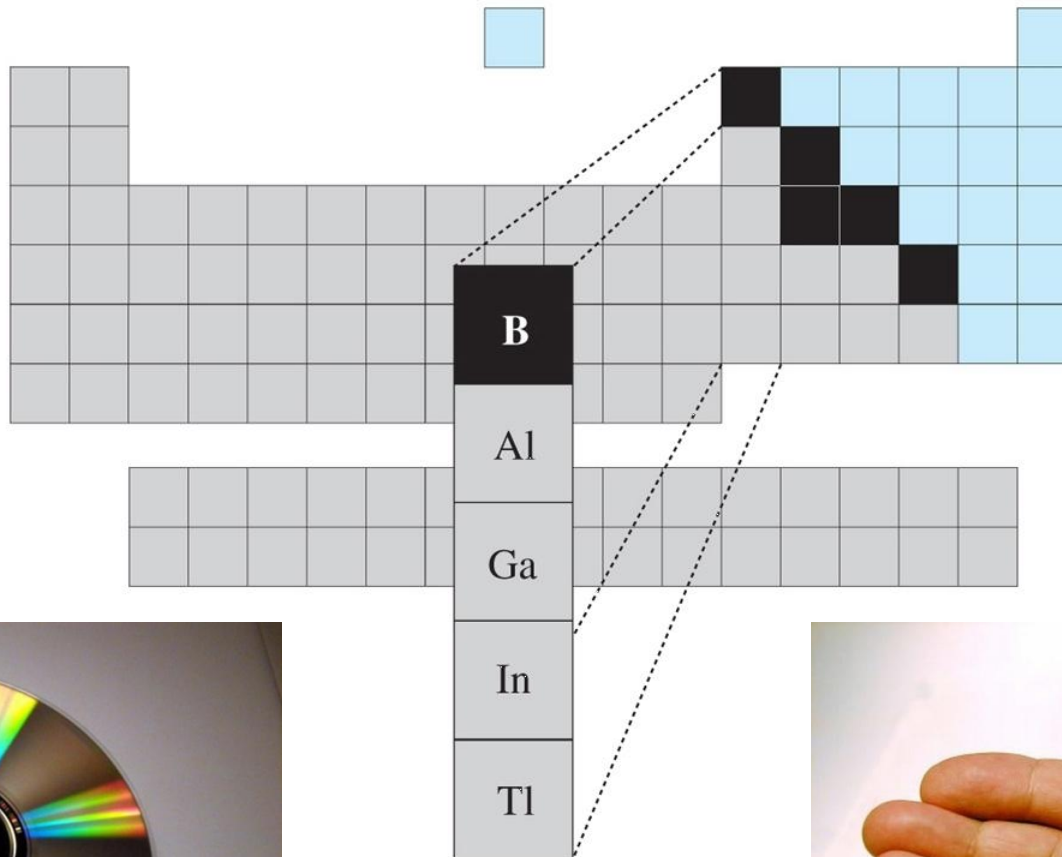


13 группа элементов: B, Al, Ga, In, Tl (ns^2np^1)



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. aluminium.jpg



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. gallium.jpg

B, Al, Ga, In, Tl

	$r_{\text{КОВ}, \text{Э}}$ (Å)	$r, \text{Э}^{3+}(\text{КЧ}=6)$ (Å)	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
B	0,85		2,04	0,+3
Al	1,43	0,54	1,61	0, (+1), +3
Ga	1,53	0,62	1,81	0, (+1), +3
In	1,67	0,80	1,49	0, (+1), +3
Tl	1,71	0,89	1,44	0, +1, (+3)

Диагональное родство B и Si

(прочные связи с O и F)

Распространенность в земной коре и минералы

B – 28 место, H_3BO_3 (сассолит), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура)

Al – 4 место; $x\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{AlO}(\text{OH})$ (боксит),
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит),
алюмосиликаты



Ga – редкий и рассеянный, примерно 60-70 место, CuGaS_2 (галлит)

In – редкий и рассеянный, примерно 70-75 место, примесь к сульфидным рудам

Tl – редкий и рассеянный, примерно 75-80 место, примесь к сульфидным рудам

Открытие элементов

- **V** – 1808 г., фр. Гей - Люссак и Тенар.
- **Al** – 1825 г., дат. Эрстед; от лат. «алюмен»
- **Ga** - предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт фр. Лекок де Буабодран в 1875 г., в честь Франции, лат. Gallia
- **In** – 1863 г., нем. Рейх и Рихтез, от синей краски индиго (две синие линии в спектре)
- **Tl** – 1861 г., анг. Крукс, от гр. «таллос» - молодая зеленая ветвь (зеленая линия в спектре)

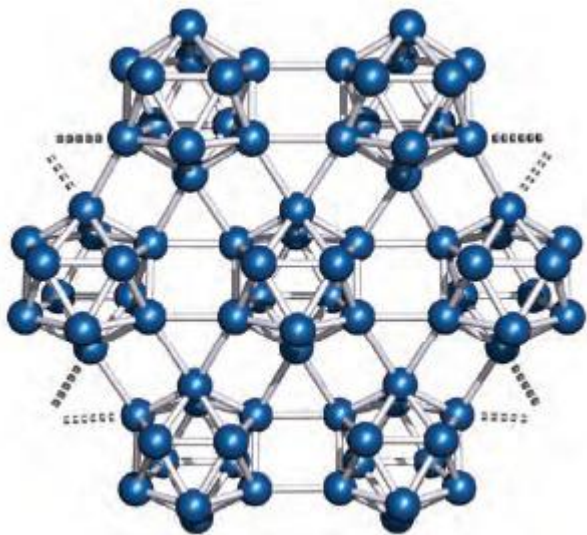
Бор

Коричневый, полупроводник, аномально высокая $T_{пл} = 2075^{\circ}\text{C}$

Получение: $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (при T)

