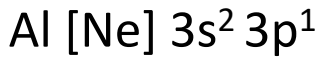


	B	Al	Ga	In	Tl
Kovalentni radijus/pm	88	130	122	150	155
Metalni radijus/pm		143	153	167	171
Ionski radijus(M ⁺³)/pm		54	62	80	89 (159 Tl ⁺)
$t_t / ^\circ\text{C}$	2076	660,4	29,8	156,6	304
$t_v / ^\circ\text{C}$	3927	2470	2400	2072	1473
1. $E_i / \text{kJ mol}^{-1}$	799	577	579	558	590
2. $E_i / \text{kJ mol}^{-1}$	2427	1817	1979	1821	1971
3. $E_i / \text{kJ mol}^{-1}$	3660	2745	2963	2704	2878
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	26,7	42,5	28,9	28,9	
χ_p	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
$E^\ominus (\text{M}^{3+};\text{M})/\text{V}$		-1,68	-0,53	-0,34	+0,72

**Elektronska konfiguracija – $ns^2 np^1$
oksidacijsko stanje +III → teži elementi grupe +I**

Skandidna kontrakcija (Kontrakcija d-bloka):

Javlja se kod svih poslije-prijelaznih elemenata, najizraženija u 13. grupi.
Atomski i ionski radijusi manji nego li je očekivano

