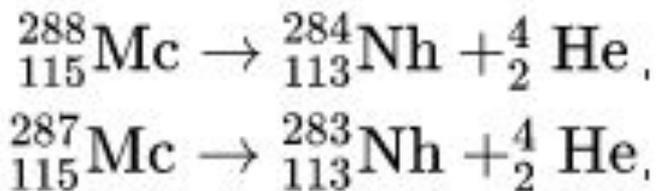


p-элементы III группы; IIIA группа; 13 группа

	13	IIIA	14	IVA	
	5	10.811	6	12.011	
	B		C		
	BORON		CARBON		
	13	28.982	14	28.086	
	Al		Si		
	ALUMINIUM		SILICON		
12	IIIB				
30	65.39	31	69.723	32	72.64
Zn		Ga		Ge	
ZINC		GALLIUM		GERMANIUM	
48	112.4	49	114.82	50	118.71
Cd		In		Sn	
CADMIUM		INDIUM		TIN	
80	200.59	81	204.38	82	207.2
Hg		Tl		Pb	
MERCURY		THALLIUM		LEAD	
112 (285)				114 (289)	
Uub				Uuq	
UNUNBIUM				UNUNQUADIUM	



${}_{113}^{289}\text{Nh}$, [289]

США, РФ, Япония, 2004;
утверждён в 2016 г.

Название «нихоний» (*Nihonium*, Nh) предложено по одному из двух вариантов названия Японии – “Нихон”, что переводится как «[Страна восходящего солнца](#)».

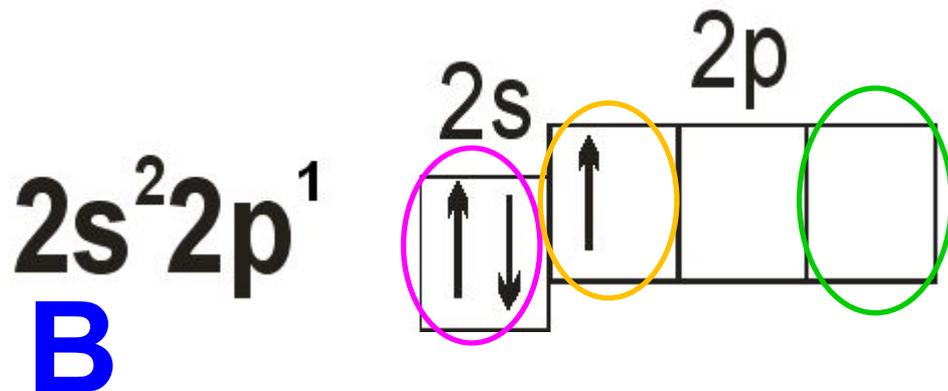
Элементы 13 группы

1 2 13 14 15 16 17 18

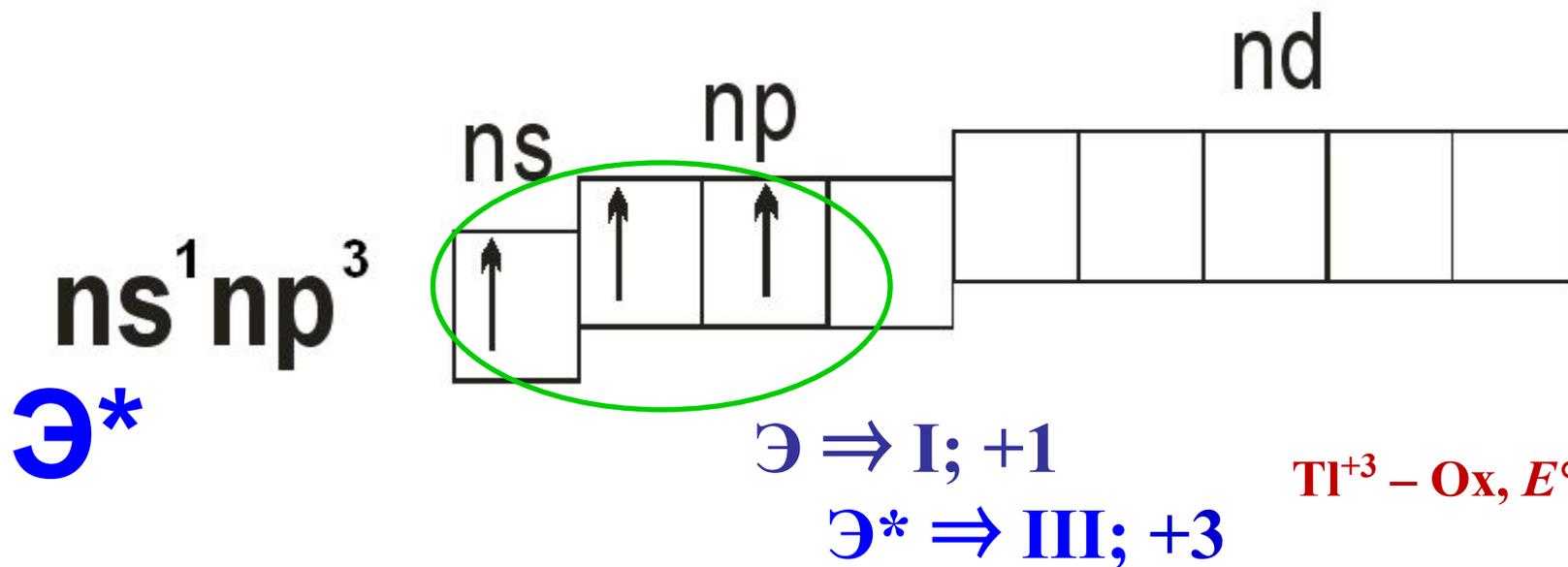
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