$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B}$ (далее обр. HCl)

БОР ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТЕН

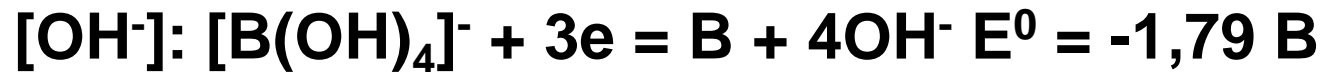
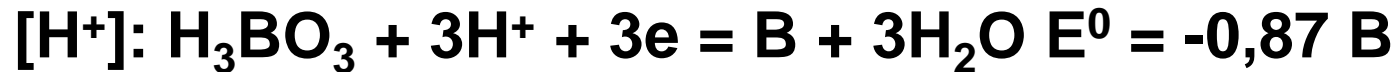


α , β и γ фазы: **икосаэдры B_{12}**

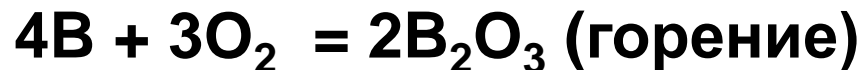
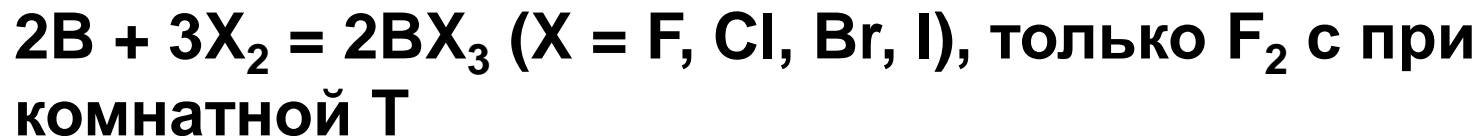
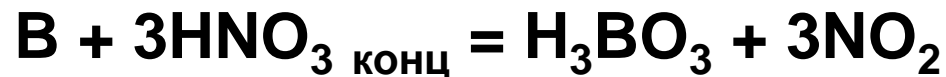
γ -фаза: **димеры B_2**

и икосаэдры B_{12}

Бор



Кинетические затруднения для реакций бора



В не реагирует с H_2

Бориды металлов

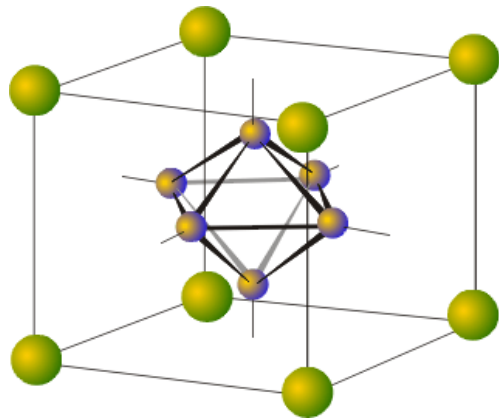
$xV + yM = M_yV_x$ (бориды)

M_2B : изолированные B^{3-} , $M = Mn, Fe, Co, Ni$

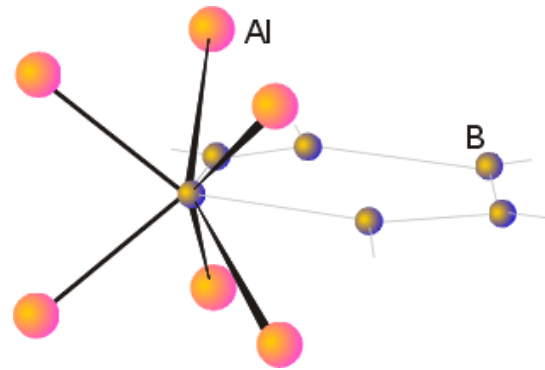
MB_2 : $M = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn$

MB_6 : $M = Na, K, Ca, Ba, Sr, Eu, Yb$

MB_{12} : $M = f$ -элементы



CaB_6



AlB_2

Бораны

1) Бориды магния + HCl \rightarrow B_nH_m (бораны)

2) 3Li[ЭН₄] + 4BF₃ = 2B₂H₆ + 3Li[ЭF₄] Э = B, Al

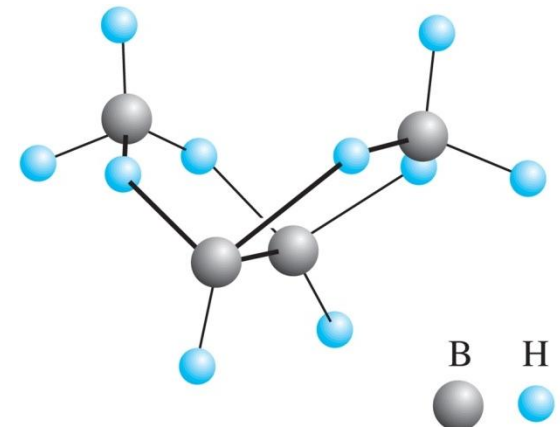
Реакция ионного обмена в эфире

2BF₃ · Г + 6 NaH_{ТВ} = B₂H₆ · Г + 6NaF_{ТВ} (180°C)