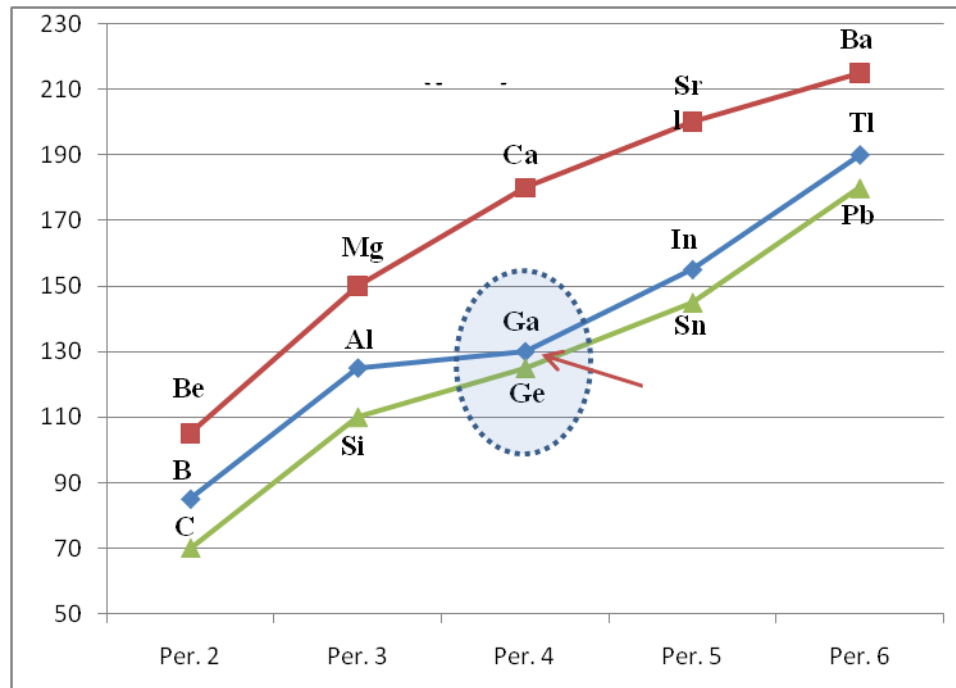


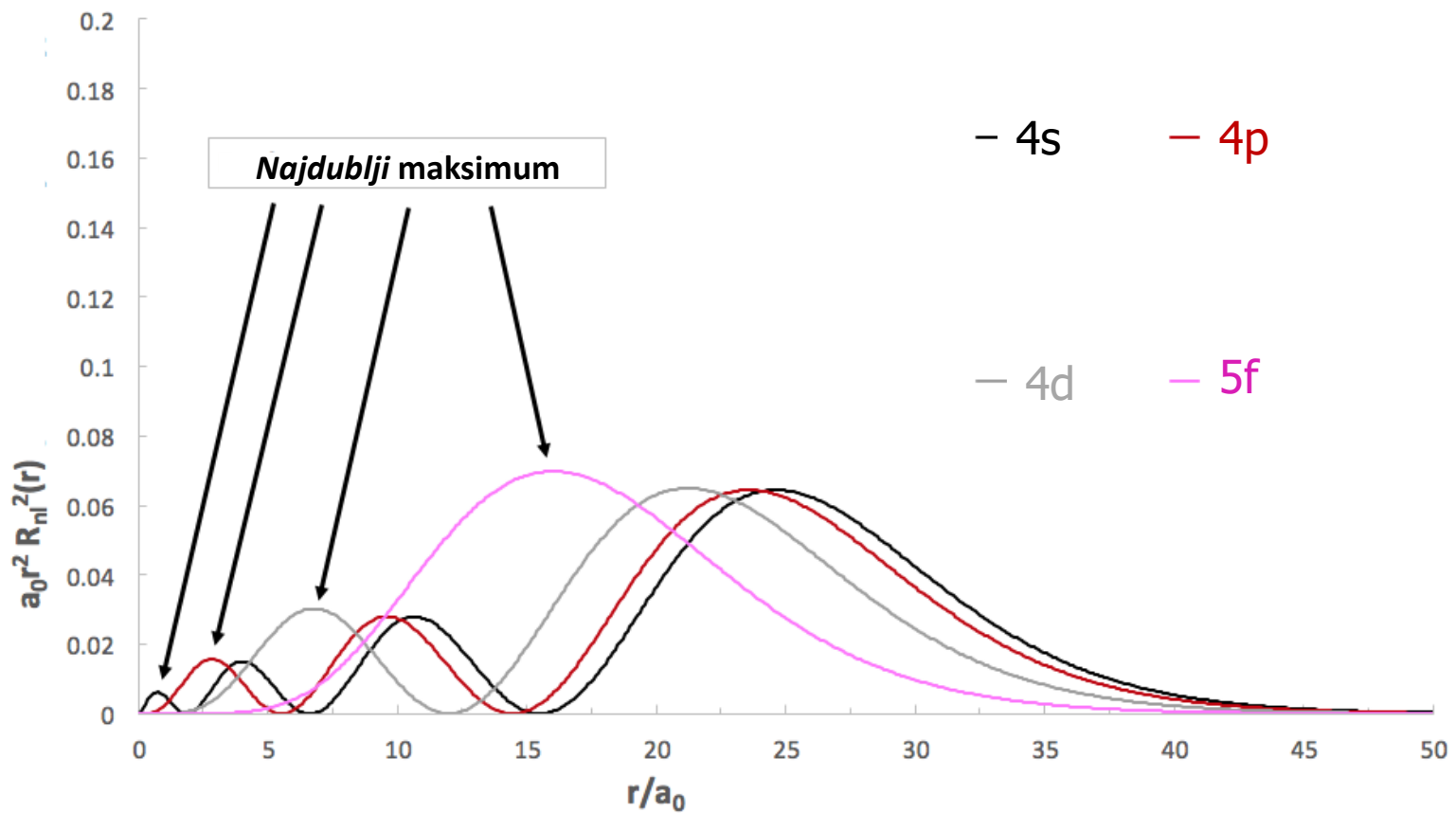
$$r(\text{Al}^{3+}) = 54 \text{ pm}$$



$$r(\text{Ga}^{3+}) = 62 \text{ pm}$$

Atomski radijus/pm





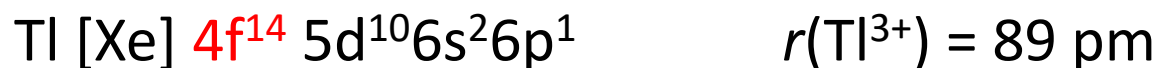
Distribucija radijalne elektronske gustoće za $n = 4$

d-elektroni iz $n-1$ slabo zasjenjuju naboj jezgre – jezgra jače privlači s i p elektrone iz ljuske $n-1$ (radijusi iona Ga^{3+} , Ge^{4+} ... manji nego je očekivano), p elektron(e) i iz ljuske n (atomske radijusi manji nego je očekivano).

Jače su privučeni elektroni ns od np – veći porast energije ionizacije za dva elektrona ns

Lantanodina kontrakcija:

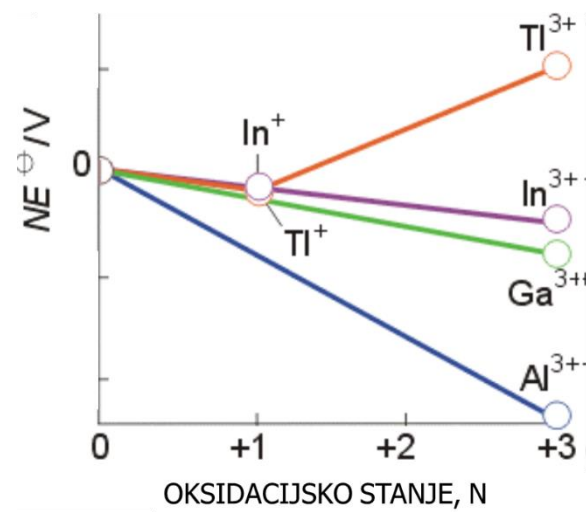
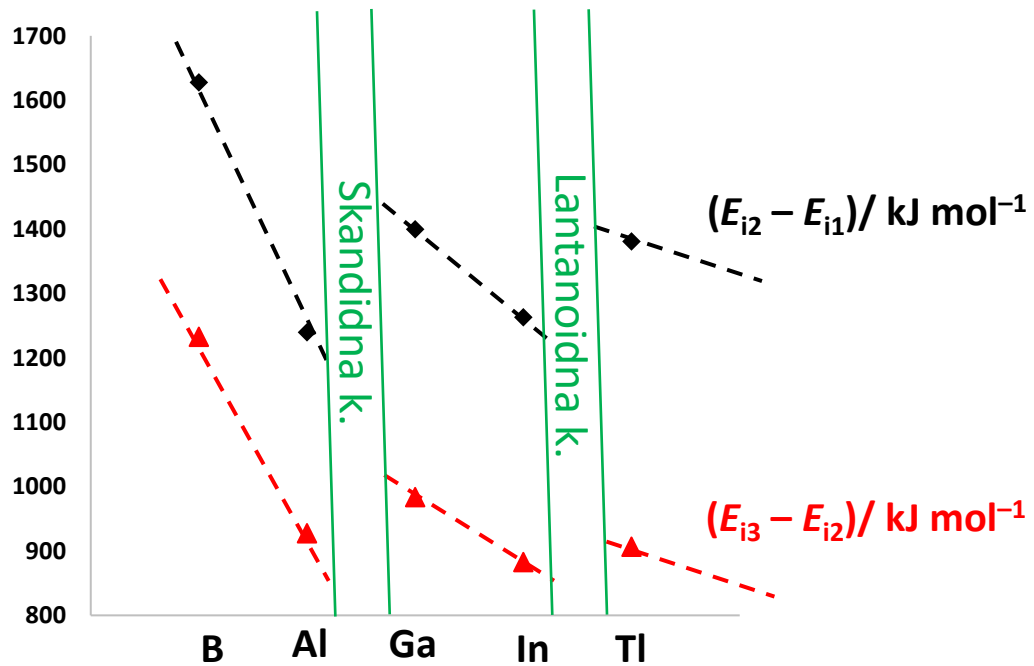
Javlja se kod svih elemenata koji slijede iza lantanoidâ (najizraženija u 4. grupi)



f-elektroni iz $n-2$ također slabo zasjenjuju naboj jezgre – jezgra još jače privlači s i p elektrone iz ljuske ljuske n (atomske radijusi još manji nego je očekivano).

Opet jače su privučeni elektroni ns od np – još veći porast energije ionizacije za dva elektrona ns – otežava se njihovo otpuštanje i dodatno stabilizira niža oksidacijska stanja (Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...) – ‘*efekt inertnog para*’.

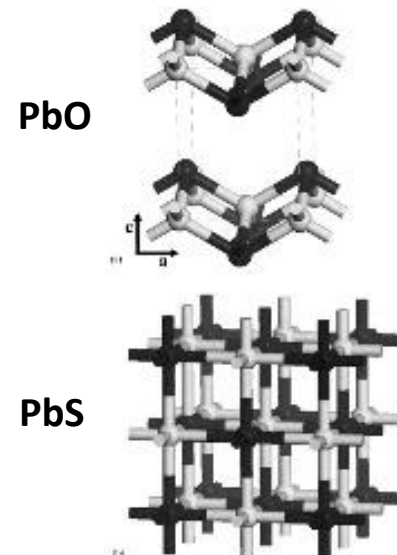
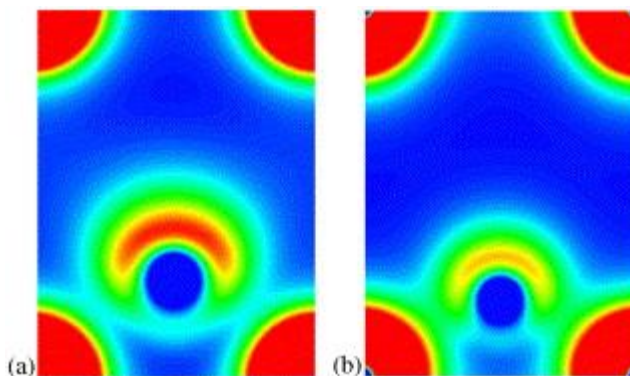
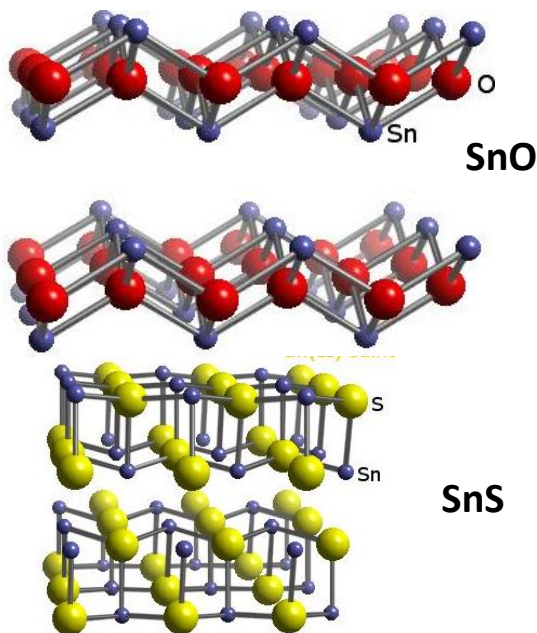
12	13	14	15	16	17	18
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cd (II)	In (III)	Sn	Sb	Te	I	Xe
Hg (0)	Tl (I)	Pb (II)	Bi (III)			



