

Элементы 13 группы

# Элементы 13 группы

1      2                      13    14    15    16    17    18

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

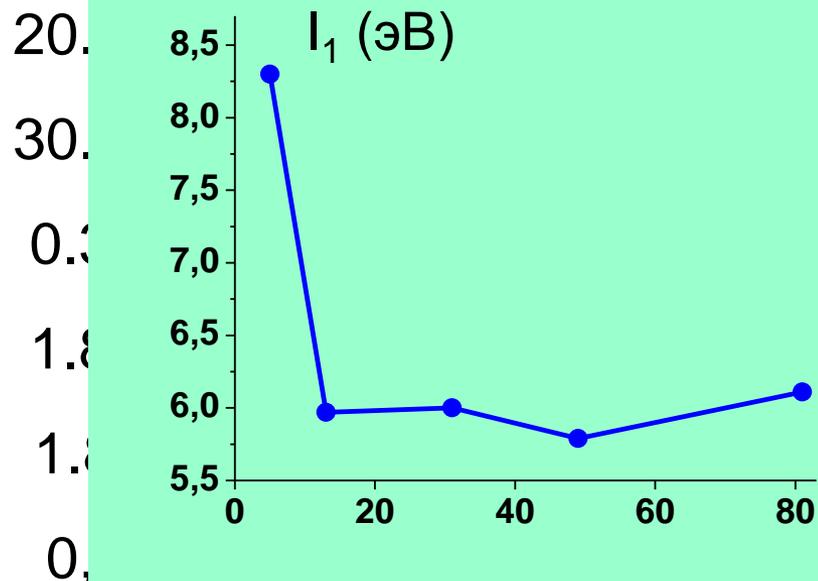
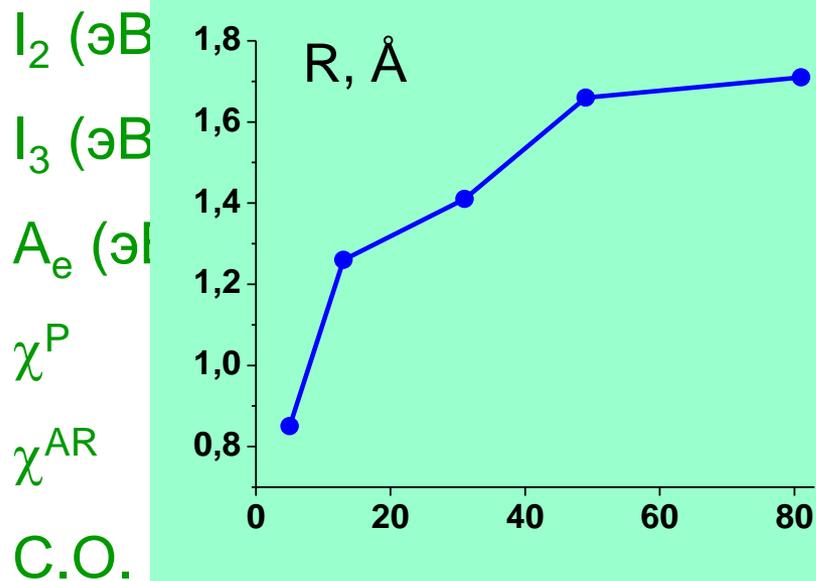
**B** – бор, **Al** – алюминий, **Ga** – галлий, **In** – индий, **Tl** – таллий

## 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	—
$\chi^P$	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
$\chi^{AR}$	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

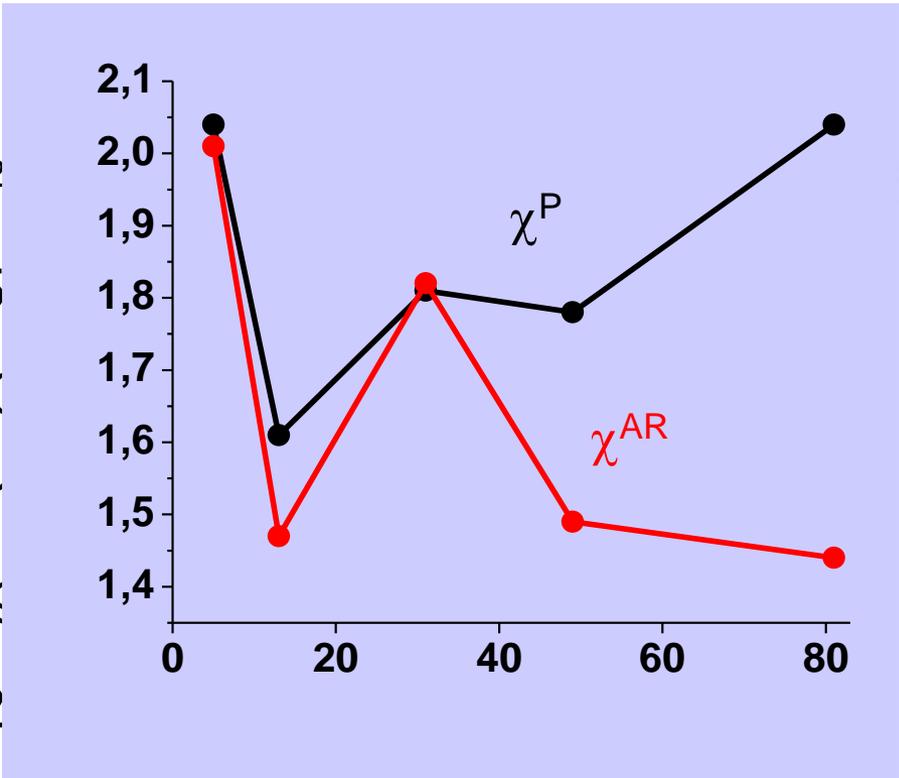


## Свойства элементов

	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I <sub>1</sub> (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I <sub>2</sub> (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I <sub>3</sub> (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A <sub>e</sub> (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	–
χ <sup>P</sup>	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ <sup>AR</sup>	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				81
Эл. Конф.	$2s^2$				$5p^1 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85				171
$I_1$ (эВ)	8.30				6.11
$I_2$ (эВ)	25.1				20.43
$I_3$ (эВ)	37.9				29.83
$A_e$ (эВ)	0.2				—
$\chi^P$	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
$\chi^{AR}$	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

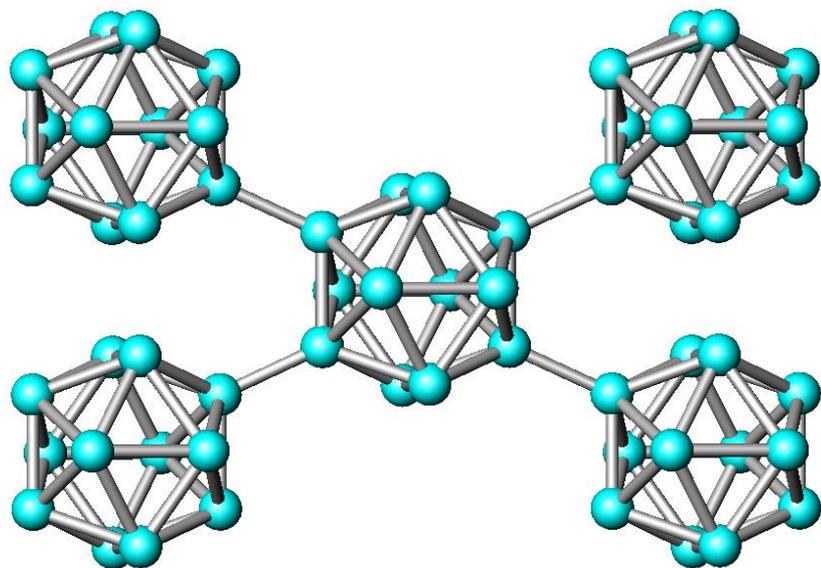
	B	Al	Ga	In	Tl
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I <sub>1</sub> (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I <sub>2</sub> (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I <sub>3</sub> (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A <sub>e</sub> (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	–
χ <sup>P</sup>	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ <sup>AR</sup>	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  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$   
 $^{10}_5\text{B} + ^1_0\text{n} = ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$  поглощение нейтронов
7. Бор – восстановитель,  $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87 \text{ В}$

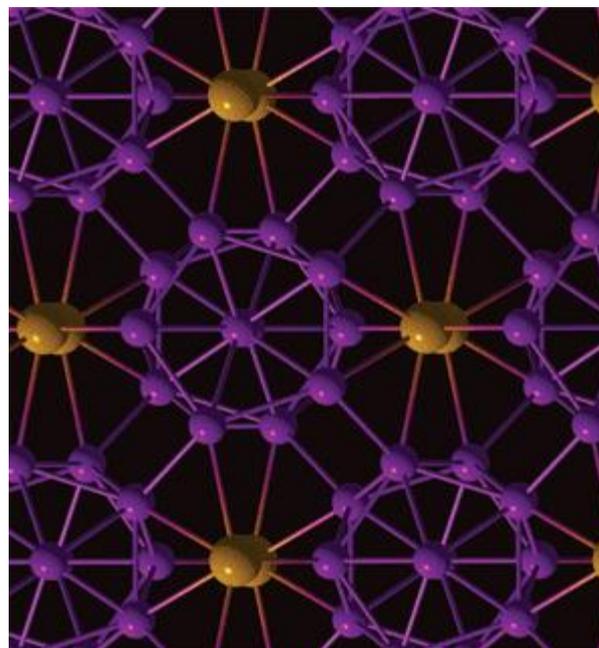
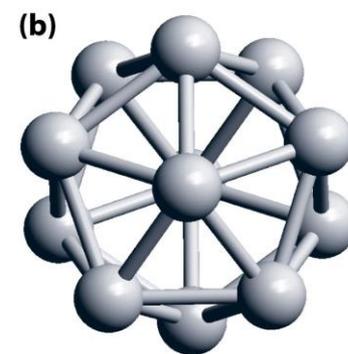
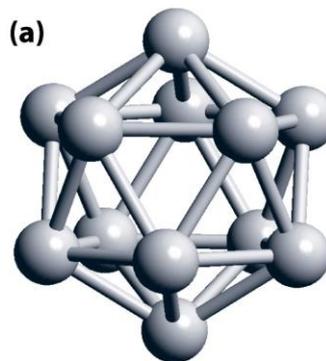
# Строение бора

