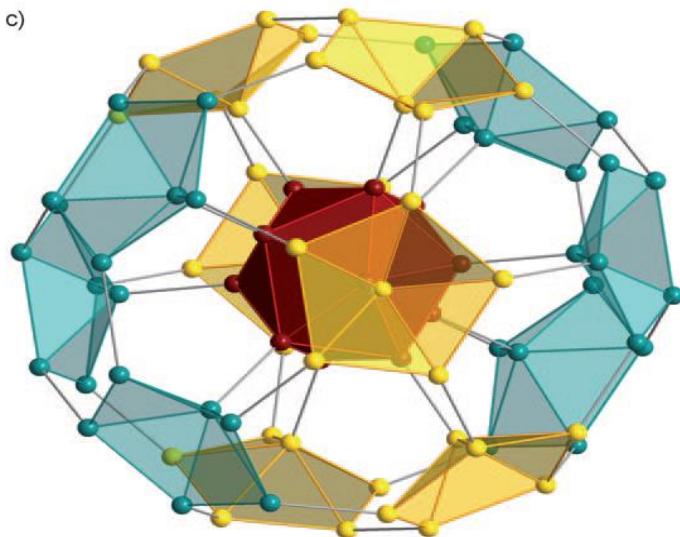
b

a

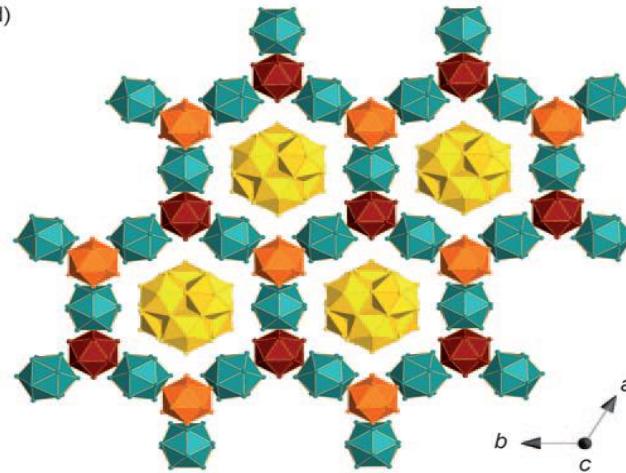
c



c)



d)



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 (x = 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

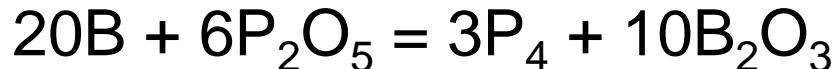
Химические свойства бора

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

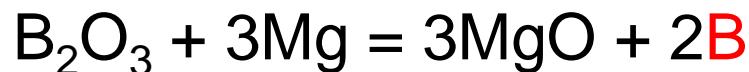
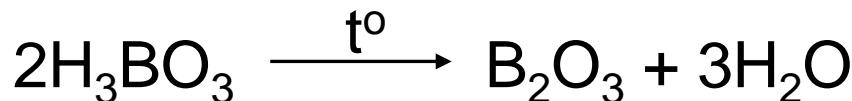


кернит

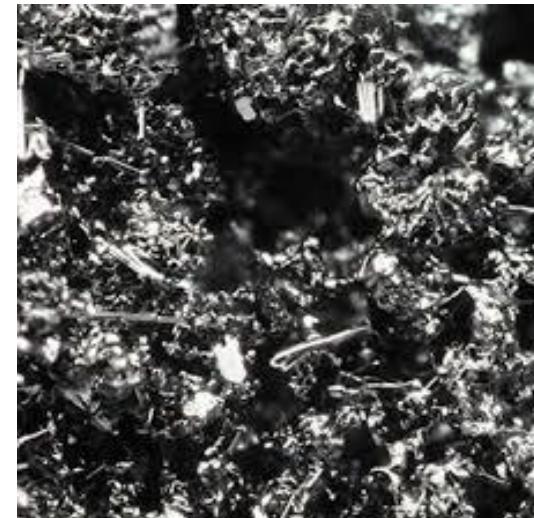
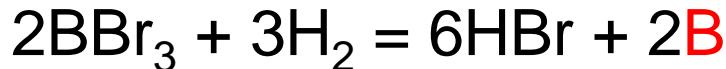


гидроборацит

Получение аморфного бора



Получение кристаллического бора



Бор кристаллический

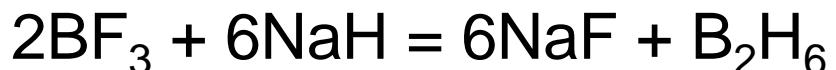
Применение бора

1. Электроника – акцепторная примесь
2. Химическая промышленность – восстановитель
3. Металлургия – 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 нейtronов

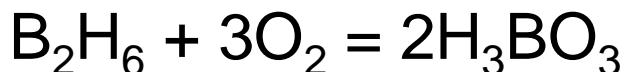
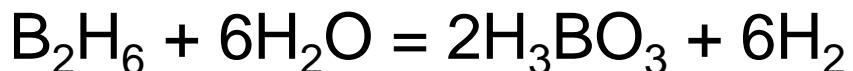


Диборан

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6



2. Гидролиз, окисление B_2H_6



3. Строение B_2H_6



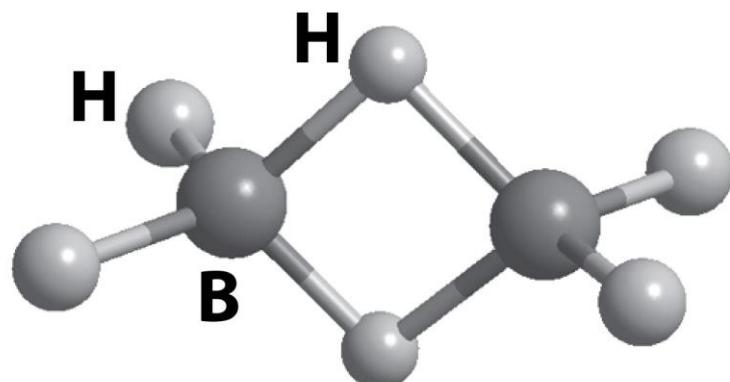
4 связи

2с-2e



2 связи

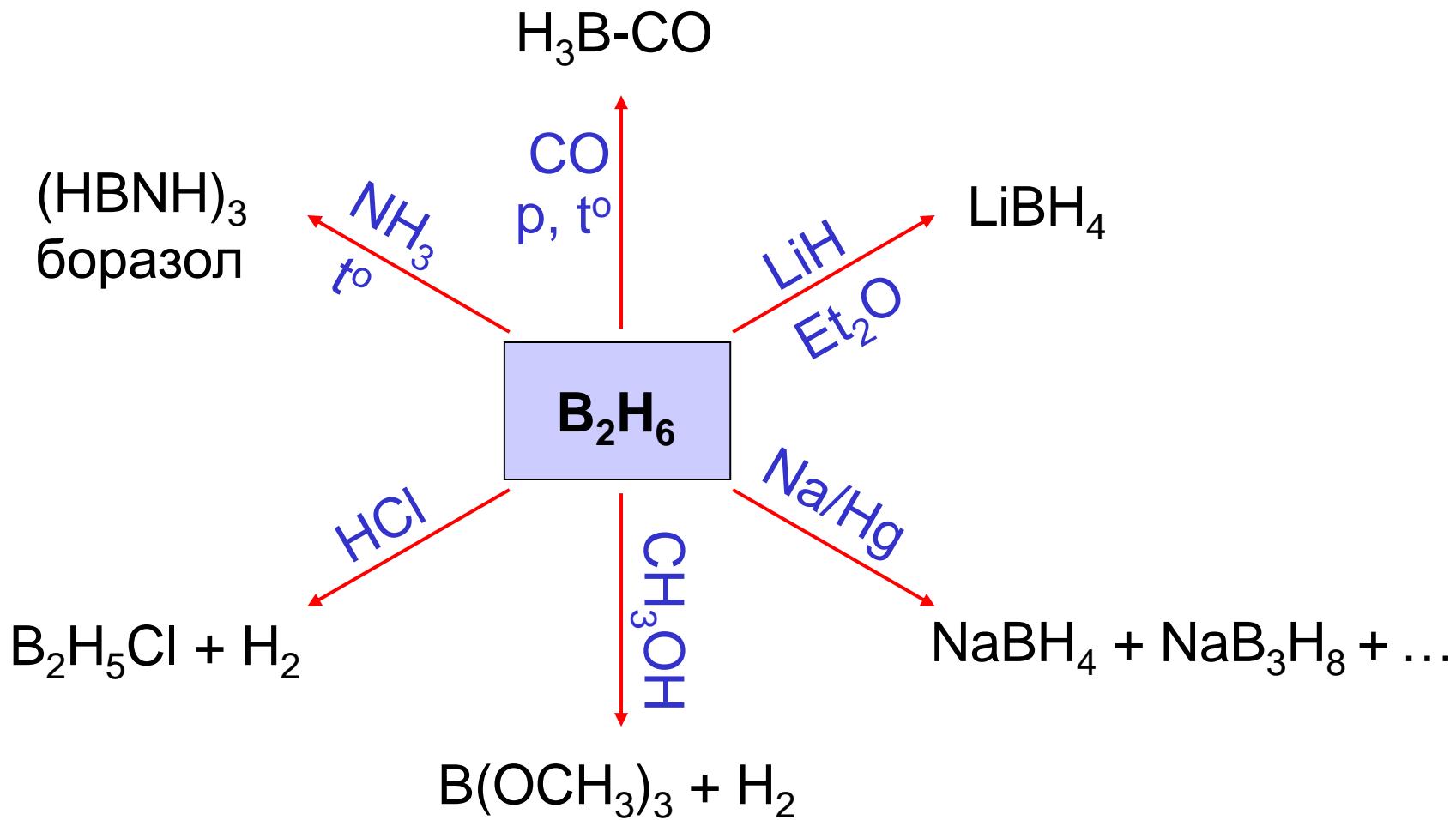
3с-2e



B : sp^3 – гибридные орбитали

Всего 12e^- : электрон-дефицитное соединение

Свойства диборана



Тетрагидробораты

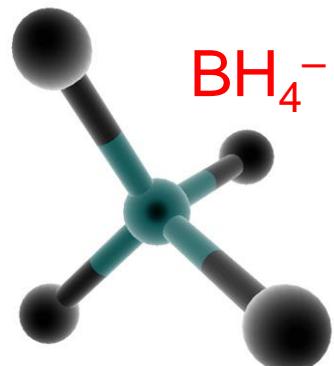
1. Получение



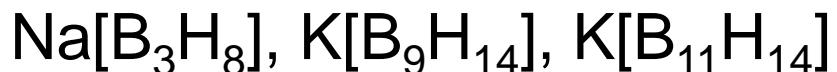
2. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ растворим в воде, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – гидролизуется



3. Восстановительные свойства



4. Другие гидробораты

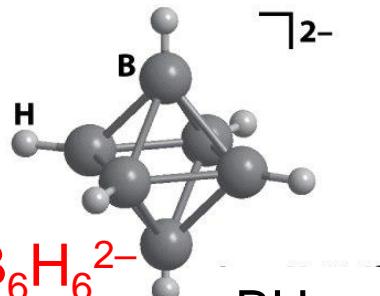


Ряды боргидридов

$B_nH_n^{2-}$ анионный ряд

$B_6H_6^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, ...

