

Элементы 13 группы

1	2		<u>13</u>	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							

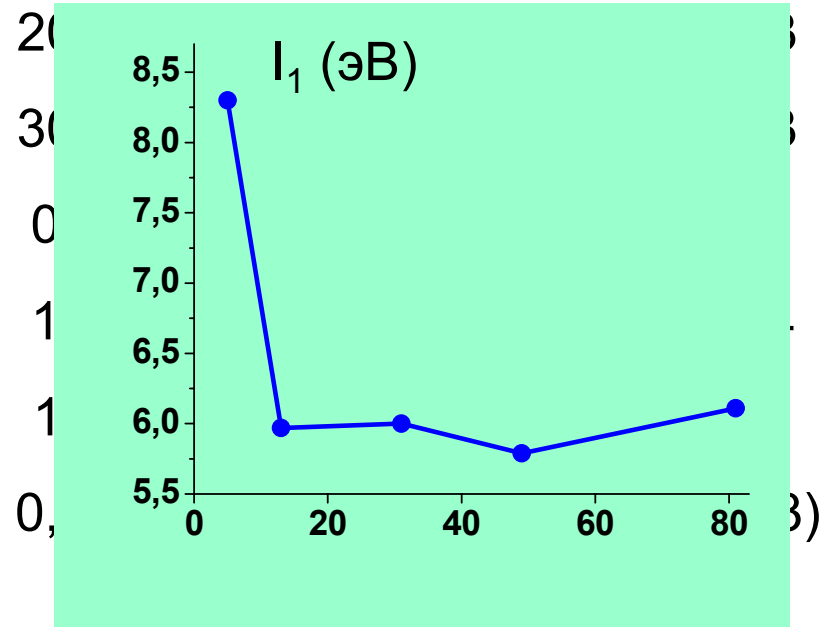
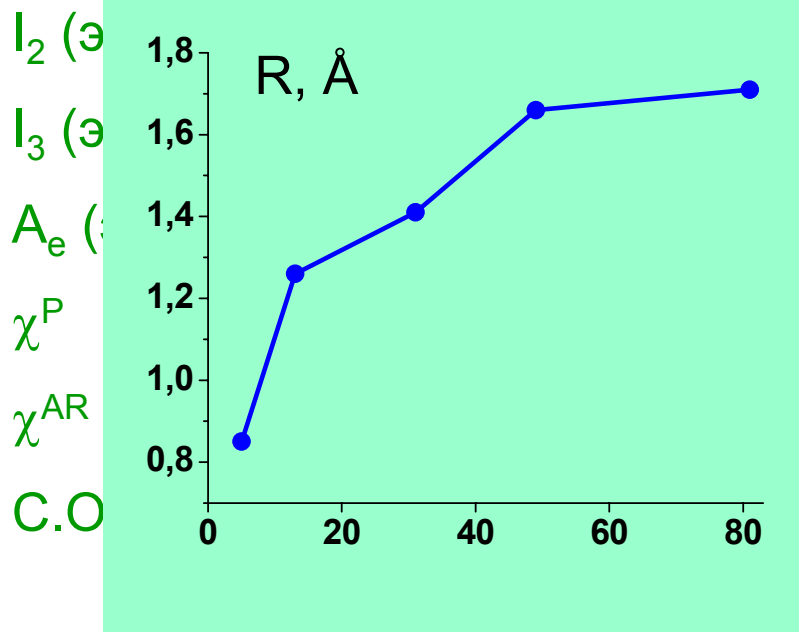
B – бор, **Al** – алюминий, **Ga** – галлий, **In** – индий, **Tl** – таллий

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

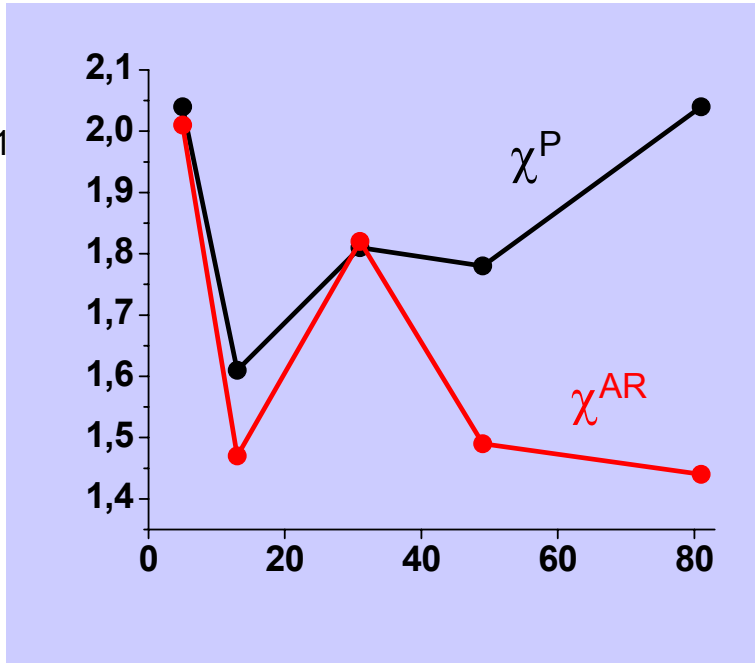


Свойства элементов

	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.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85	143	181	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.98	5.79	5.79	6.11
I_2 (эВ)	25.15	18.81	18.77	18.87	20.43
I_3 (эВ)	37.93	28.48	28.03	28.03	29.83
A_e (эВ)	0.28	0.44	0.42	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 бора

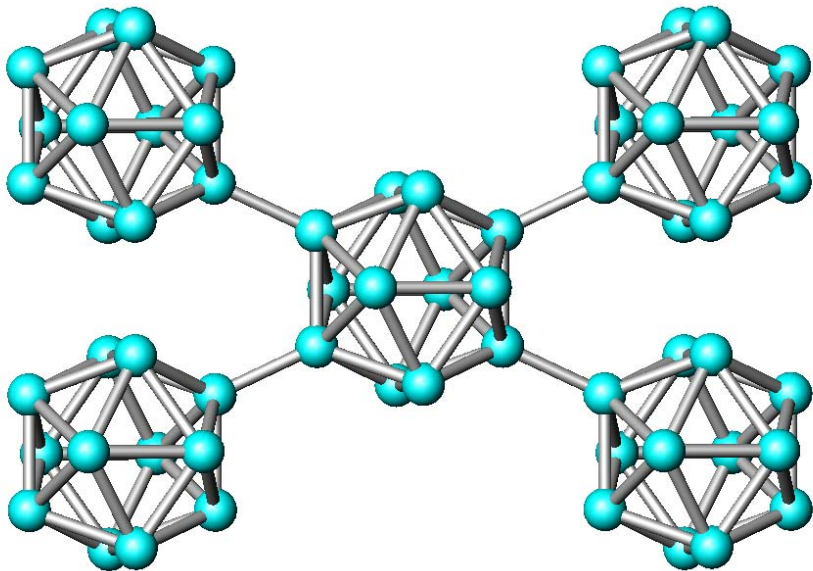
1. Единственный неметалл в 13 группе
2. Очень высокие т.пл. (**2573 °C**) и т.кип. (**3660 °C**)
3. **$d = 2.35 \text{ г/см}^3$** – черный, кристаллический бор
 $d = 1.73 \text{ г/см}^3$ – коричневый, аморфный бор
4. Кристаллический бор очень твердый (**9.5 по шкале Мооса**)
5. Кристаллический бор – полупроводник, **$E_g = 1.55 \text{ эВ}$**
6. Бор имеет 2 стабильных изотопа **^{10}B , ^{11}B**



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}

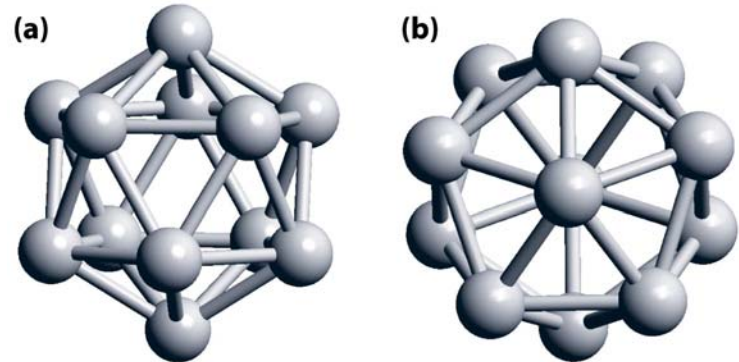
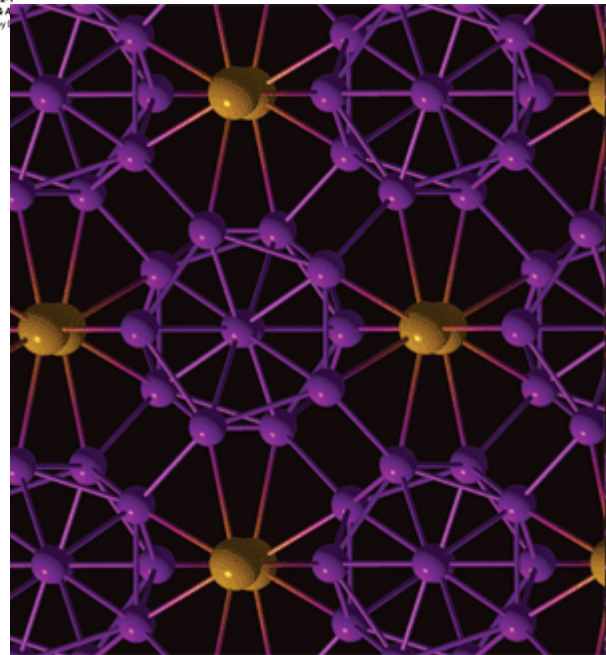
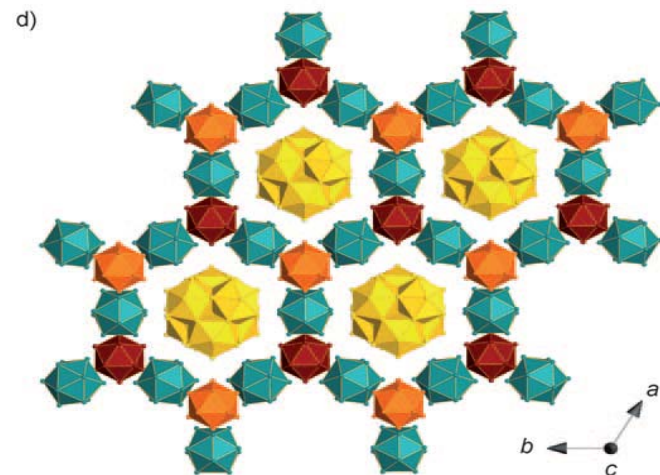
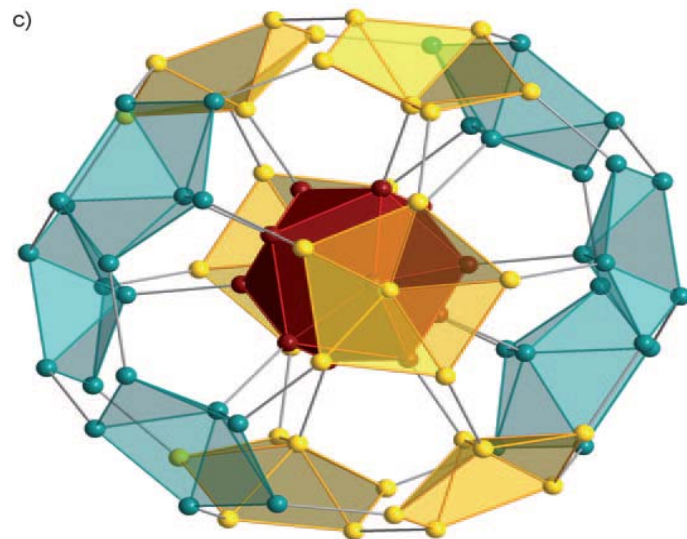
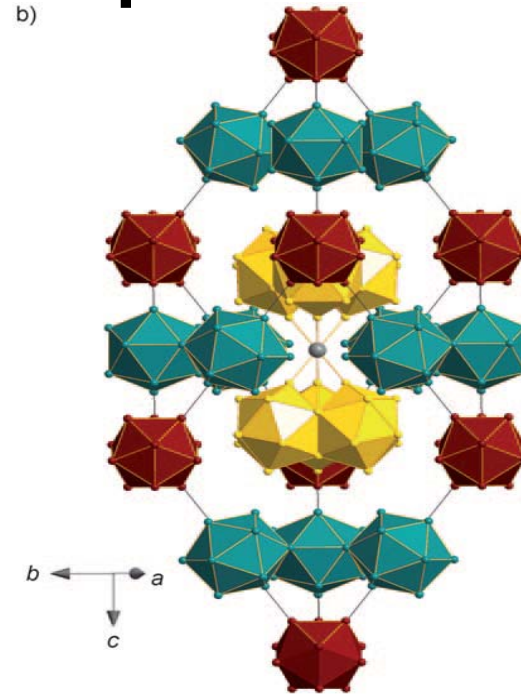
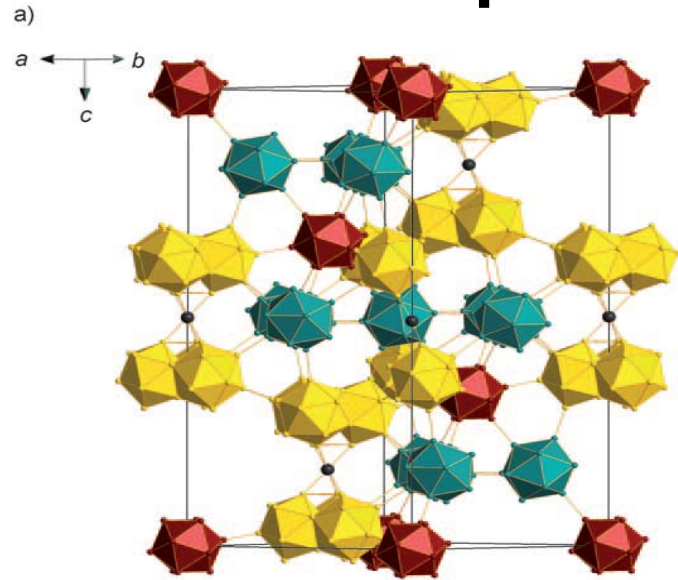