3) Контролируемый пиролиз B₂H₆ дает высшие бораны

B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}

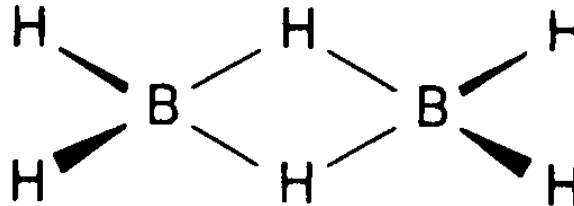
Пример B₄H₁₀ – тетраборан(10)



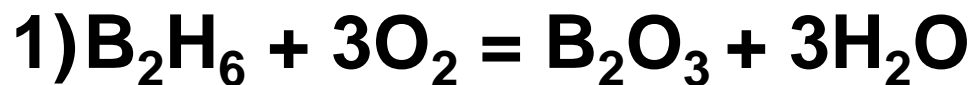
Диборан

Электронодефицитные молекулярные соединения. (3с-2ē)-связи. Характерны для 13 группы (В и Al)

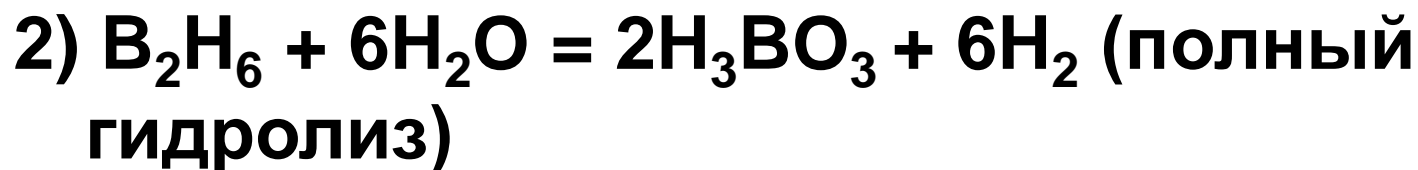
B_2H_6 – диборан ($3 \times 2 + 6 = 12$ валентных электронов, а связей 8!)



Хим. свойства диборана

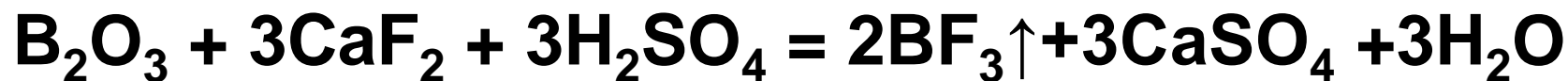


($\Delta_r H^0 = 2000$ кДж/моль)

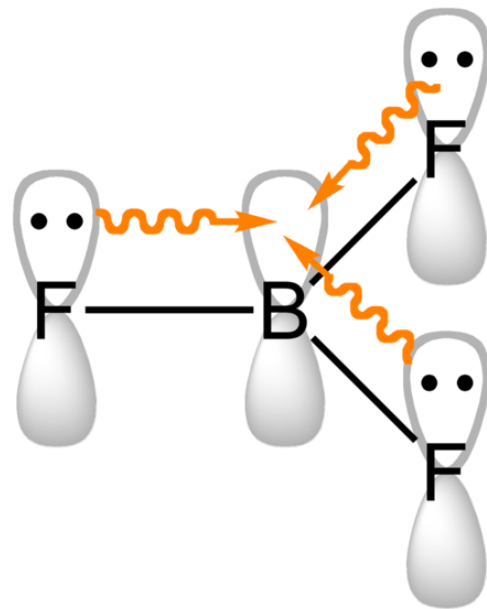


Галогениды бора

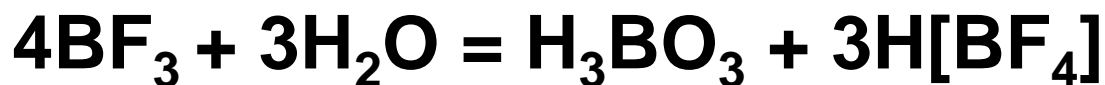
BF_3 ($\Delta_f G^0 = -1112$ кДж/моль), BCl_3 – газы, BBr_3 – жидкий, BI_3 – твердый ($\Delta_f G^0 = +21$ кДж/моль)



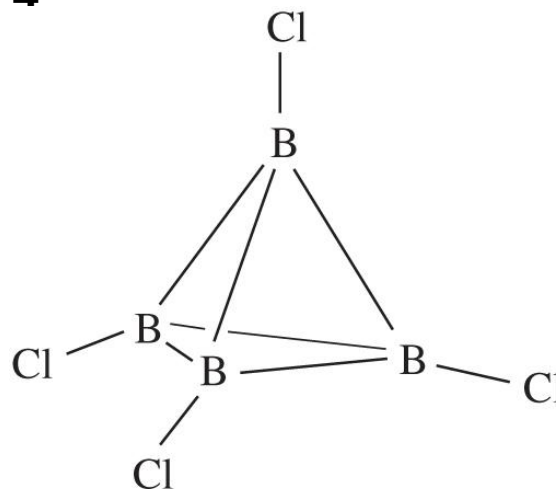
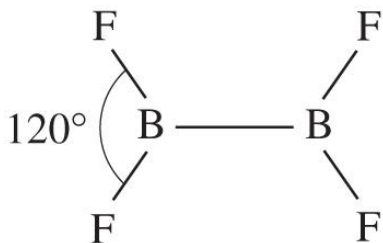
Кислотность по Льюису:



Галогениды бора



Известны B_2X_4 и B_4Cl_4



Оксид и кислоты В

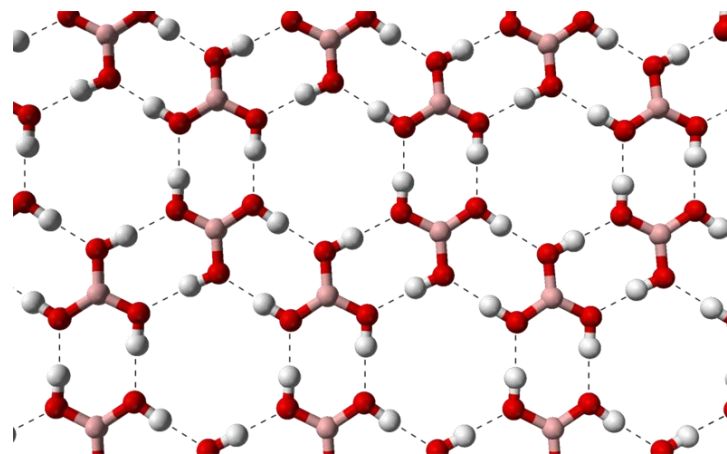
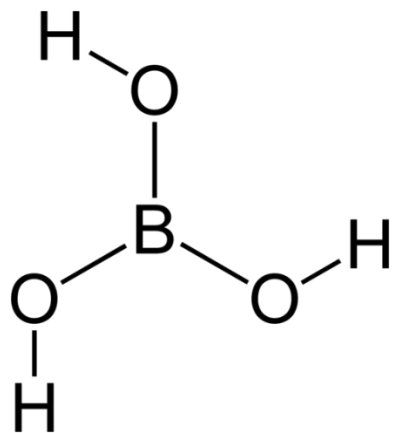
$\text{V}_2\text{O}_3 - \Delta_f G^0 = -1194$ кДж/моль, б/цв, $T_{\text{пл}} = 577^\circ\text{C}$, растворим в воде

$\text{V}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{VO}_3$ ортоборная кислота

ОДНООСНОВНАЯ И СЛАБАЯ $pK_a = 9$

$\text{V}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{V}(\text{OH})_4]^-$

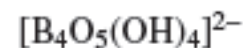
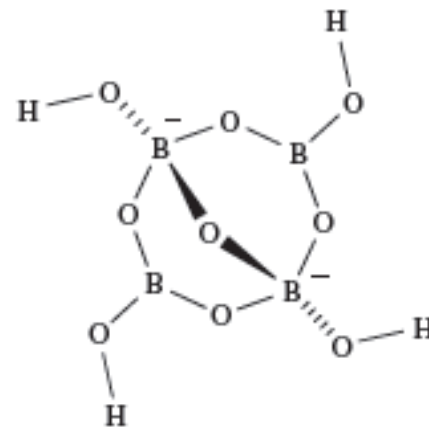
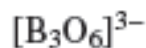
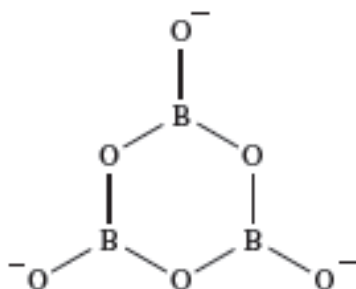
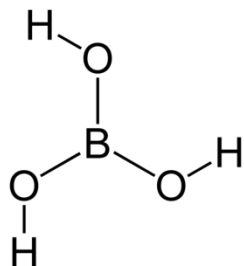
$\text{V}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{V}(\text{OCH}_3)_3$



Оксид и кислоты В

Нагревание ортоборной к-ты при 100°C дает $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ (триметаборная к-та), при 140°C образуется $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (тетраборная к-та), 500°C – B_2O_3

$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ по силе как уксусная: $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-5}$



Соли борных кислот

Na_3BO_3 – ортоборат

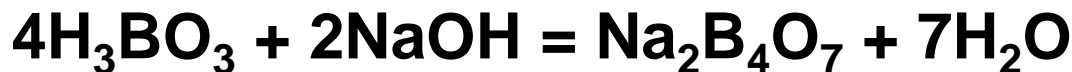
NaBO_2 – метаборат

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – тетраборат

Ортобораты получают сплавлением:



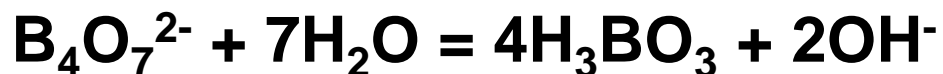
Тетрабораты в растворе:



Гидролиз:

Ортобораты → тетрабораты → борная кислота

Гидролиз тетраборатов ($\text{pH} > 7$)