Клозо- $B_6H_6^{2-}$



Клозо-кластер

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

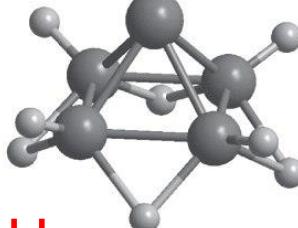
7 СЭП $n+1$

B_nH_{n+4} непредельный ряд

Штока

B_2H_6 , B_5H_9 , ...

Нидо- B_5H_9



Нидо-кластер

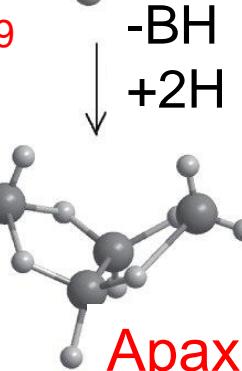
$24e^- - 5 \times (B-H)$

7 СЭП $n+2$

B_nH_{n+6} предельный ряд

Штока

B_4H_{10} , B_5H_{11} , ...



Арахно-кластер

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

7 СЭП $n+3$

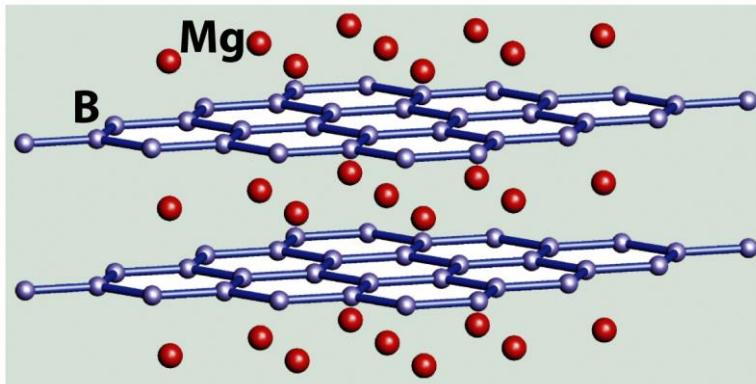
Figure 12-11

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

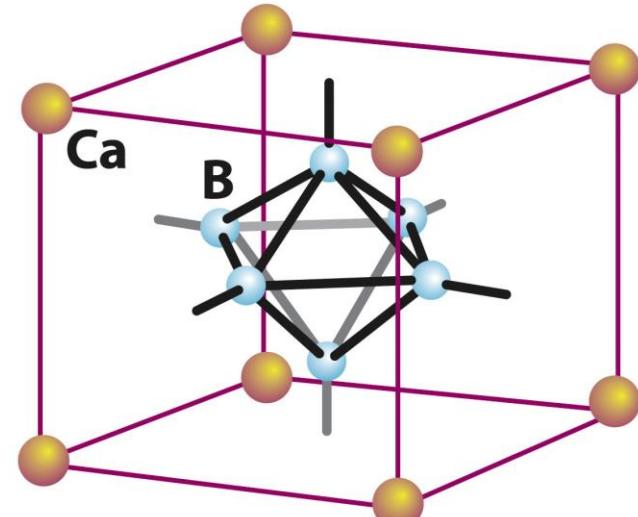
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Бориды

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



MgB_2



CaB_6

Галогениды бора

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., $^{\circ}\text{C}$	-128	-107	-46	50
Т.кип., $^{\circ}\text{C}$	-100	13	90	210
$\Delta_f\text{H}^{\circ}_{298}$ (г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f\text{G}^{\circ}_{298}$ (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

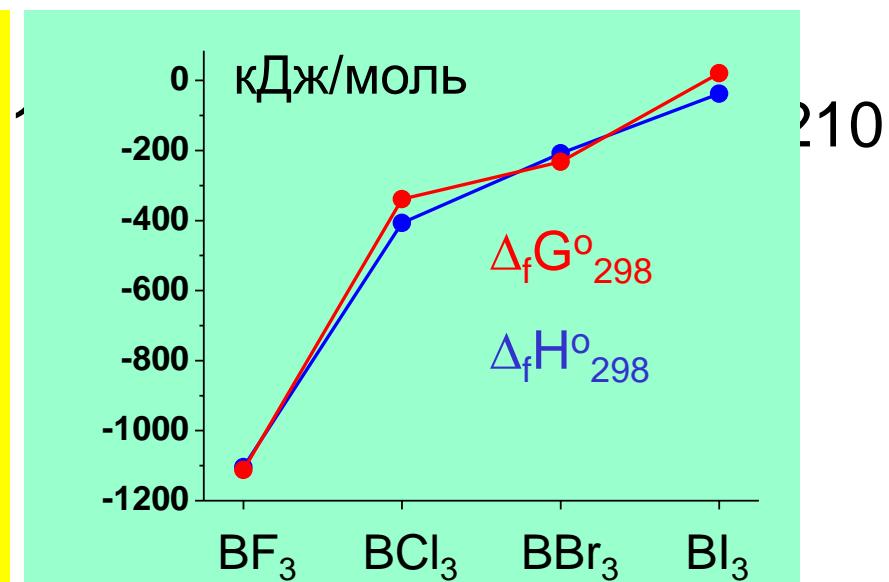
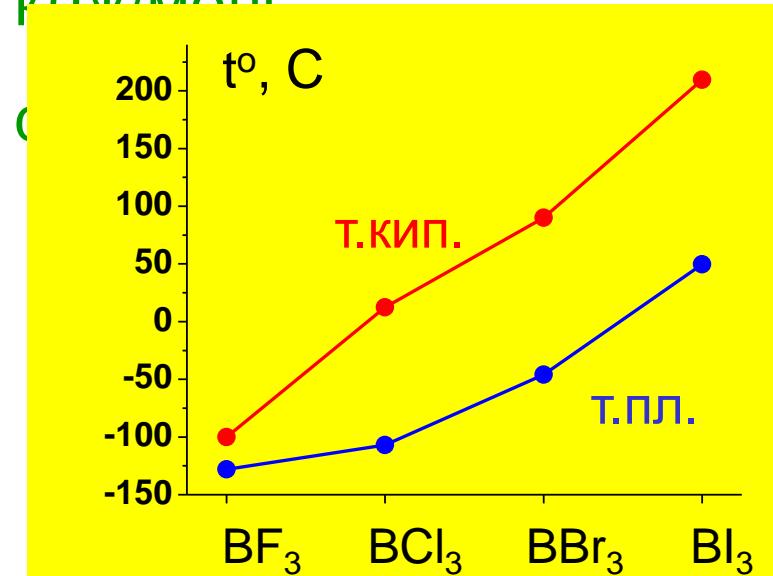


Т.пл., °C	-128	-107	-46	50
Т.кип., °C	-100	13	90	210

$\Delta_f H^\circ_{298}$ (г)
кДж/моль

$\Delta_f G^\circ_{298}$ (г)
кДж/моль

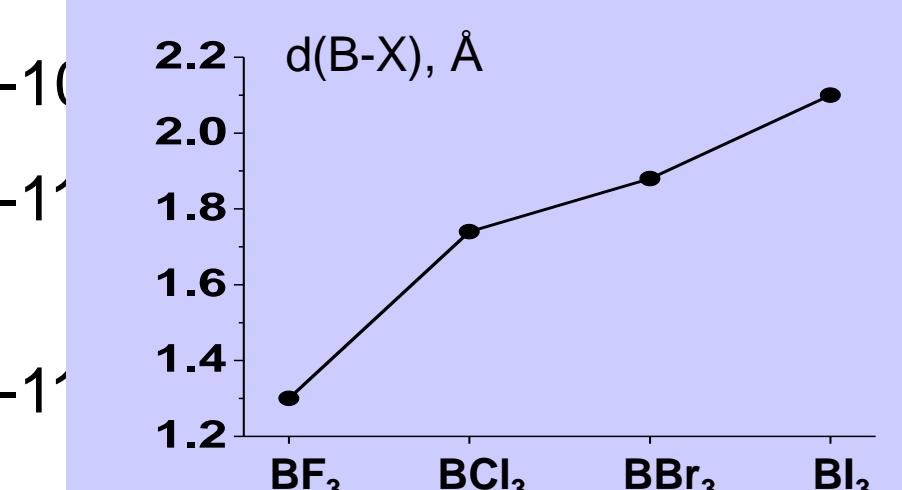
Т.кип/Т.пл.