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

В, Al, Ga, In, Tl электронная конфигурация



$B \Rightarrow I ?; \pm 1 ?$ **Нет!**
 $B^* \Rightarrow III; \pm 3;$



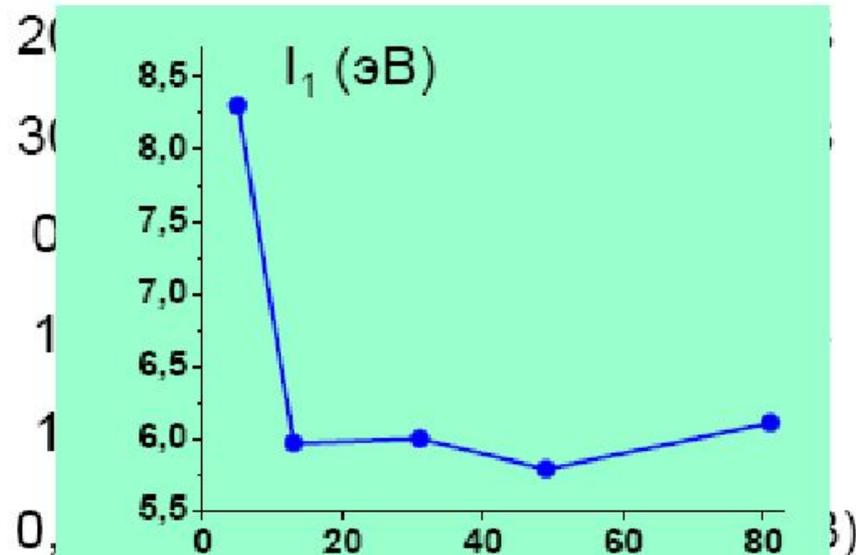
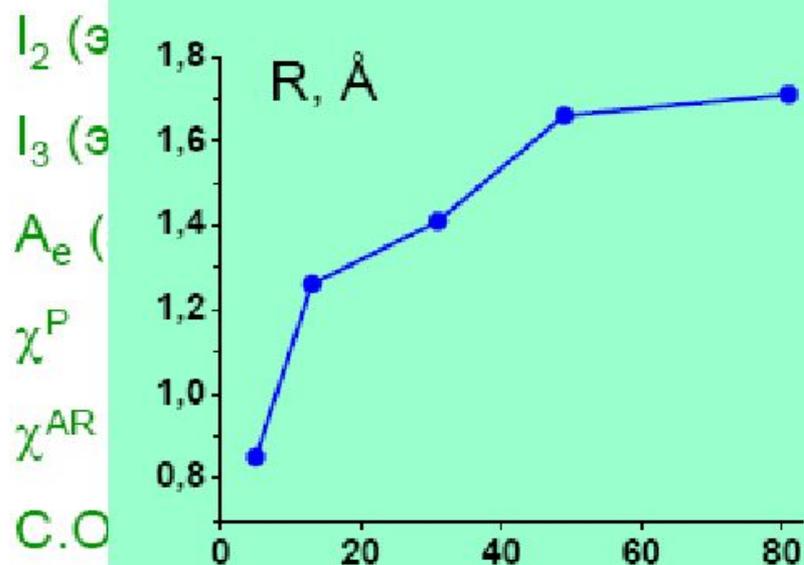
Свойства элементов

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

Устойч. Ст. Ок.: **+3** **+3** **+3** **+1; +3** **+1**

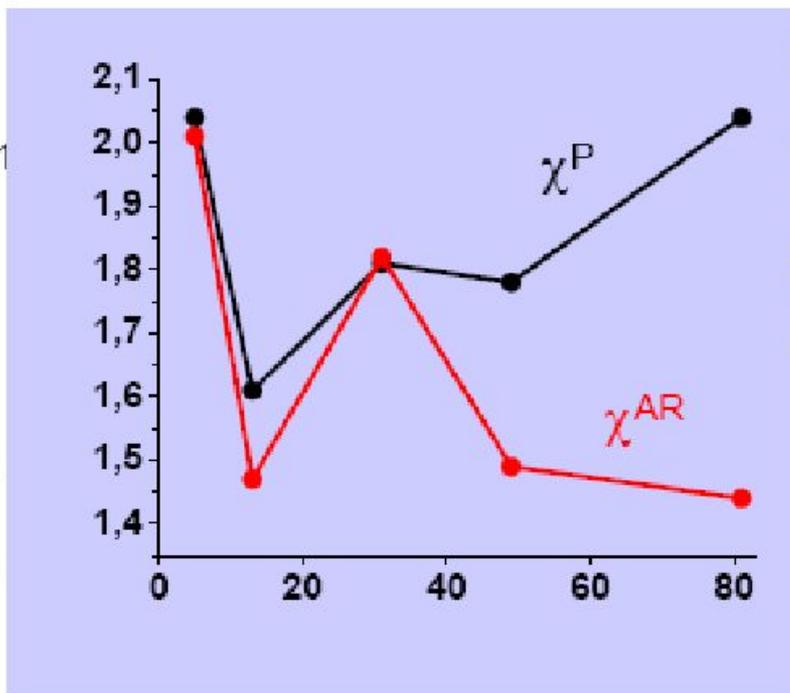
Свойства элементов

	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.	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Радиус (пм)	85	143	181	166	171
I_1 (эВ)	8.30	5.78	5.79	5.79	6.11
I_2 (эВ)	25.15	18.81	19.00	18.71	20.43
I_3 (эВ)	37.93	28.44	29.83	29.83	29.83
A_e (эВ)	0.28	0.44	0.44	0.30	—
χ^P	2.04	1.61	1.81	1.78	2.04
χ^{AR}	2.01	1.47	1.82	1.49	1.44
С.О.	0,3	0,3	0,(1),3	0,1,3	0,1,(3)



Характерна электронная конфигурация валентного слоя $\dots ns^2 np^1$.

Атомы этих элементов могут проявлять степень окисления + 3, для элементов подгруппы галлия характерна также с.о. +1.

Проявляя с.о. +3 образуют ионы благородно-газового типа $B^{3+} - 1s^2$ (гелиевая оболочка) $Al^{3+} - \dots 2s^2 2p^6$ и др. В пределах подгруппы происходит немонотонное увеличение радиуса атома, усиление металлических свойств: бор - неметалл, алюминий - металл с амфотерными свойствами, элементы подгруппы галлия - металлы.

B	Al	Ga	In	Tl	
Устойч. Ст. Ок.:	+3	+3	+3	+1; +3	+1

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, $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}) = -0.87 \text{ В}$

Химические свойства бора

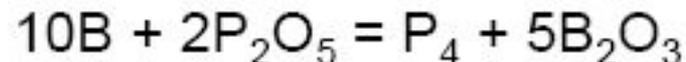
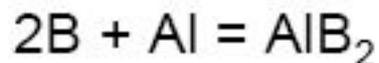
1. Бор химически инертен. Не реагирует с водой, кислотами и щелочами при н.у. $\text{B}_{\text{крист.}}$ + конц. HF, HCl, NaOH $\xrightarrow{-/}$

$\text{B}_{\text{ам.}}$ более активен, медленно реагирует $\xrightarrow{-t^\circ}$

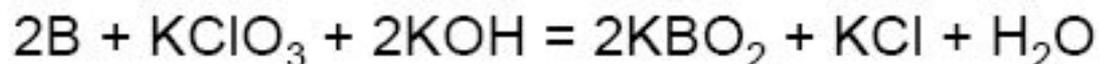
2. При нагревании реагирует с неметаллами



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

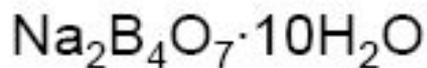


4. Окисляется кислотами-окислителями и в щелочных расплавах

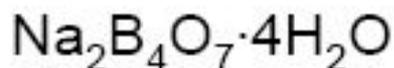


Получение бора

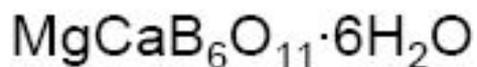
Бор встречается в виде оксидных минералов