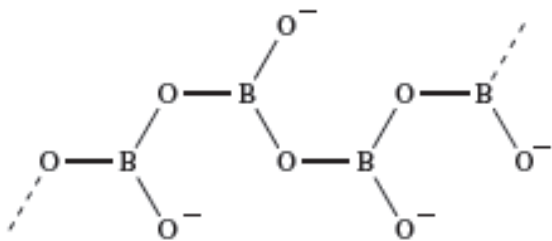
Соли борных кислот

$(\text{NaBO}_2)_3$ – в узлах кр.решетки Na^+ и $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$

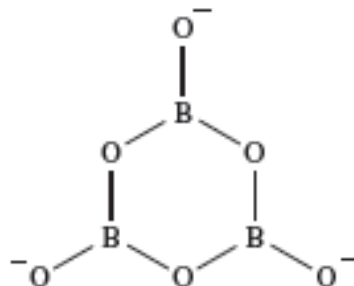
$[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2]_n$ – полимер

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – бура

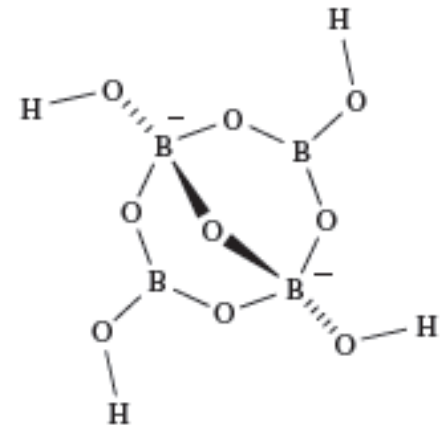
$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ или $[\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$



$[\{\text{BO}_2\}_n]^{n-}$



$[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$



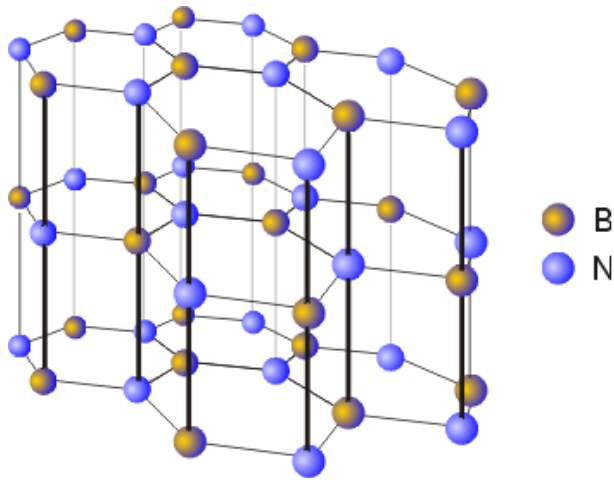
$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

Соединения В с азотом

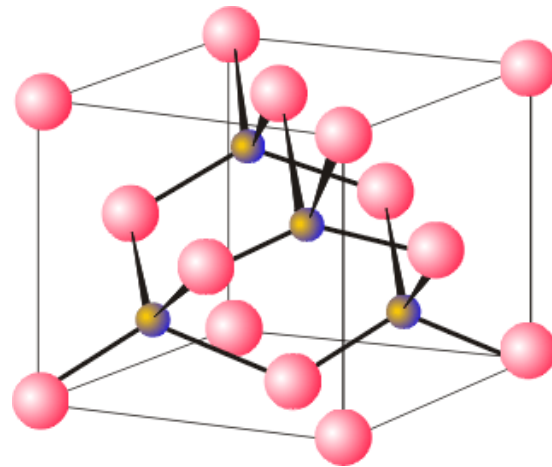


Слоистый BN не окрашен, смазка, изолятор

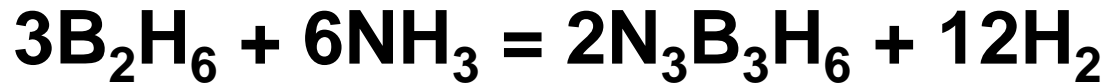
Кубическая фаза (60 кбар и 2000°C) – абразив при высоких Т.