Галогениды бора

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., $^{\circ}\text{C}$	-128	-107	-46	50
Т.кип., $^{\circ}\text{C}$	-100	-100	-100	210
$\Delta_f\text{H}^{\circ}_{298}$ (г) кДж/моль	-1100	-1100	-1100	-38
$\Delta_f\text{G}^{\circ}_{298}$ (г) кДж/моль	-1100	-1100	-1100	+21
$d(\text{B-X}), \text{pm}$	130	174	188	210

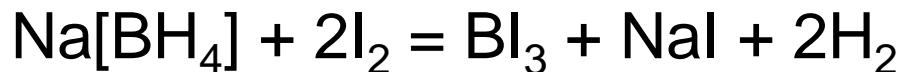
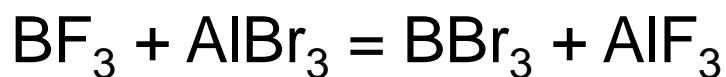
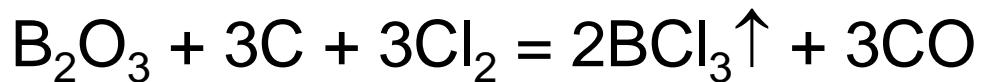
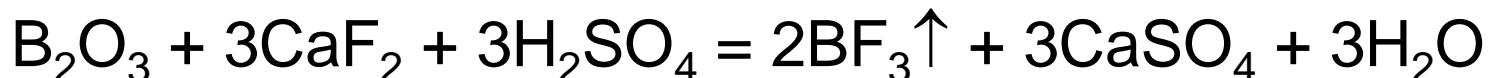
$d(\text{B-X}), \text{\AA}$



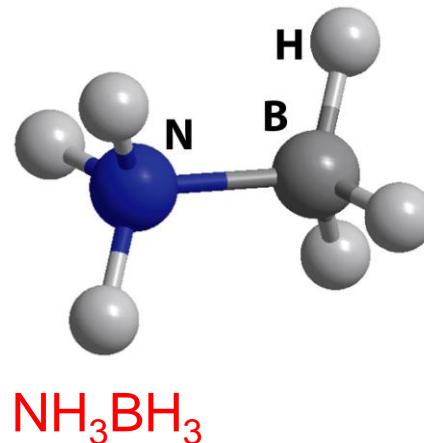
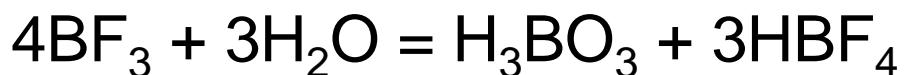
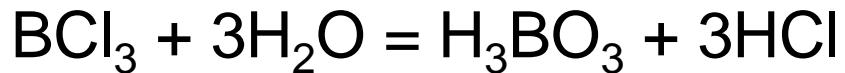
Плоская молекула
 $\angle(\text{X-B-X}) = 120^{\circ}$

Галогениды бора

1. Получение



2. Гидролиз



3. Реакции с основаниями Льюиса



трифтторборазан

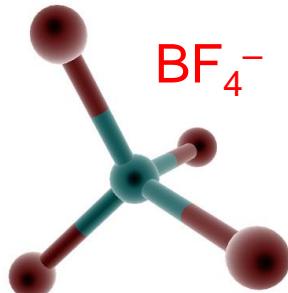
Галогениды бора

4. Тетрафтороборная кислота HBF_4

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

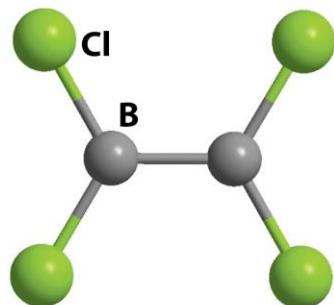
Соли – тетрафторобораты.

Устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются

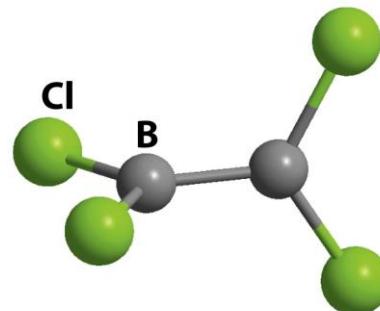


5. Другие галогениды бора

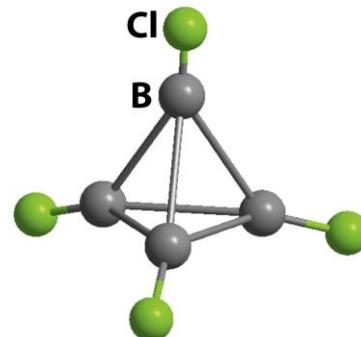
B_2F_4 , B_2Cl_4 , B_2Br_4 , B_2I_4 , B_4Cl_4 – все легко
диспропорционируют



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



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



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

Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 °C, т.кип. 1860 °C

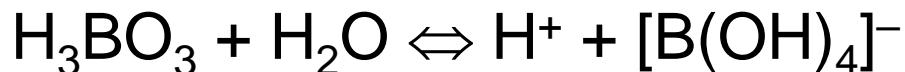
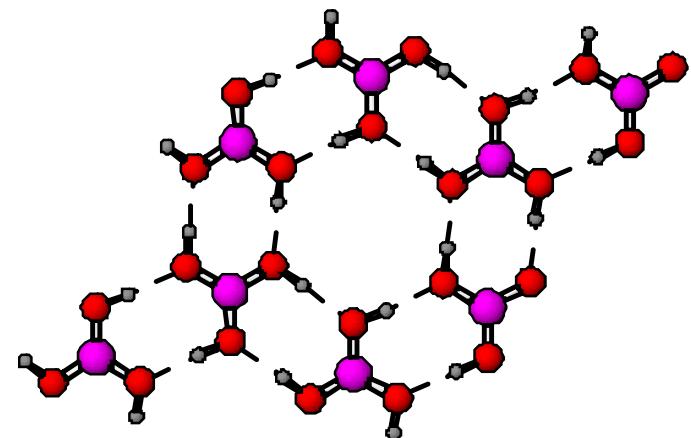
$\Delta_f G^0_{298} = -1193.7$ кДж/моль

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

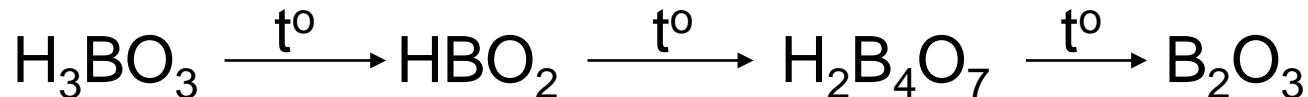


pKa = 9.2

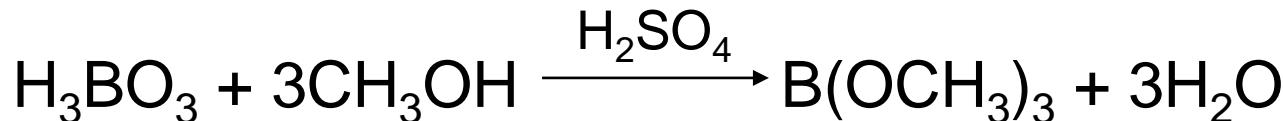
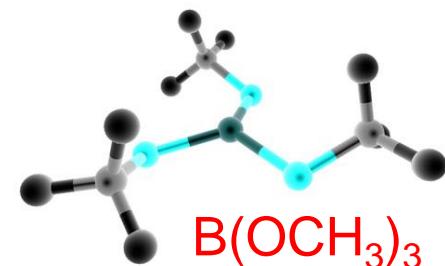
Кислородные соединения бора

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

Твердое белое вещество, хорошо растворимо в воде
двуосновная 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

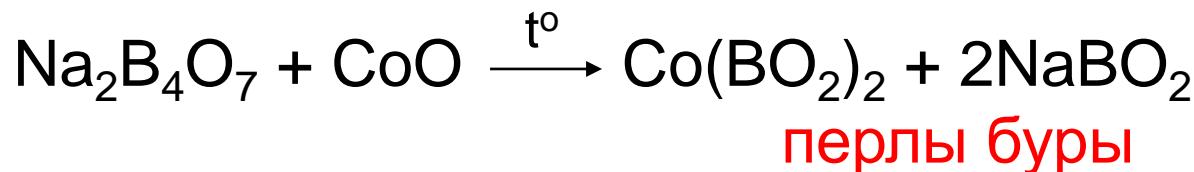
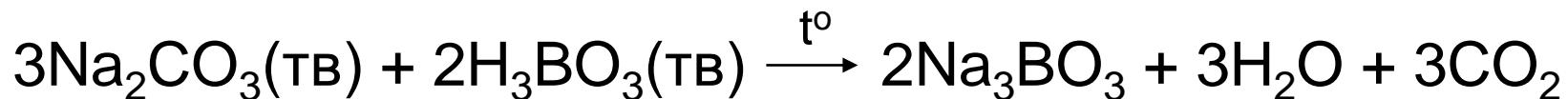
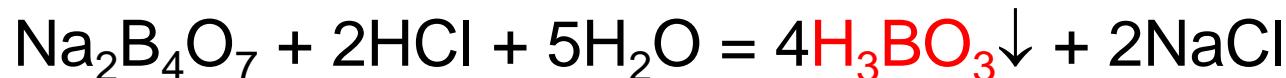


Кислородные соединения бора

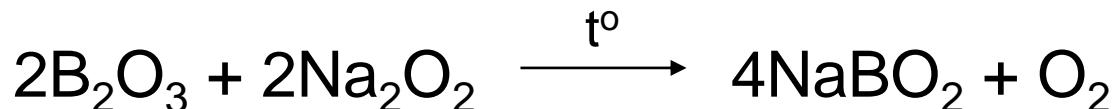
5. Бораты (в растворе только тетрабораты)