В основе кристаллического строения бора лежит икосаэдр  $B_{12}$



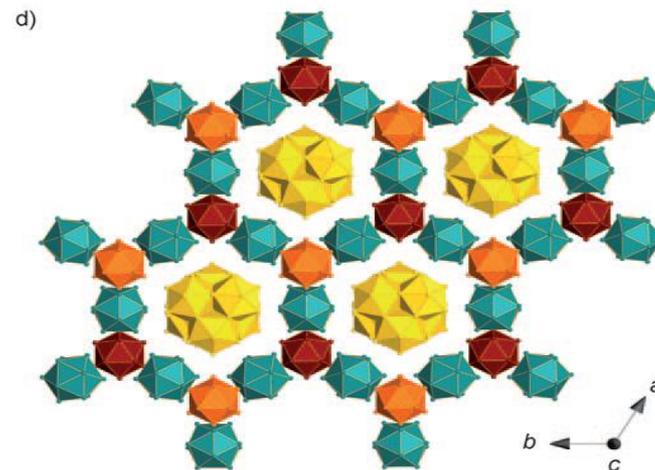
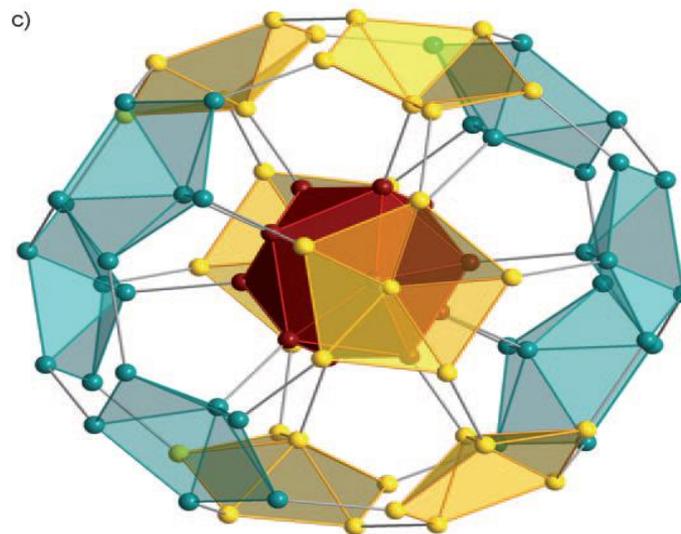
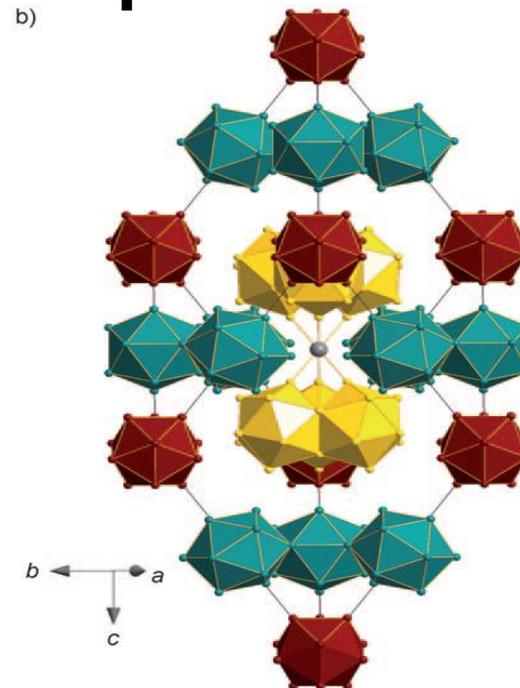
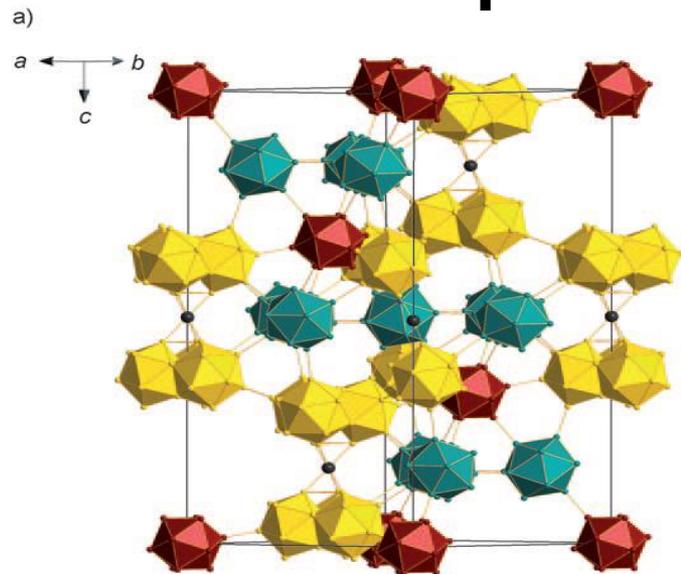
$d(B-B) = 173$  пм  
в икосаэдре  $B_{12}$

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

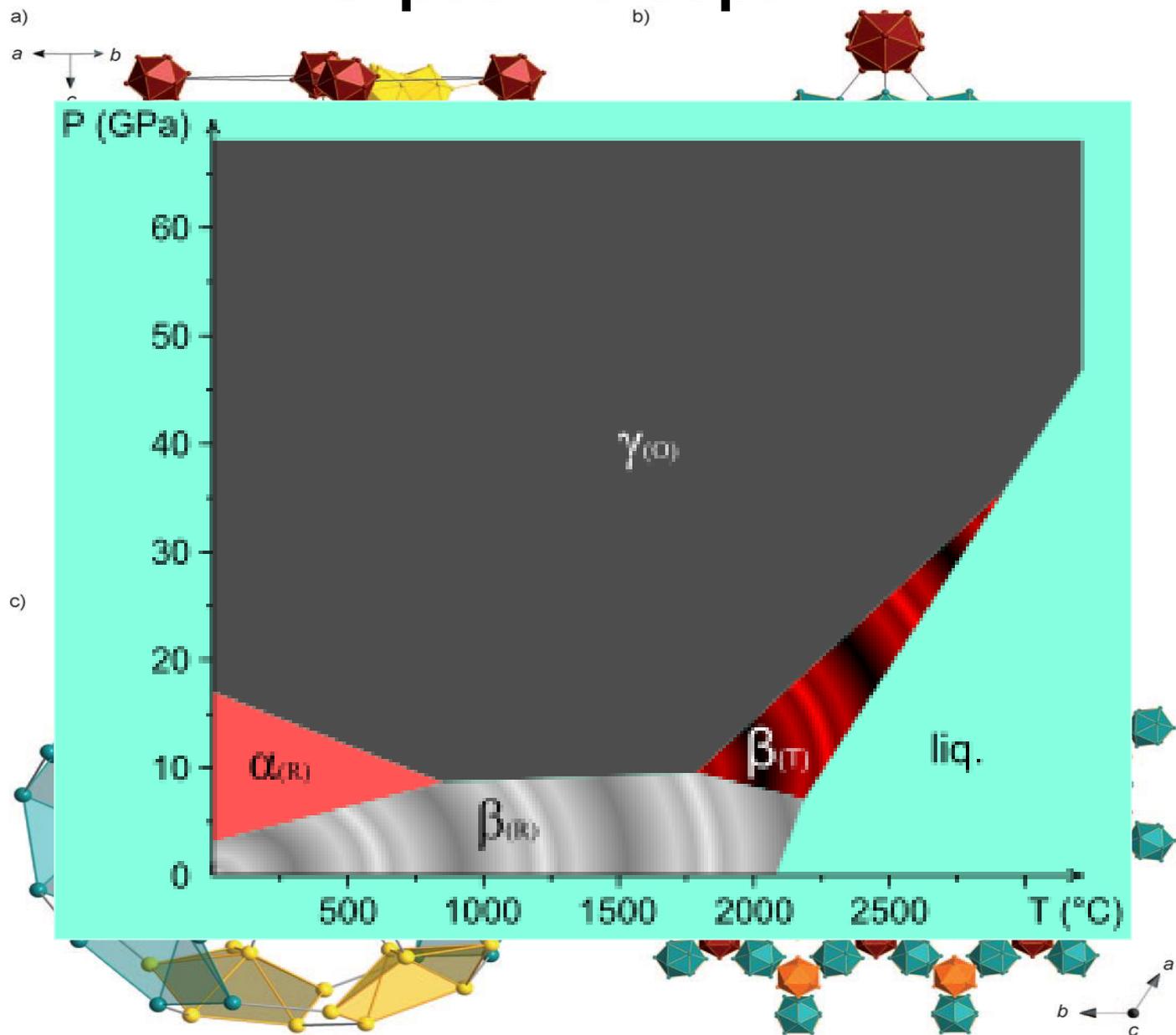


Новая форма – ионный бор  
высокого давления ( $B_2 + B_{12}$ )

# Строение бора



# Строение бора



# Строение бора

B<sub>12</sub>

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

# Химические свойства бора

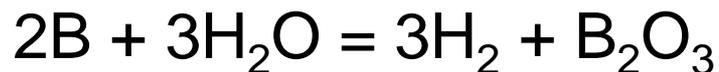
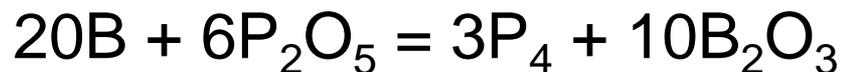
1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у.

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

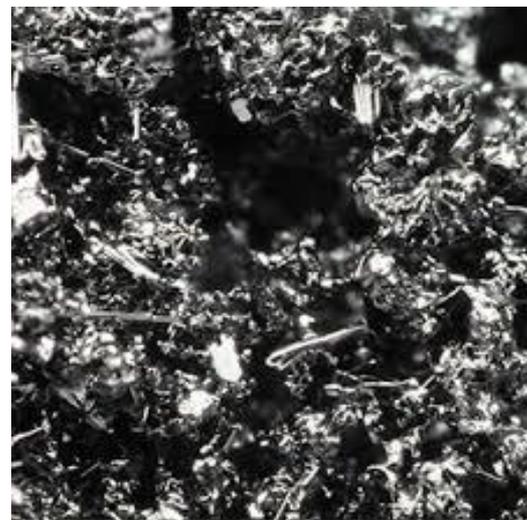
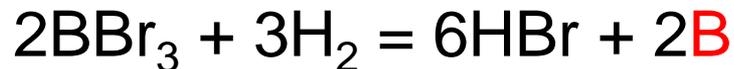


гидроборацит

## 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

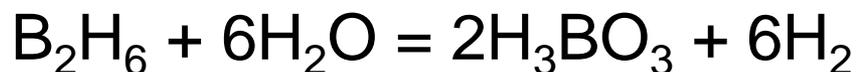


# Диборан

1.  $\text{BH}_3$  крайне неустойчив. Простейший боргидрид –  $\text{B}_2\text{H}_6$