Figure 12-1
Shriver & A
© 2006 by



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

Строение бора



Строение бора

	a [pm]	c [pm]	c/a	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_4C "	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

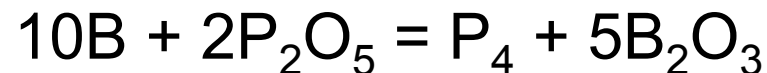
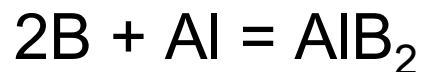
Химические свойства бора

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

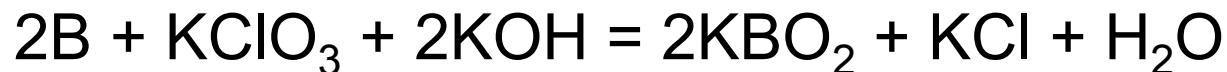
2. При нагревании реагирует с неметаллами



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

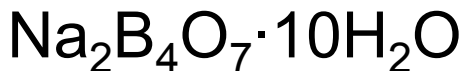


4. Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах



Получение бора

Бор встречается в виде оксидных минералов



бура

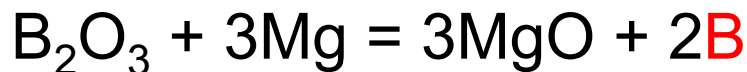
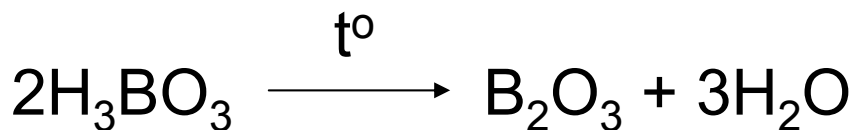


кернит

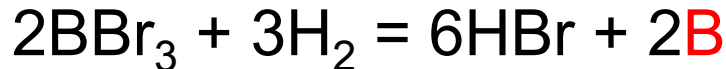


гидроборацит

Получение аморфного бора

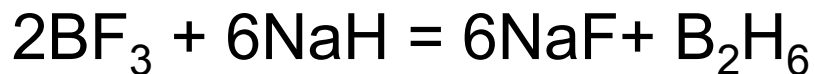


Получение кристаллического бора

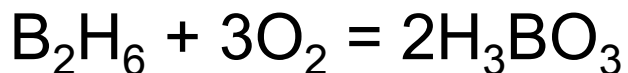
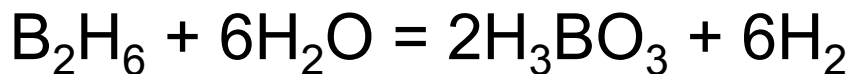


Диборан

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6



2. Гидролиз, окисление B_2H_6



3. Строение B_2H_6

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

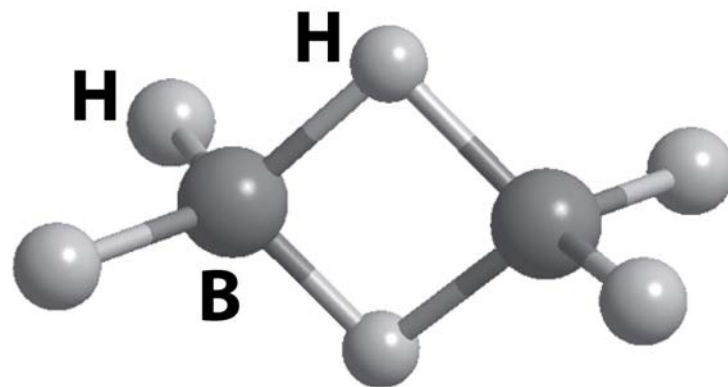
$\text{B}-\text{H}-\text{B}$

4 СВЯЗИ

2 СВЯЗИ

$2s-2e$

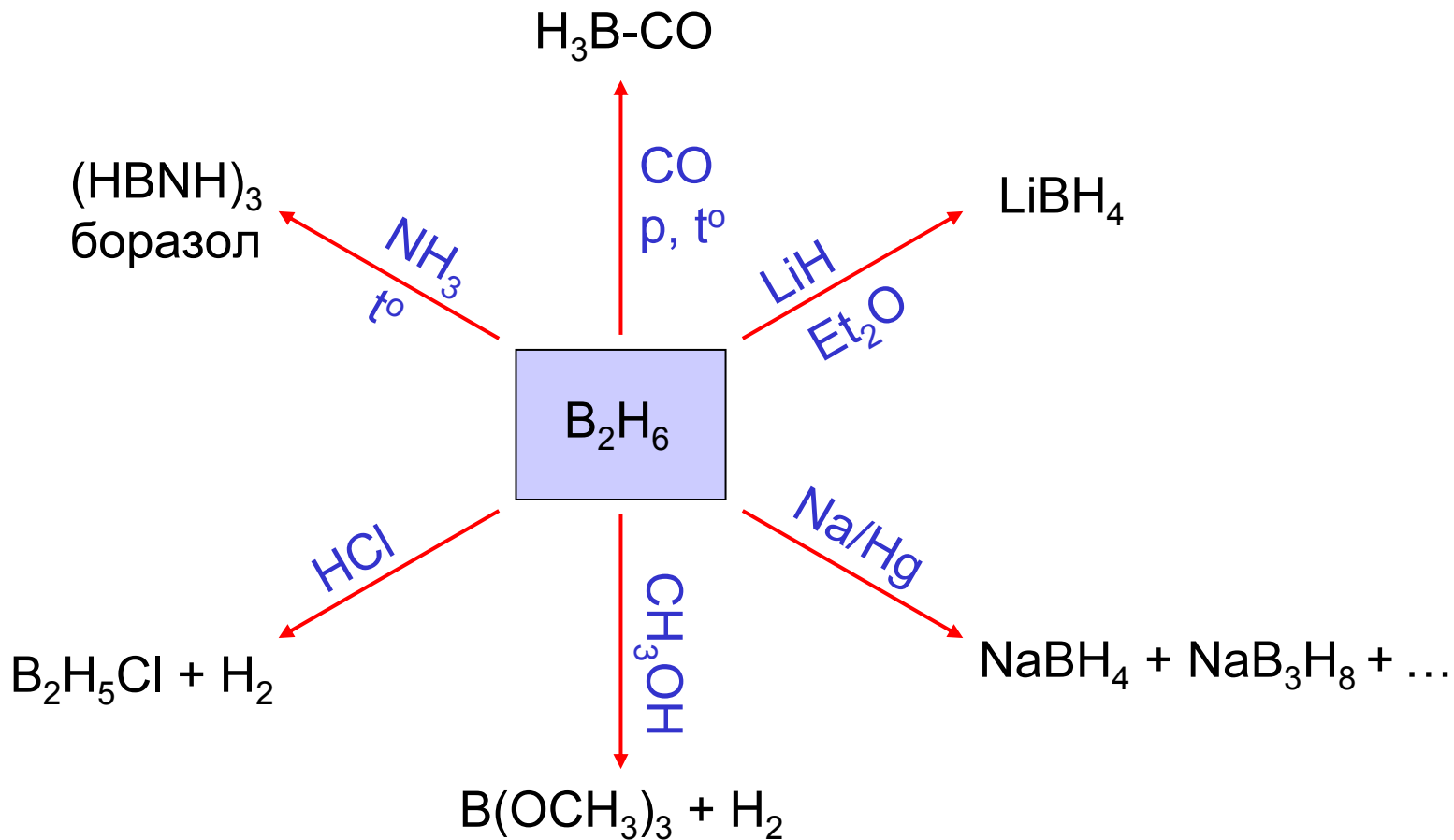
$3s-2e$



B : sp^3 – гибридные орбитали

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

Свойства диборана



Тетрагидробораты

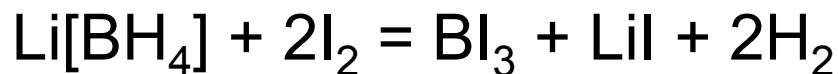
1. Получение



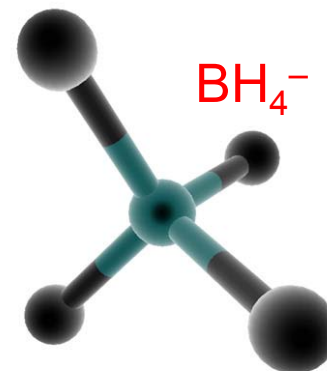
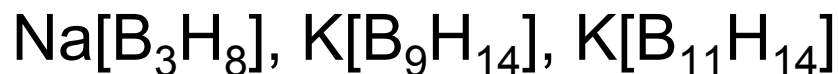
2. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ растворим в воде, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ – гидролизуется