гидролиз



перлы буры

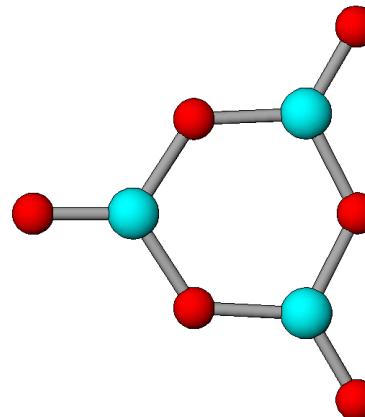
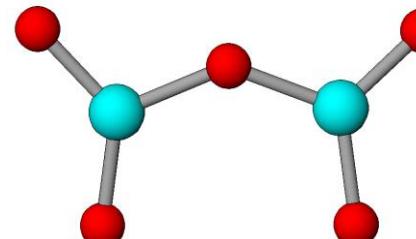
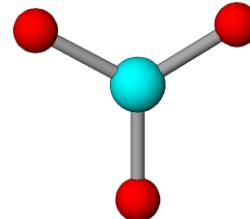


Борат-анионы

к.ч. = 3

sp^2

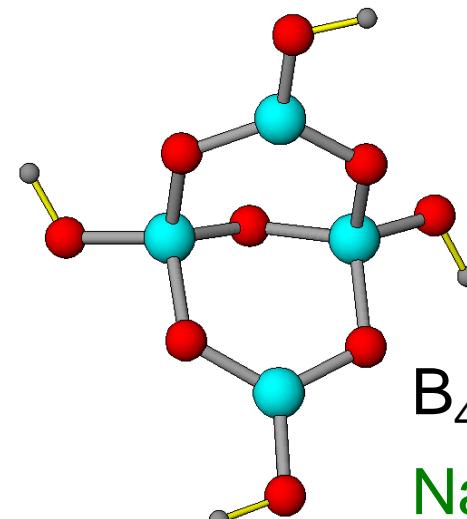
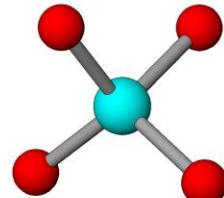
$d(B-O) = 136$ пм



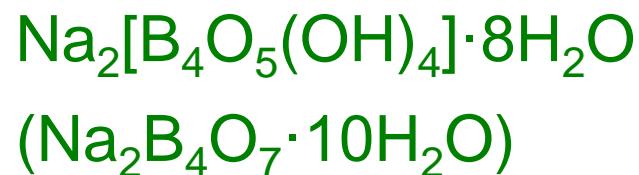
к.ч. = 4

sp^3

$d(B-O) = 148$ пм



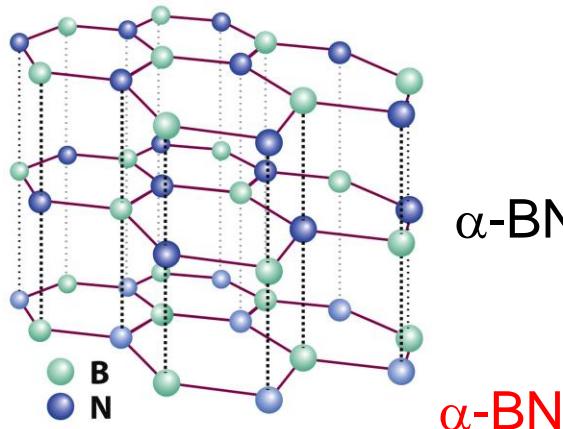
к.ч. = 3, 4
 sp^2, sp^3



Соединения бора с азотом

Нитрид бора

α -BN структура графита



β -BN структура алмаза

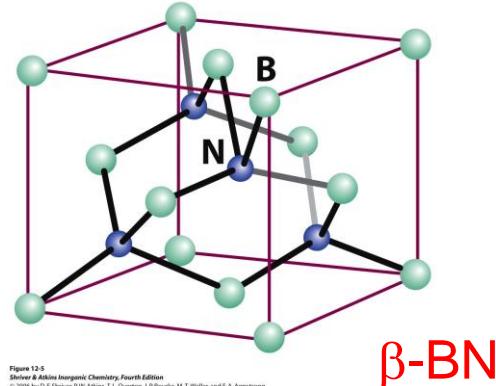
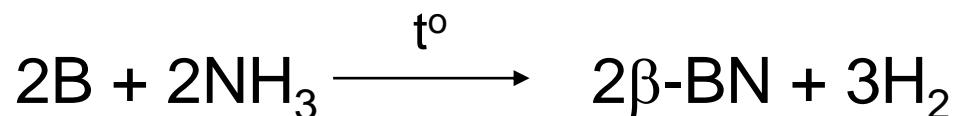
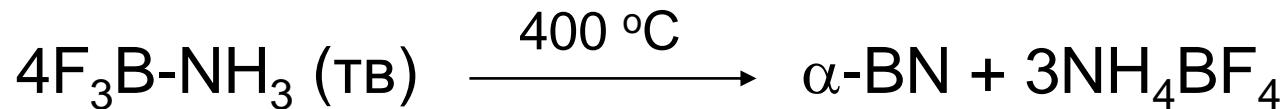
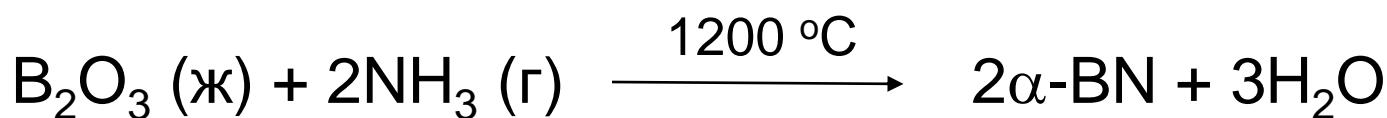
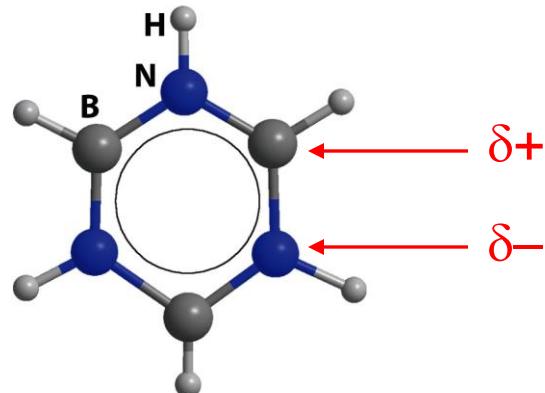
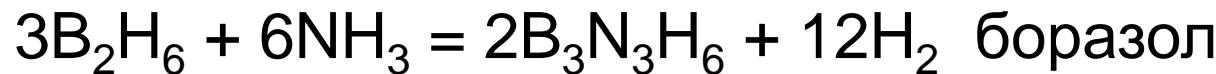


Figure 12-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

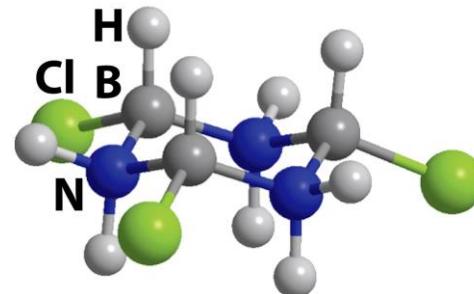
Figure 12-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Соединения бора с азотом



Ароматичность !



Аналог
трихлорциклогексана



боразан

sp^3



боразен

sp^2

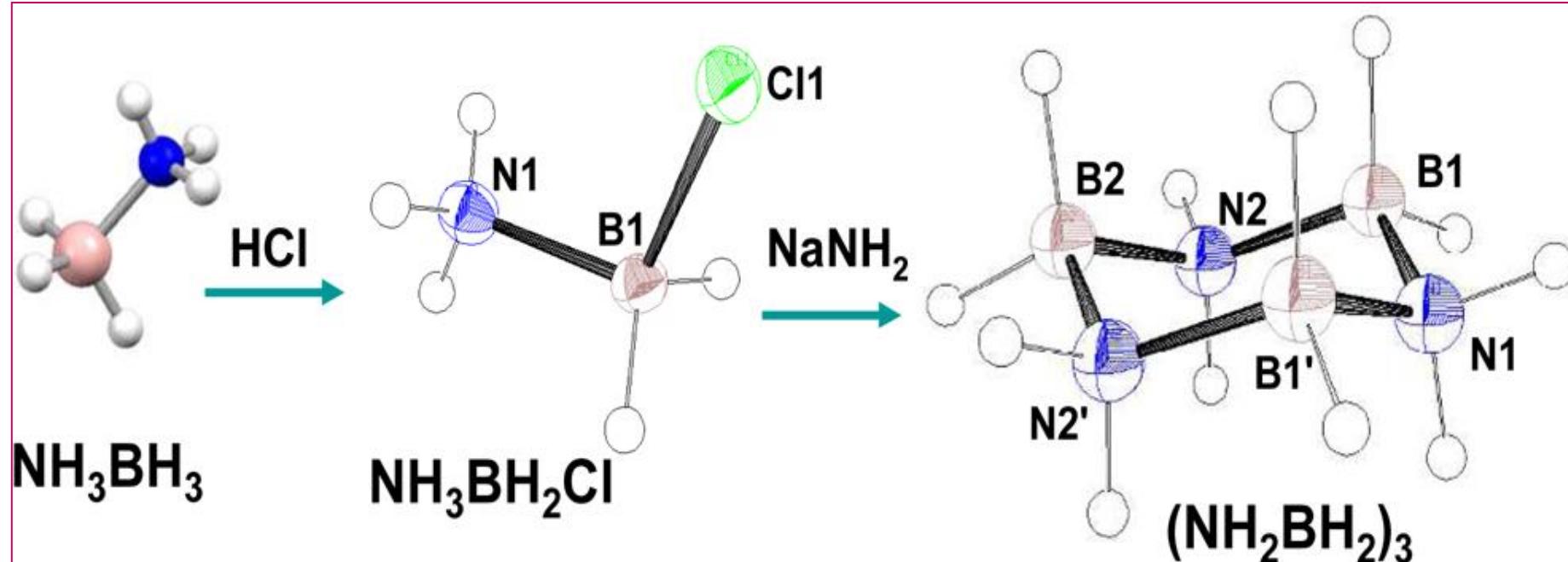
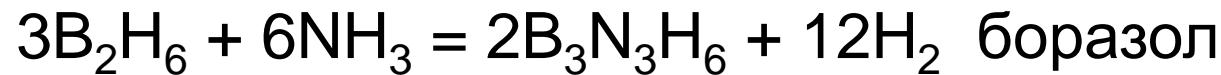