2. Гидролиз, окисление  $\text{B}_2\text{H}_6$



3. Строение  $\text{B}_2\text{H}_6$

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

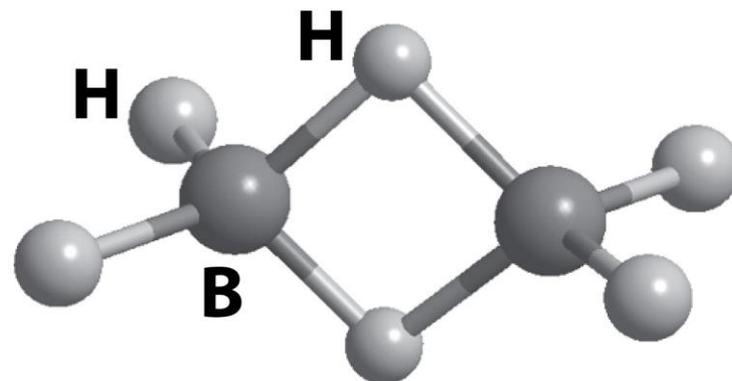
$\text{B}-\text{H}-\text{B}$

4 СВЯЗИ

2 СВЯЗИ

2с-2е

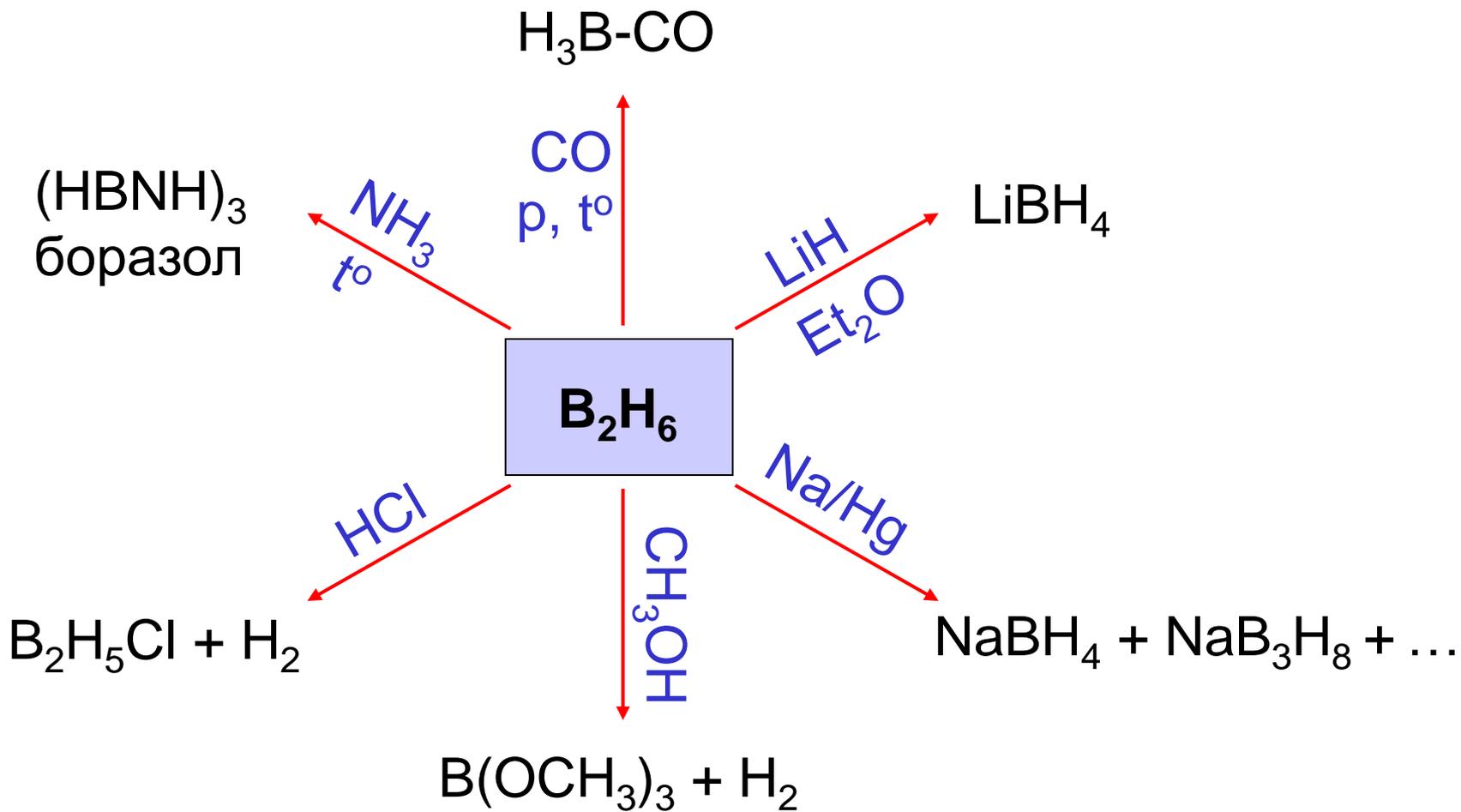
3с-2е



$\text{B}$ :  $sp^3$ -гибридные орбитали

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

# Свойства диборана



# Тетрагидробораты

## 1. Получение



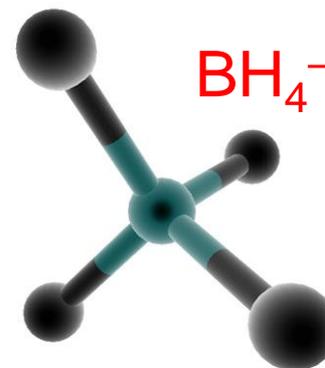
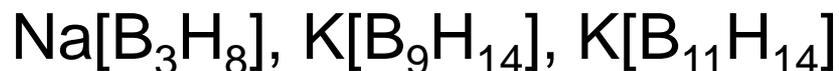
## 2. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ растворим в воде, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – гидролизуется



## 3. Восстановительные свойства



## 4. Другие гидробораты

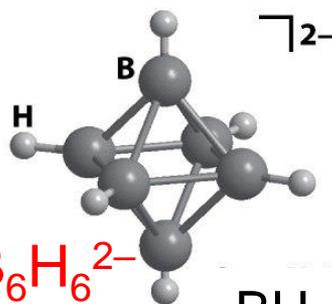


# Ряды боргидридов

$B_n H_n^{2-}$  анионный ряд

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

Клозо- $B_6 H_6^{2-}$



Клозо-кластер

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

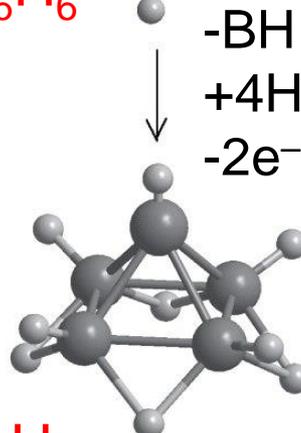
7 СЭП  $n+1$

$B_n H_{n+4}$  неопределенный ряд

Штока

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

Нидо- $B_5 H_9$



Нидо-кластер

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

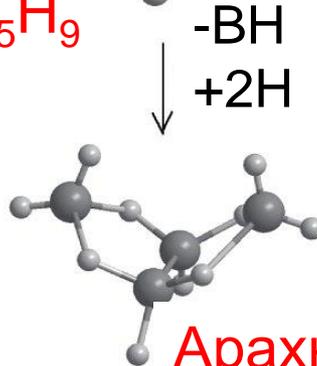
7 СЭП  $n+2$

$B_n H_{n+6}$  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  $n+3$

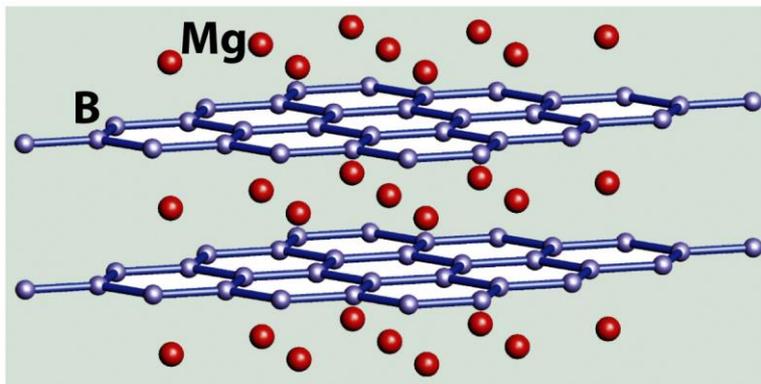
Figure 12-11

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

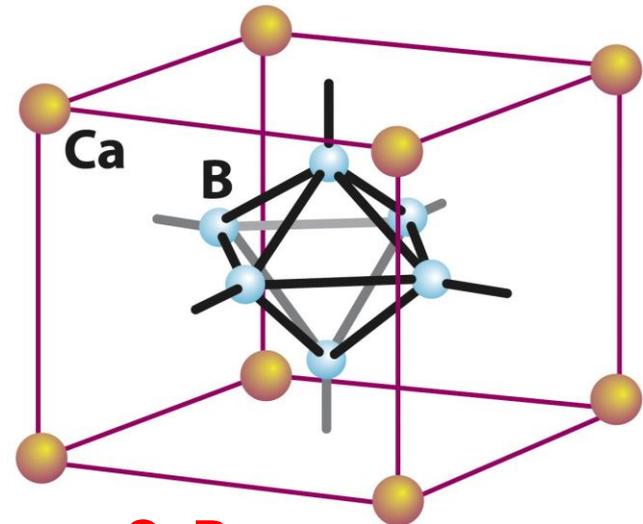
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Бориды

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



**MgB<sub>2</sub>**



**CaB<sub>6</sub>**

# Галогениды бора

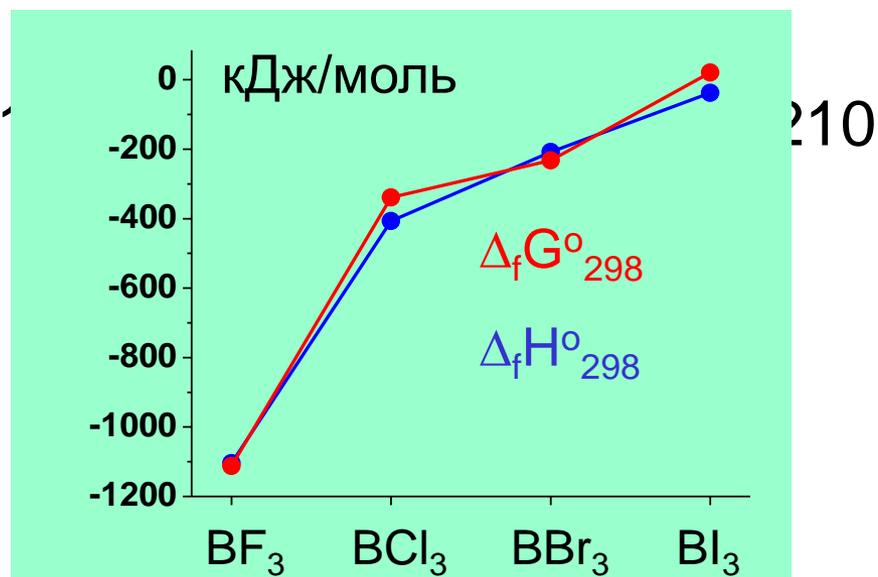
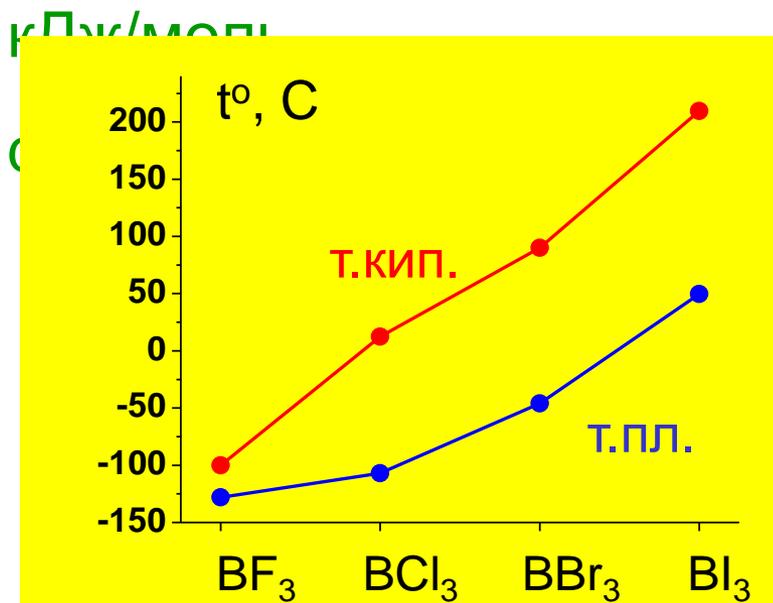
	$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	13	90	210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21
$d(\text{B-X})$ , пм	130	174	188	210



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

# Галогениды бора

	$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
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



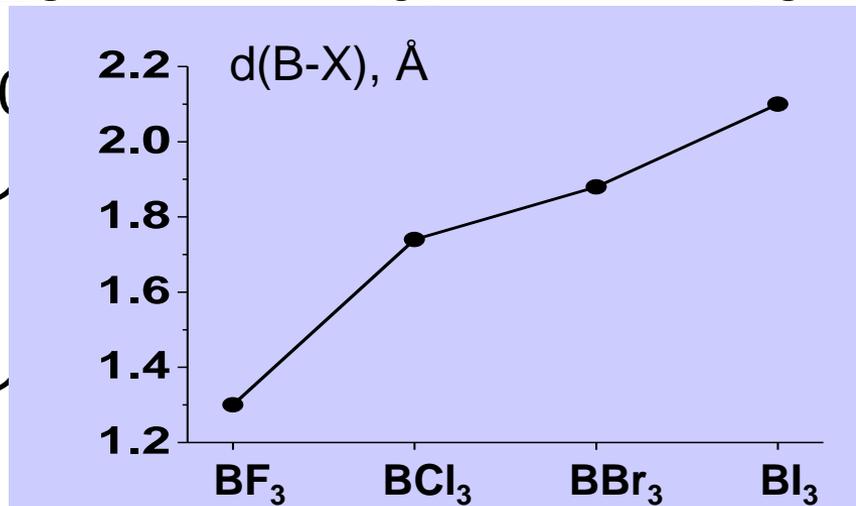
# Галогениды бора

	$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50

Т.кип., °С	-100	-10	40	210
------------	------	-----	----	-----

$\Delta_f H^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1130	-1030	-720	-38
--	-------	-------	------	-----

$\Delta_f G^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1130	-1030	-720	+21
--	-------	-------	------	-----



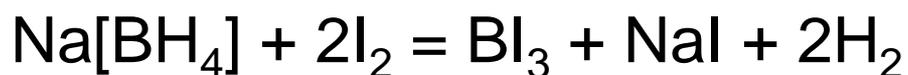
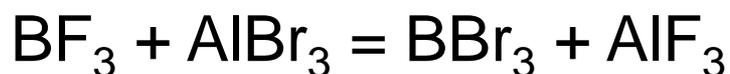
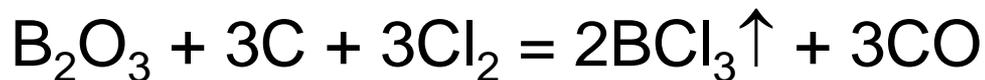
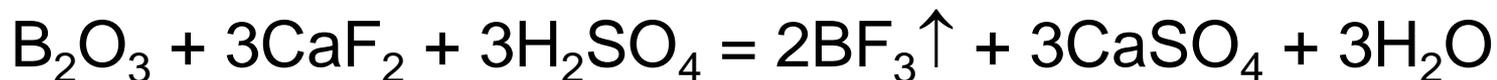
$d(\text{B-X}), \text{пм}$	130	174	188	210
----------------------------	-----	-----	-----	-----