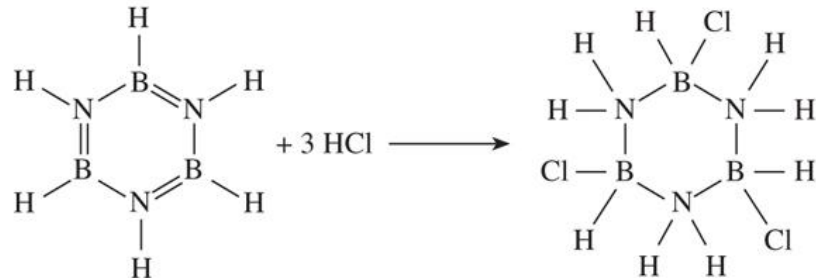
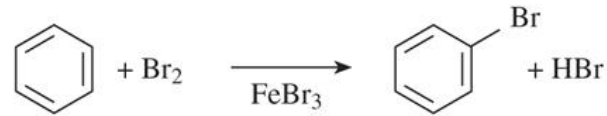
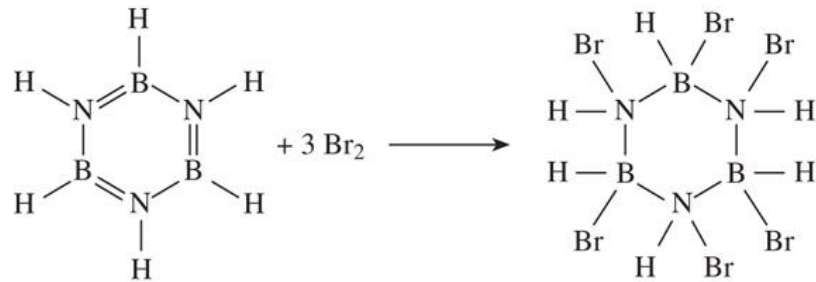
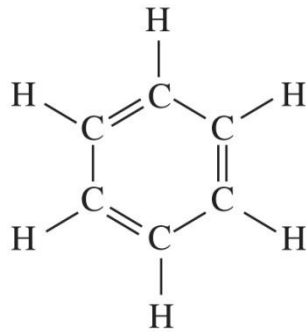
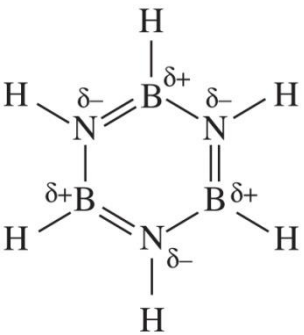
BN нанотрубки



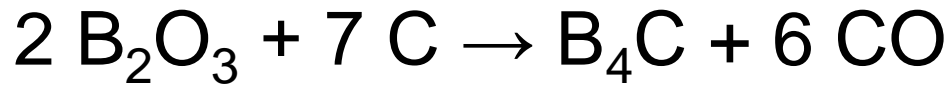
Соединения В с азотом



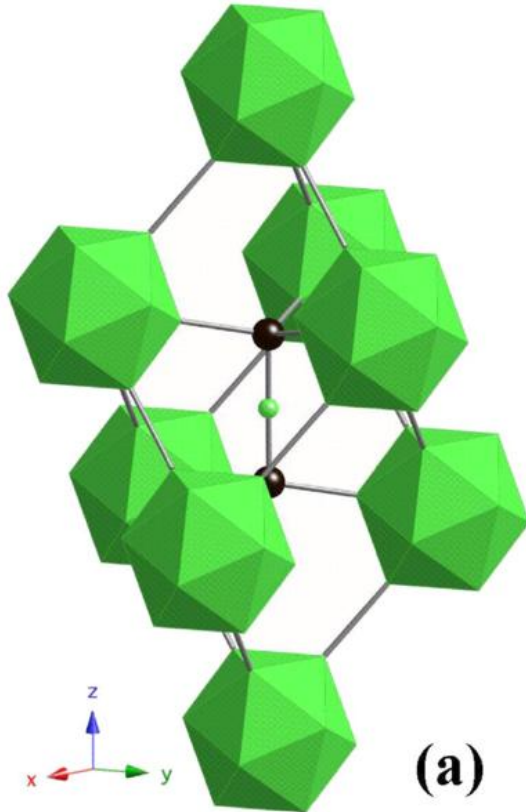
Боразол, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}} = 60^\circ\text{C}$



Карбид бора



По твердости уступает нитриду бора и алмазу.

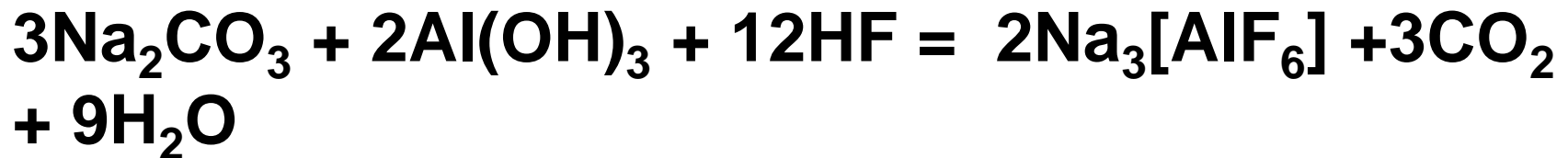


Получение алюминия

Электролиз раствора Al_2O_3 в расплаве (962°C) криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$: на катоде – Al, на аноде – O_2