боразин

sp

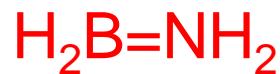
Увеличение энергии связи B–N

Соединения бора с азотом



боразан

sp^3



боразен

sp^2



боразин

sp

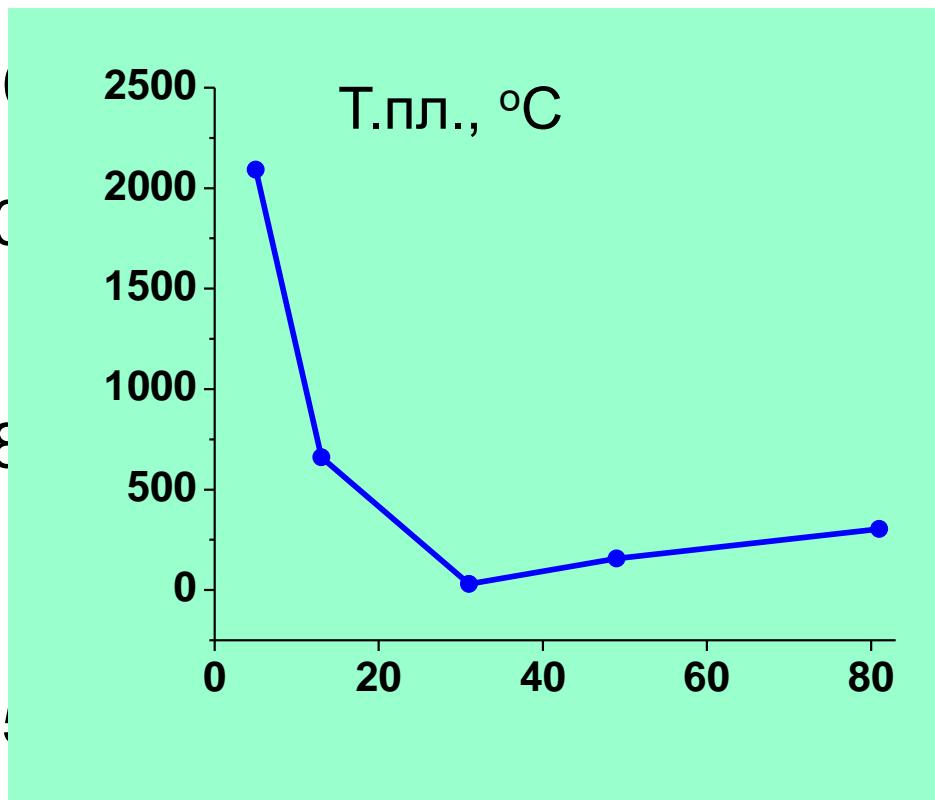
Увеличение энергии связи B–N

Свойства простых веществ

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

Свойства простых веществ

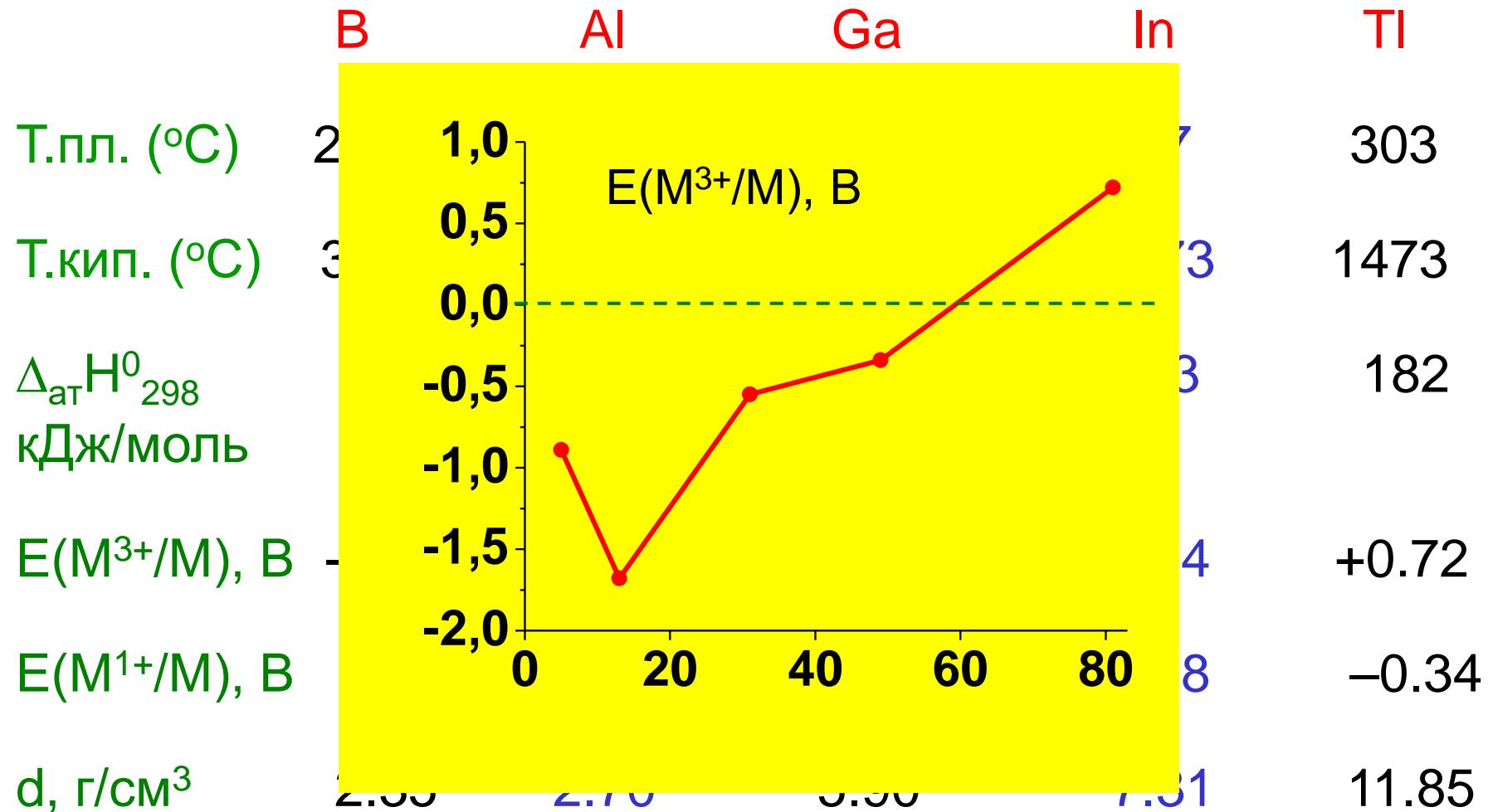
	В	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2030	900	1330	1473
$\Delta_{\text{ат}}H_{298}^0$ кДж/моль	560	130	10	30	182
$E(M^{3+}/M)$, В	-0.84	0.74	0.44	0.44	+0.72
$E(M^{1+}/M)$, В	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34
d, г/см ³	2.39	2.70	5.90	7.31	11.85



Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}}H_{298}^0$ кДж/моль	560	330	286	243	182
$E(M^{3+}/M)$, В	−0.89	−1.68	−0.55	−0.34	+0.72
$E(M^{1+}/M)$, В			−0.8	−0.18	−0.34
d, 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, $d(\text{Ga-Ga}) = 247$ 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

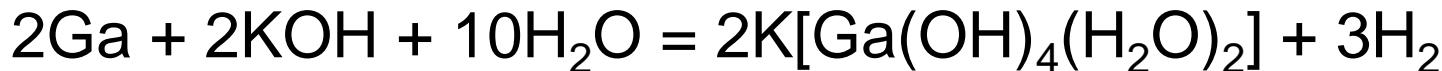
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

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



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



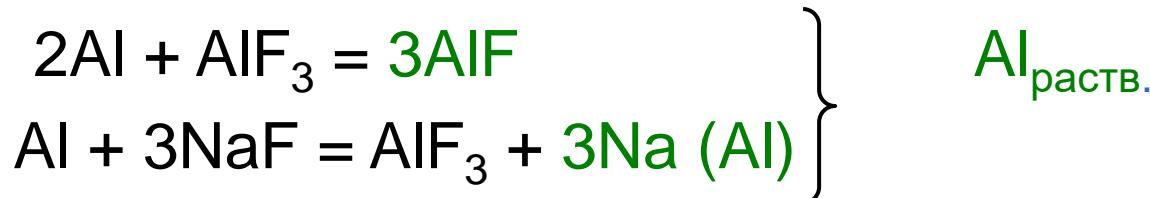
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