3. Восстановительные свойства



4. Другие гидробораты

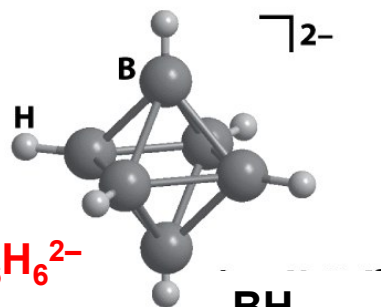


Ряды боргидридов

$B_n H_n^{2-}$ анионный ряд

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

Клозо- $B_6 H_6^{2-}$



-BH
+4H
-2e⁻

Клозо-кластер

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

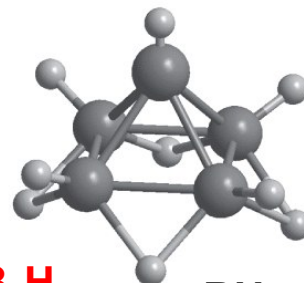
7 СЭП $n+1$

$B_n H_{n+4}$ неопределённый ряд

Штока

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

Нидо- $B_5 H_9$



-BH
+2H

Нидо-кластер

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

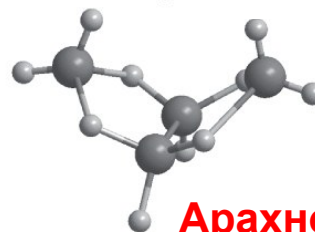
7 СЭП $n+2$

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

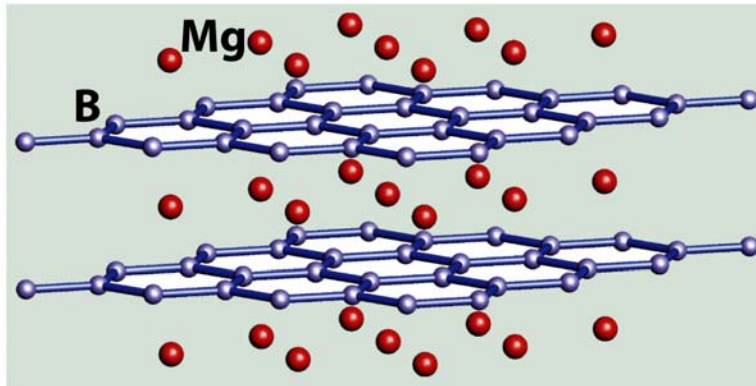
Figure 12-11

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

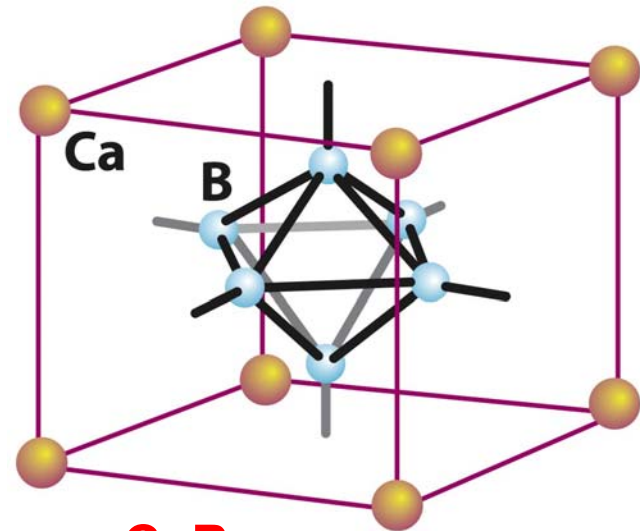
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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

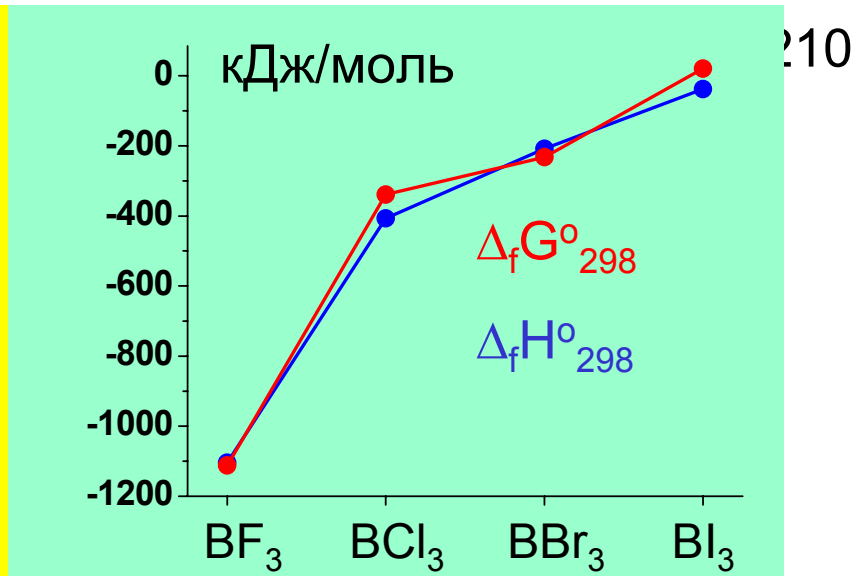
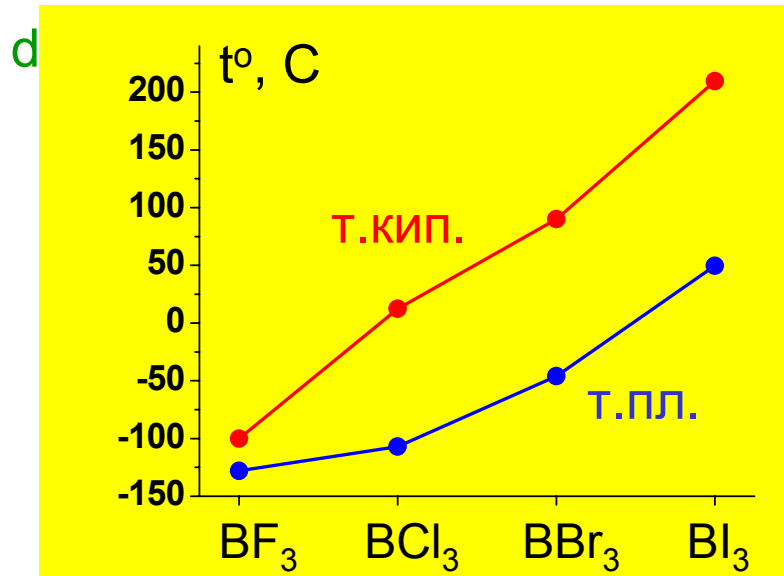
	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., °С	-128	-107	-46	50
Т.кип., °С	-100	13	90	210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1104	-407	-208	-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-1112	-339	-232	+21
$d(\text{B-X})$, пм	130	174	188	210



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

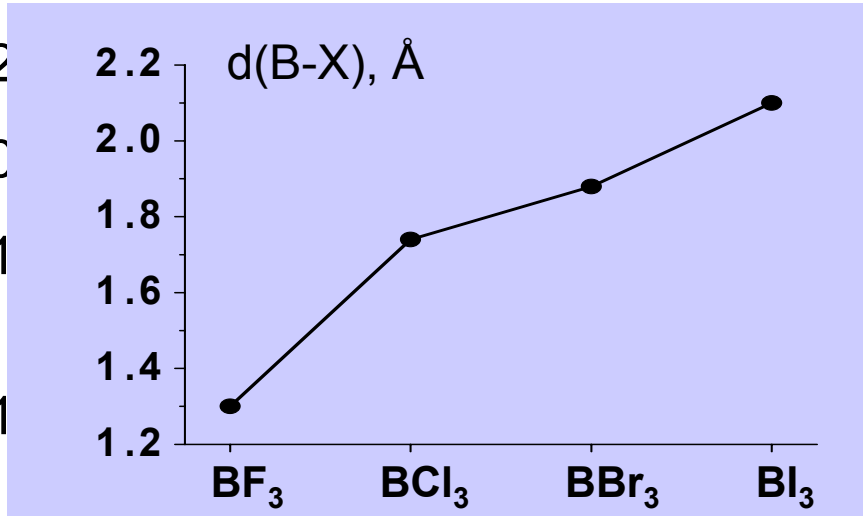
Галогениды бора

	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



Галогениды бора

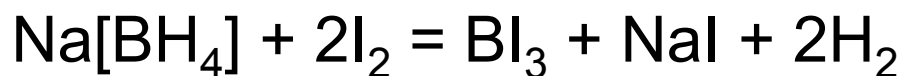
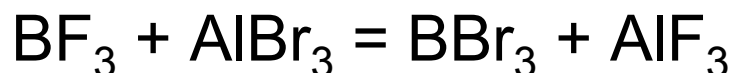
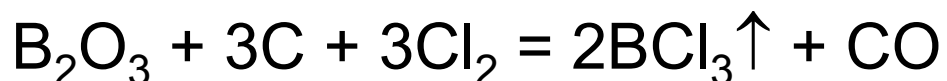
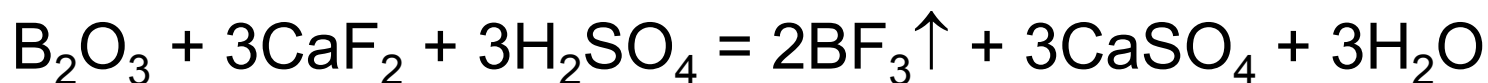
	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
Т.пл., °С	-12			50
Т.кип., °С	-10			210
$\Delta_f H^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-11			-38
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (Г) кДж/моль	-11			+21
$d(\text{B-X}), \text{пм}$	130	174	188	210



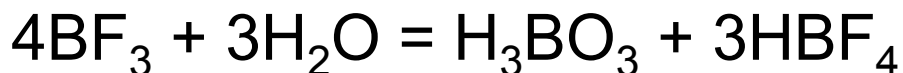
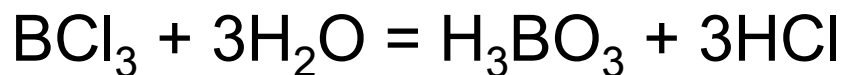
Плоская молекула
 $\angle(\text{X-B-X}) = 120^\circ$

Галогениды бора

1. Получение



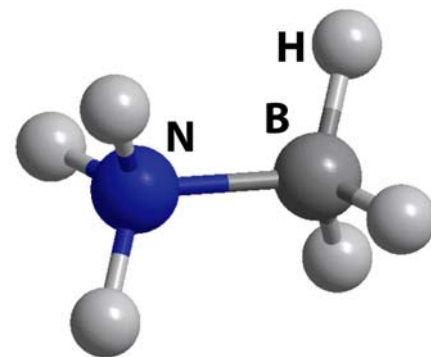
2. Гидролиз



3. Реакции с основаниями Льюиса



трифторборазан



NH_3BH_3

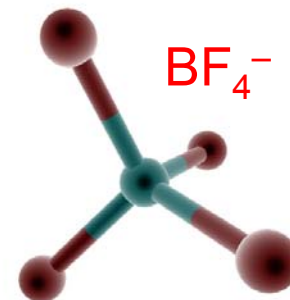
Галогениды бора

4. Тетрафтороборная кислота HBF_4

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

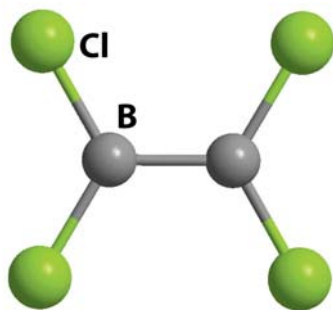
Соли – тетрафторобораты.

