

13 група (B, Al, Ga, In, Tl)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

26 лютого 2011 р.

Характеристика і структура атомів 13 групи

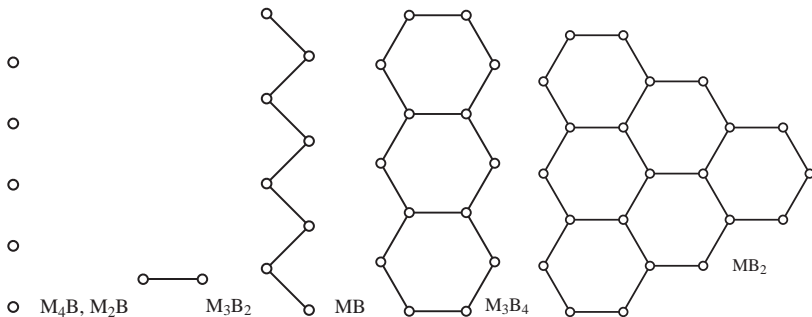
- За класифікацією Некрасова В і Al — типові елементи, Ga, In, Tl — об'єднуються в підгрупу Ga.
- У атомів 13 групи на зовнішньому квантовому шарі по 3-и електрони (ns^2np^1). У Al — 1 стабільний ізотоп, у решти — по 2.
- Радіуси атомів і I_1 змінюються по підгрупі не монотонно.

	B	Al	Ga	In	Tl
В природі % мол.	$5 \cdot 10^{-4}$	8.8	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Ступені окиснення	-3, +3	+3, +1	+2, +3	+1, +2, +3	+1, +3

Фізичні та хімічні властивості бору

- Безпосередньо В взаємодіє лише з F_2
$$(2B + 3F_2 \xrightarrow{\text{Зв. } t^\circ} 2BF_3)$$
- При $400 - 700^\circ C$ В взаємодіє з O , N , S , Hal :
$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3, \quad 2B + 3S = B_2S_3,$$
$$2B + N_2 \xrightarrow{1200^\circ C} 2BN$$
$$3Cl_2 + 2B = 2BCl_3, \quad B + H_2 \neq$$
- При сильному нагріванні відновлює навіть стійкі оксиди:
 SiO_2 , P_2O_5 , NO , H_2O , CO
$$3SiO_2 + 4B = 3Si + 2B_2O_3$$
$$5B + 3NO = 3BN + B_2O_3$$

Сполуки бору з металами (бориди)



Сполуки бору з металами (бориди)

- Бориди d - і f - елементів тверді, вогнетривкі (2000 – 3000°C), хімічно інертні речовини, часто мають незвичайні властивості (ЕПр, теплопровідність) (ZrB_2 , TiB_2 в 10 раз більша, чим у Zr і Ti , $T_{пл.}$ на 1000°C > чим у Ti і Zr).
- Монобориди BP і BA_s — високотемпературні напівпровідники.
- Бориди s - елементів і деяких d - елементів (типу MB) хімічно активні, розкладаються кислотами.

Сполуки бору (+3)

Галогеніди, оксиди, сульфіді, нітриди

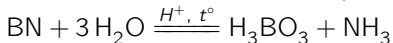
■ Нітрид бору (BN): 2-і модифікації:

- 1 при взаємодії простих речовин утворюється модифікація з гексагональною атомно-пошаровою структурою типу графіту (sp^2 -гібридизація).

Відстань між шарами в BN (3.34 \AA) $<$ чим у графіта (3.40 \AA)

У BN через це металічні властивості зникають $\Delta E = 1.6$ ев. "Білий графіт" — напівпровідник, легко розшаровується на пластинки, вогнетривкий ($T_{\text{пл.}} = 3000^\circ\text{C}$), водою розкладається повільно при нагріванні.

Розкладання посилюється при дії розбавлених кислот:



Сполуки бору (+3)

Галогеніди, оксиди, сульфідиди, нітриди

- 2 У другій модифікації BN (боразон або ельбор) атоми B і N знаходяться в sp^3 – гібридному стані:

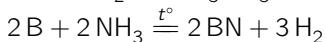
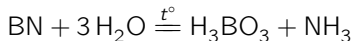
Ця модифікація має кристалічну структуру алмазу. Вона утворюється із гексагональної при 1800°C і $P = 60 - 80$ тисяч атм. Це перетворення аналогічне перетворенню графіту в алмаз.

Боразон має надзвичайно високу твердість (деякі зразки дряпають навіть алмаз), стійкий на повітрі.