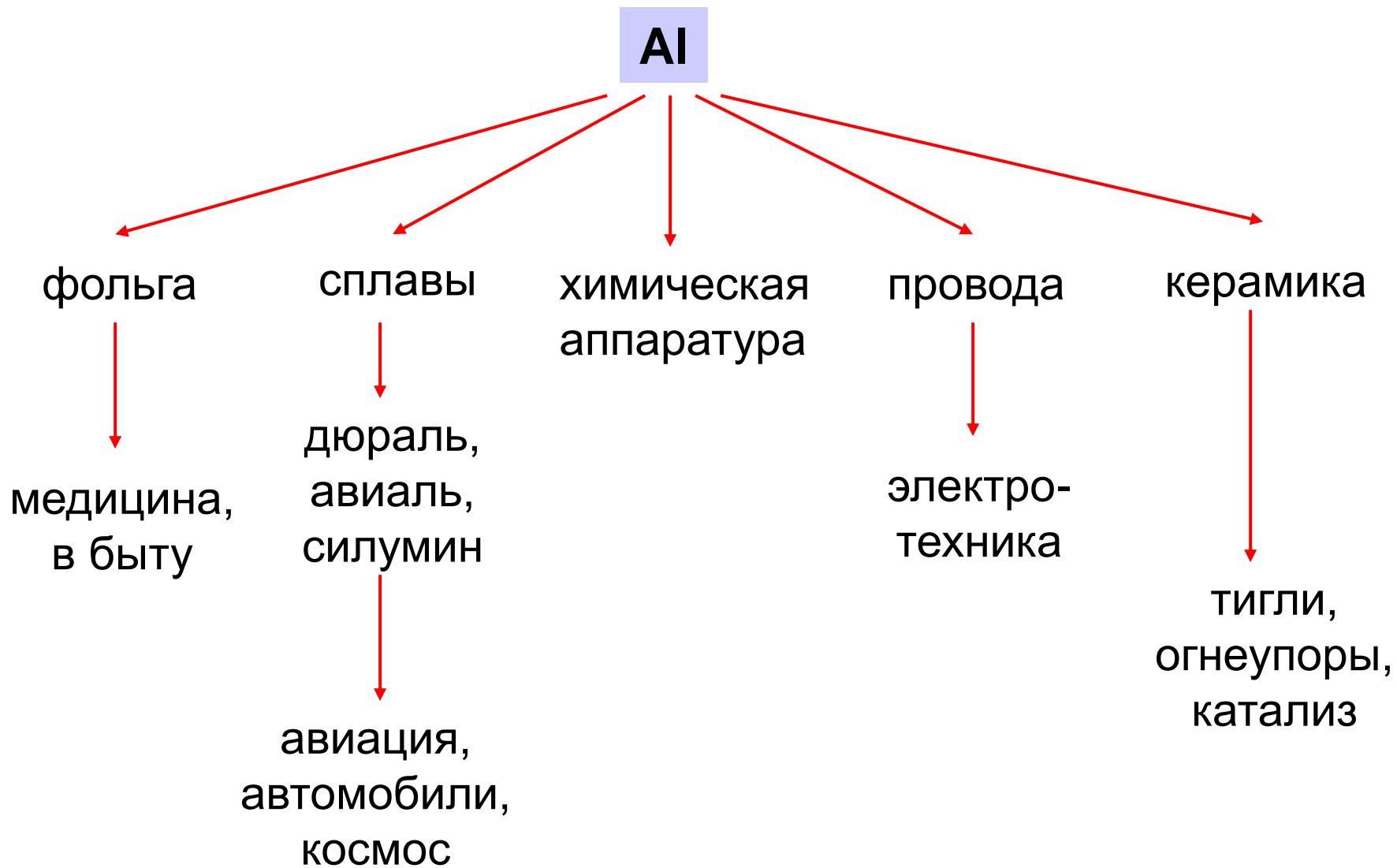
Основной катодный процесс: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$

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

Химические реакции:



Применение Al



Получение и применение Ga, In, Tl

Ga, In, Tl своих значимых минералов не имеют

Ga, In – из отходов производства Al или Zn

Tl – сопутствует свинцу в сульфидных рудах

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

Ga, In применяют:

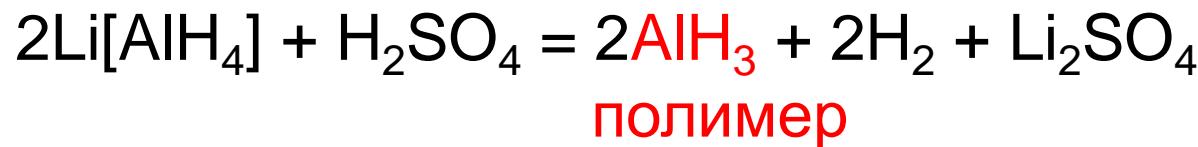
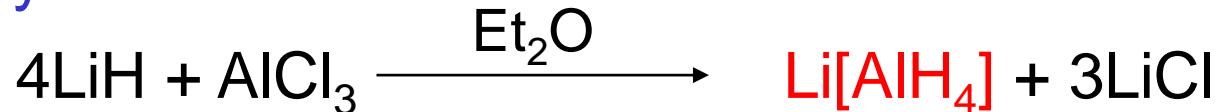
1. В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов

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

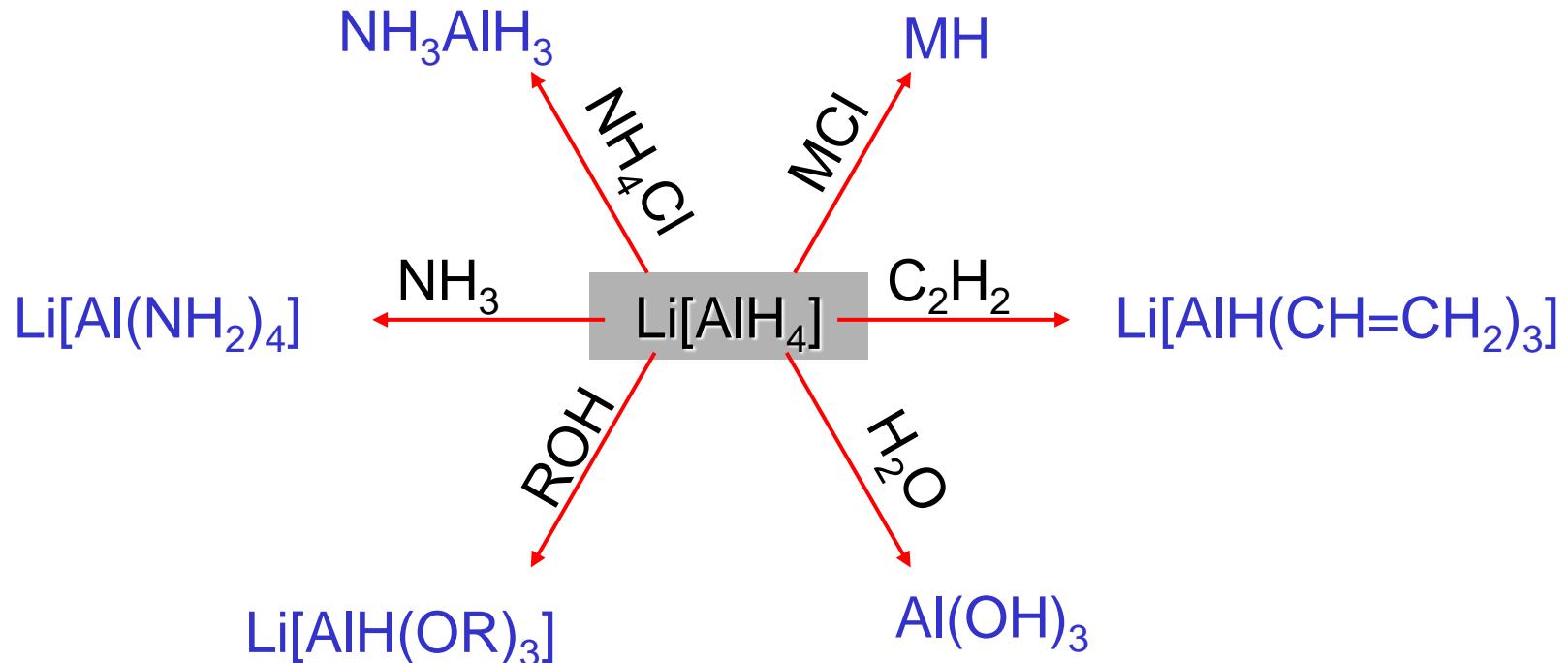
Tl практически не применяется ввиду высокой токсичности

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



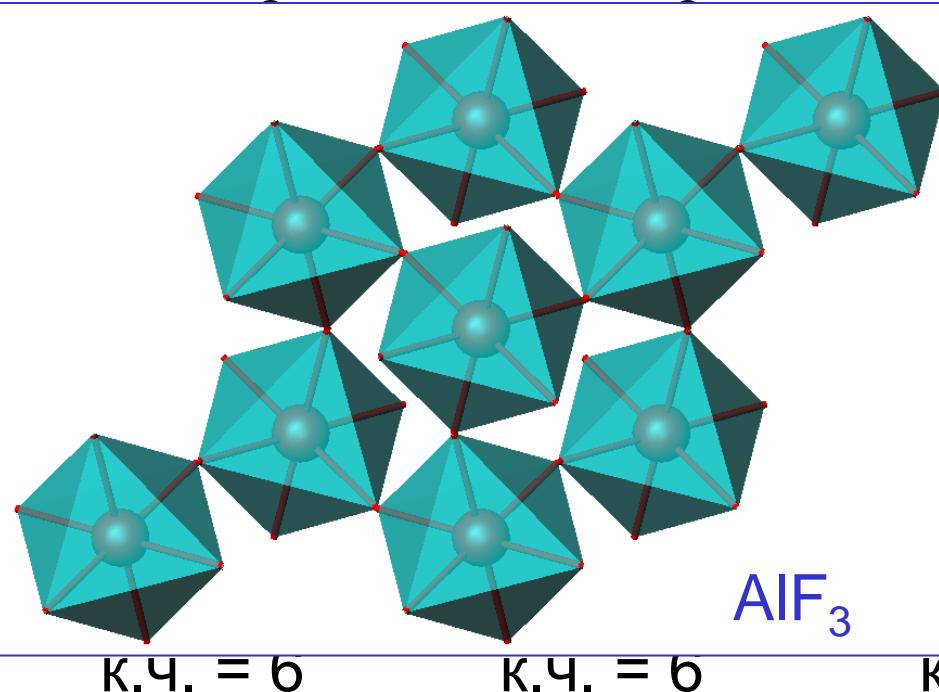
—

Tl(I₃)