Efekt inertnog para:

Ioni n -te periode koji sadrže ns elektronski par

- Što je n veći, to je efekt toga para na stereokemiju manji
- U 6. periodi, efekt naglo opada (lantanoidna kontrakcija) – to slabiji što je teži element [(Tl⁺) > Pb²⁺ > Bi³⁺ > Te(IV)]: usp. koordinaciju Sn(II) i Pb(II) ('hemidirekionalna koordinacija'), geometriju SeF₆²⁻ i TeF₆²⁻ (pravilniji oktaedar u slučaju Te)



Nevezni par na Pb(II) u PbO i hipotetskom izostrukturnom PbS

A. Walsh, G. W. Watson, *J. Solid State Chem.*, 178, 2005, 1422.

Bor

- od lat *baurach*, *boracum*, *borax* = boraks (mineral $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$ i hidrati, poznat od oko VIII. st.)

1808. H. Davey, J. L. Gay-Lussac, L. J. Thenard → elementarni bor

Glavna ruda danas: kernit ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Oko 4 Mt B_2O_3 godišnje većinom kao borna kiselina ili boraks (natrijev tetraborat) – proizvodnja fiberglasa, dodatak staklima (Pyrex), keramike (npr. borov karbid za oklopna vozila), legure, gnojiva, detergentski (perborati), neodimijski magneti, nuklearni reaktori...

Turmalini ($\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3\text{T}_6\text{O}_{18}\text{W}_4$)

X = Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , vakancija

Y = Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , vakancija;

Z = Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ;

T = Si^{4+} , Al^{3+} ;

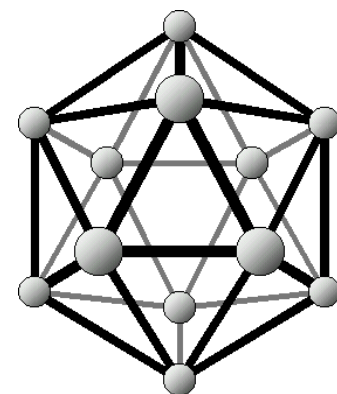
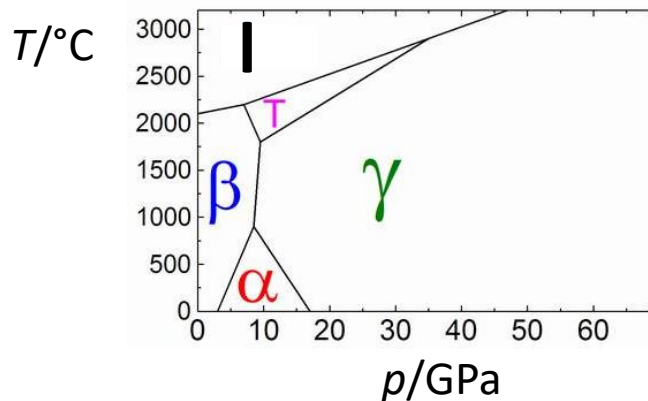
W = OH^- , F^- , O^{2-} ;

drago, poludrago (ili pak bezvrjedno) kamenje – ovisno o X, Y, Z, T, i W

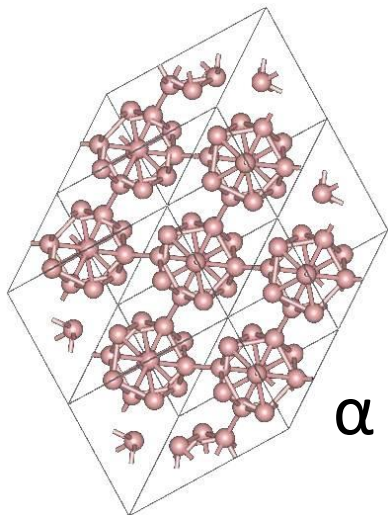


Alotropske modifikacije

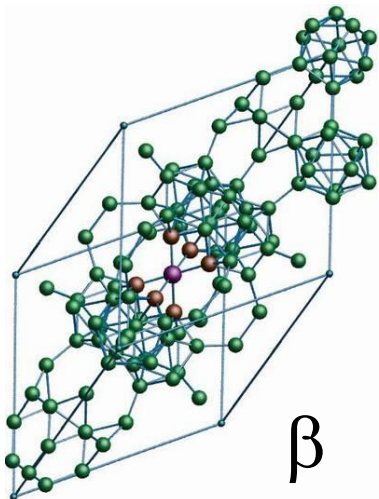
14 (ili više) modifikacija – najuobičajeniji (stabilan pri n.o.): β - romboedarski
($Z = 105$, $t_t = 2250$ °C)



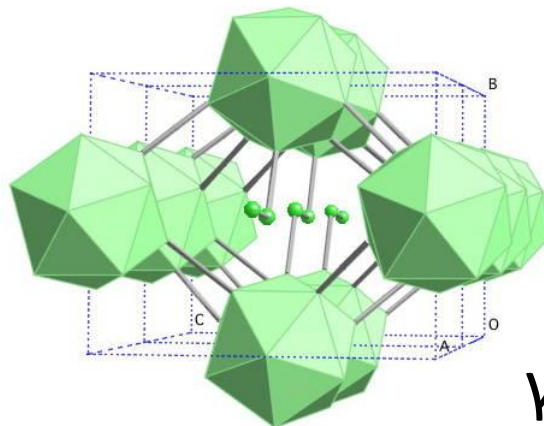
osnovni strukturni motiv u većini \rightarrow ikozaedar B_{12}