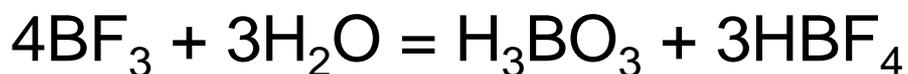
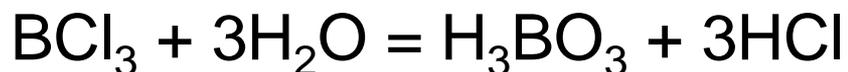
Плоская молекула  
 $\angle(\text{X-B-X}) = 120^\circ$

# Галогениды бора

## 1. Получение



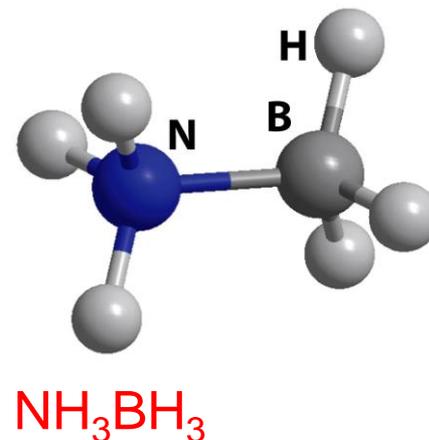
## 2. Гидролиз



## 3. Реакции с основаниями Льюиса



трифторборазан



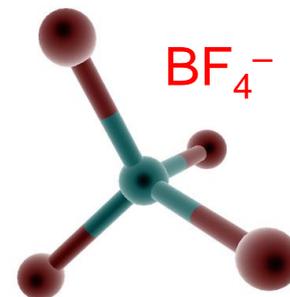
# Галогениды бора

## 4. Тетрафтороборная кислота $\text{HBF}_4$

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

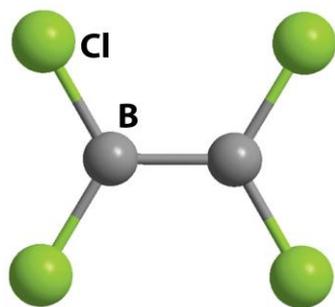
Соли – тетрафторобораты.

Устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются



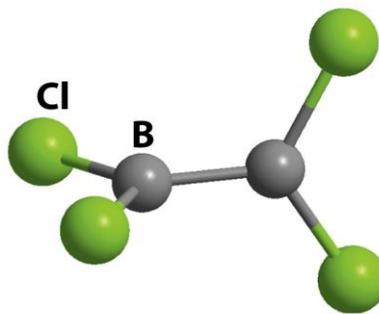
## 5. Другие галогениды бора

$\text{B}_2\text{F}_4$ ,  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{B}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{B}_2\text{I}_4$ ,  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  – все легко диспропорционируют



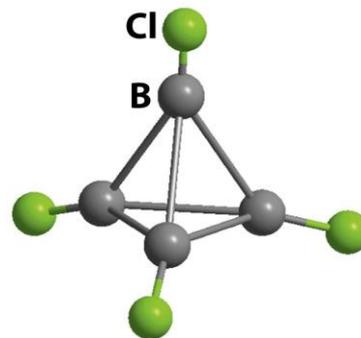
**7**  $\text{B}_2\text{Cl}_4, D_{2h}$

Structure 12-7  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.F. Rouke, 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.F. Rouke, 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.F. Rouke, 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)

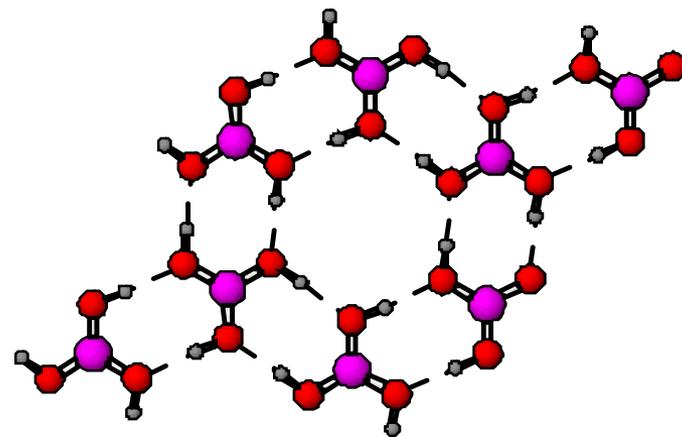


## 2. Ортоборная кислота $H_3BO_3$

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



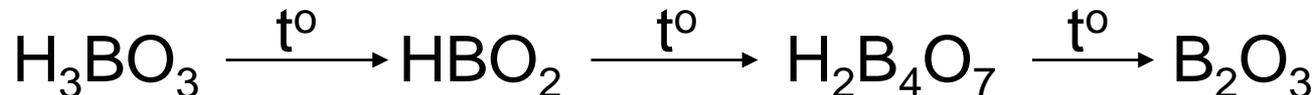
$$pK_a = 9.2$$



# Кислородные соединения бора

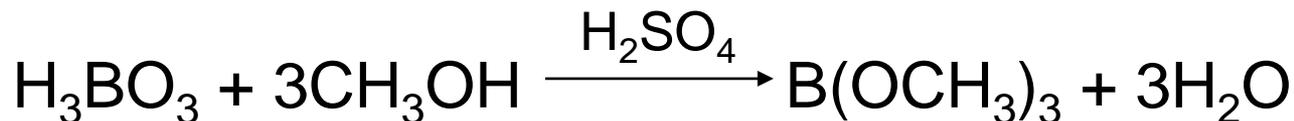
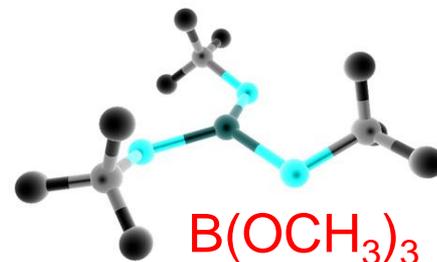
## 3. Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

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



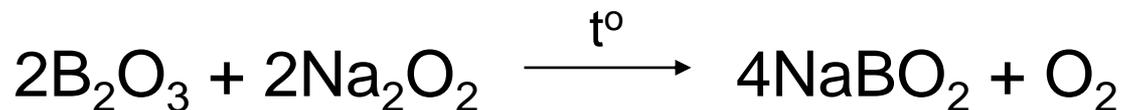
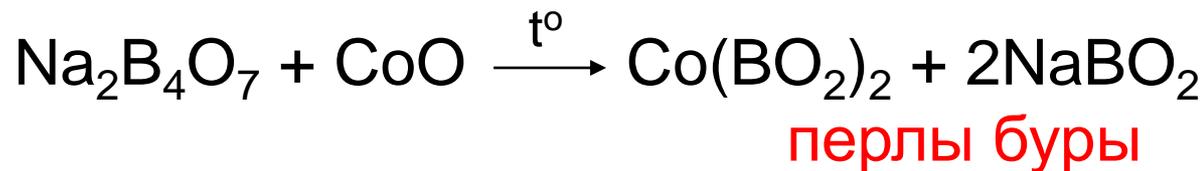
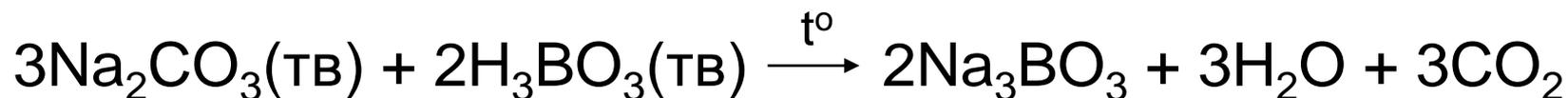
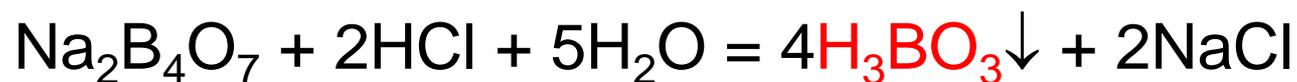
## 4. Эфиры борной кислоты

окрашивают пламя в зеленый цвет



# Кислородные соединения бора

## 5. Бораты (в растворе только тетрабораты)

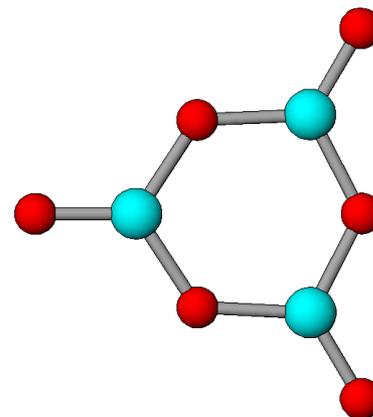
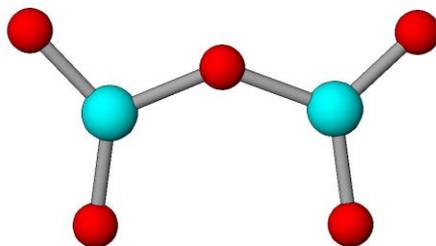
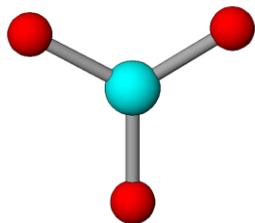


# Борат-анионы

к.ч. = 3

$sp^2$

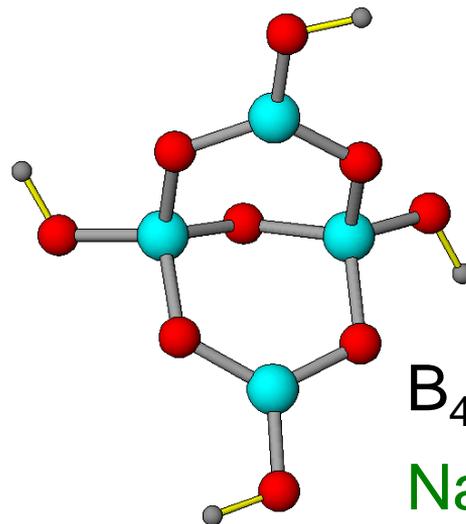
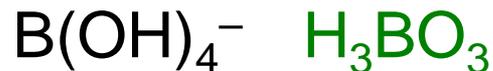
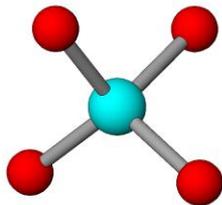
$d(\text{B-O}) = 136 \text{ пм}$