бура

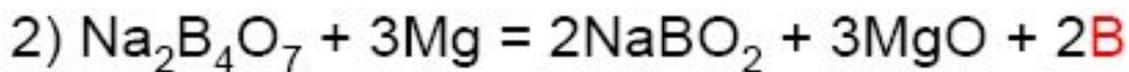
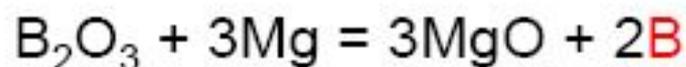
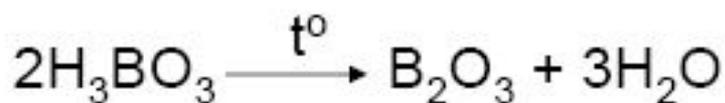
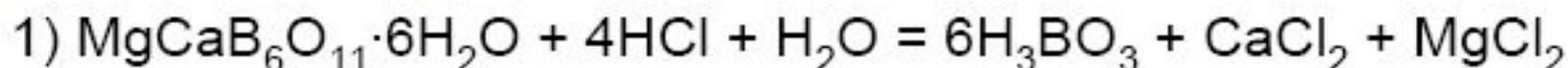


кернит

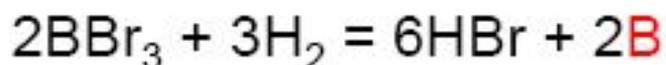


гидроборацит

Получение аморфного бора

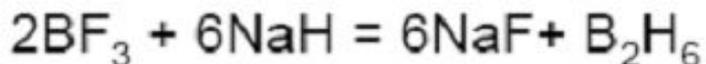


Получение кристаллического бора

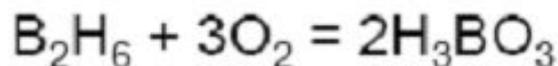
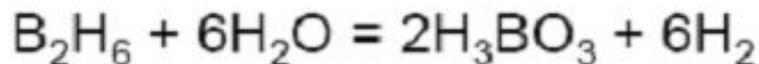


Гидриды бора. ДИБОРАН

1. BH_3 крайне неустойчив. Простейший боргидрид – B_2H_6



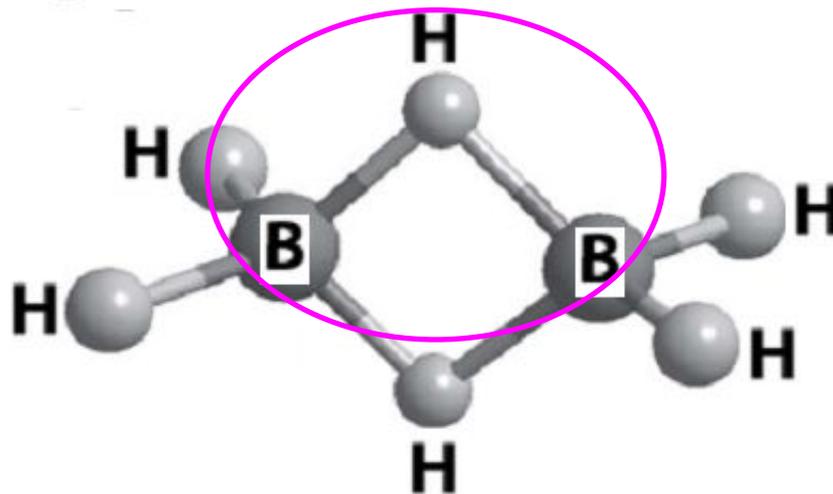
2. Гидролиз, окисление B_2H_6



3. Строение B_2H_6

$\text{B}-\text{H}$	$\text{B}-\text{H}-\text{B}$
4 связи	2 связи
$2\text{c}-2\text{e}$	$3\text{c}-2\text{e}$

Трёхцентровые
двухэлектронные
связи: $3\text{c}-2\text{e}$ (!!!)



Классич. ковал. связи:
 $8\text{св.} \cdot 2\text{e}^- = 16\text{e}^-$ (!!!)

B : sp^3 – гибридные орбитали
Всего 12e^- : электрон-дефицитное
соединение

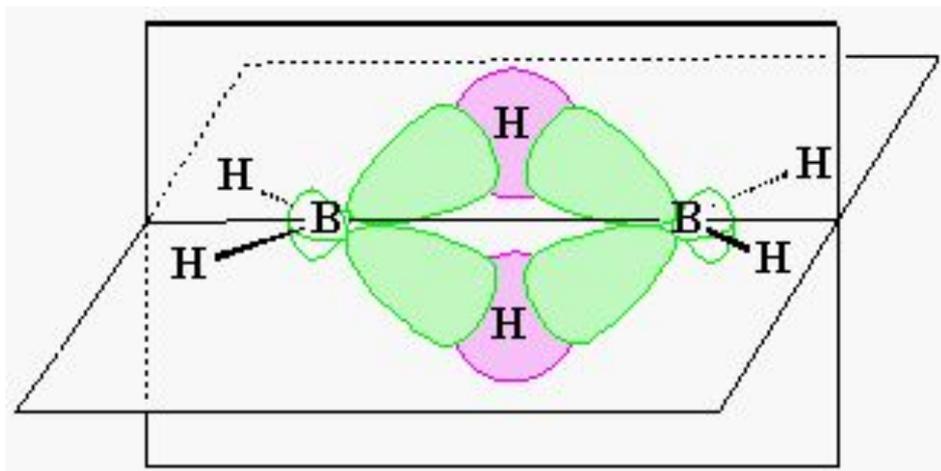
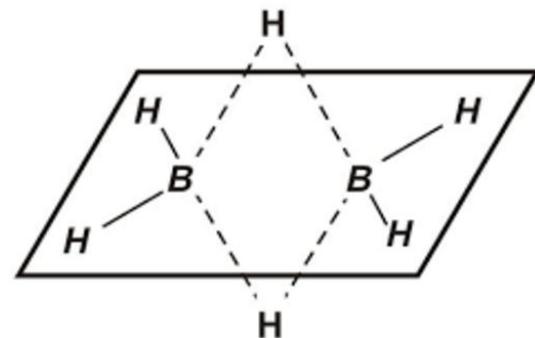
Гидриды бора.

Диборан B_2H_6 , тетраборан B_4H_{10} , пентаборан B_5H_9 , ...

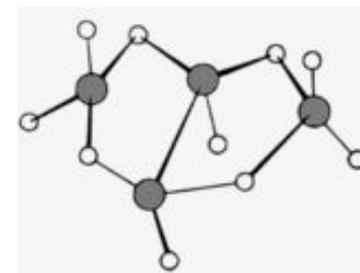
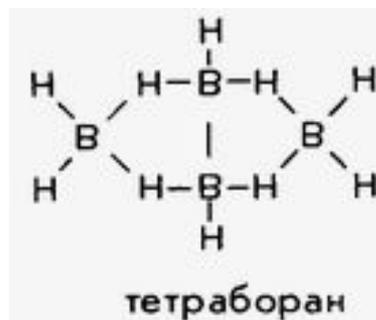
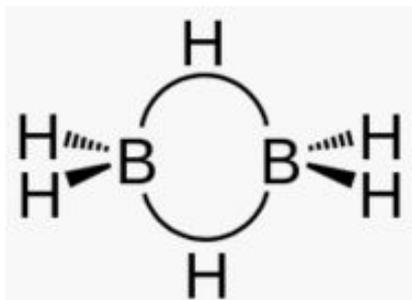
Трёхцентровые двухэлектронные связи: $3c-2e$;

часто называют «банановые связи»;

Координационная ненасыщенность атома В



Диборан



Тетраборан

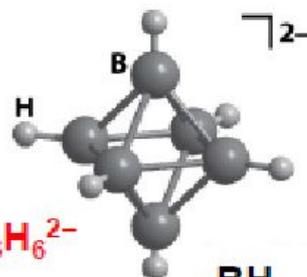
Разнообразие боранов

Ряды боргидридов

$B_nH_n^{2-}$ анионный ряд

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

Клозо- $B_6H_6^{2-}$



Клозо-кластер

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

7 СЭП $n+1$

-BH
+4H
-2e⁻

B_nH_{n+4} неопределенный ряд
Штока

B_2H_6 , B_5H_9 , ...