Механічно і термічно більш стійкий (в вакуумі до 2700°C) на повітрі до 2000°C (алмаз на повітрі до 900°C).

Діелектрик.

На відміну від алмазу розкладається H_2O при нагріванні:

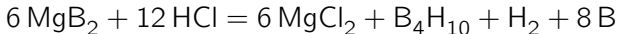


Широко застосовується в техніці.

Сполуки бору (+3)

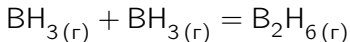
Гідриди бору (борани)

- Гідриди бору (борани): За способами одержання і за властивостями нагадують силани.



- Найпростіша сполука бору з водородом BH_3 в звичайних умовах не існує.

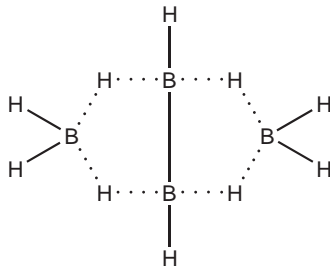
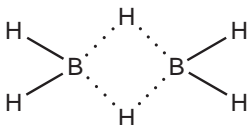
Це пояснюється її координаційною ненасиченістю і неможливістю утворення делокалізованого π – зв'язку, який стабілізував би sp^2 – гібридний стан атома В. Таке насичення виникає при сполученні цих молекул–радикалів одна з одною:



Сполуки бору (+3)

Гідриди бору (борани)

- Відомі гідриди бору складу B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} . Найпростішими представниками є гази — B_2H_6 , B_4H_{10} ; рідини — B_5H_9 , B_6H_{10} ; тверді речовини — $B_{10}H_{14}$



Пунктиром позначені трьохцентрові зв'язки.

Сполуки бору (+3)

Гідриди бору (борани)

- Борогідриди — сполуки з дефіцитом електронів.
- В B_2H_6 число валентних електронів — 12, а зв'язків — 8, тобто їх не вистачає для утворення 8-ми звичайних двоцентрових зв'язків.

Трьохцентрові зв'язки виникають в результаті перекривання 2-х sp^3 -гібридних орбіталей В (від кожного атома по одній) і 1s-орбіталі атома гідрогену. Дві кінцеві групи BH_2 розміщені в одній площині, а атоми Н і В зв'язані звичайними двоцентровими зв'язками.

Два ж центральних атоми Н розміщені симетрично над цією (і під нею) площиною і об'єднані з В трьохцентровим зв'язком.

Сполуки бору (+3)

Гідриди бору (борани)

- В молекулі пентаборану B_5H_9 електрони делокалізовані ще в більшій мірі і утворюють п'ятицентровий зв'язок. Внаслідок делокалізованості зв'язку КЧ в B_5H_9 дорівнює 6.
- Дефіцит електронів в боранах усувається приєднанням ними електронів в процесі взаємодії з лужними металами:
$$2K + B_2H_6 = K_2[B_2H_6]$$
$$4K + B_4H_{10} = K_4[B_4H_{10}]$$
- Ці аніонні комплекси називаються боранатами. В них немає делокалізованих зв'язків. Більшість із них на повітрі самозаймаються.

Сполуки бору (+3)

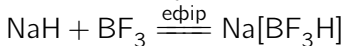
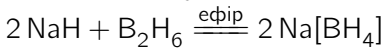
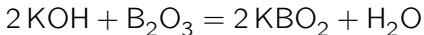
Гідриди бору (борани)

- Бороводні хімічно активні. Ракетне паливо.
- Розкладаються водою, спиртом:
$$\text{B}_2\text{H}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{BO}_3 + 6 \text{H}_2$$
- Отруйні, мають неприємний запах.
- Між боранами, силанами і вуглеводнями є відмінності (в боранах крім ковалентного зв'язку — Н— зв'язок).

Сполуки бору (+3)

Бінарні сполуки

- Бінарні сполуки бору (III) кислотні.
- З основними сполуками вступають в реакції комплексоутворення:



Сполуки бору (+3)