Тригалогениды Al, Ga, In, Tl

AlF_3

т.пл. $1290^\circ C$



$AlCl_3$

т.пл. $193^\circ C$

$AlBr_3$

т.пл. $98^\circ C$

AlI_3

т.пл. $190^\circ C$

ч. = 4

к.ч. = 4

aB

12

ч. =

Br_3

л. $420^\circ C$

т.разл. $207^\circ C$

к.ч. = 6

к.ч. = 4

TlF_3

т.пл. $550^\circ C$

к.ч. = 6

$TlCl_3$

т.разл. $153^\circ C$

к.ч. = 6

$TlBr_3$

к.ч. = 6

TlI_3

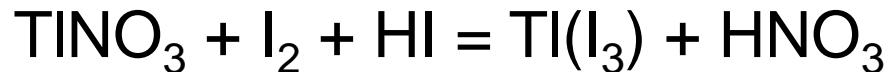
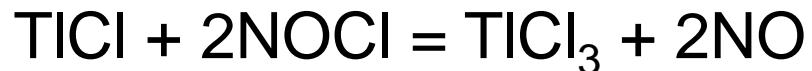
$Tl(I_3)$

Получение и свойства MX_3

1. Все MX_3 (кроме $TiCl_3$, $TiBr_3$, TiI_3) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов



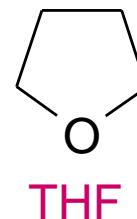
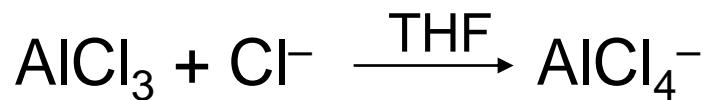
2. Получение $TiCl_3$, TiI_3



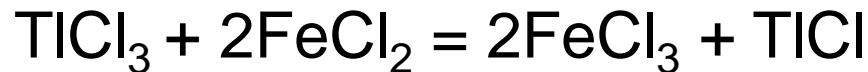
3. Все MX_3 (кроме MF_3) растворимы в полярных растворителях

Получение и свойства MX_3

4. MX_3 не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы



5. TlX_3 – сильные окислители

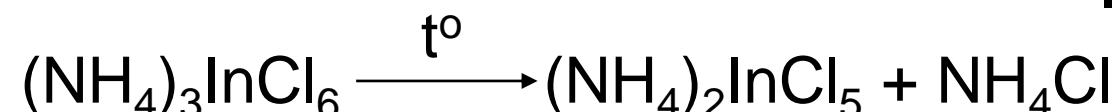
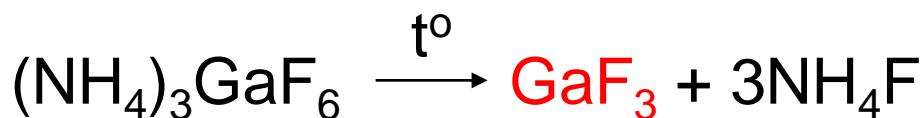


Получение и свойства MX_3

6. TIX_3 легко разлагаются при нагревании



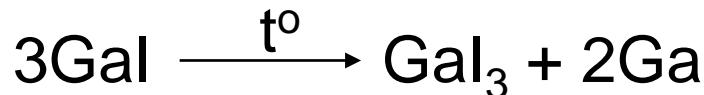
7. Комплексы Ga , In , Tl разлагаются при нагревании



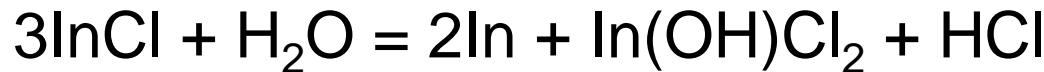
Окраска пламени
летучими солями
индия

Низшие галогениды Ga, In, Tl

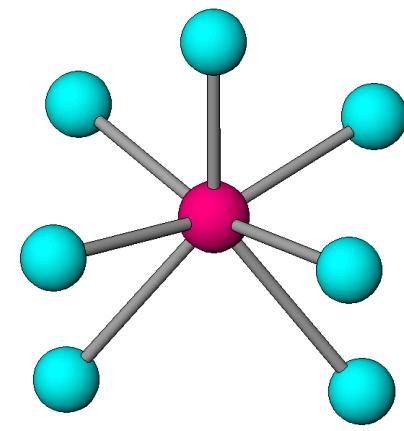
1. Известны все MX (кроме GaF , InF)
2. Только TlF хорошо растворим в воде
3. GaX , InX диспропорционируют при нагревании



4. TlX , InI не гидролизуются



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

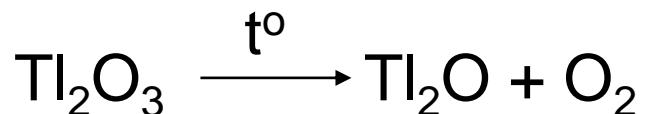


TlF	$TlCl$	$TlBr$	TlI
т.пл. 322°C	т.пл. 430°C	т.пл. 460°C	разл. тв.
т.кип. 826°C	т.кип. 720°C	т.кип. 815°C	–
стр. NaCl	стр. CsCl	стр. CsCl	стр. CsCl

Оксиды Al, Ga, In, Tl

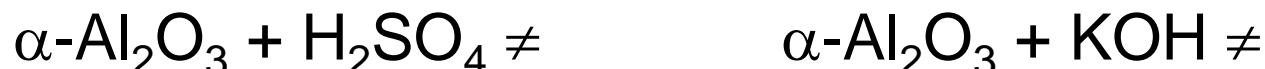
	Al ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Tl ₂ O ₃
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., °C	2045	1795	1900	716 (p)
К.ч.	6	6	6	6
Δ _f G ⁰ ₂₉₈ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

1. Al₂O₃, Ga₂O₃ имеют 2 модификации
2. In₂O₃ имеет собственный структурный тип
3. Tl₂O₃ разлагается при нагревании



Оксиды Al, Ga, In, Tl

4. Оксиды и гидроксиды алюминия



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

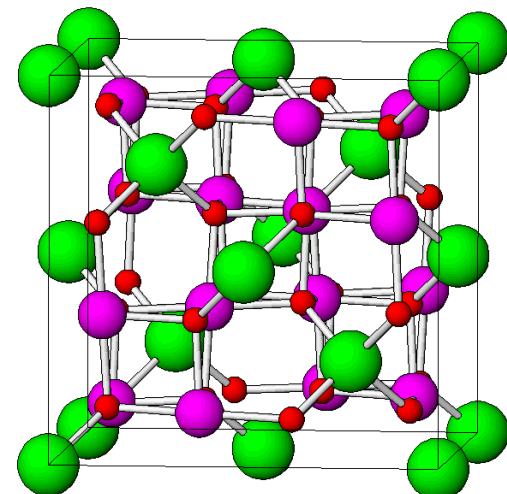
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$ гидрогиллит
 $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ гиббсит

5. Al_2O_3 образует сложные оксиды:

BeAl_2O_4 – хризоберилл,

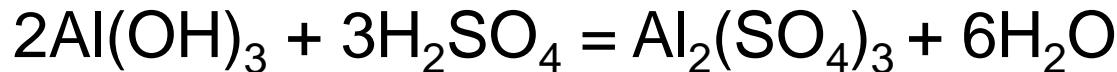
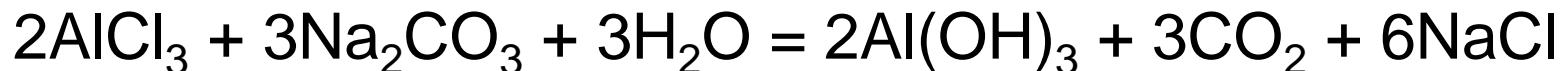
MgAl_2O_4 – шпинель

MgAl_2O_4



Оксиды Al, Ga, In, Tl

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

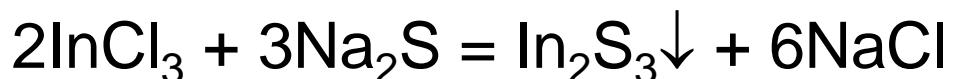


7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al

$\text{Ga}(\text{OH})_3$: $\text{pK}_{\text{a}1} = 6.8$ $\text{pK}_{\text{b}1} = 6.9$
“идеальная” амфотерность

Оксиды Al, Ga, In, Tl

8. In(OH)_3 – более сильное основание, чем Al(OH)_3 , Ga(OH)_3



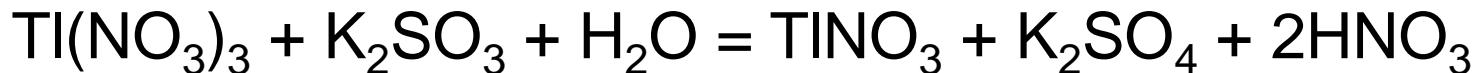
9. Tl(OH)_3 крайне неустойчив



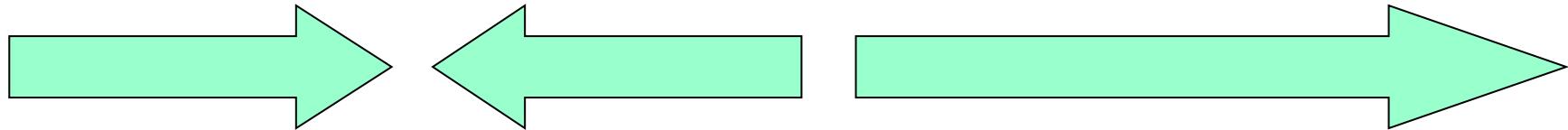
10. Только Tl_2O_3 – сильный окислитель



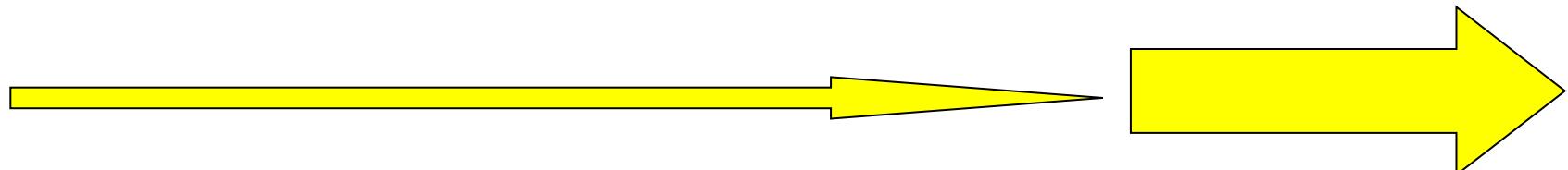
11. Соединения Tl(III) – сильные окислители в растворе