Нидо- B_5H_9



Нидо-кластер

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

7 СЭП $n+2$

-BH
+2H

B_nH_{n+6} предельный ряд
Штока

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



Арахно- B_4H_{10}

Арахно-кластер

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

7 СЭП $n+3$

Figure 12-11

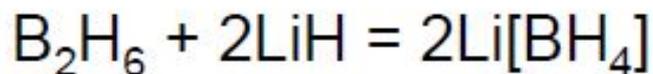
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

Тетрагидробораты = борогидриды Me NaBH₄, LiBH₄, LiAlH₄

Неорг.хим. *Орг.хим.*

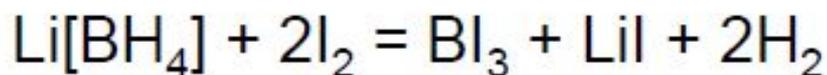
1. Получение



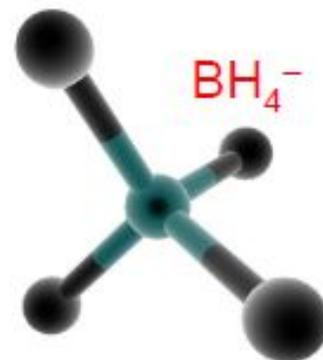
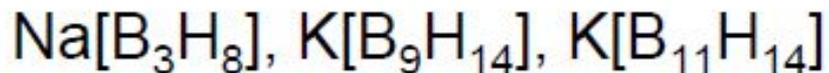
2. Na[BH₄] растворим в воде, Li[BH₄] – гидролизуется



3. Восстановительные свойства

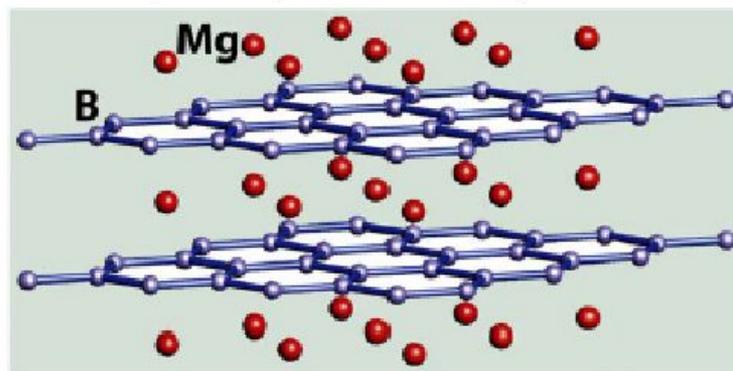


4. Другие гидробораты

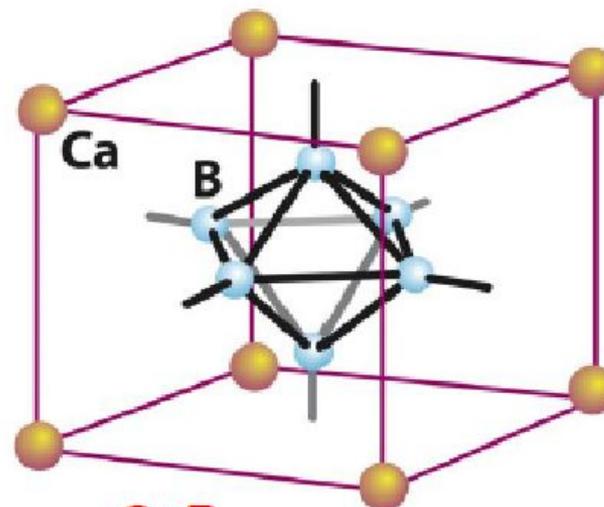


Бориды

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

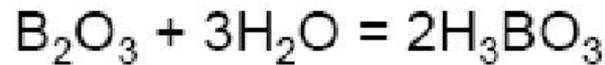
Кислородные соединения бора

1. Оксид бора B_2O_3

т.пл. 577 °С, т.кип. 1860 °С

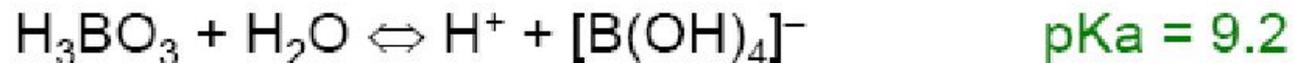
$\Delta_f G^0_{298} = -1193.7$ кДж/моль

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



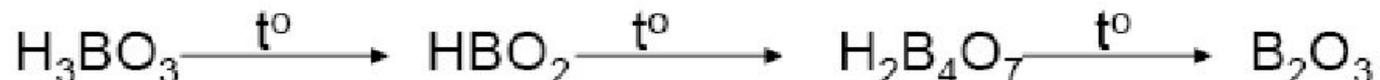
2. Ортоборная кислота H_3BO_3

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



3. Тетраборная кислота $H_2B_4O_7$

Твердое белое вещество, хорошо растворимо в воде
двухосновная кислота $pK_{a1} = 4.1$; $pK_{a2} = 5.1$
образуются только двухзамещенные соли



Оксид бора: B_2O_3 и $(B_2O_3)_n$



Борный ангидрид – б/цв. (бел.) тугоплавкое в-во.