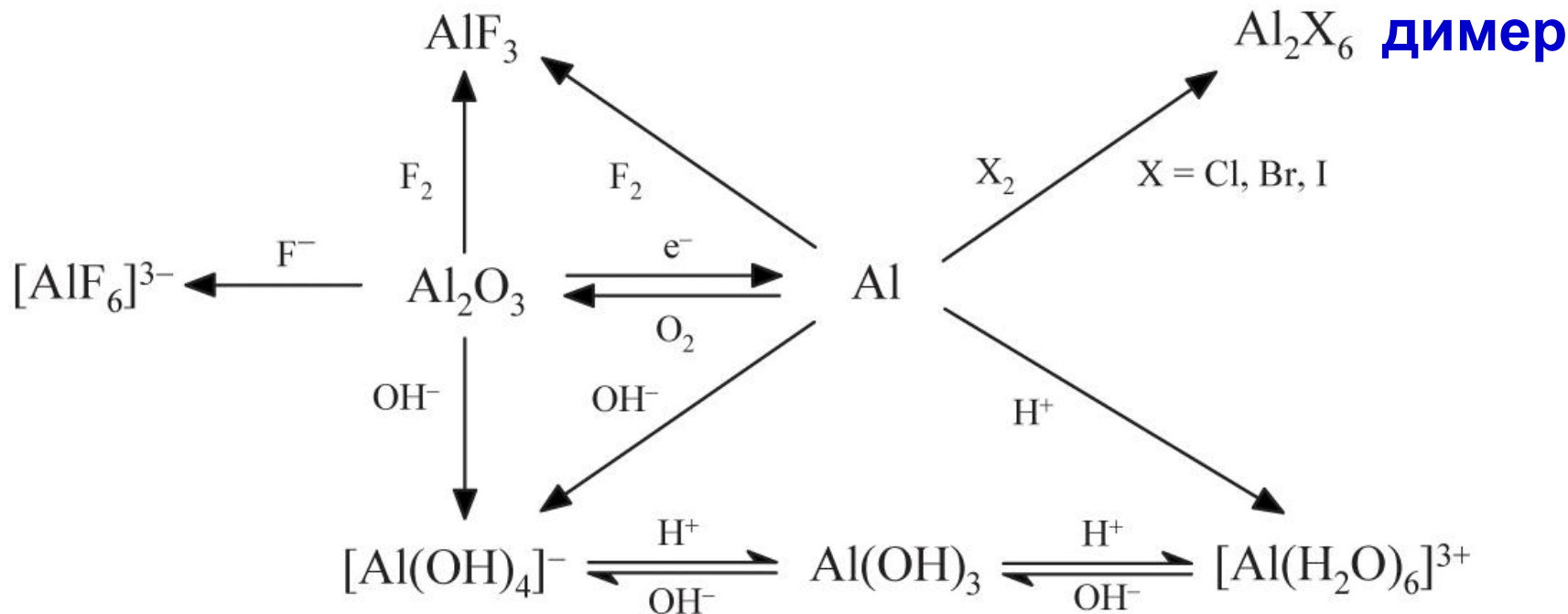
Бокситы – основной источник Al

Криолит – минерал в Гренландии



Химические свойства Al, Ga, In

AlF_3 структура ReO_3 , тугоплавкий и не растворим в воде



Конц. H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют М (на холоду!)

Индат $[\text{In}(\text{OH})_4]^-$ только в конц. щелочи

Химические свойства Al, Ga, In, Tl

Al, Ga, In – характерна ст. ок. +3, для Tl – ст.ок. +1



Диспропорционирование $T > 0^{\circ}\text{C}$: $3ЭХ = 2Э + ЭХ_3$

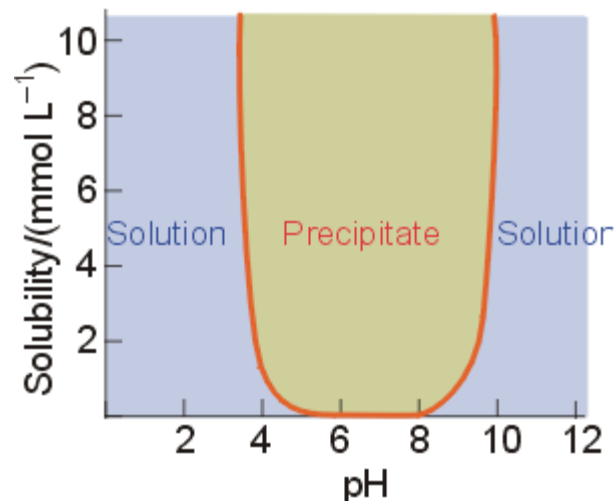
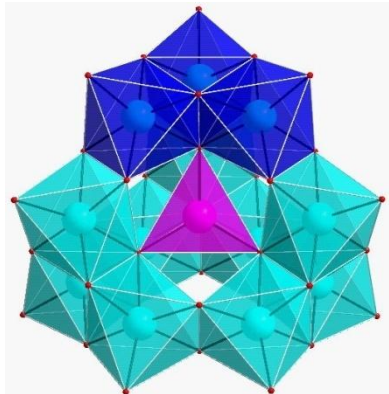
AlCl–GaCl–InCl–TlCl увеличение устойчивости