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

$\alpha$ -BN структура графита

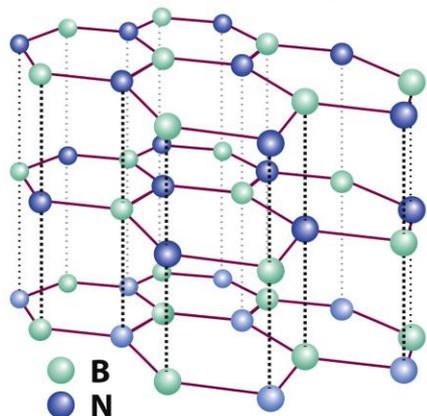


Figure 12-4  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



$\beta$ -BN структура алмаза

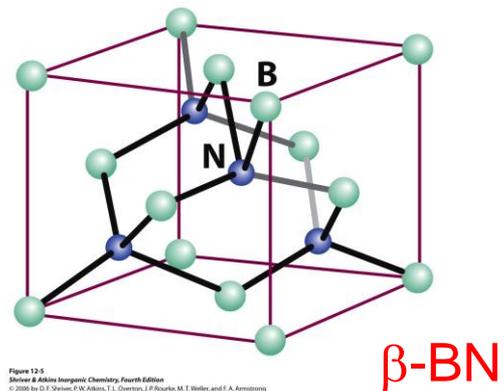
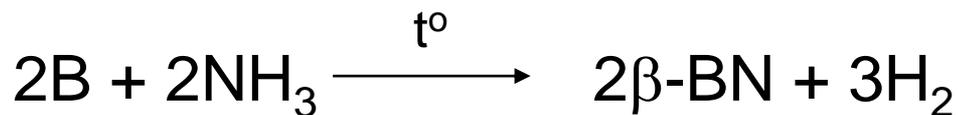
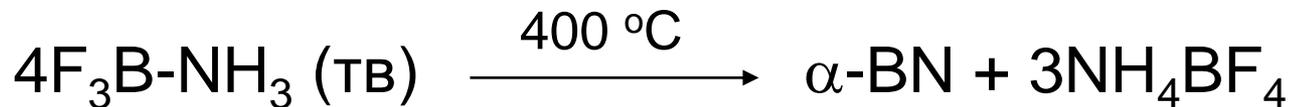
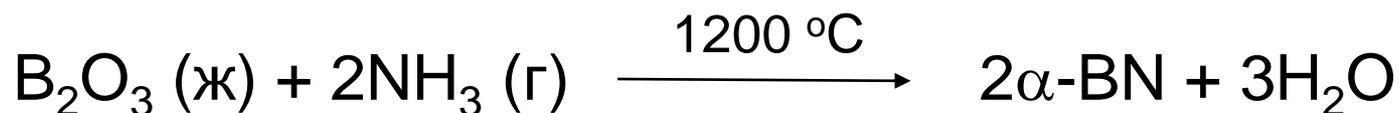
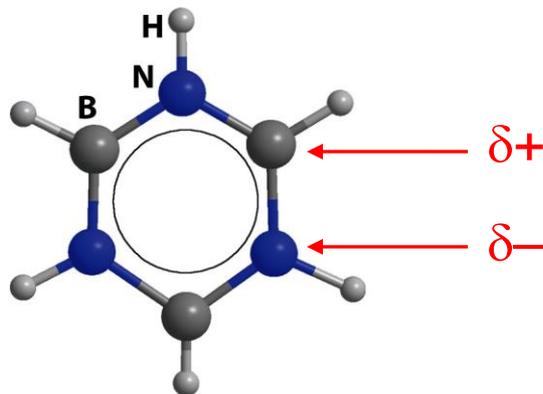
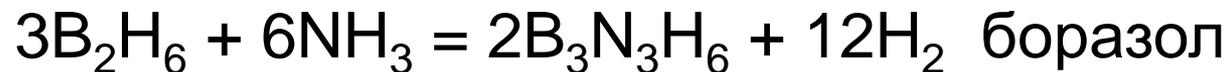


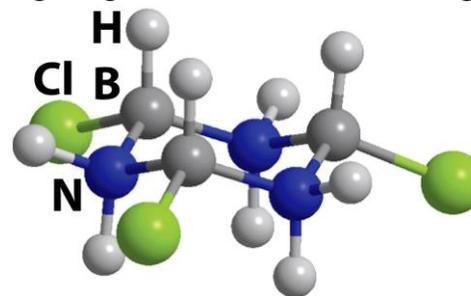
Figure 12-5  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong



# Соединения бора с азотом



Ароматичность !

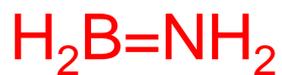


Аналог  
трихлорциклогексана



боразан

$sp^3$



боразен

$sp^2$

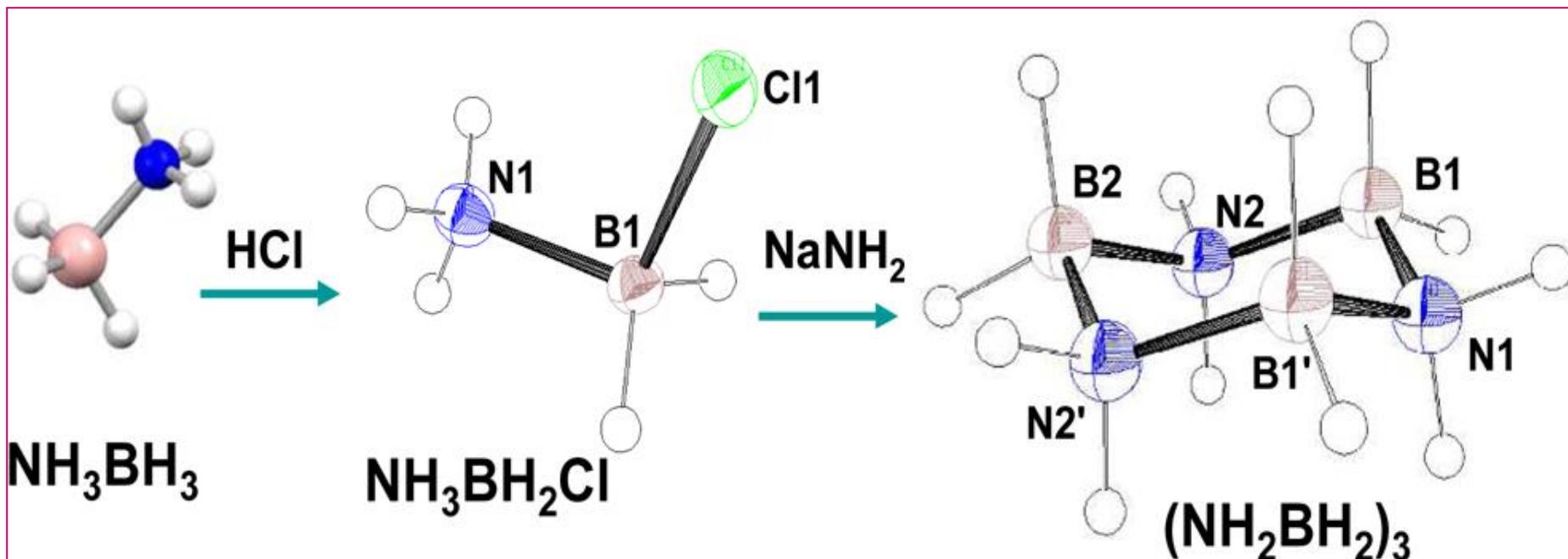


боразин

$sp$

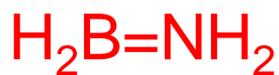
Увеличение энергии связи B—N

# Соединения бора с азотом



боразан

$sp^3$



боразен

$sp^2$



боразин

$sp$

Увеличение энергии связи B-N

## Свойства элементов

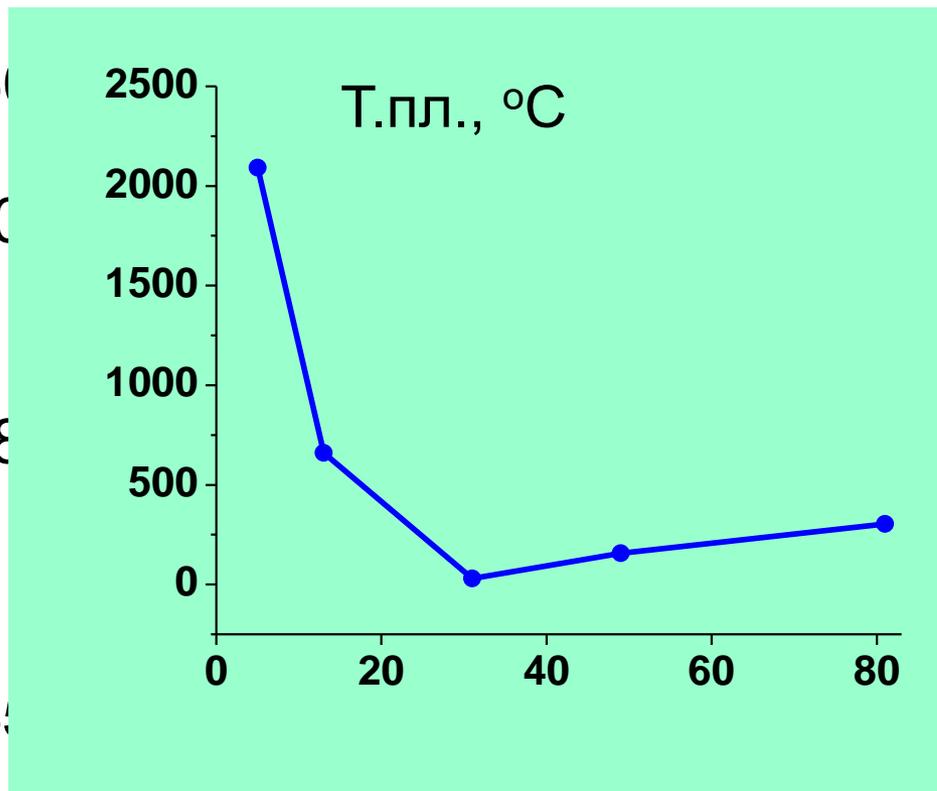
	<b>B</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
Ат. Номер	5	13	31	49	81
Эл. Конф.	2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Радиус (пм)	85	126	141	166	171
I <sub>1</sub> (эВ)	8.30	5.97	6.00	5.79	6.11
I <sub>2</sub> (эВ)	25.15	18.83	20.51	18.87	20.43
I <sub>3</sub> (эВ)	37.93	28.45	30.71	28.03	29.83
A <sub>e</sub> (эВ)	0.28	0.44	0.30	0.30	—
χ <sup>P</sup>	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ <sup>AR</sup>	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 простых веществ

	<b>V</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
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

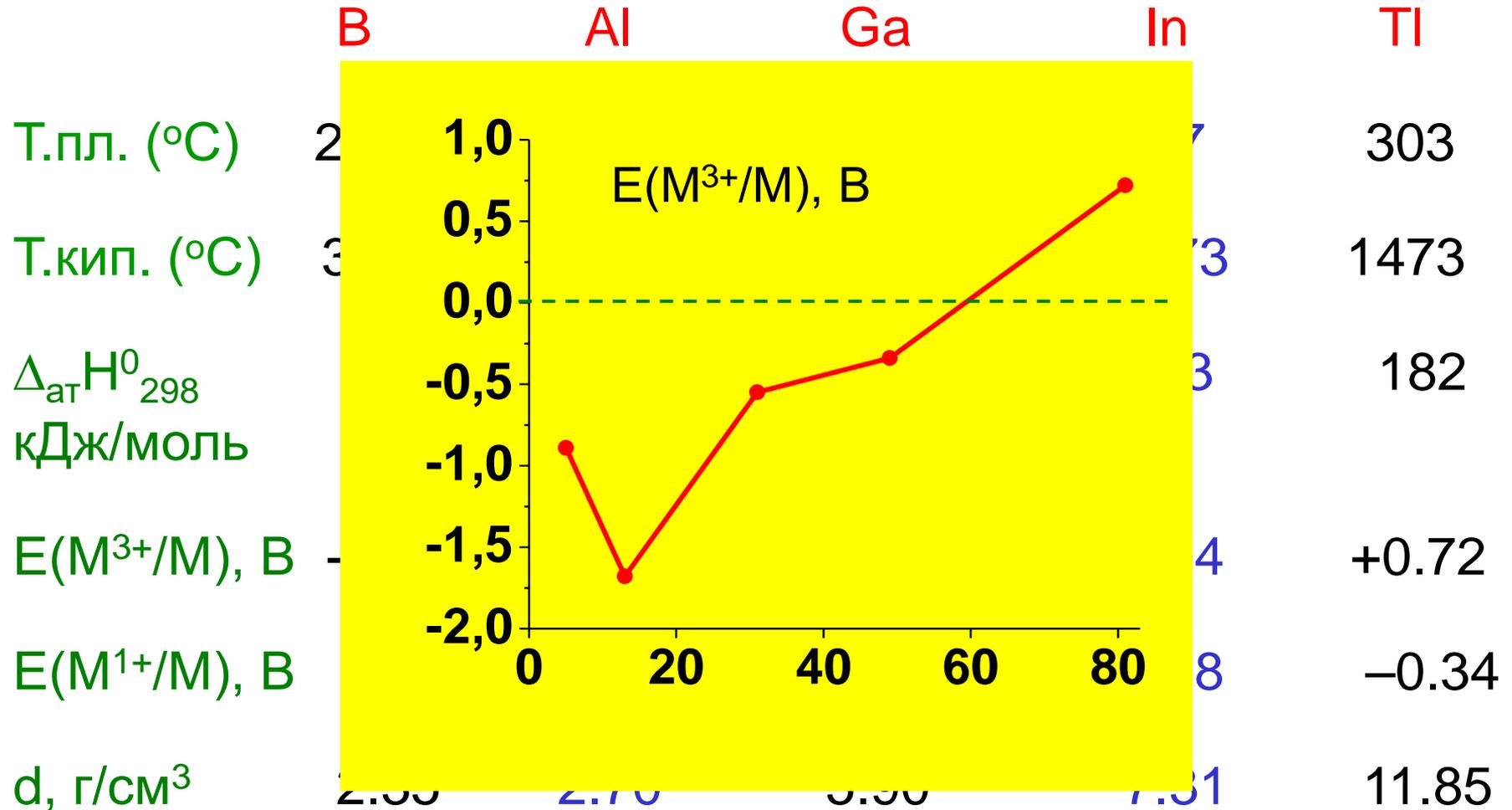
	<b>V</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
Т.пл. (°C)	2092	667	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2543	2403	2344	1473
$\Delta_{\text{ат}} \text{H}^0_{298}$ кДж/моль	560	33	3	3	182
$E(\text{M}^{3+}/\text{M}), \text{В}$	-0.8	-1.66	-0.3	-0.4	+0.72
$E(\text{M}^{1+}/\text{M}), \text{В}$	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34
$d, \text{г/см}^3$	2.34	2.7	7.3	7.3	11.85