Галогеноборати

- Із аніонних комплексів бору (III) — боратів найбільш прості за складом: фтороборат BF_4^- , фторогідроксоборати $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, фторогідроборат $[\text{BF}_3\text{H}]^-$, гідроборат $[\text{BH}_4]^-$ — sp^3 — гібридизація
- Тетрафтороборати: основні — NaBF_4 , $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, кислотні — $\text{NO}[\text{BF}_4]$, $\text{I}[\text{BF}_4]$, амфотерні — $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$.
- $\text{H}[\text{BF}_4]$ — в чистому вигляді не одержана. У водному розчині $\text{H}_3\text{O}[\text{BF}_4]$ сильна кислота.
- Одержання:
 - 1 $\text{BF}_3 + \text{HF} = \text{H}[\text{BF}_4]$
 - 2 $\text{BF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3 \text{HF}$
 $\text{BF}_3 + \text{HF} = \text{H}[\text{BF}_4]$
 - 3 $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4 \text{HF} = \text{HBF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

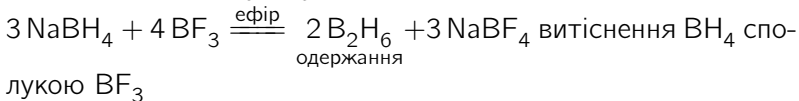
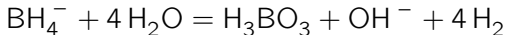
Сполуки бору (+3)

Гідридоборати

- Гідридоборати: лужних і лужноземельних металів — це типові солі і в твердому стані стабільні.
- $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, $\text{In}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ — легкоплавкі, ковалентні.
рідина
- Зв'язки в гідридоборатах лужних і лужно-земельних металів переважно іонні (дефіцит електронів усувається).



- Сильні відновники. У H_2O гідридоборати розкладаються.



Сполуки бору (+3)

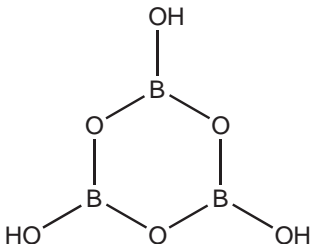
Оксоборати

- Оксоборатні комплекси подібно оксиду В — полімерні. Структурними одиницями оксоборатів є плоскі трикутні структури BO_3 і тетраедри BO_4 . Способи сполучення різноманітні.
- В гідратованих оксоборатах навкруги атома В координуються OH — групи. Все це пояснює велику різноманітність складу і структур оксоборатів.
- Оксоборати гідрогену: білі кристалічні речовини, погано розчинні у воді. H_3BO_3 має пошарову ґратку із молекул H_3BO_3 , сполучених $\text{H}\cdots$ зв'язками, шари сполучені міжмолекулярними силами.
- Це дуже слабка одноосновна кислота:
$$\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{B(OH)}_4^- + \text{H}^+ \quad pK = 9.15$$

Сполуки бору (+3)

Оксоборати

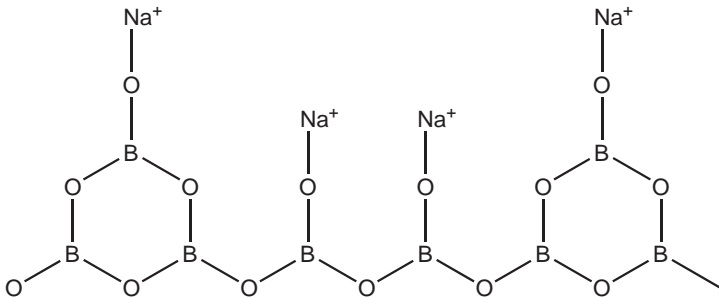
- Одержують гідролізом галідів, боранів і др.
- При нагріванні: $\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightleftharpoons{-\text{H}_2\text{O}} \text{HBO}_2 \xrightleftharpoons{-\text{H}_2\text{O}} \text{B}_2\text{O}_3$
- Поліметаборати: Найпростіший $(\text{HBO}_2)_3$.



Сполуки бору (+3)

Оксоборати

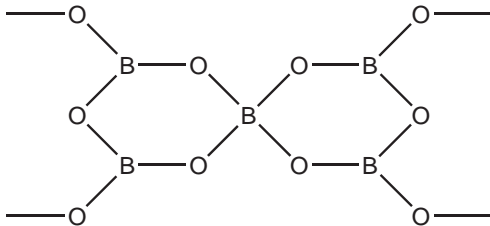
- Більш різноманітні борати складної структури, наприклад $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$



Сполуки бору (+3)

Оксоборати

- Крім sp^2 – гібридного стану атоми В в оксоборатах можуть знаходитися і в sp^3 – гібридному стані, тобто утворюють 4σ – зв'язки



- Поліборати в розчинах легко гідратуються. Тому при дії на них кислот виділяється ортоборна кислота за схемою
$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7,$$
$$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3$$

Сполуки бору (+3)

Оксоборати

- При дії ж лугів на H_3BO_3 знову утворюються поліборати
$$4 \text{H}_3\text{BO}_3 + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{O}$$
- Більшість поліборатів у воді не розчиняється. Розчиняються поліборати s - елементів I групи ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — бура).
- Безводні оксоборати одержують сплавленням:
$$\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{сплав.}} \text{Ca}(\text{BO}_2)_2$$
- Поліборати легко переходять в скловидний стан. При прокалюванні деяких солей з бурою утворюються подвійні високомолекулярні поліметаборати — стекла $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ — зелене, $2 \text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$ — синє.
Це використовується в аналітичній хімії для відкриття деяких d - елементів.