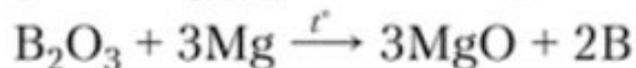
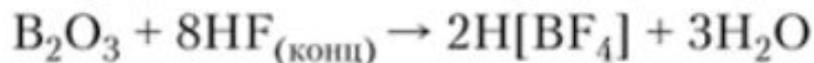
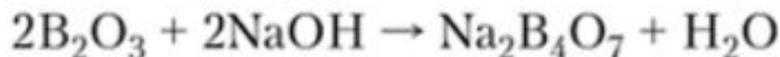
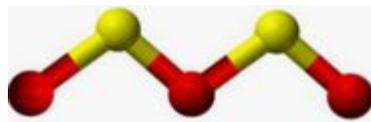
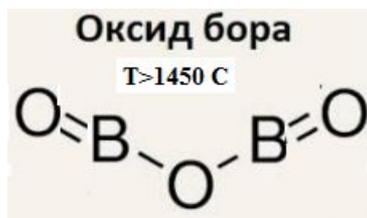
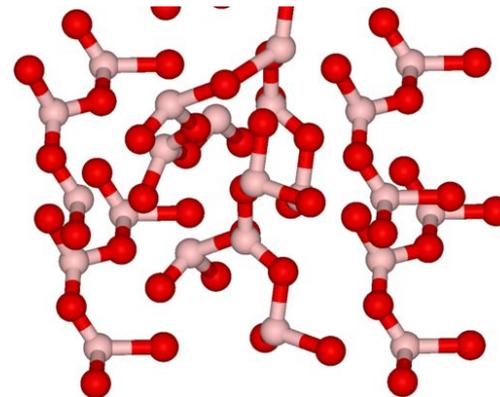
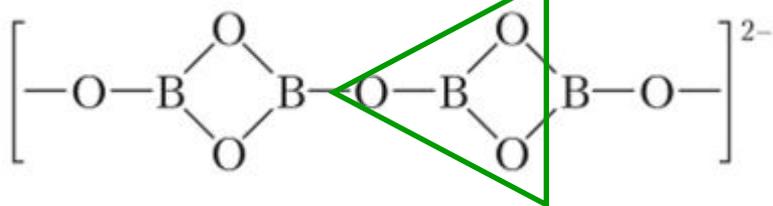
Аморфное (стеклообразное) *или* кристалл. состояние.

Аморфный B_2O_3 имеет слоистую структуру (d (слои)=0,185 нм),
внутри слоя – равносторонние треугольники ($d(B-O)$ =0,145 нм).

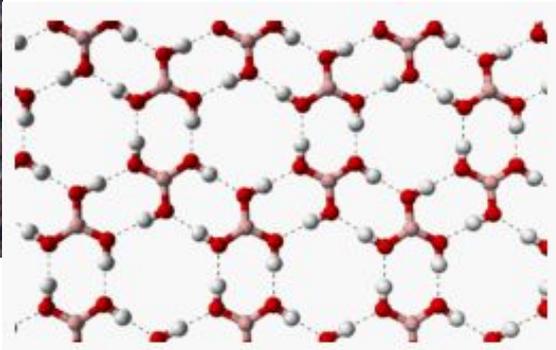
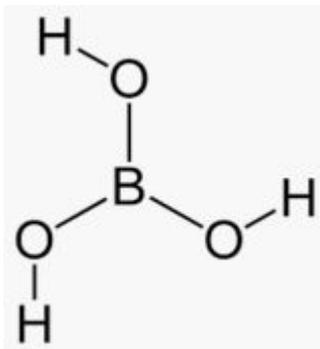
Плавится в интервале температур 325–450 °С, обладает высокой твёрдостью.

Кристалл. B_2O_3 построен из **треугольников BO_3** , которые соединены в трёхмерную структуру.

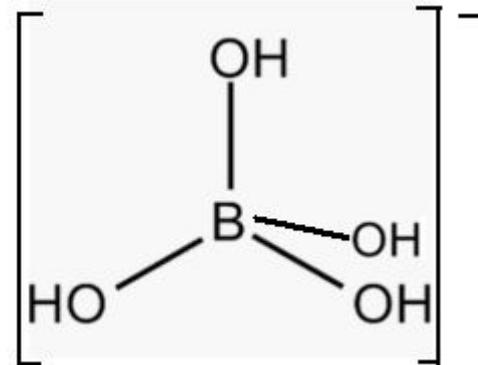
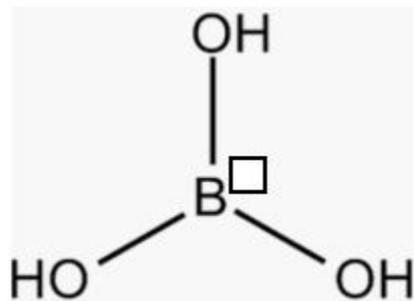
Плавится при $T = 570$ °С, выше 1450 °С испаряется в виде мономеров.



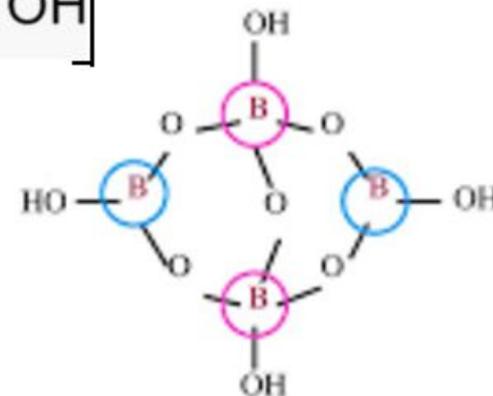
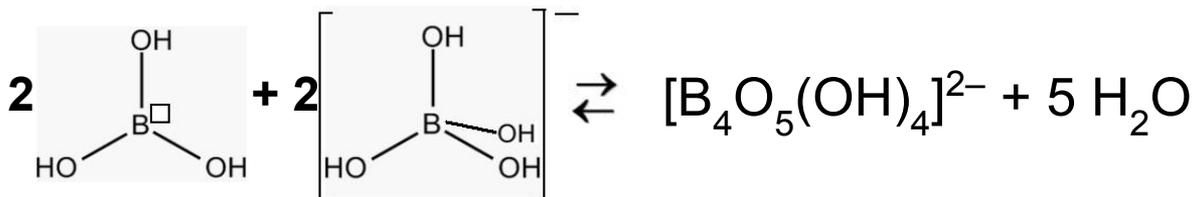
Борная кислота. H_3BO_3 ; HBO_2 , $H_2B_4O_7$, ...



Особенность (!) поведения в растворе (ЭЛД):



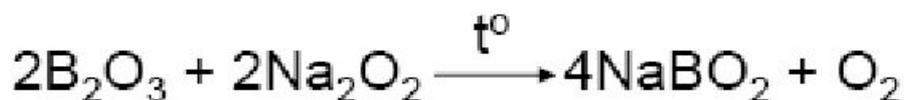
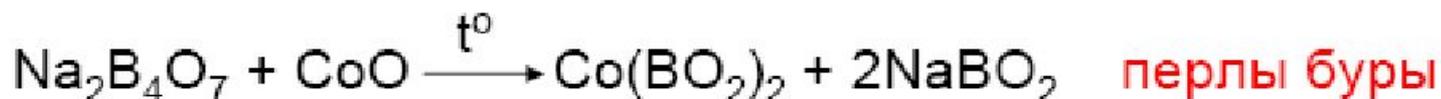
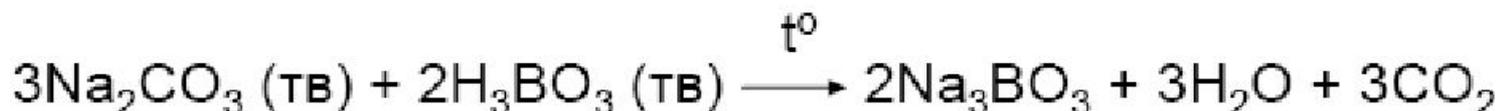
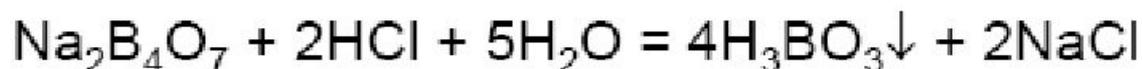
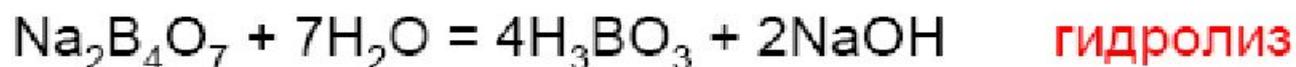
Ортоборная кислота