α



β



γ

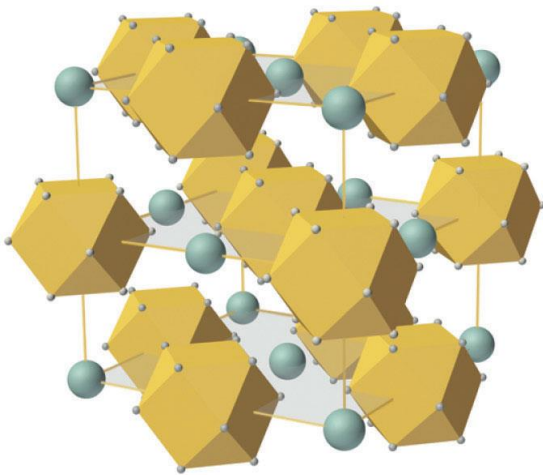
Najlakše se pak pripravlja amorfni bor: B_2O_3 (ili $\text{B}(\text{OH})_3$) + $3\text{Mg} \rightarrow 2\text{B} + 3\text{MgO}$

Boridi

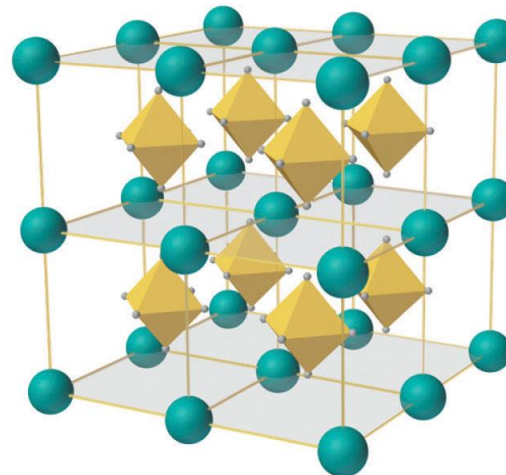
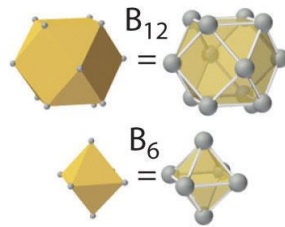
Borom siromašni i borom bogati (u rasponu od $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ do YB_{66})

Jako varijabilnih struktura i svojstava, ali

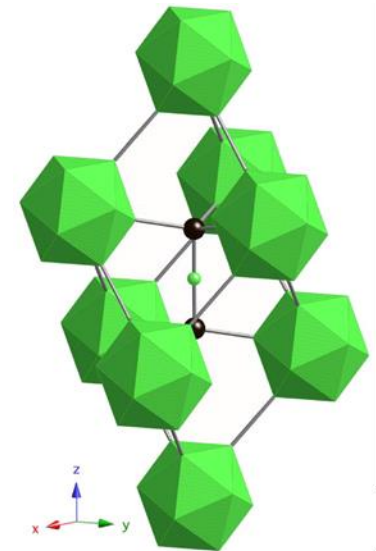
Često u strukturama sadrže ikozaedre B_{12} ili njihove fragmente (ponekad i druge pravilne poliedre npr. oktaedre B_6)



(a) ScB_{12}



(b) CaB_6



B_4C

Hidridi bora – borani

$\text{BH}_3 \rightarrow$ jako reaktivan, ne može se izolirati –
dimeri i viši borani te kompleksi (npr.
 $[\text{BH}_4]^-$)

Borani \rightarrow tri osnovna strukturna tipa:

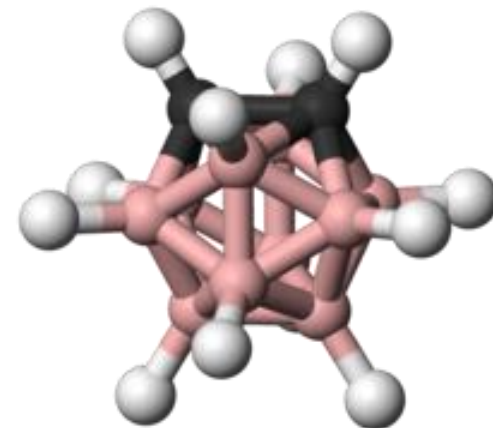
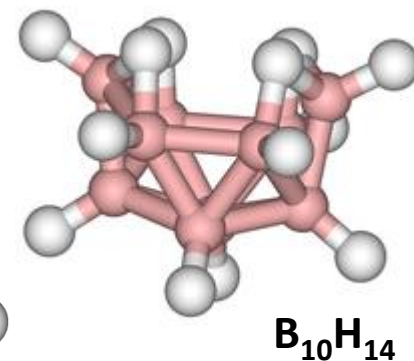
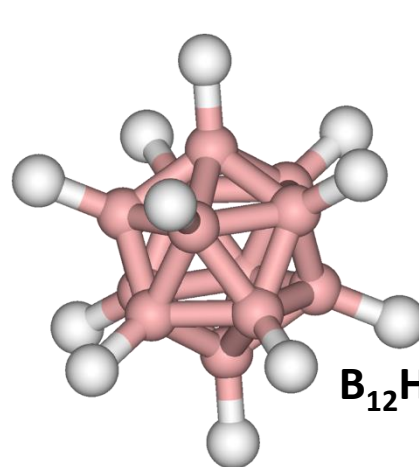
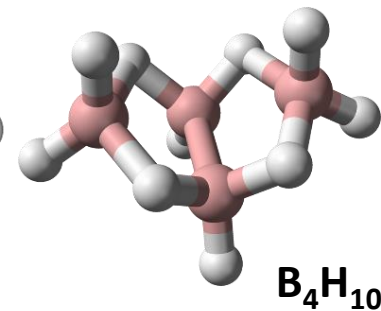
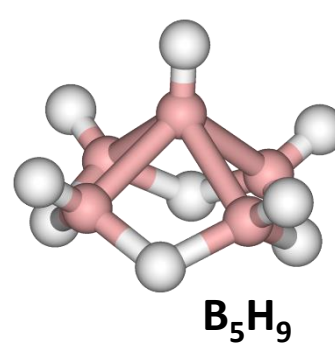
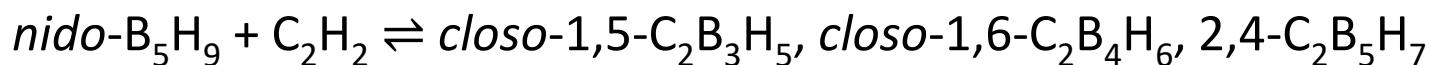
a) *closo* $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$

b) *nido* $[\text{B}_n\text{H}_{n+4}]$

c) *arachno* $[\text{B}_n\text{H}_{n+6}]$

Većinom sadrže veze B–B i strukture im često
sadrže fragmente ikozaedara B_{12}

Nido- i *arachno-* reagiraju s acetilenom i
drugim spojevima ugljika – karborani

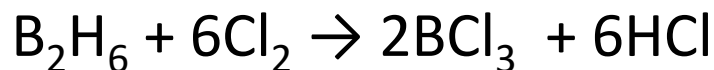
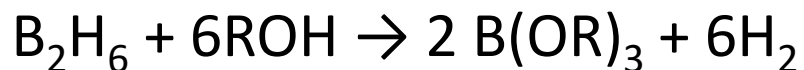
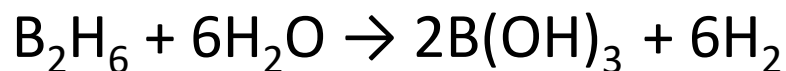