Устойчивы, хорошо растворимы, не гидролизуются



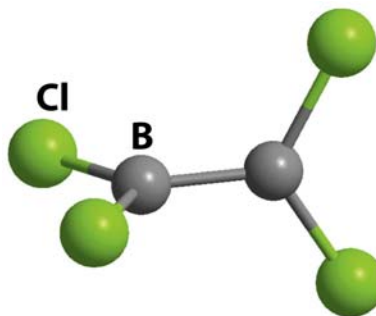
5. Другие галогениды бора

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



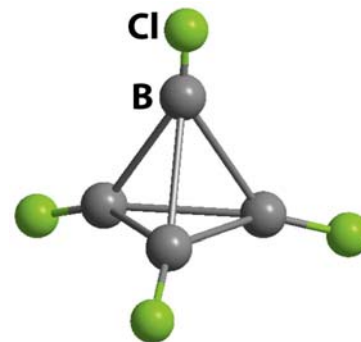
7 $\text{B}_2\text{Cl}_4, D_{2h}$

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

Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 °С, т.кип. 1860 °С

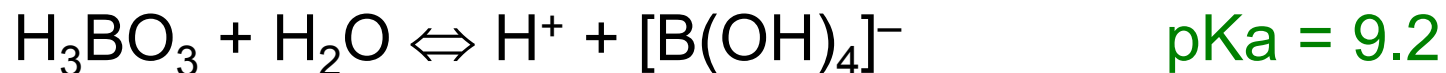
$$\Delta_f G^0_{298} = -1193.7 \text{ кДж/моль}$$

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



2. Ортоборная кислота H_3BO_3

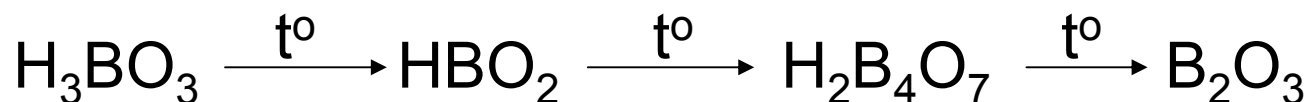
твердое белое вещество
растворимое в воде (~15% при н.у.)
одноосновная кислота



Кислородные соединения бора

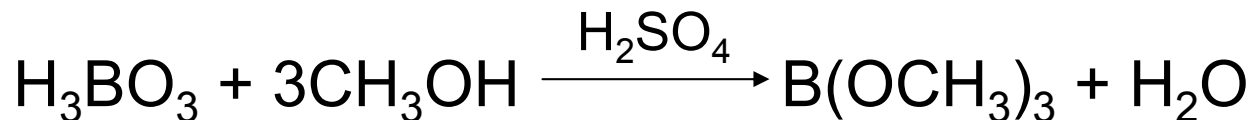
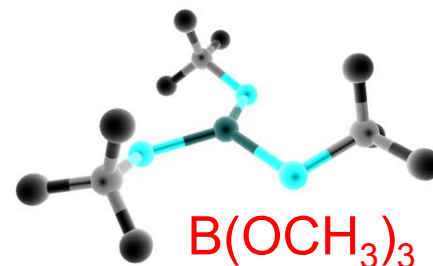
3. Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

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 двухзамещенные соли



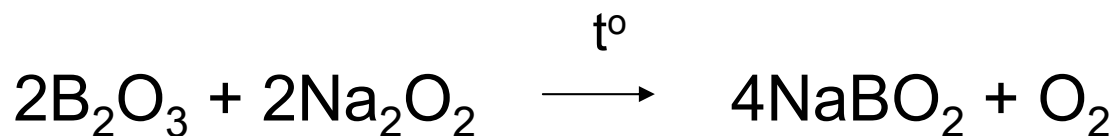
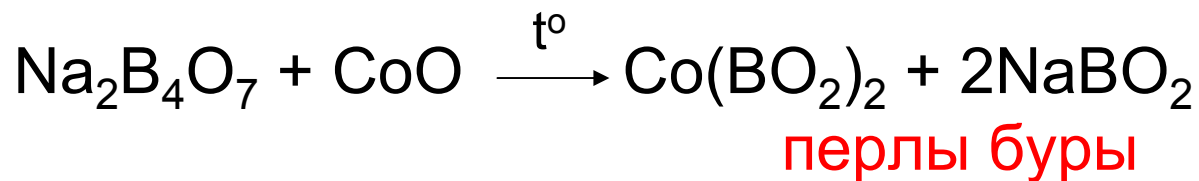
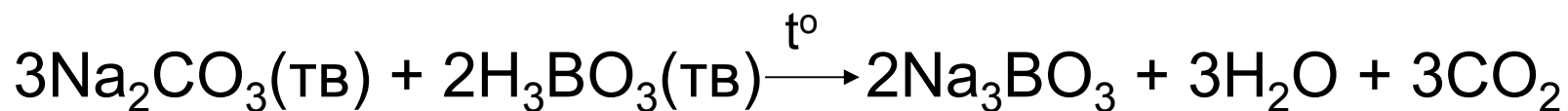
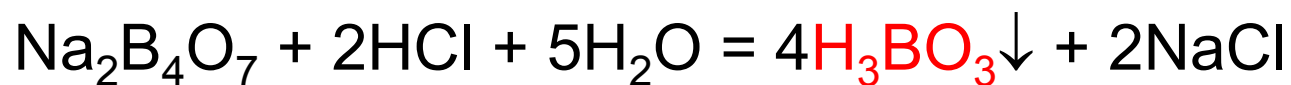
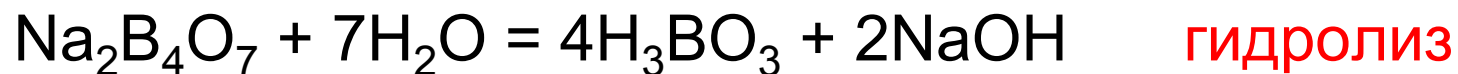
4. Эфиры борной кислоты

окрашивают пламя в зеленый цвет



Кислородные соединения бора

5. Бораты (в растворе только тетрабораты)

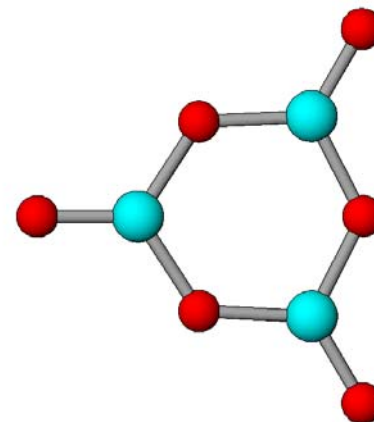
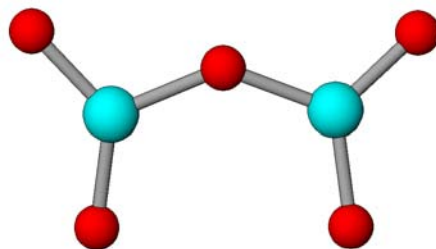
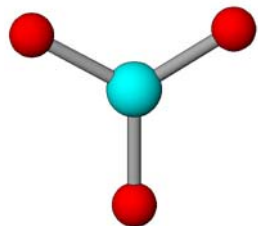


Борат-анионы

к.ч. = 3

sp^2

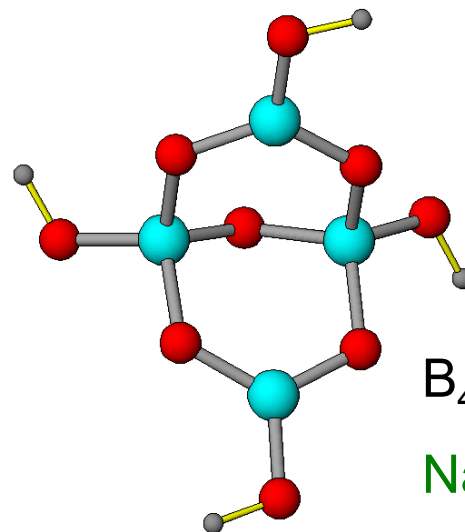
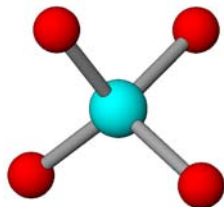
$d(\text{B-O}) = 136 \text{ пм}$



к.ч. = 4

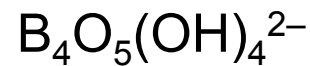
sp^3

$d(\text{B-O}) = 148 \text{ пм}$



к.ч. = 3, 4

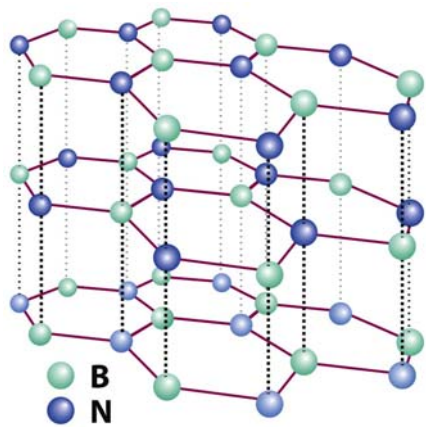
sp^2, sp^3



Соединения бора с азотом

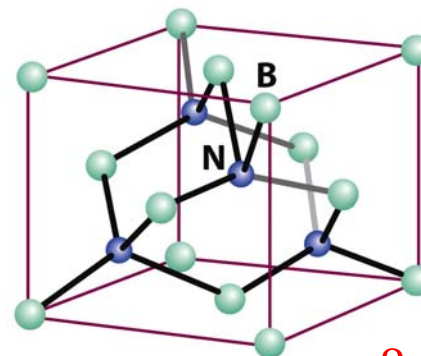
Нитрид бора

α -BN структура графита



α -BN

β -BN структура алмаза



β -BN

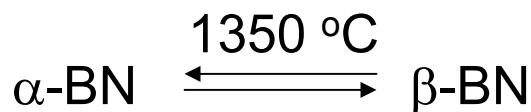
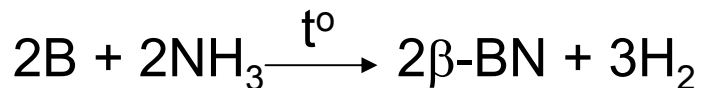
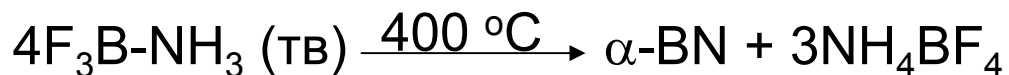
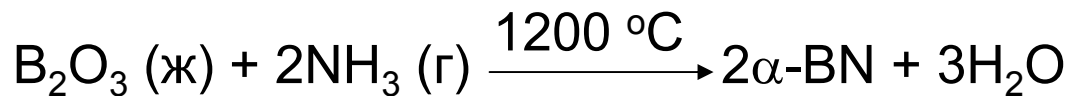
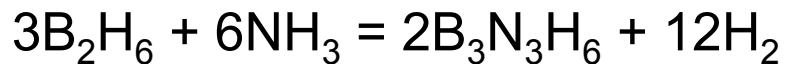