Бура, боракс $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

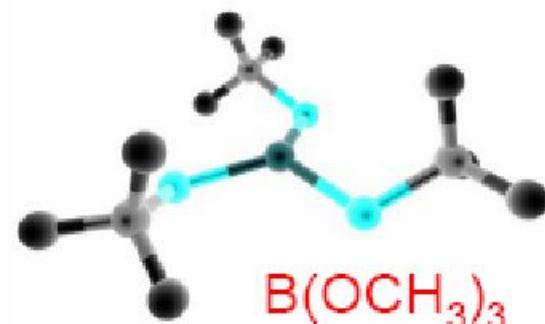
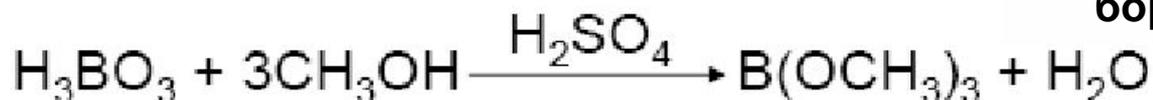
Кислородные соединения бора

4. Бораты (в растворе только тетрабораты)



5. Эфиры борной кислоты

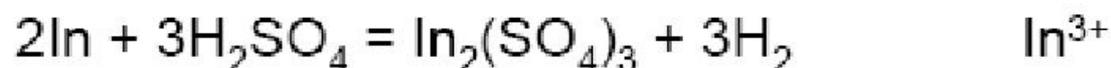
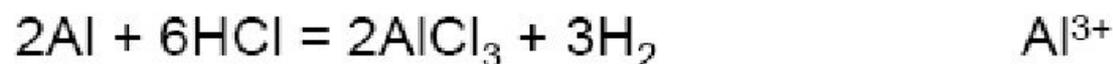
окрашивают пламя в зеленый цвет



борнометилловый эфир

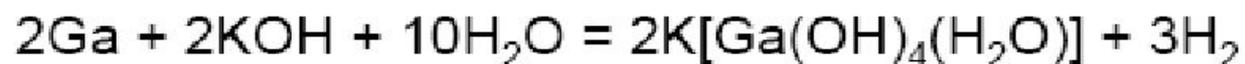
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях

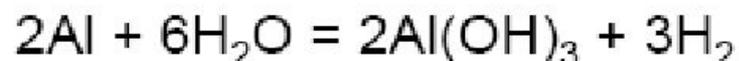


2. Только Al пассивируется концентрированной HNO_3

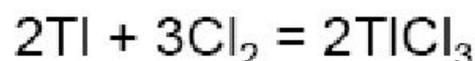
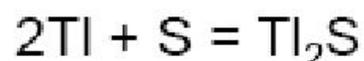
3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



4. Только Al реагирует с водой



5. Реагируют с неметаллами



Получение Al

Al – самый распространенный на Земле металл

8.5 массовых процентов в земной коре

Основные минералы: бокситы $Al_2O_3 \cdot nH_2O$
корунд Al_2O_3
каолинит $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$
криолит Na_3AlF_6

Основной метод получения:
Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6



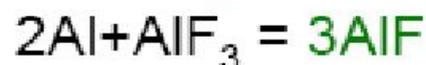
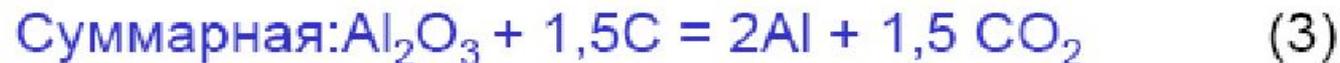
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

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

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

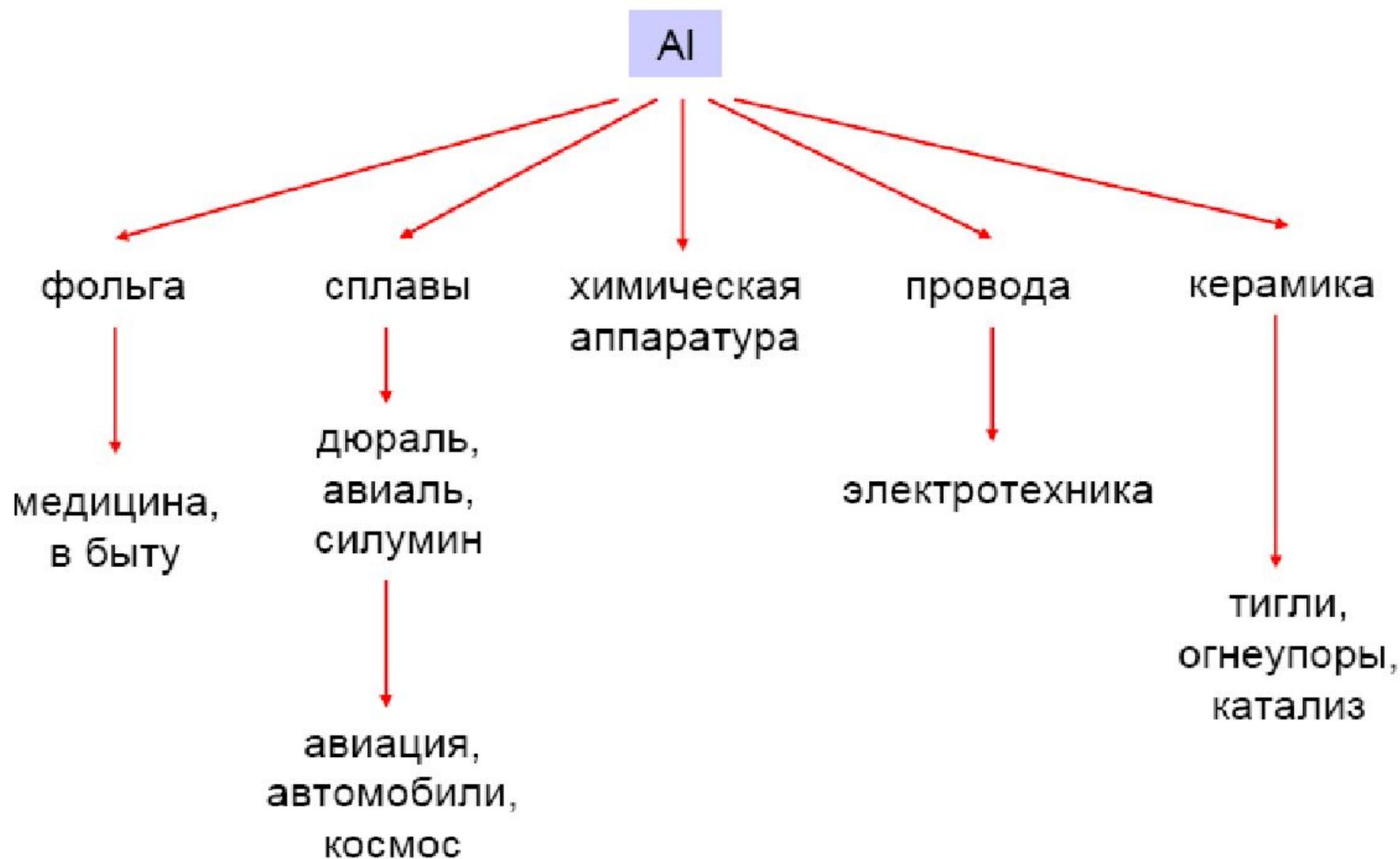
Химические реакции:



} $\text{Al}_{\text{раств.}}$



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

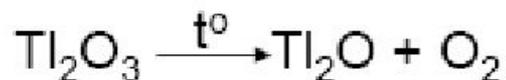
2. В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs

Tl практически не применяется ввиду высокой токсичности

Оксиды Al, Ga, In, Tl

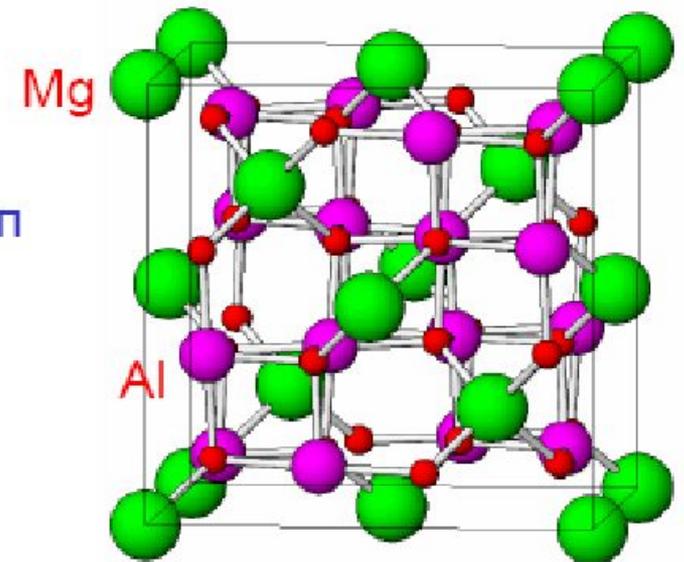
	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Цвет	белый	белый	желтый	коричневый
Т.пл., °С	2045	1795	1900	716 (р)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

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:

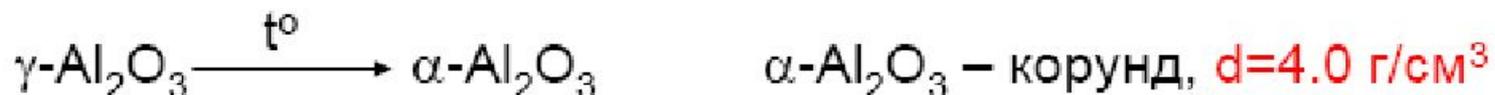
BeAl_2O_4 – хризоберилл, MgAl_2O_4 – шпинель



MgAl_2O_4

Оксиды Al, Ga, In, Tl

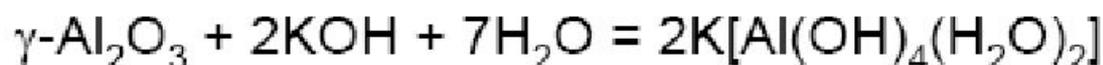
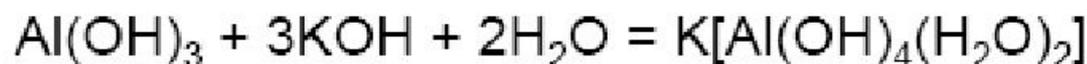
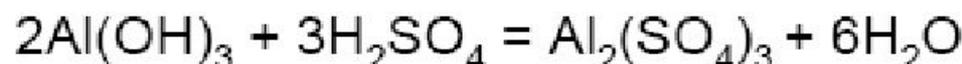
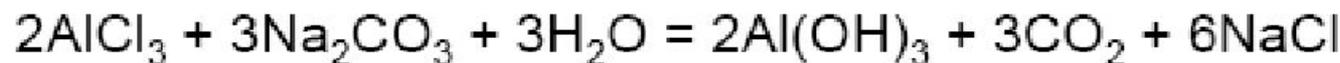
1. Оксиды и гидроксиды алюминия



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

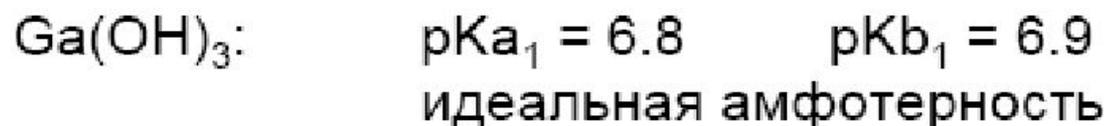
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ бёмит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ гиббсит

2. Амфотерность

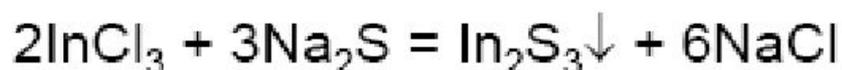
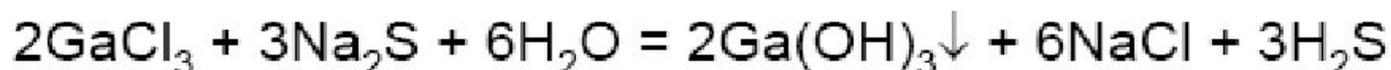


Оксиды Al, Ga, In, Tl

3. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



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



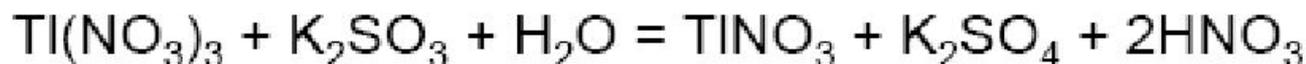
5. $\text{Tl}(\text{OH})_3$ крайне неустойчив