# Свойства простых веществ

	<b>B</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
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 –

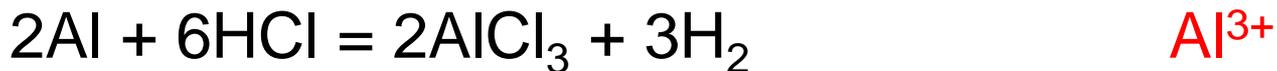
тетрагональная решетка,  
искажение структуры меди, к.ч.=12 (4+8)

Tl –

гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

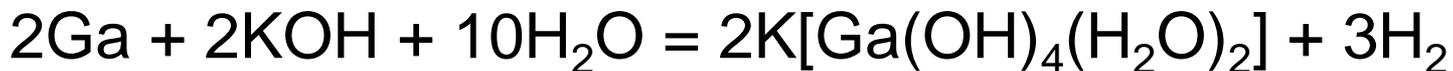
# Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях



2. Только Al пассивируется концентрированной  $\text{HNO}_3$

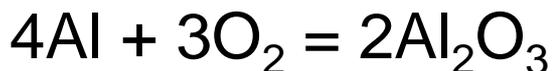
3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



4. Только Al реагирует с водой



5. Реагируют с неметаллами



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

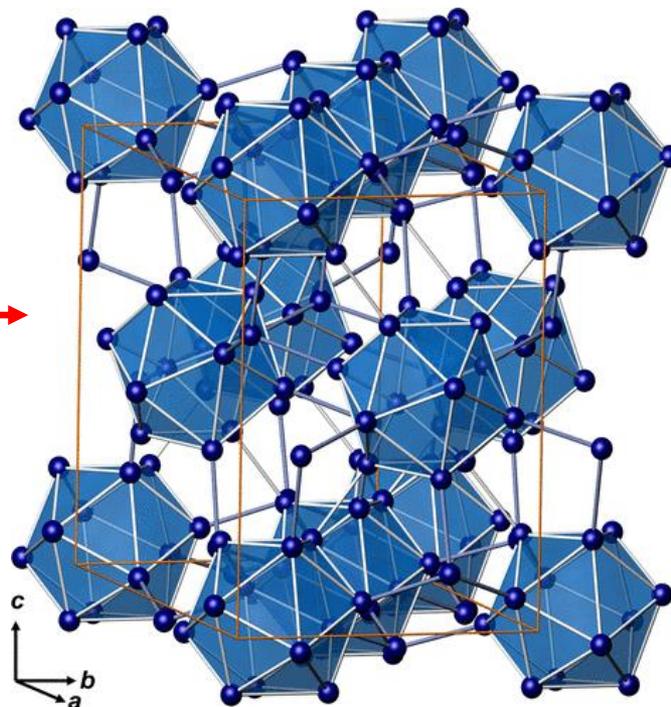


# Химические свойства Al, Ga, In, Tl

## 6. Реагируют с металлами



Каркас состава  $\text{Ga}_{12}$   
В структуре  $\text{Na}_2\text{Ga}_7$



# 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$

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

криолит

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Основной метод получения:  
Электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$



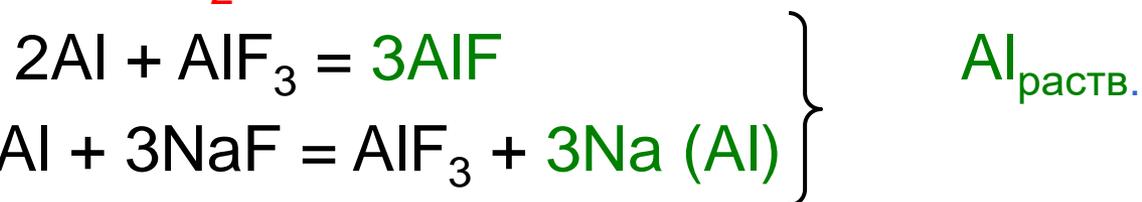
# Получение Al

Электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$   
с графитовым электродом

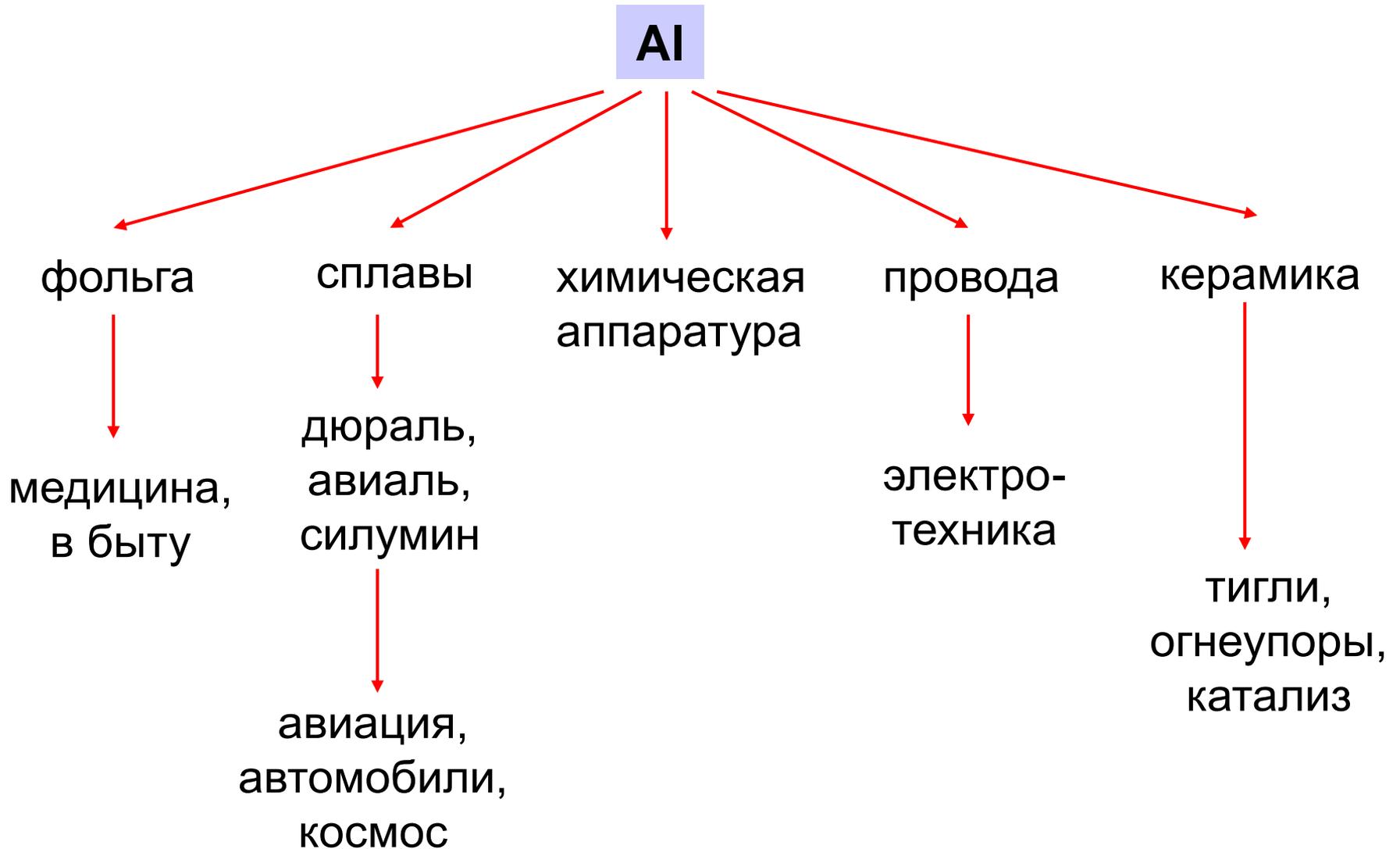
Основной катодный процесс:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$

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

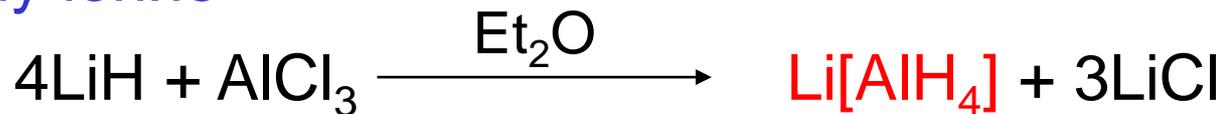
2. В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs

Tl практически не применяется ввиду высокой

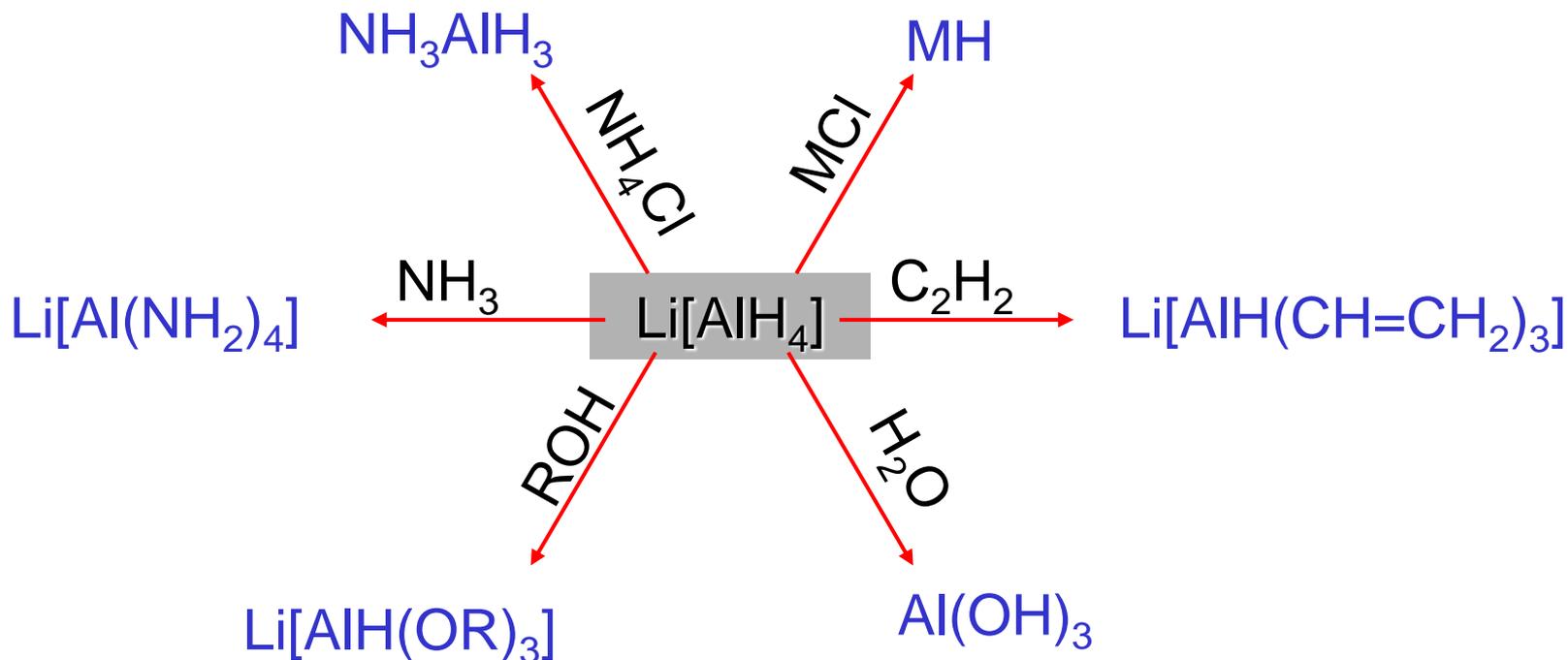
ТОКСИЧНОСТИ

# 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



—

Tl(I<sub>3</sub>)