Figure 12-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

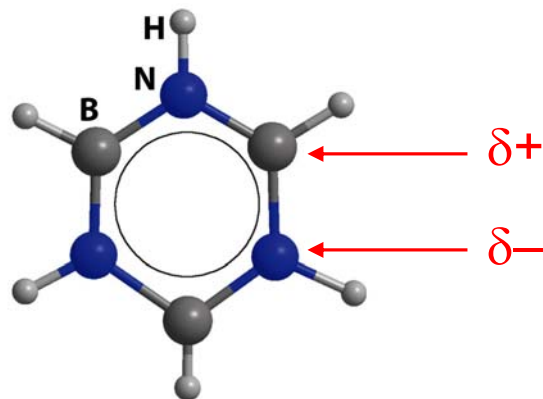
Figure 12-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. F. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



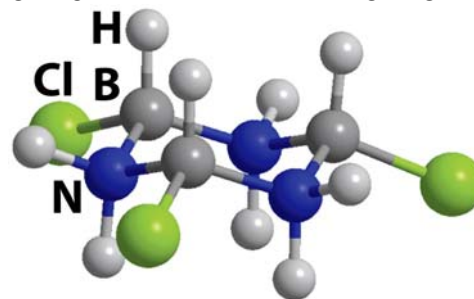
Соединения бора с азотом



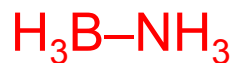
боразол



Ароматичность !

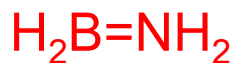


Аналог
трихлорциклогексана



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	660	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}}H^0_{298}$ 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

Al – плотнейшая кубическая решетка типа меди, к.ч.=14

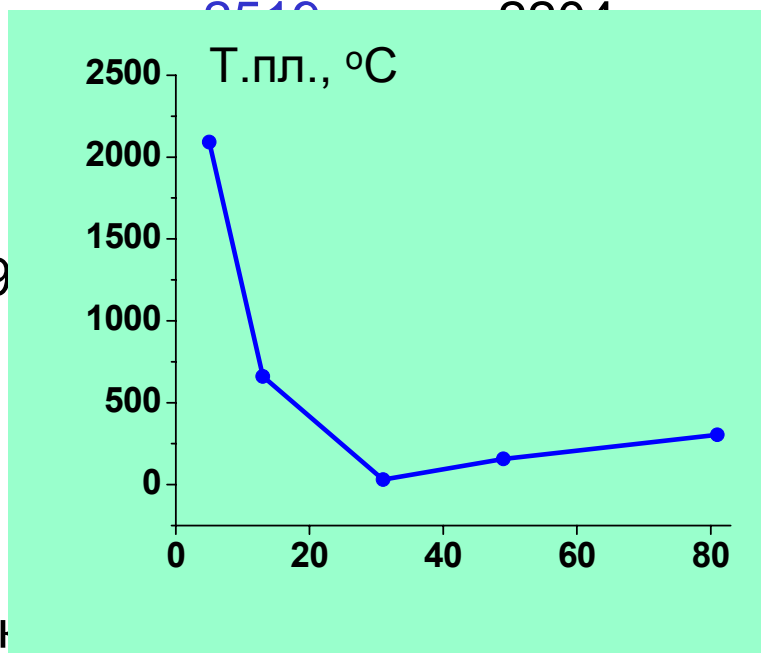
Ga – сложная структура, $d(\text{Ga-Ga}) = 247$ пм [$+270+274+279 (\times 2)$]

In – тетрагональная решетка, искажение структуры железа, к.ч.=12

Tl – гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	660	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2542	2604	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}} H^0_{298}$ кДж/моль	560	0	0	243	182
$E(M^{3+}/M)$, В	-0.89			-0.34	+0.72
$E(M^{1+}/M)$, В				-0.18	-0.34
d , г/см ³	2.35			7.31	11.85



Al – плотнейшая металл, к.ч.=14

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

In – тетрагональная решетка, искажение структуры железа, к.ч.=12

Tl – гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	660	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}}H^0_{298}$ 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

Al – плотнейшая кубическая решетка типа меди, к.ч.=14

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

In – тетрагональная решетка, искажение структуры железа, к.ч.=12

Tl – гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

Свойства простых веществ

	B	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	660	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}} H^0_{298}$ кДж/моль	560	330	286	243	182

$E(M^{3+}/M), \text{В}$	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
-------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

$E(M^{1+}/M), \text{В}$

$d, \text{г/см}^3$ 2.35

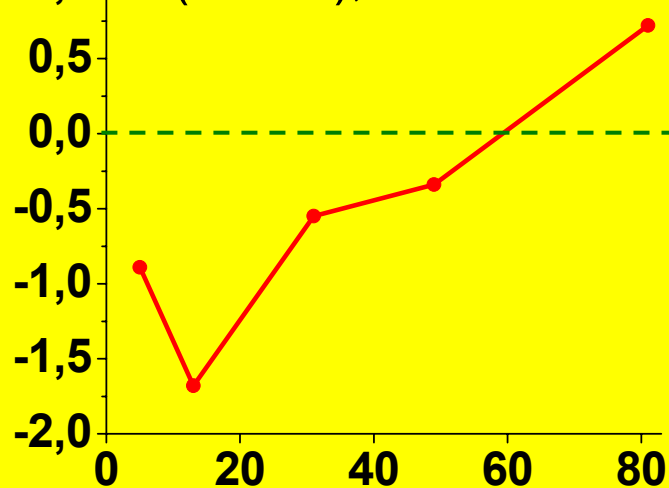
Al – плотнейшая к

Ga – сложная стр

In – тетрагональн

Tl – гексагональн

$E(M^{3+}/M), \text{В}$



-0.18 **-0.34**

7.31 **11.85**

к.ч.=14

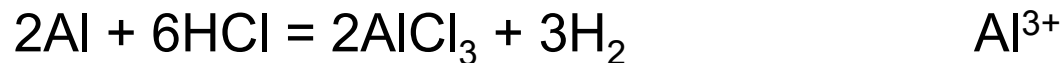
$0+274+279 (\times 2)$

ры железа, к.ч.=12

12

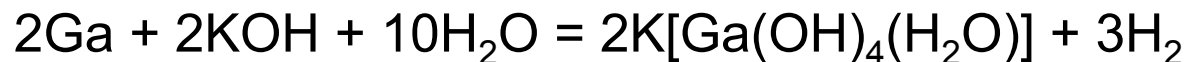
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях

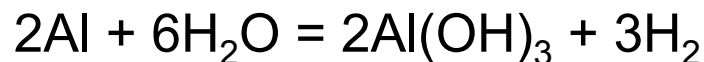


2. Только Al пассивируется концентрированной HNO_3

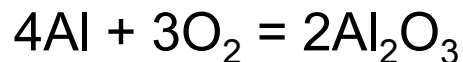
3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



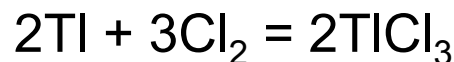
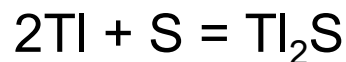
4. Только Al реагирует с водой



5. Реагируют с неметаллами



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



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



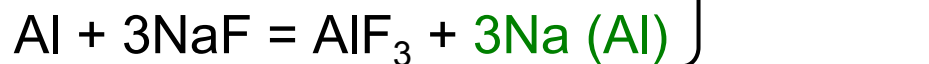
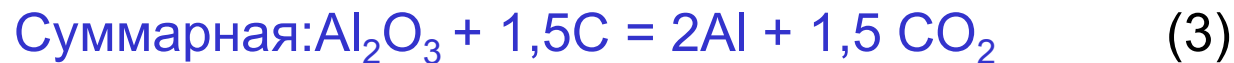
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

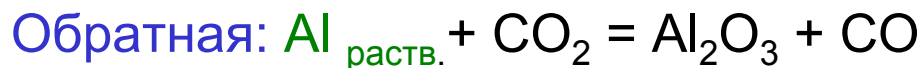
Основной катодный процесс: $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$