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



Увеличение силы оснований

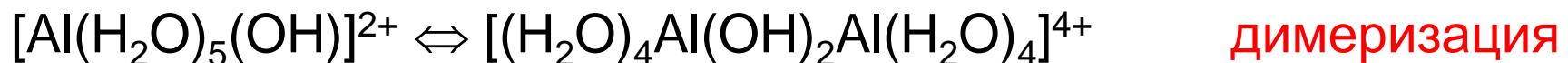
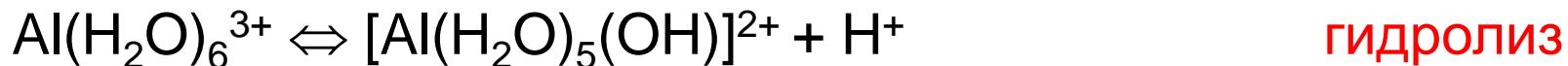


Усиление окислительной способности

Немонотонность свойств

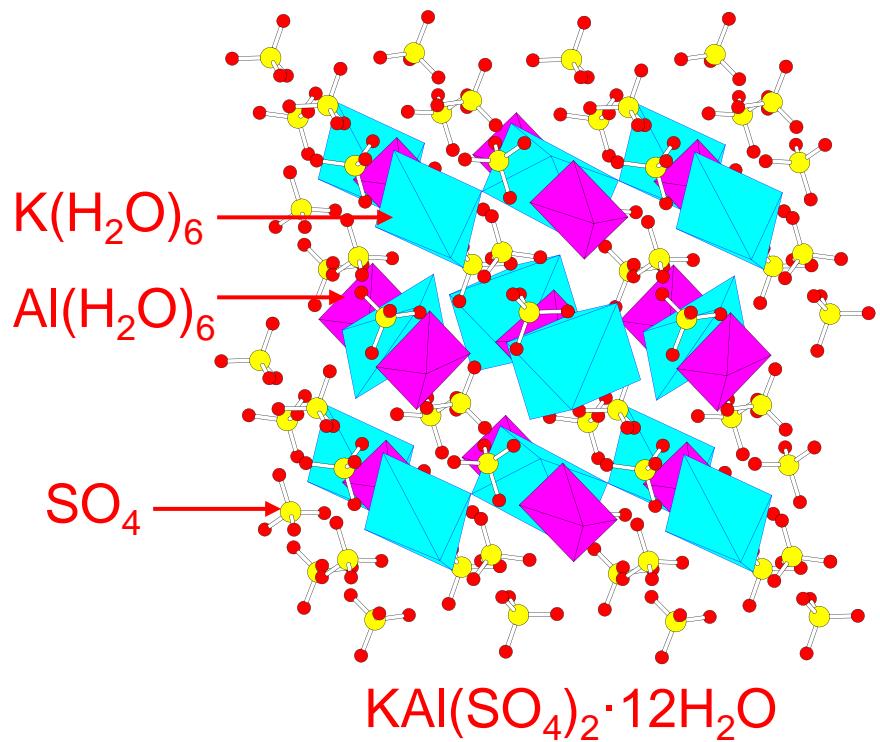
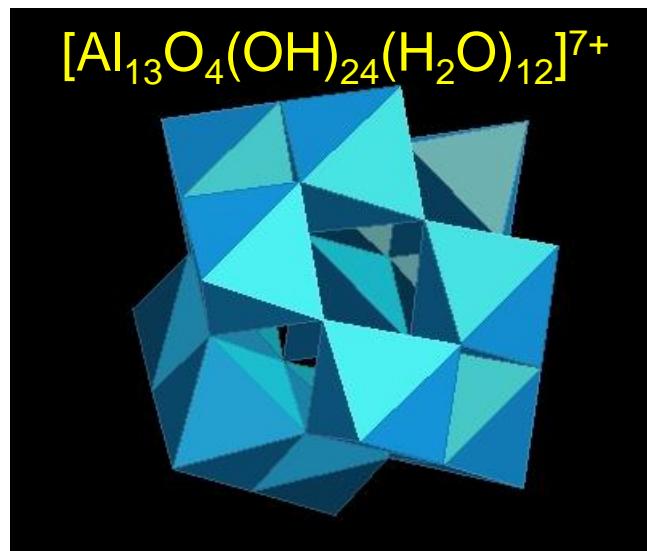
как следствие особенностей электронной конфигурации

Аквакомплексы Al



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

$[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{35}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$



Диагональное сходство

В периоде: электроотрицательность растет, радиус падает

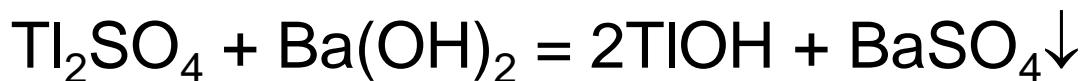
В группе: электроотрицательность падает, радиус растет

Be \leftrightarrow Al:

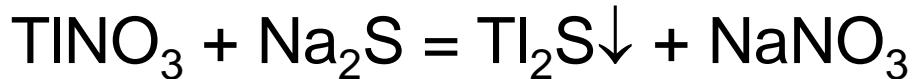
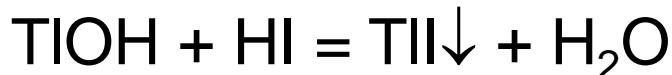
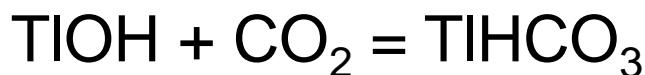
1. Пассивируются в HNO_3 (конц)
2. Растворяются в щелочах, выделяя H_2
3. Образуют амфотерные гидроксиды
4. Образуют прочные комплексы с F, O
5. Образуют летучие оксо-комплексы

Соединения Tl(I)

1. Оксид и гидроксид Tl(I) устойчивы



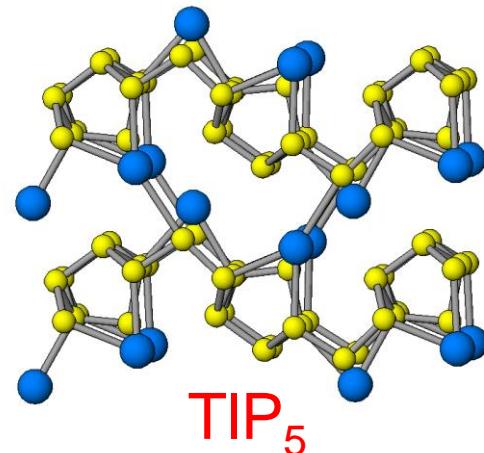
2. TlOH – сильное основание



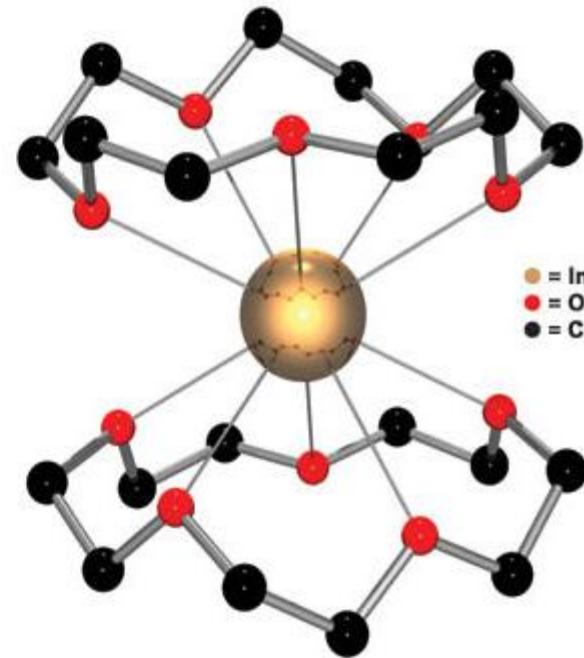
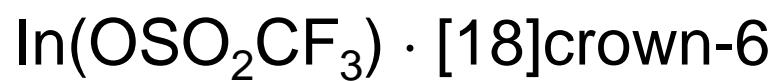
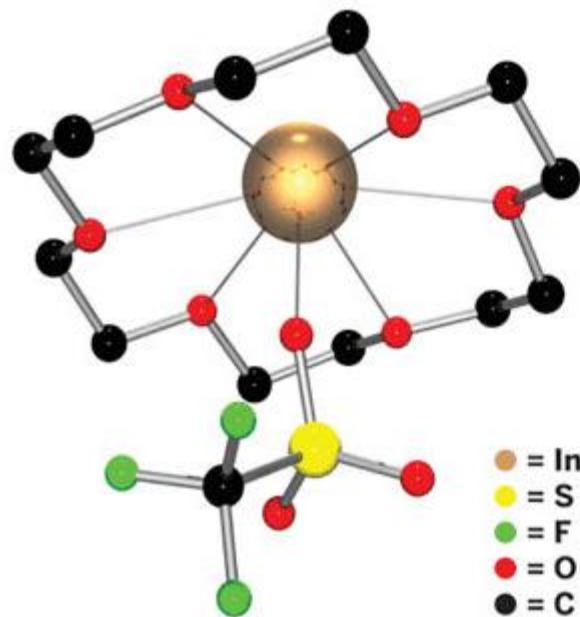
3. Tl(I) не образует устойчивых комплексов



4. Tl(I) окисляется в щелочной среде



Стабилизация In(I)



Полупроводниковые соединения A^{III}B^V

AlN вюрцит 5.9 эВ	AlP сфалерит 2.4 эВ	AlAs сфалерит 2.1 эВ	AlSb сфалерит 1.5 эВ
GaN вюрцит 3.5 эВ	GaP сфалерит 2.2 эВ	GaAs сфалерит 1.4 эВ	GaSb сфалерит 0.4 эВ
InN вюрцит 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 степень окисления +1.