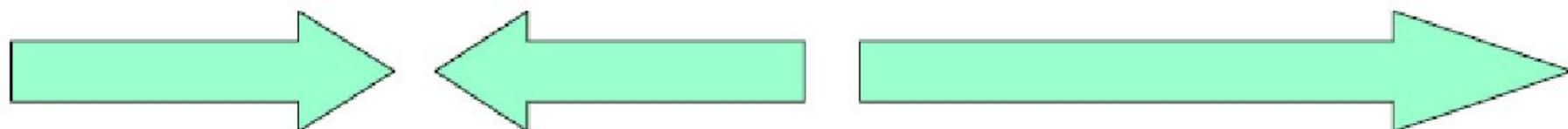
6. Только Tl_2O_3 – сильный окислитель



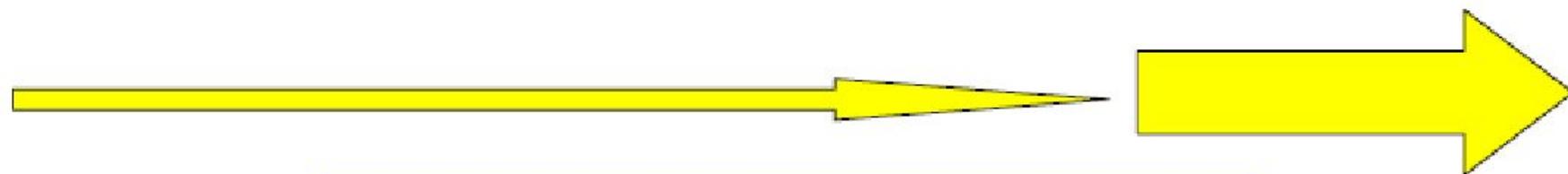
7. Соединения $\text{Tl}(\text{III})$ – сильные окислители в растворе



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



Увеличение силы оснований



Усиление окислительной способности

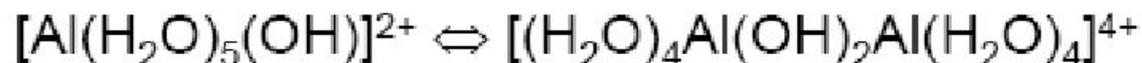
Немонотонность свойств

как следствие особенностей электронной конфигурации

Аквакомплексы Al

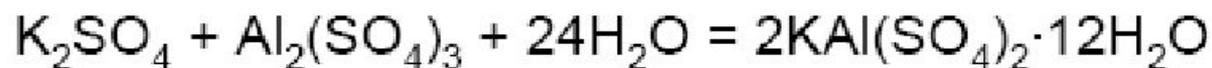


гидролиз

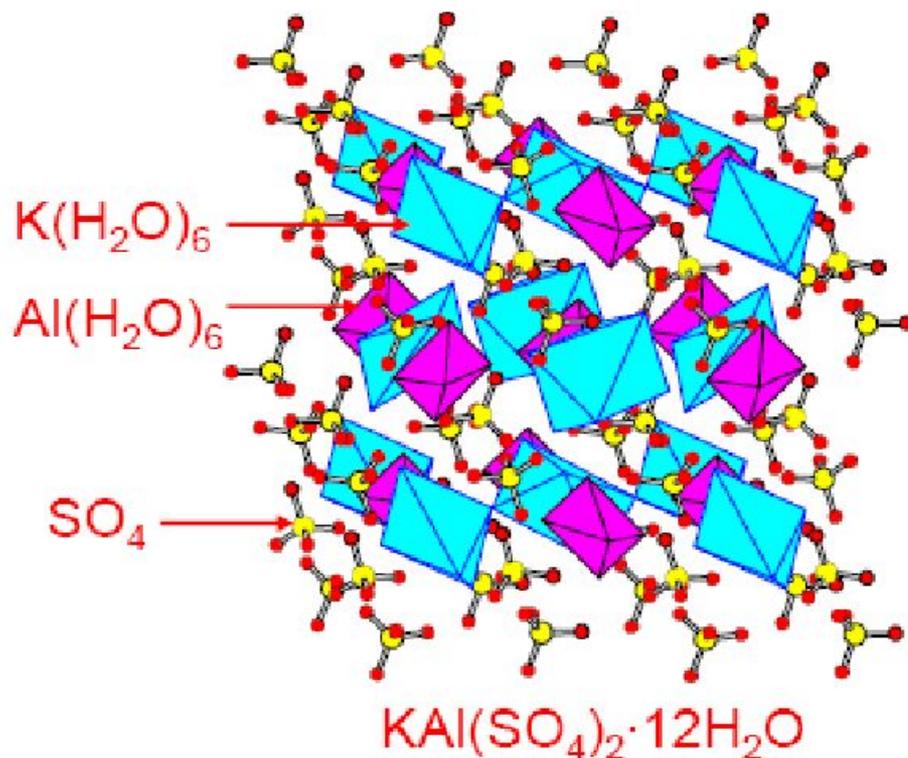
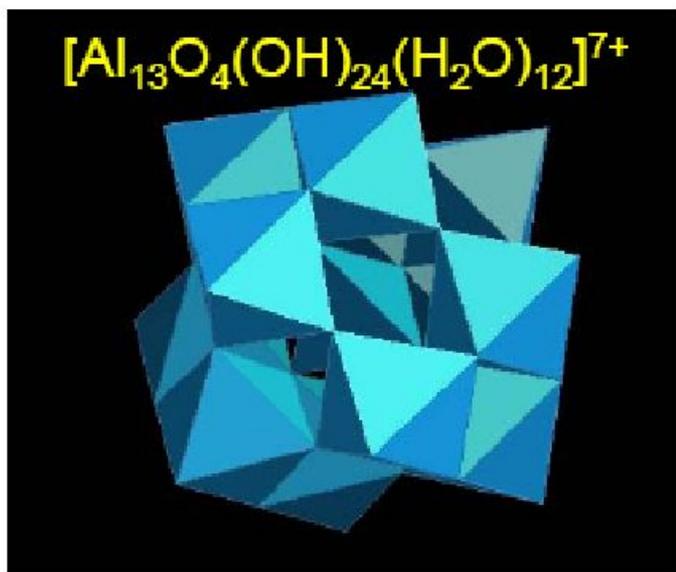


димеризация

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



квасцы

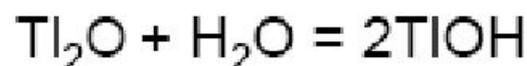


Соединения Tl(I)

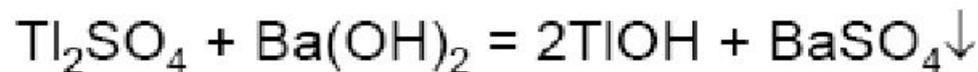
1. Оксид и гидроксид Tl(I) устойчивы



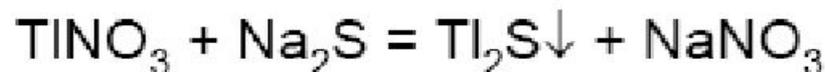
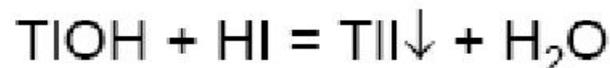
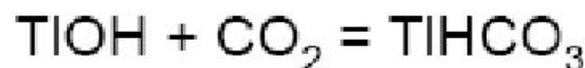
черный, т.пл. 300 °С



желтый



2. TlOH – сильное основание



3. Tl(I) не образует устойчивых комплексов



4. Tl(I) окисляется в щелочной среде