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

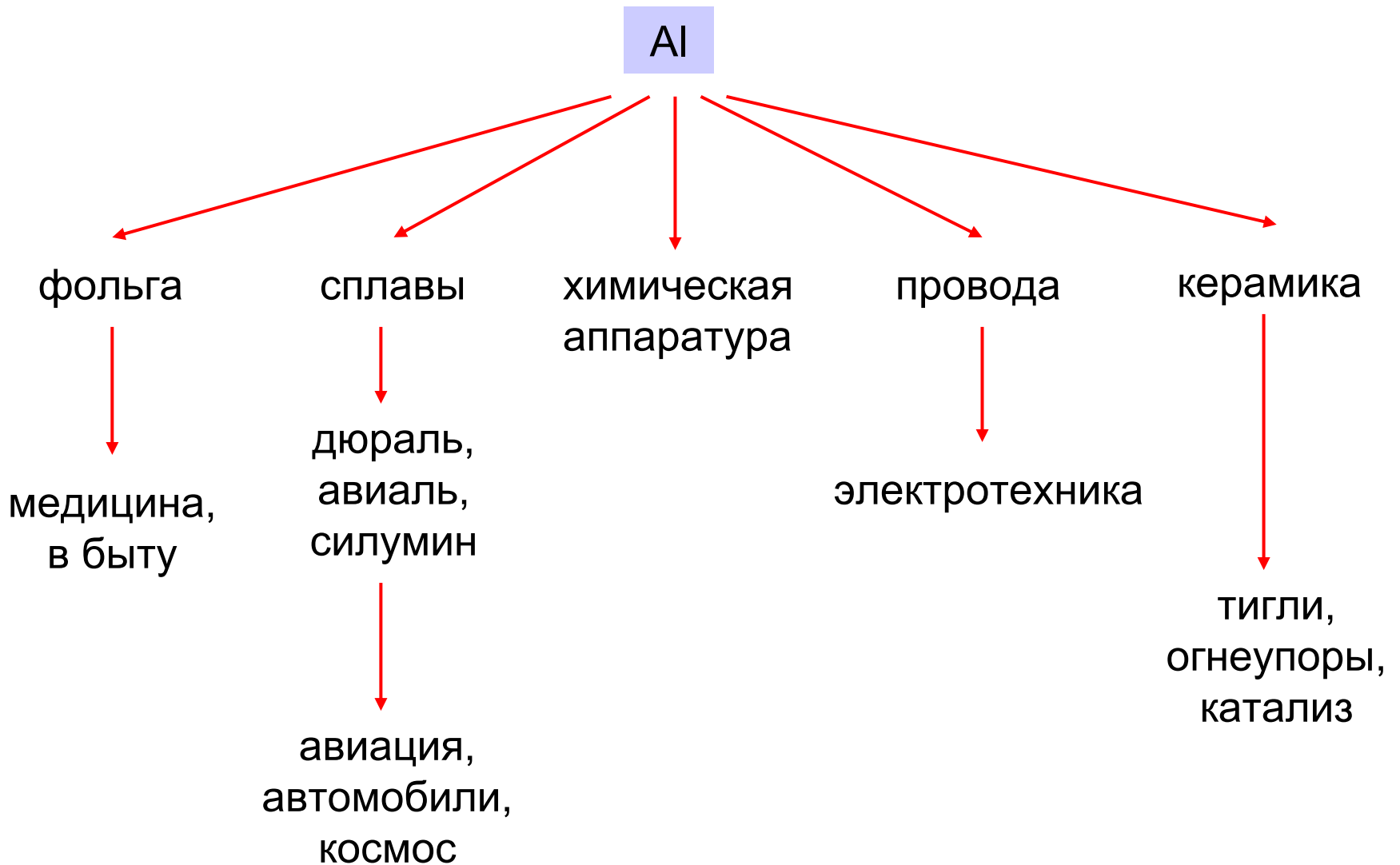
Химические реакции:



} $\text{Al}_{\text{раств.}}$



Применение AI



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:

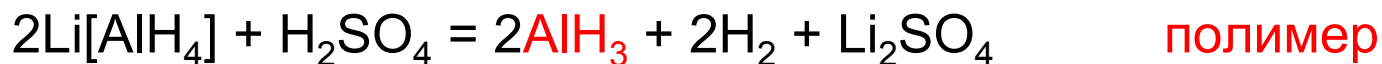
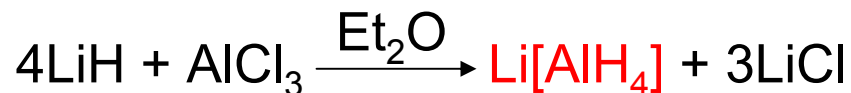
1. В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов

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

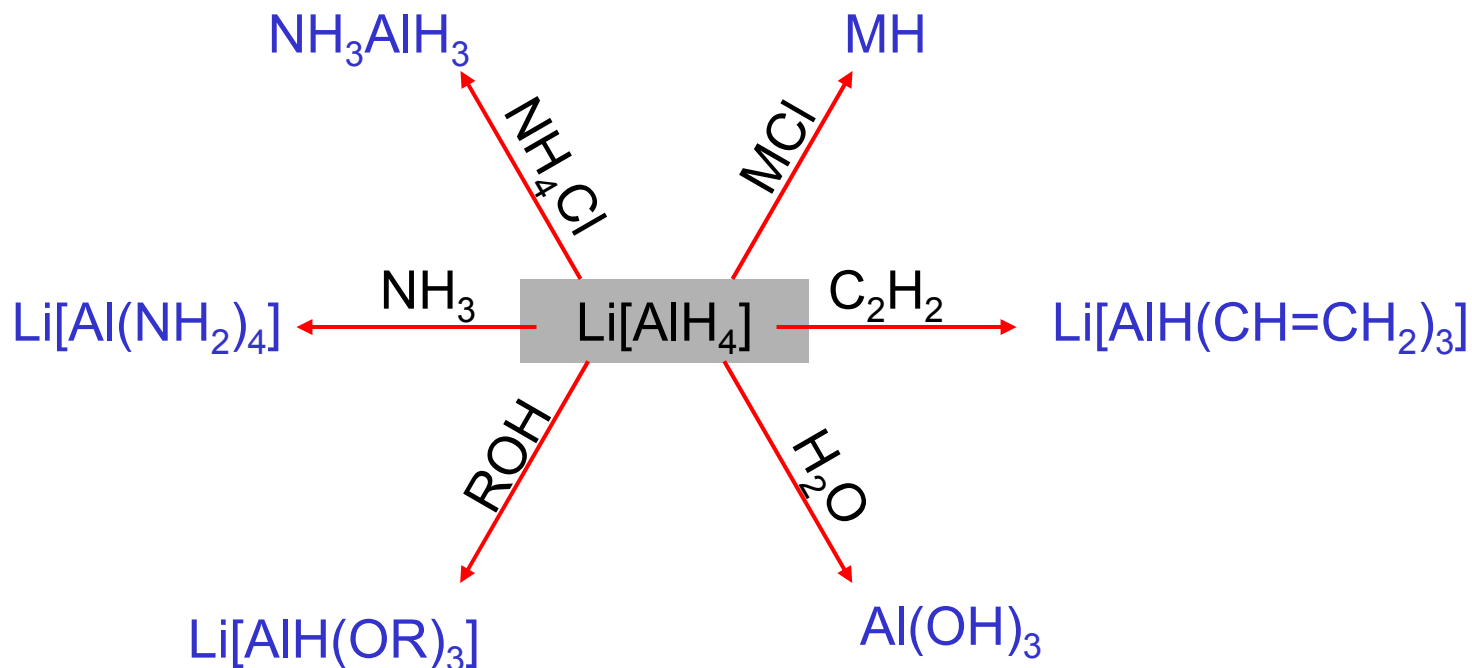
Tl практически не применяется ввиду высокой токсичности

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



—
 $\text{Tl(I}_3)$

Тригалогениды Al, Ga, In, Tl



т.пл. 1290°C



т.пл. 193°C

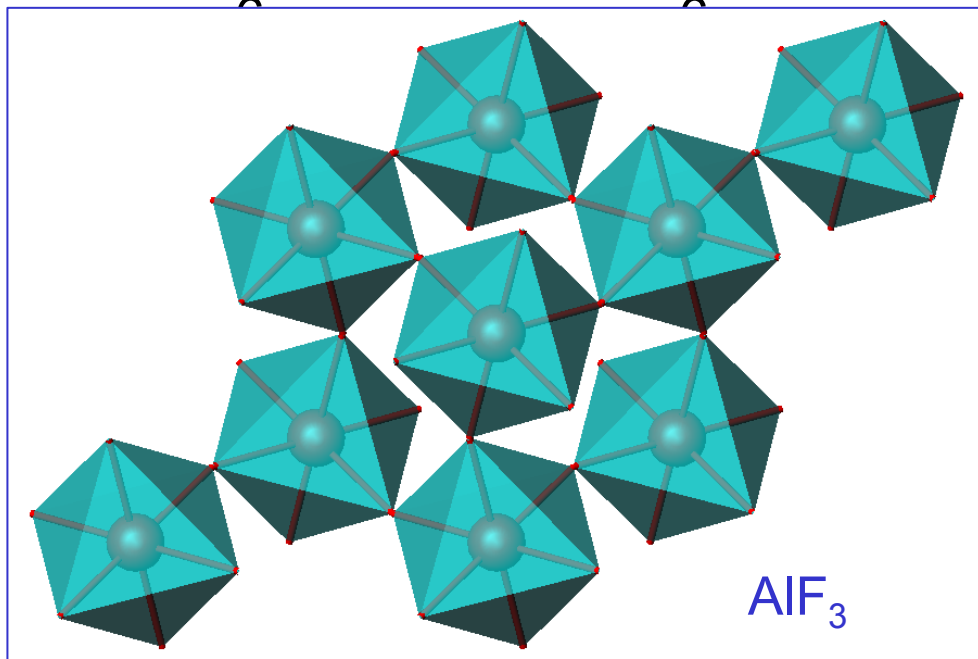


т.пл. 98°C



т.пл. 190°C

к.ч. = 4



к.ч. = 4



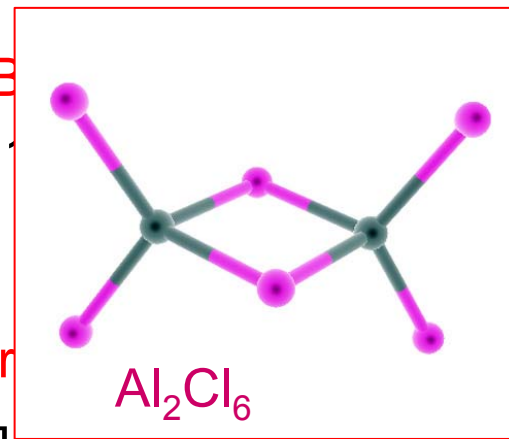
т.пл. 120°C

к.ч. = 4



т.пл. 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



—

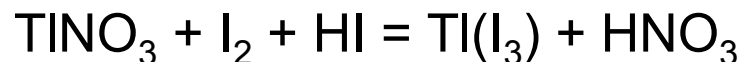
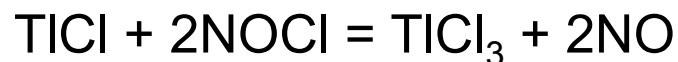
$\text{Tl(I}_3)$

Получение и свойства MX_3

1. Все MX_3 (кроме TiCl_3 , TlBr_3 , TlI_3) синтезируют прямым взаимодействием или галогенированием оксидов

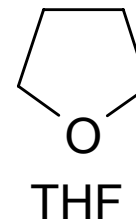
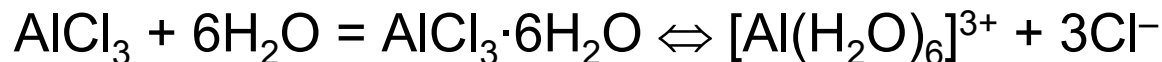


2. Получение TiCl_3 , TlBr_3 , TlI_3



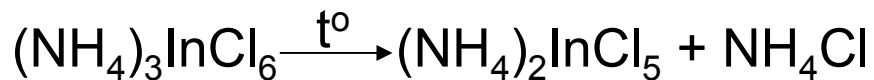
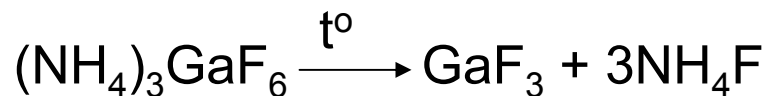
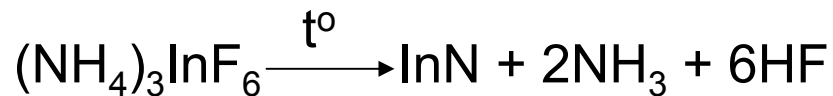
3. Все MX_3 (кроме MF_3) растворимы в полярных растворителях