'o-karboran'
 $(\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12})$

Najvažniji predstavnik – diboran (diboran(6))

Bezbojan piroforan plin,

dobija se reakcijom borova trifluorida s litijevim hidridom, litijevim aluminijevim hidridom ili natrijevim borhidridom (tetrahidridoboratom)



Halogenidi bora – BX_3

Planarne elektronima deficitne molekule

Od fluorida prema jodidu raste

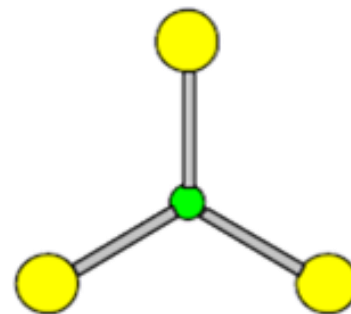
Lewisova kiselost

a opada:

stabilnost

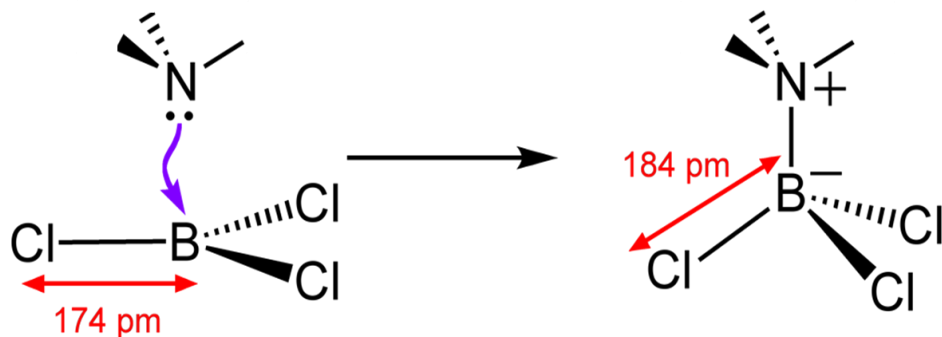
otpornost prema hidrolizi

na sobnoj temperaturi svi hidroliziraju u bornu kiselinu – osim fluorida koji stvara kompleks s molekulom vode (jaka kiselina – deprotonira u hidrosotetrafluoroborat) – stajanjem prelazi u bornu kiselinu i (u vodi stabilni) tetrafluoroborat.

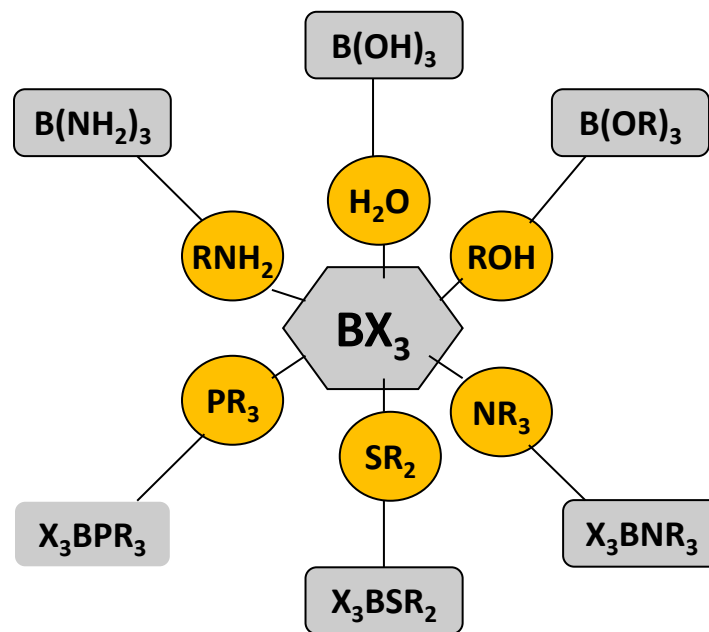


halogenid		$t_t / ^\circ\text{C}$	$t_v / ^\circ\text{C}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
BF_3	g	-127	-100	-1112
BCl_3	g	-107	12	-339
BBr_3	l	-46	91	-232
BI_3	s	49	210	21

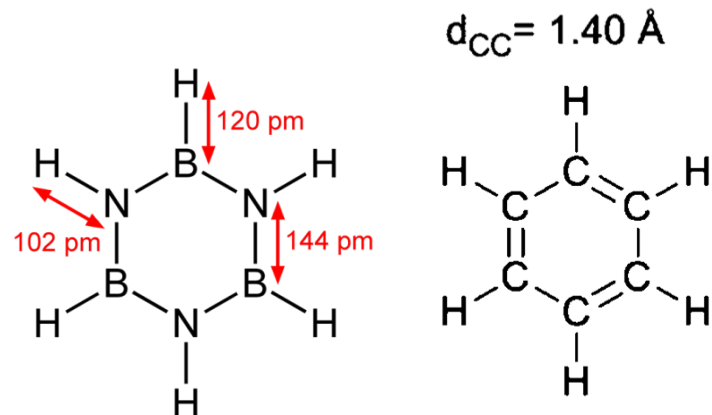
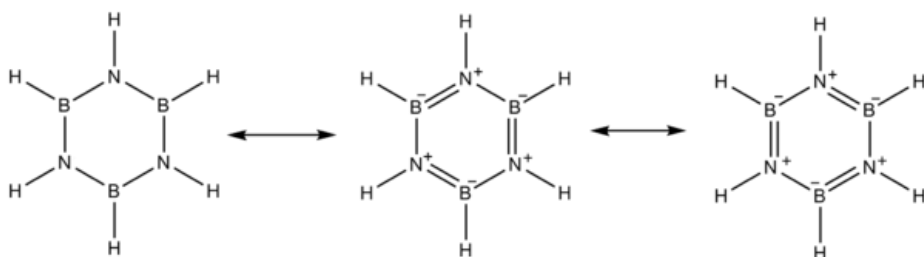
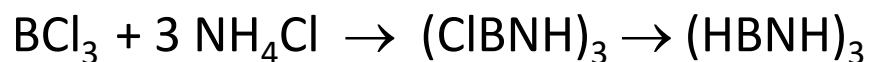
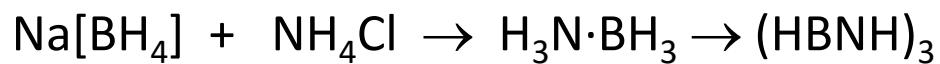
Borovi halogenidi kao Lewisove baze: $BX_3 + :NR_3$