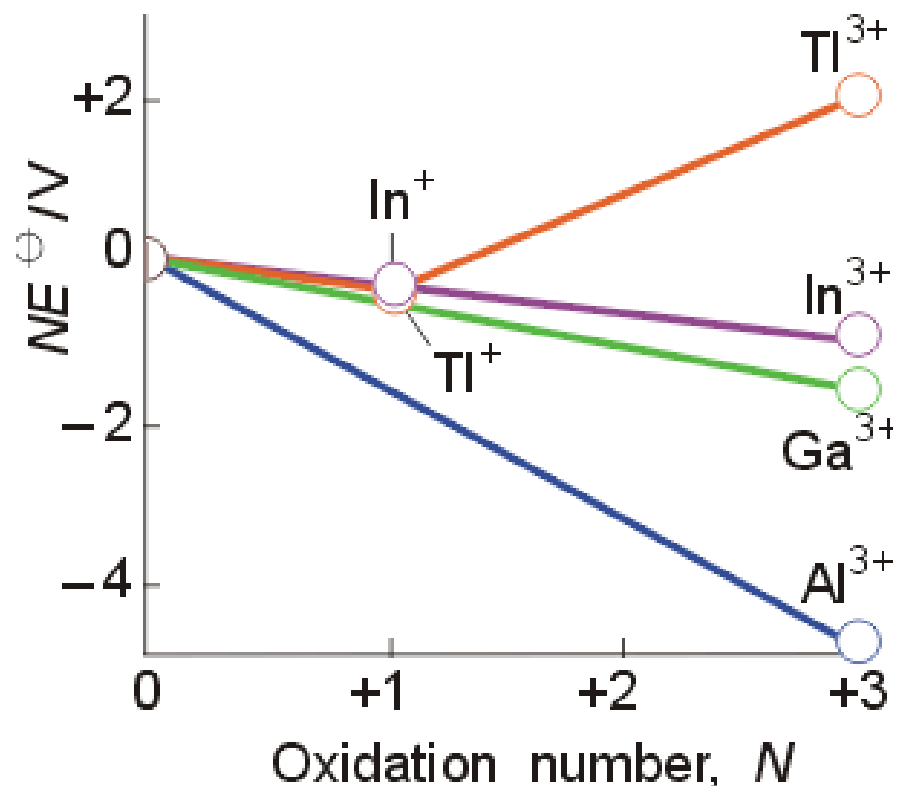
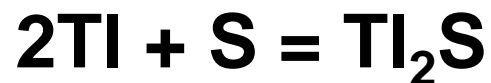
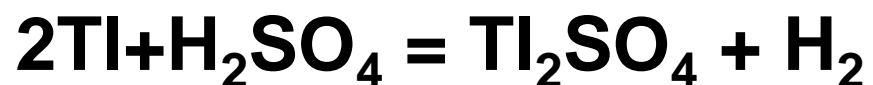
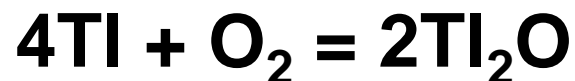
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Ga}(\text{OH})_3$ - $\text{In}(\text{OH})_3$ - $\text{Tl}(\text{OH})_3$ увеличение основных свойств, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ только основные

$\text{Al}(\text{OH})_3$ растворим в щелочах, но не растворим в р-рах аммиака



Химические свойства Tl



Химические свойства Tl^+

Сходство с Na^+ :

MOH – хорошо растворимы, сильные основания

M_2SO_4, MNO_3, M_2CO_3 – хорошо растворимы

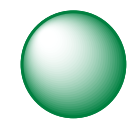
$KM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – образуют квасцы

Сходство с Ag^+ :

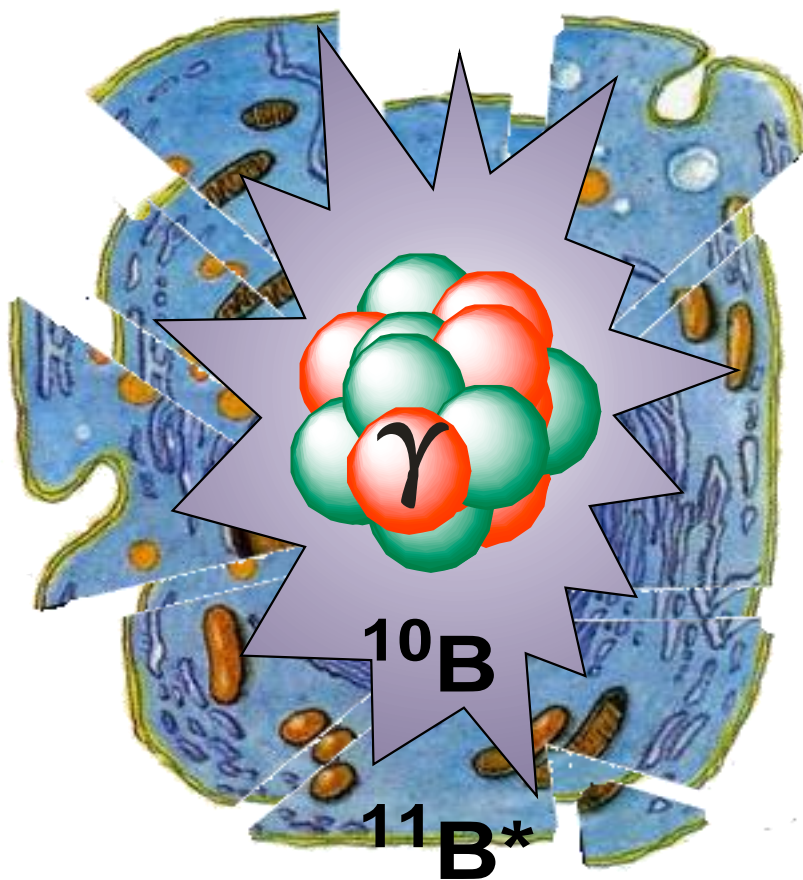
MX ($X = Cl, Br, I$), M_2S – нерастворимы

MX – разлагаются на свету

Бор-нейтронозахватная терапия



${}^1_0\text{n}$



${}^4_2\text{He}$

${}^{10}_5\text{B}$

${}^{11}_5\text{B}^*$

${}^7_3\text{Li}$

Селективное разрушение раковой клетки!!!