4. MX_3 не гидролизуются нацело, образуют гидраты, комплексы

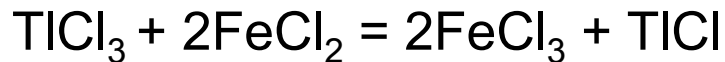


Получение и свойства MX_3

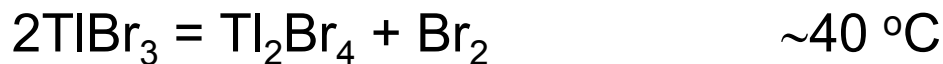
5. Комплексы Ga, In, Tl разлагаются при нагревании



6. TlX_3 – сильные окислители

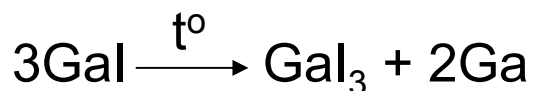


7. TlX_3 легко разлагаются при нагревании

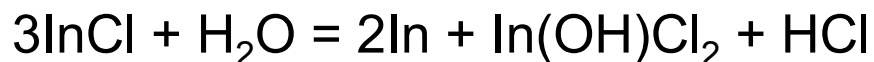


Низшие галогениды Ga, In, Tl

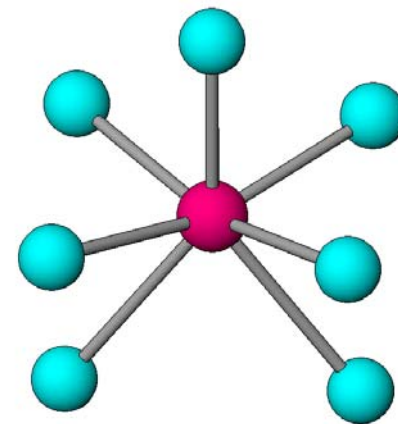
1. Известны все MX (кроме GaF, InF)
2. GaX, InX диспропорционируют при нагревании
3. Только TlF хорошо растворим в воде



4. TlX, InI не гидролизуются



5. Известны $\text{M}_2\text{X}_4 \equiv \text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4]$



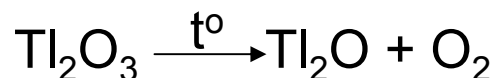
[InI₇] в InI

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

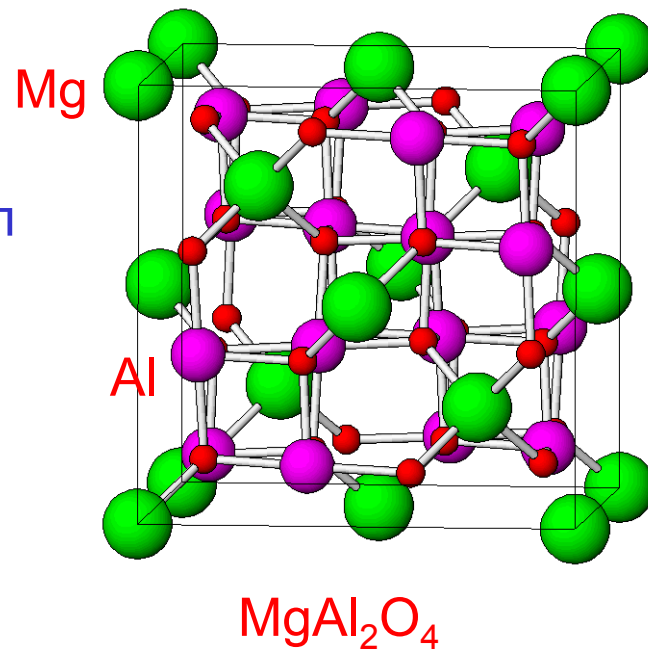
Оксиды Al, Ga, In, Tl

	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

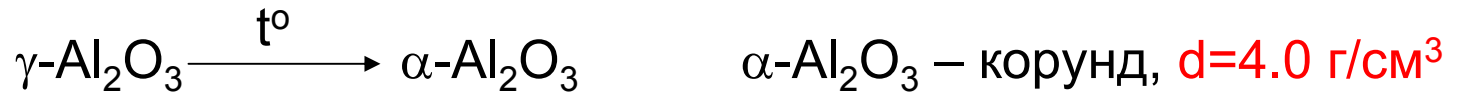


4. Al_2O_3 образует сложные оксиды:
 BeAl_2O_4 – хризоберилл, MgAl_2O_4 – шпинель



Оксиды Al, Ga, In, Tl

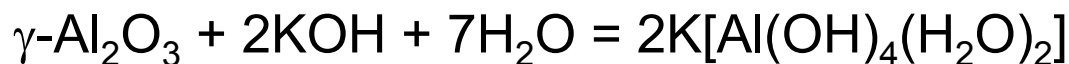
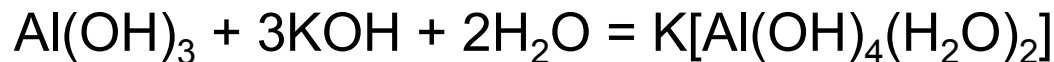
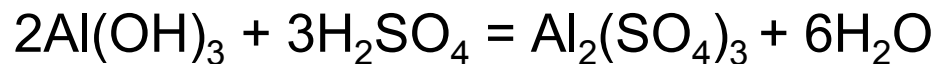
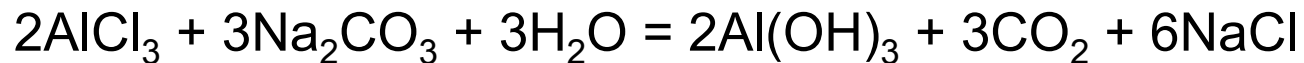
1. Оксиды и гидроксиды алюминия



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

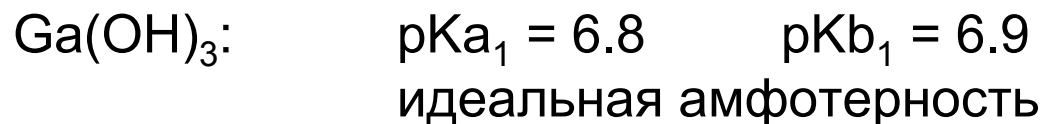
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ бёмит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ гиббсит

2. Амфотерность

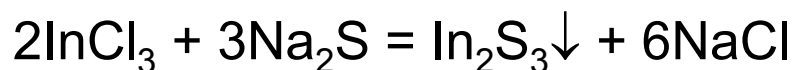
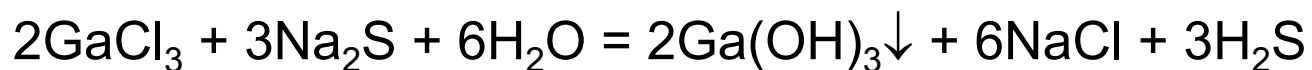


Оксиды Al, Ga, In, Tl

3. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



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



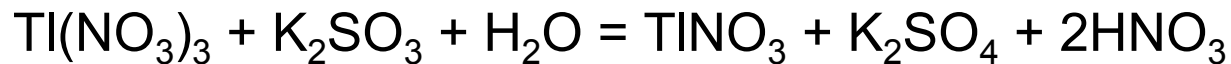
5. $\text{Tl}(\text{OH})_3$ крайне неустойчив



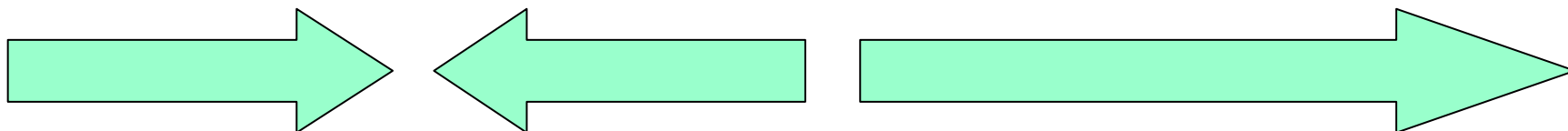
6. Только Tl_2O_3 – сильный окислитель



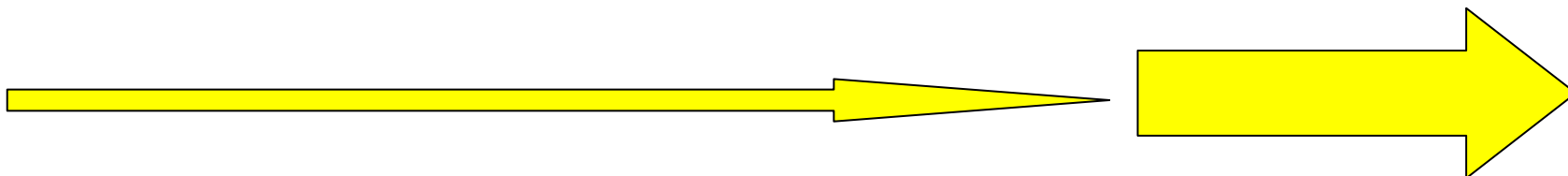
7. Соединения Tl(III) – сильные окислители в растворе