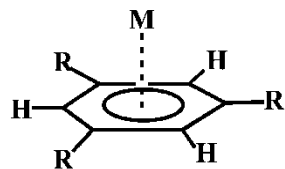
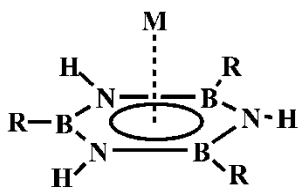
'piramidalizacija', 'rehibridizacija'



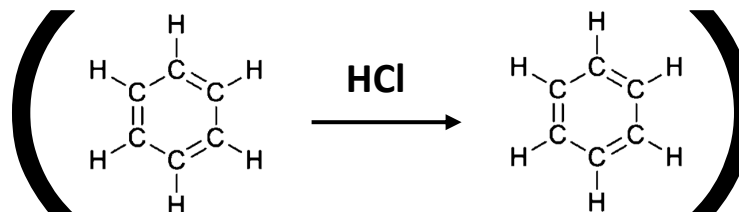
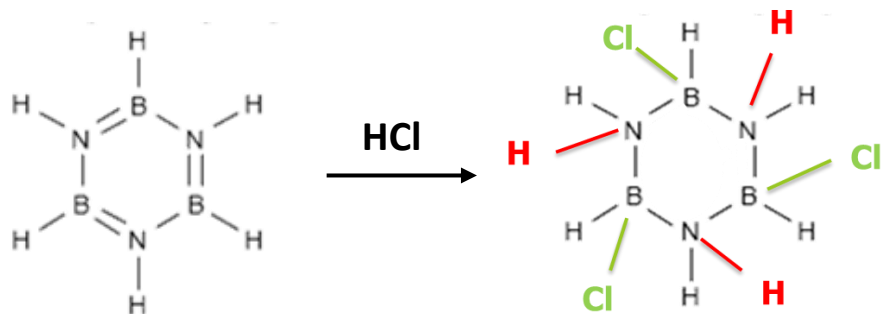
Veza B-N → Borazin



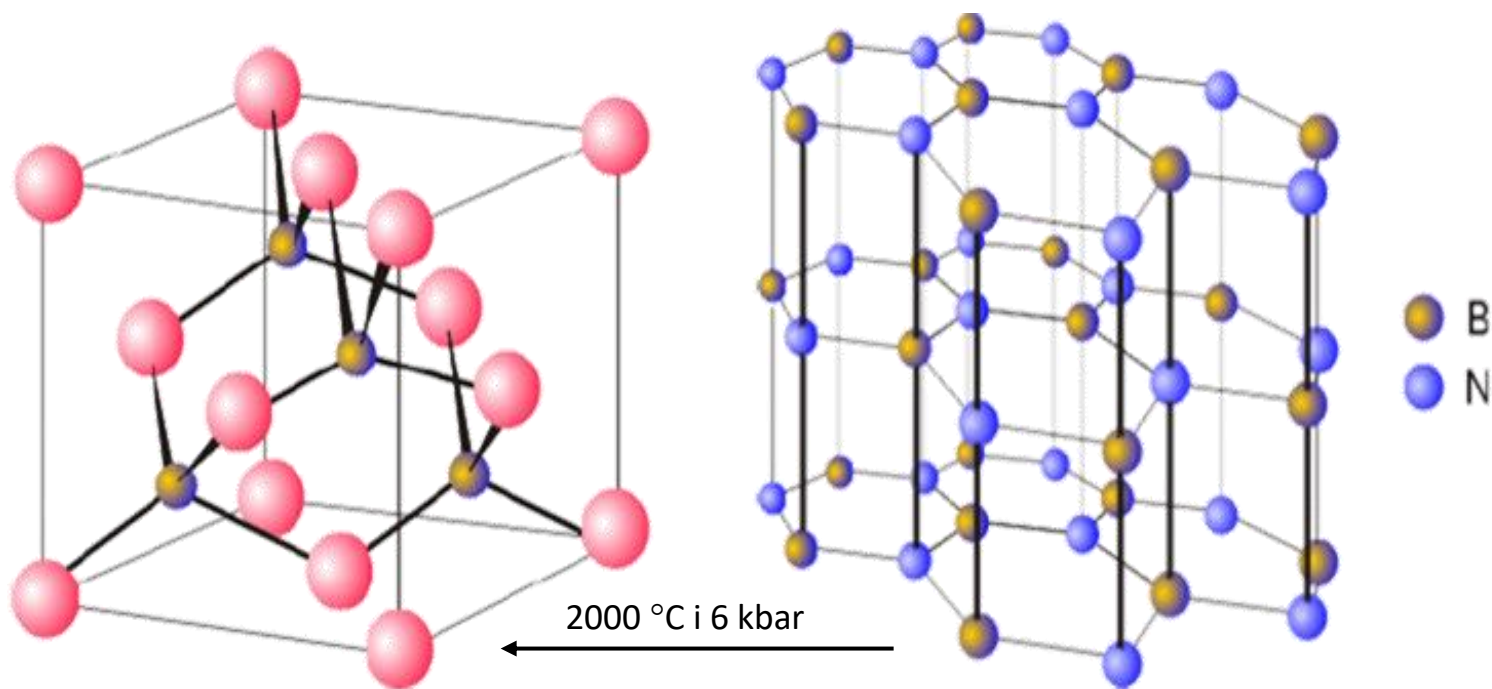
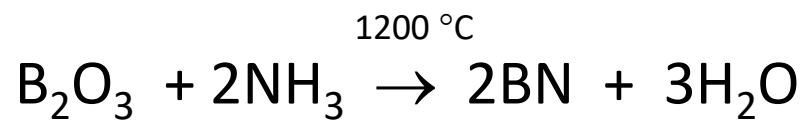
‘Anorganski benzen’ – sličniji *organskom* po strukturi nego po reaktivnosti