Сполуки бору (+3)

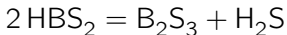
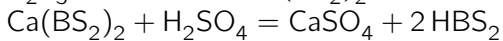
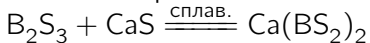
Оксоборати

- Здатність бури розчиняти оксиди використовують при па-янні.
- Виробництво скла (пірекс, ієнське скло). Боросилікатні сте-кла (BO_3 і BO_4 в ґратці силікатів).

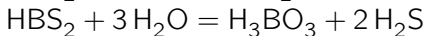
Сполуки бору (+3)

Сульфідоборати

- Сульфідоборати: за структурою і властивостями нагадують оксоборати:



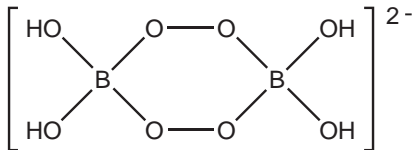
- HBS_2 — нестійка у H_2O :



Сполуки бору (+3)

Перборати

- Перборати: нестійкі сполуки, сильні окисники. Будова вивчена недостатньо. $K_2H_2B_2O_7$, NaH_2BO_6 , NH_4BO_3 , KBO_3 .
- В кристалах знайдено аніони $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$

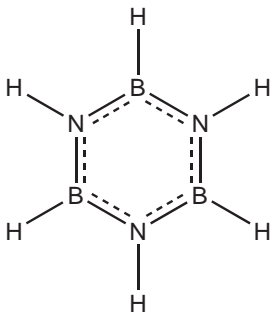


- Перборати одержують дією H_2O_2 на борати:
 $KBO_2 + H_2O_2 = KBO_3 + H_2O$
- Відбілююча дія перборатів використовується в миючих засобах (порошках), при розкладанні перборатів виділяється H_2O_2 .

Сполуки бору (+3)

Бороорганічні сполуки

- Бороорганічні сполуки. Останнім часом увагу дослідників привертають бороорганічні сполуки, які містять гетеро-ланцюги B—O—B, B—N—B, B—P—B, B—S—B, обрамлені органічними радикалами.
- Особливий інтерес викликають похідні боразолу $B_3N_3H_6$. Інколи його називають "неорганічним бензолом" — рідина, $T_{\text{кип.}} = 55^\circ\text{C}$, за властивостями нагадує бензол.

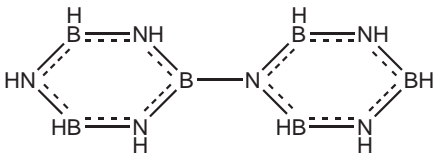


Сполуки бору (+3)

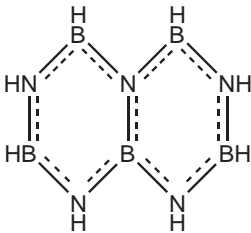
Бороорганічні сполуки

- Серед похідних боразолу виділені також:

аналог дифенілу



і аналог нафталіну



Сполуки бору (+3)

Бороорганічні сполуки

- Ці сполуки представляють як теоретичний, так і практичний інтерес.

Бороорганічні сполуки — масло— і термостійкі. Ракетне паливо.

- Як видно із вишевикладеного сполуки бору з нітрогеном за багатьма властивостями нагадують сполуки С: по дві модифікації у карбону і нітриду бору (графіто— і алмазоподібна), боразол і його похідні і бензол з похідними.
- Ця подібність пояснюється тим, що в усіх цих сполуках 4-х ковалентні атоми В і N імітують структуру атома С. Четвертий зв'язок В--N виникає за рахунок використання $2s^2$ електронної пари N : і вільної $2p_z$ орбіталі атома В: sp^3 — гібридизація.

Будова
oooo

Проста речовина
oooo

Сполуки
oooooooooooooooooooooooooooo