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



Увеличение силы оснований

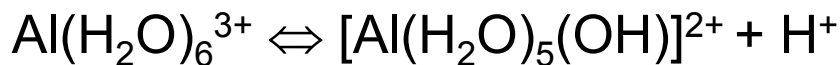


Усиление окислительной способности

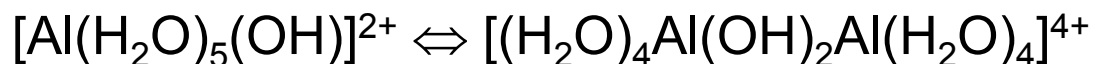
Немонотонность свойств

как следствие особенностей электронной конфигурации

Аквакомплексы Al

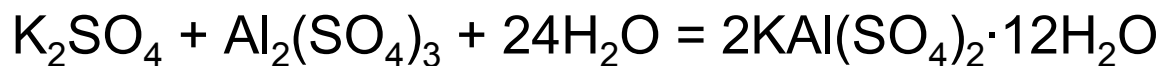


гидролиз

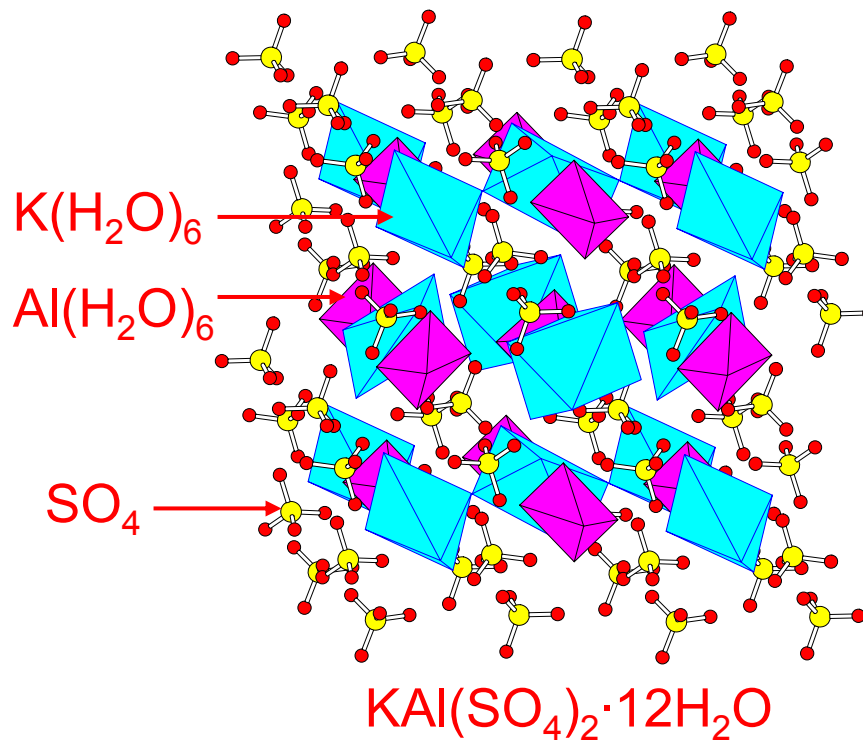
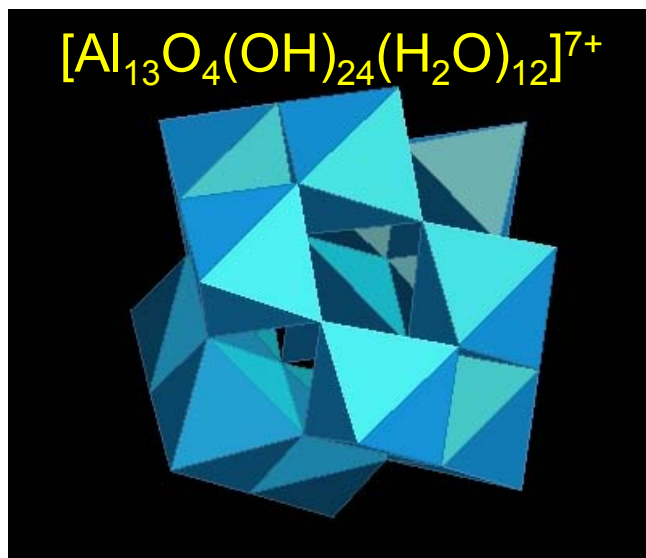


димеризация

Также известны $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{22}]^{2+}$,
 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{35}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

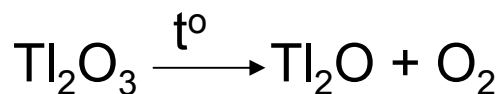


квасцы



Соединения Tl(I)

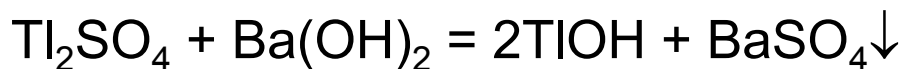
1. Оксид и гидроксид Tl(I) устойчивы



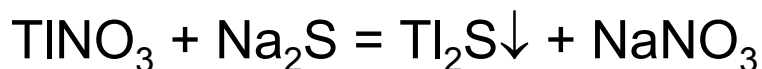
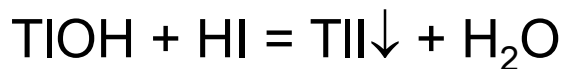
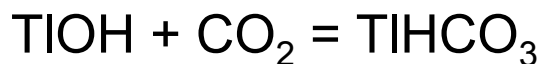
черный, т.пл. 300 °С



желтый



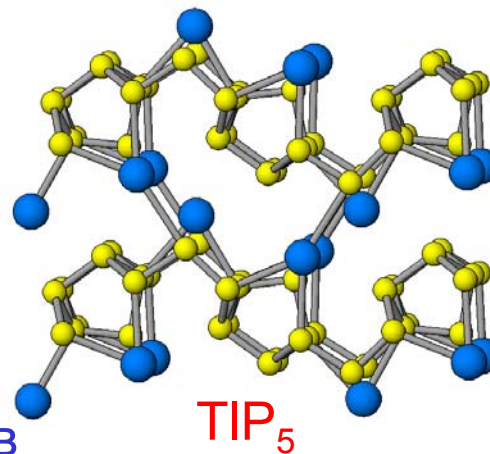
2. TlOH – сильное основание



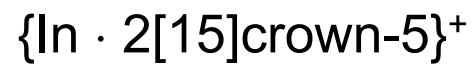
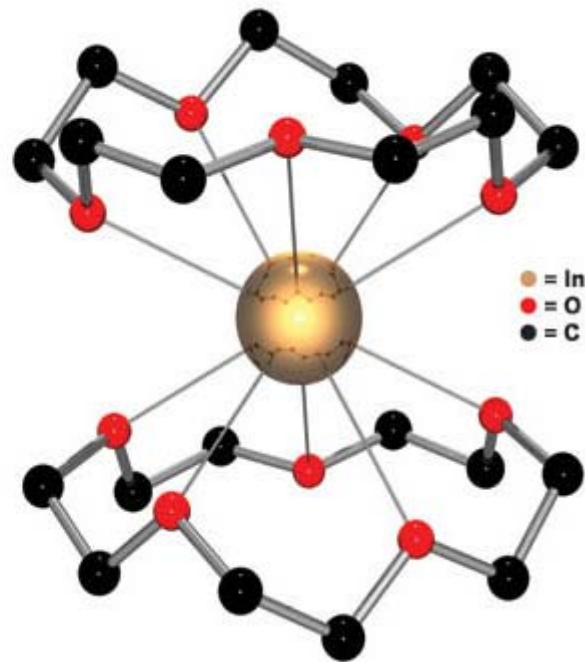
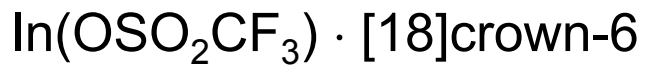
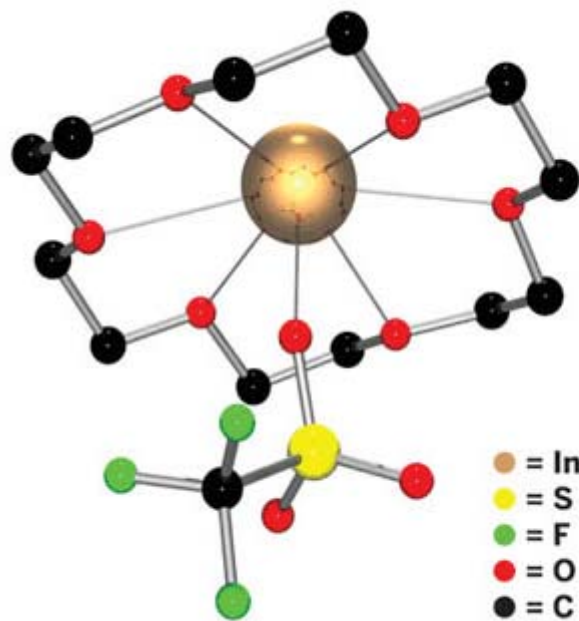
3. Tl(I) не образует устойчивых комплексов



4. Tl(I) окисляется в щелочной среде



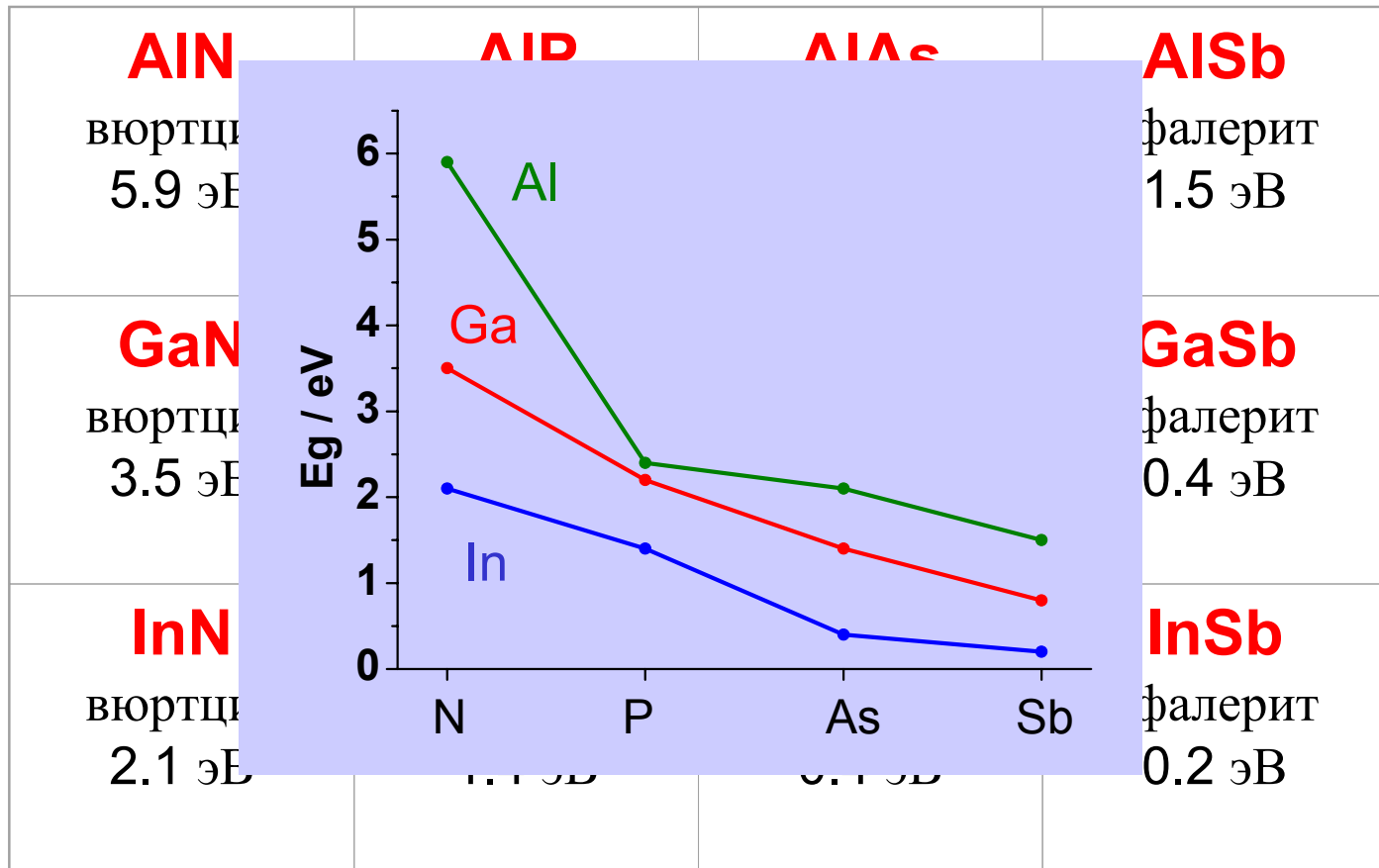
Стабилизация In(I)



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

Полупроводниковые соединения A^{III}B^V



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.