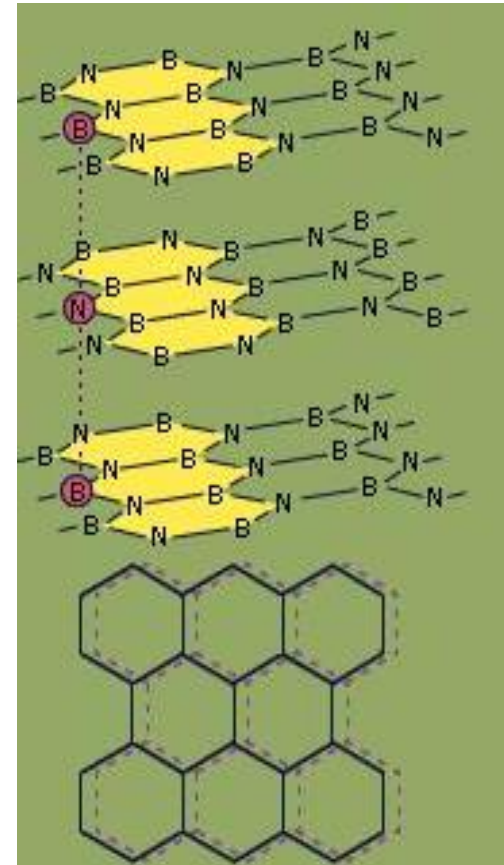
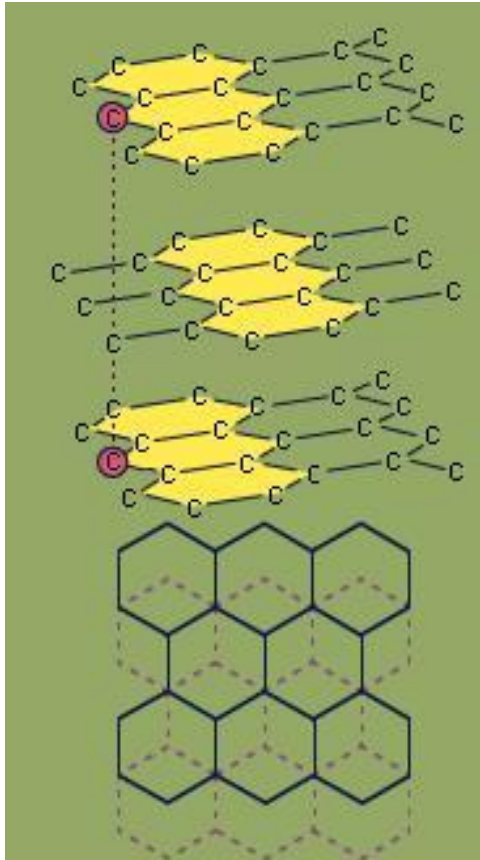
$M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+; R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$



Veza B-N → Borov nitrid



Borov nitrid vs. grafit



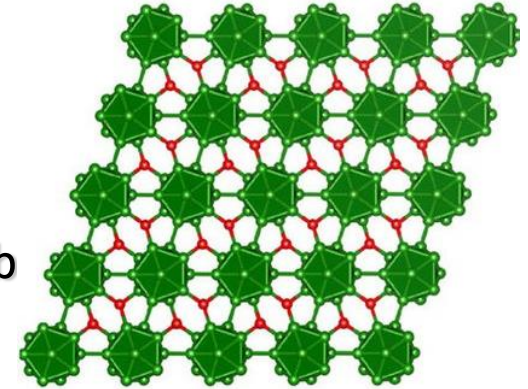
Oksidi bora

1. Suboksid (B_6O),

Redukcijom borova(III) oksida borom ili oksidacijom bora cinkovim oksidom

Kovalentna struktura: ikozaedri B_{12} premošteni kisikovim atomima

Keramički materijal niske gustoće, tvrd, kemijski inertan, dob vodič topline...



2. Borov(I) oksid (B_2O)

Nestabilan – teorijski pretpostavljen, eksperimentalno nepotvrđen

3. Borov(III) oksid

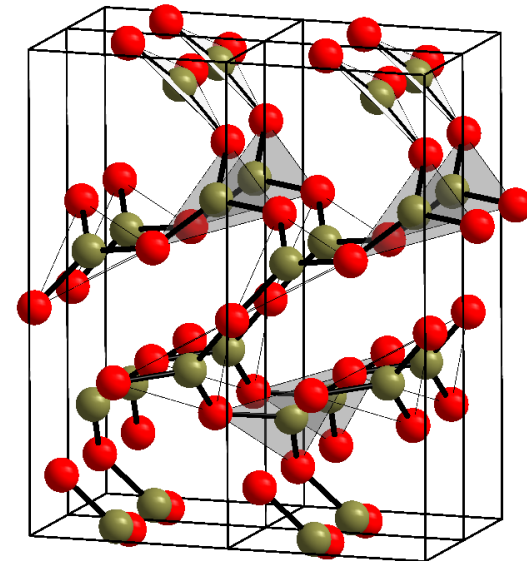
Najvažniji oksid bora

Zagrijavanjem borne kiseline

Trokuti BO_3 – svaki atom kisika premošćuje dva bora

Borosilikatna stakla, sirovina za elementarni bor i mnoge spojeve

Hlađenjem taline – borno staklo



Borna kiselina $B(OH)_3$

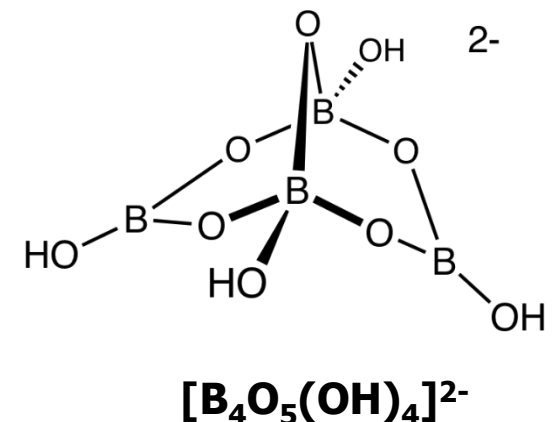
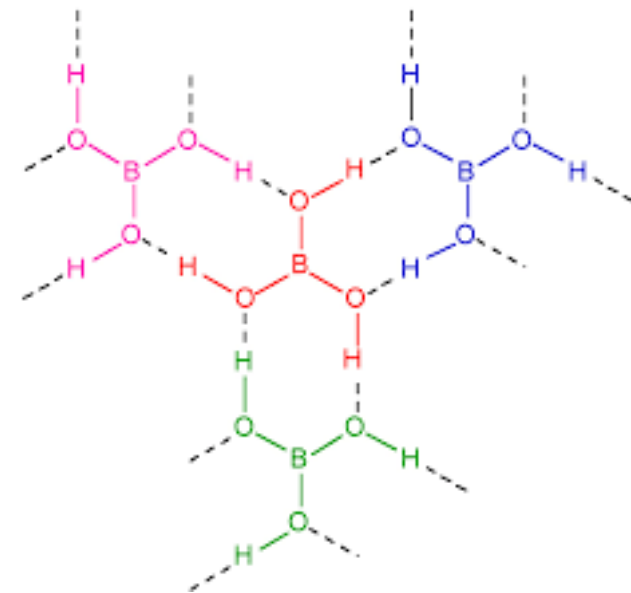
Slojevita struktura; slojevi povezani vodikovom vezom (3,12 Å između slojeva)