# Тригалогениды Al, Ga, In, Tl



т.пл.  $1290^\circ\text{C}$



т.пл.  $193^\circ\text{C}$



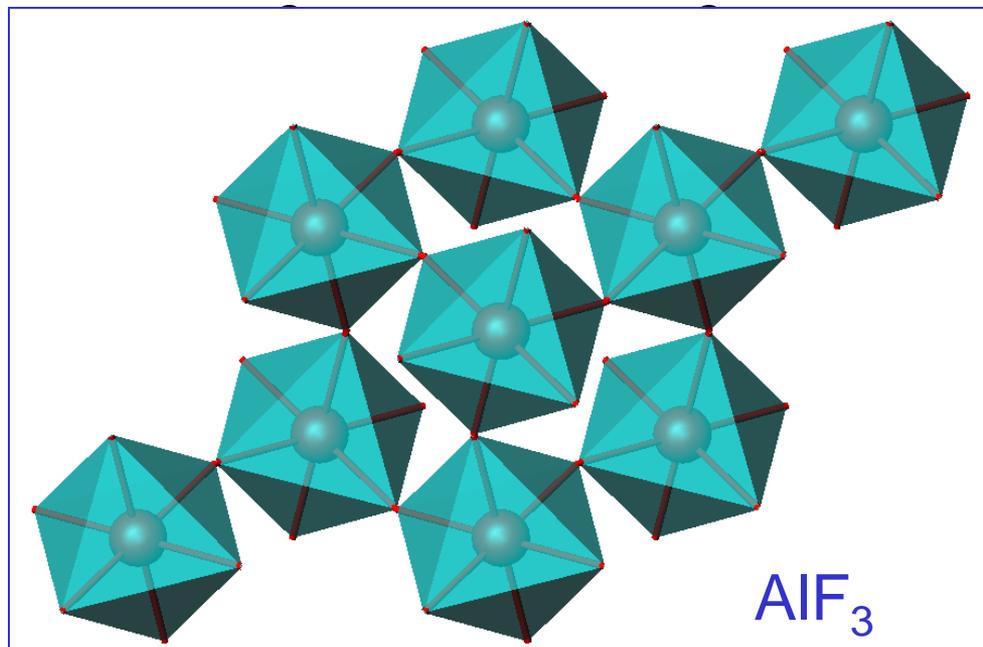
т.пл.  $98^\circ\text{C}$



т.пл.  $190^\circ\text{C}$

к.ч. = 4

к.ч. = 4

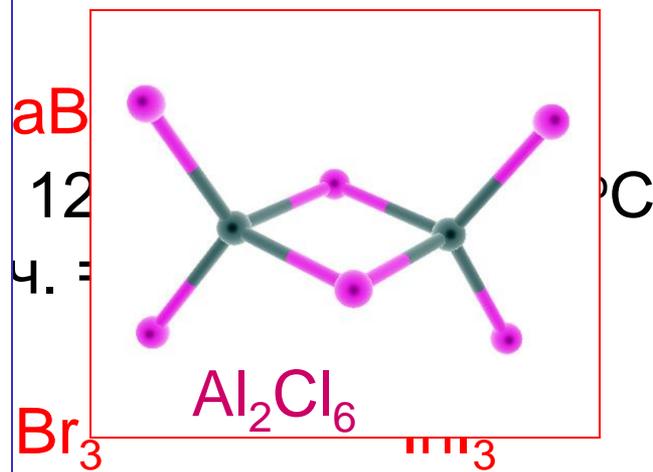


к.ч. = 6

к.ч. = 6

к.ч. = 6

к.ч. = 4



т.пл.  $420^\circ\text{C}$

т.разл.  $207^\circ\text{C}$



т.пл.  $550^\circ\text{C}$

к.ч. = 6



т.разл.  $153^\circ\text{C}$

к.ч. = 6



—

к.ч. = 6



—

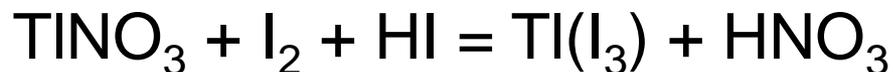
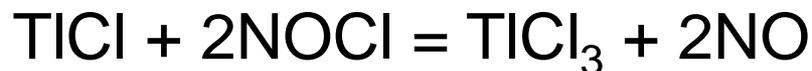
$\text{Tl(I}_3)$

# Получение и свойства $\text{MX}_3$

1. Все  $\text{MX}_3$  (кроме  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlBr}_3$ ,  $\text{TlI}_3$ ) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов



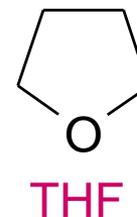
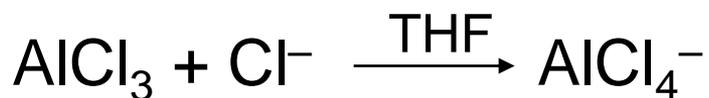
2. Получение  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlI}_3$



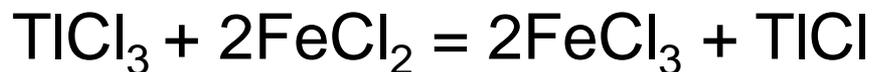
3. Все  $\text{MX}_3$  (кроме  $\text{MF}_3$ ) растворимы в полярных растворителях

# Получение и свойства $\text{MX}_3$

4.  $\text{MX}_3$  не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы



5.  $\text{TiX}_3$  – сильные окислители

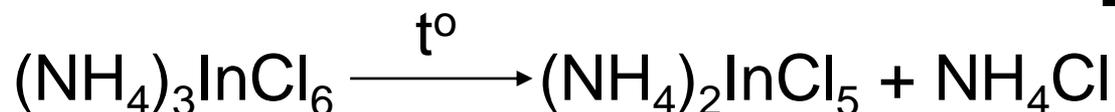
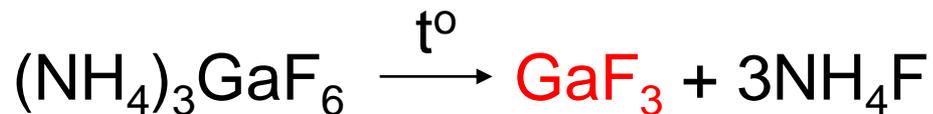


# Получение и свойства $\text{MX}_3$

6.  $\text{TlX}_3$  легко разлагаются при нагревании



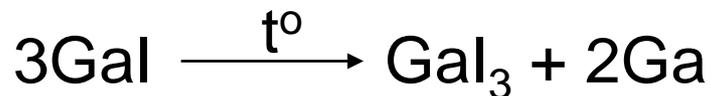
7. Комплексы  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  разлагаются при нагревании



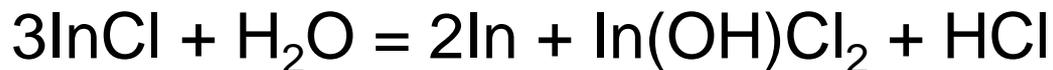
Окраска пламени  
летучими солями  
индия

# Низшие галогениды Ga, In, Tl

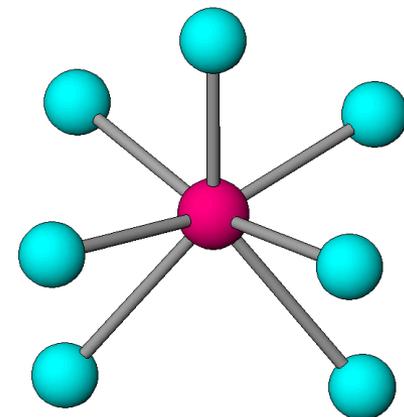
1. Известны все  $MX$  (кроме  $GaF$ ,  $InF$ )
2. Только  $TlF$  хорошо растворим в воде
3.  $GaX$ ,  $InX$  диспропорционируют при нагревании



4.  $TlX$ ,  $InI$  не гидролизуются



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



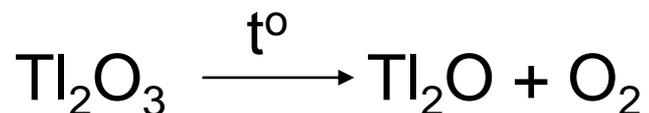
$[InI_7]$  в  $InI$

<b>TlF</b>	<b>TlCl</b>	<b>TlBr</b>	<b>TlI</b>
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

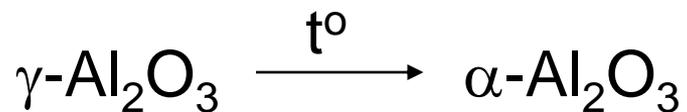
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Tl}_2\text{O}_3$
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., °C	2045	1795	1900	716 (p)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  имеют 2 модификации
2.  $\text{In}_2\text{O}_3$  имеет собственный структурный тип
3.  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  разлагается при нагревании

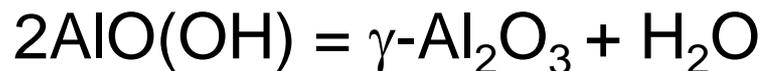


# Оксиды Al, Ga, In, Tl

## 4. Оксиды и гидроксиды алюминия

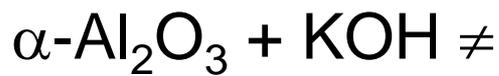


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – корунд,  $d=4.0 \text{ г/см}^3$



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

$d=3.5 \text{ г/см}^3$



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

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

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  бёмит

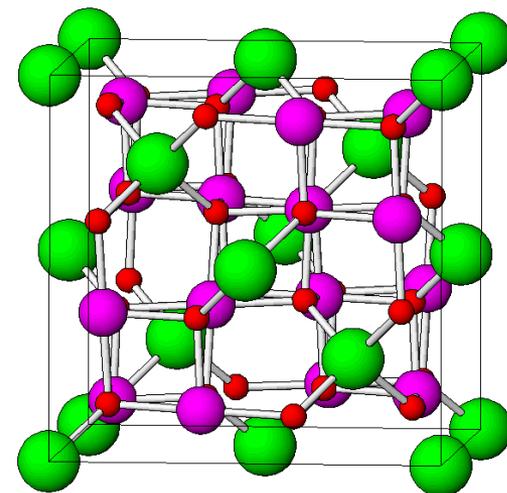
$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  гиббсит

## 5. $\text{Al}_2\text{O}_3$ образует сложные оксиды:

$\text{BeAl}_2\text{O}_4$  – хризоберилл,

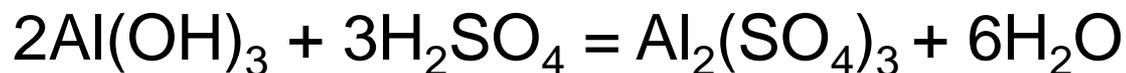
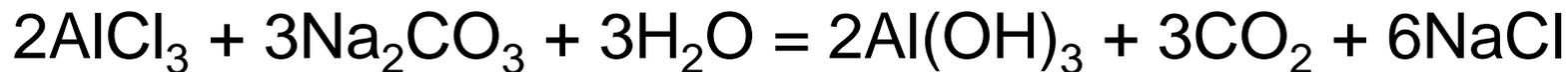
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – шпинель

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$

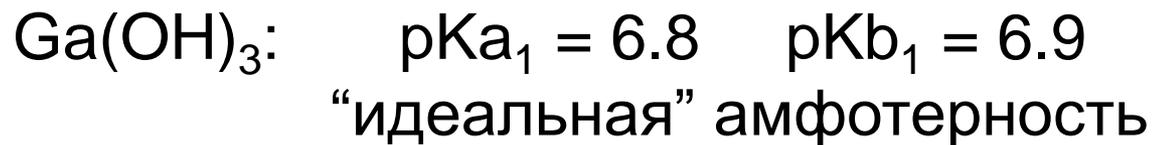


# Оксиды Al, Ga, In, Tl

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

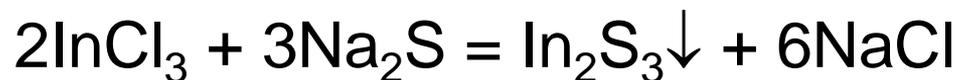
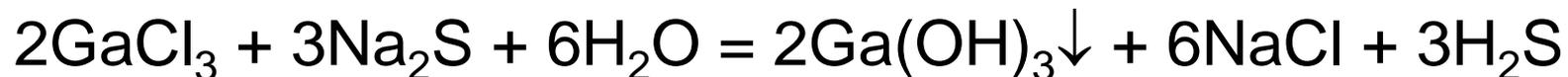


## 7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



## Оксиды Al, Ga, In, Tl

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



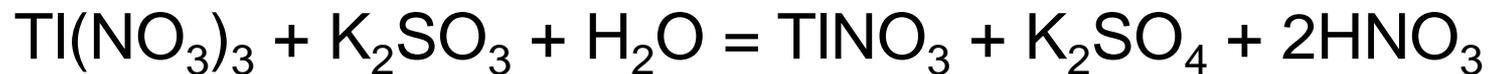
9.  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  крайне неустойчив



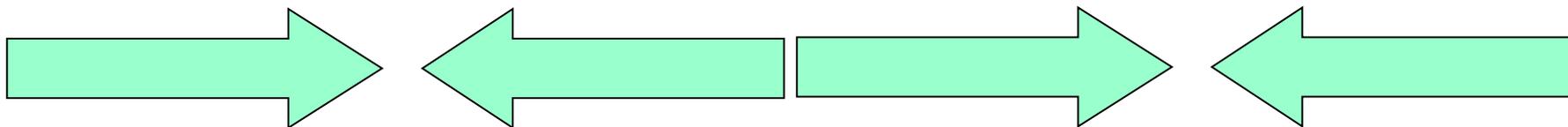
10. Только  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  – сильный окислитель



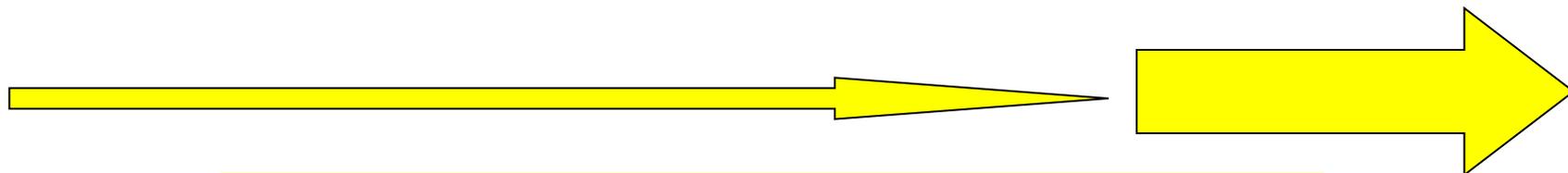
11. Соединения  $\text{Tl}(\text{III})$  – сильные окислители в растворе



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



Увеличение силы оснований



Усиление окислительной способности

Немонотонность свойств

как следствие особенностей электронной конфигурации

# Аквакомплексы Al

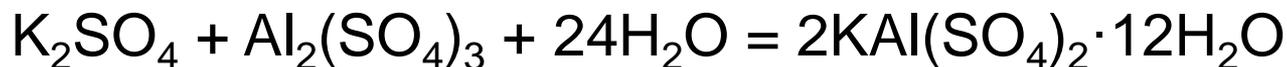
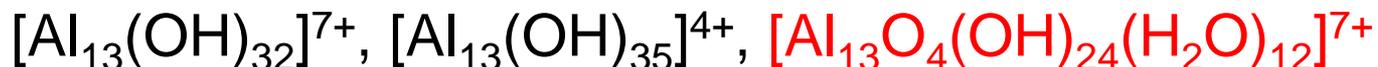


гидролиз

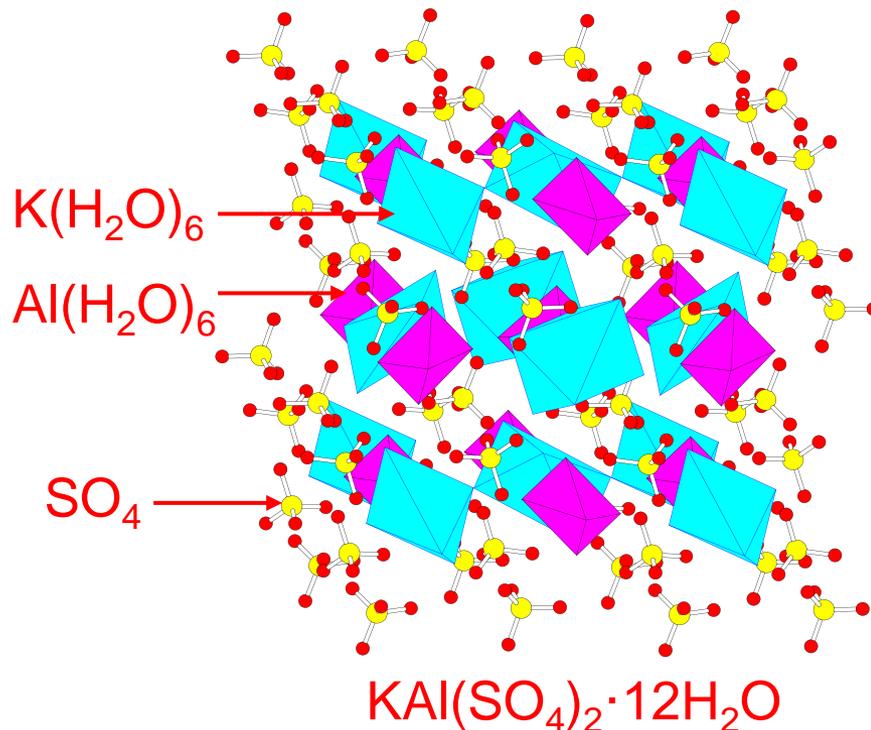
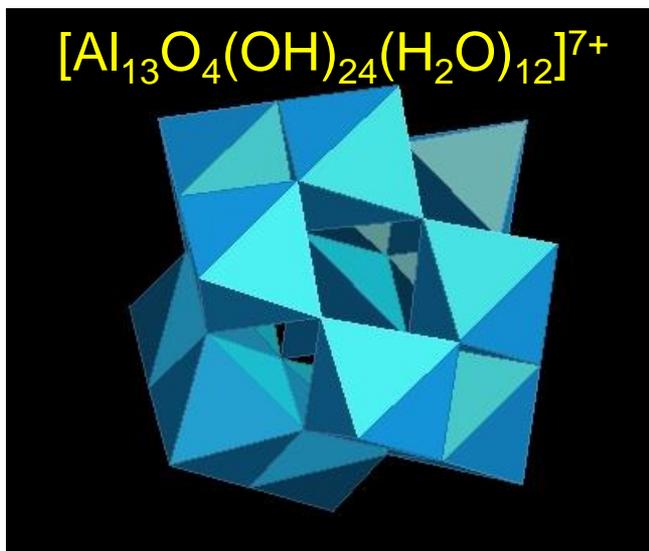


димеризация

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

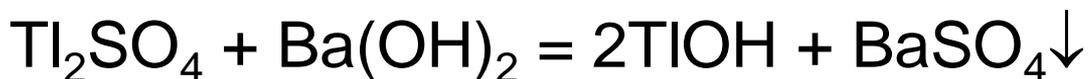
В группе: электроотрицательность падает, радиус растет

Be  $\leftrightarrow$  Al:

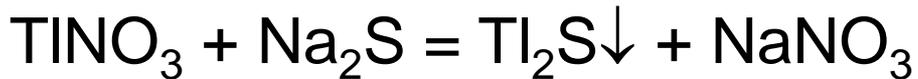
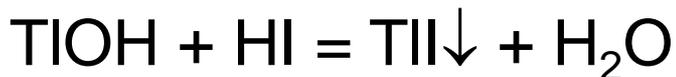
1. Пассивируются в  $\text{HNO}_3$  (конц)
2. Растворяются в щелочах, выделяя  $\text{H}_2$
3. Образуют амфотерные гидроксиды
4. Образуют прочные комплексы с F, O
5. Образуют летучие оксо-комплексы

# Соединения Tl(I)

## 1. Оксид и гидроксид Tl(I) устойчивы



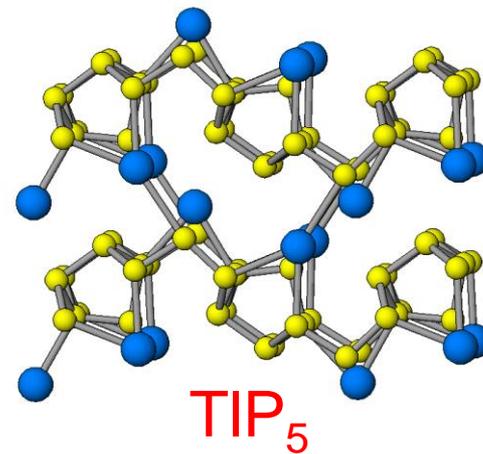
## 2. TlOH – сильное основание



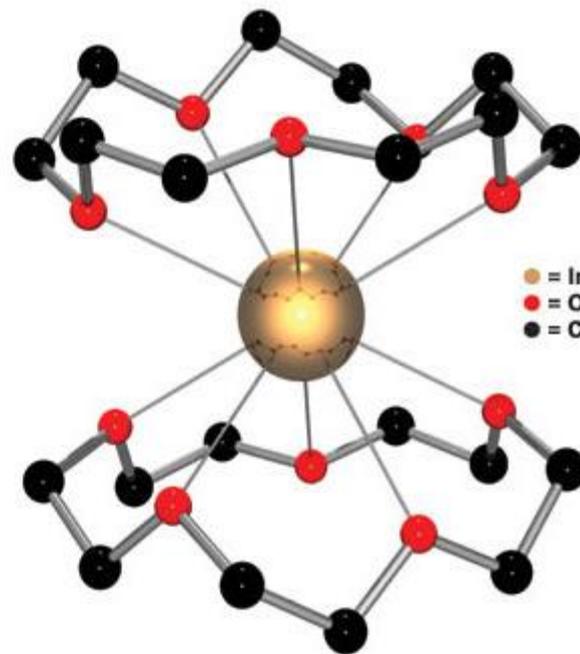
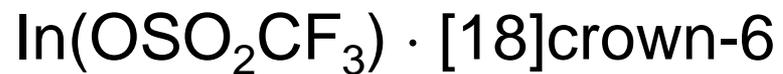
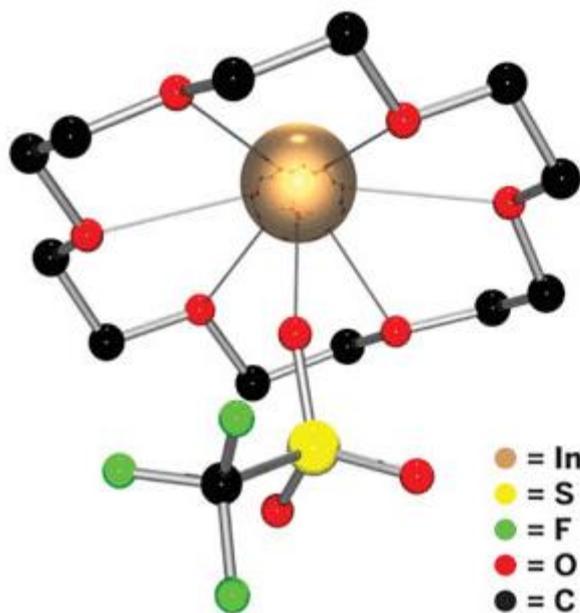
## 3. Tl(I) не образует устойчивых комплексов



## 4. Tl(I) окисляется в щелочной среде



# Стабилизация In(I)



# Полупроводниковые соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

<b>AlN</b> вюртцит 5.9 эВ	<b>AlP</b> сфалерит 2.4 эВ	<b>AlAs</b> сфалерит 2.1 эВ	<b>AlSb</b> сфалерит 1.5 эВ
<b>GaN</b> вюртцит 3.5 эВ	<b>GaP</b> сфалерит 2.2 эВ	<b>GaAs</b> сфалерит 1.4 эВ	<b>GaSb</b> сфалерит 0.4 эВ
<b>InN</b> вюртцит 2.1 эВ	<b>InP</b> сфалерит 1.4 эВ	<b>InAs</b> сфалерит 0.4 эВ	<b>InSb</b> 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.