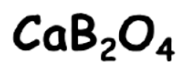
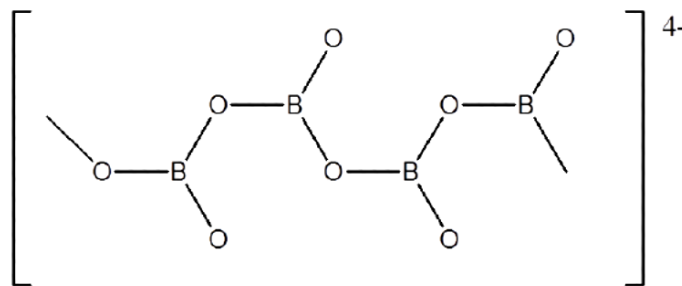
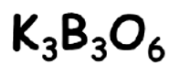
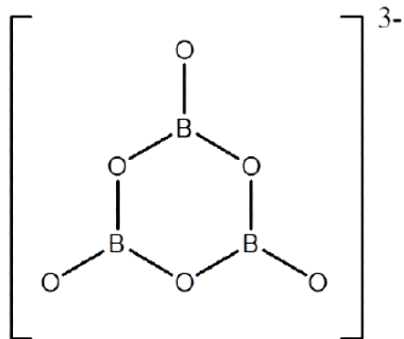
S alkoholima daje hlapljive estere (slični silikatnim esterima, ali stabilniji i bezopasniji)

Jako slaba kiselina (pK_a oko 9) – borat jaka (**Brønstedova**) baza, ali

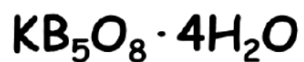
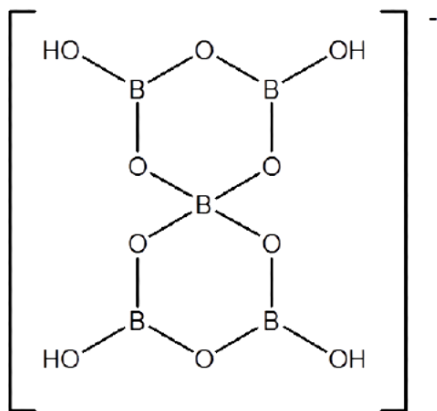
dodatkom vicinalnih diola pK_a pada na oko 4 (nastaje bis(diolato)borat – slaba baza) – povećanje koordinacijskog broja bora jer je borat također i (slaba) **Lewisova** kiselina

Iz istog razloga borat polimerizira – poliborati; najvažniji tetraborat (natrijeva sol = boraks u detergentima za mekšanje vode – netopljive soli sa zemnoalkalijskim metalima)

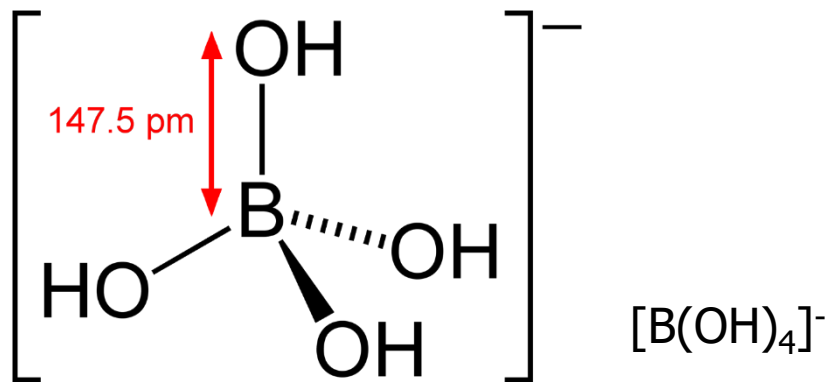




poliboradni anion - $(BO_2)_n^{n-}$

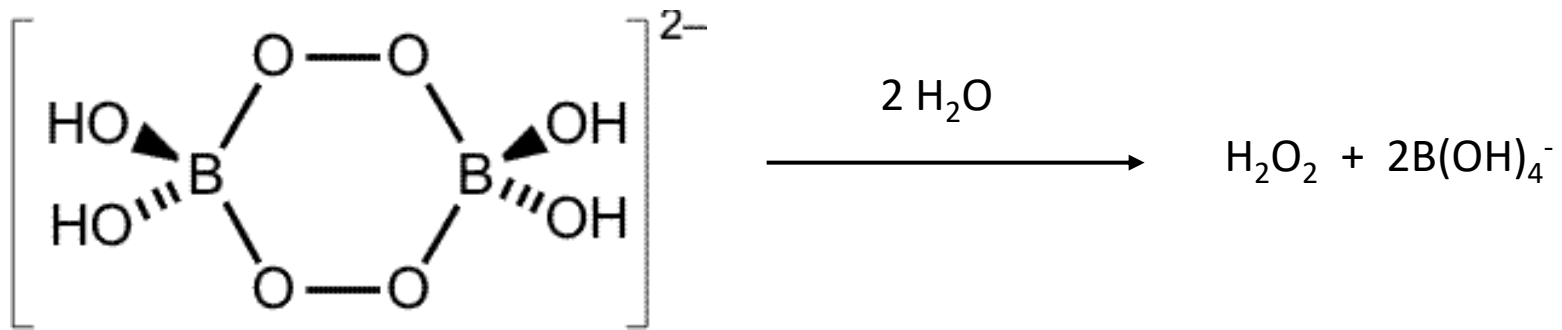


pentaboradni anion - $[B_5O_6(OH)_4]^-$



Peroksoborati

Na-perborat = $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – izbjeljivanje



Aluminij

od *Alumen* = stipsa, masovno iskapana od 7 st. p. n. e. (riječ se javlja u Plinijevoj *Hist. Natur.*)

1824. H. C. Ørsted → elementarni aluminij

legure → 1% Si ili Fe

godišnja proizvodnja Al > 50 Mt

Najvažnija ruda – boksit (i kriolit!);

Jak reducens ($E = -1,66$ V), pasiviziran slojem oksida na površini – eloksiranje (općenito *anodizacija*)

Kada se ukloni sloj oksida (kiselinom, lužinom, halogenima, kompleksiranjem, živom...) postaje jako reaktivan (agresivno korodiran zrakom i reagira s vodom – vidi:

<https://www.youtube.com/watch?v=IrdYueB9pY4&t=465s>

2:00; 5:30)



stipsa, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



boksit $Al_2O_3 \cdot xH_2O$



kriolit, Na_3AlF_6

Dobivanje Al – prvih 100 godina

U XVIII. st. pokušaji redukcije oksida koksom – bezuspješno

Davy (1807.): elektroliza rastaljenog oksida – legure

Benjamin Silliman (1813.): redukcija ugljenom u plamenu H_2/O_2 – dobio metal, ali je odmah izgorio.

Ørsted (1824.): redukcija bezvodnog klorida kalijevim amalgamom – nastao metal ‘nalik kositru’ [objavio otkriće 1825. u danskom časopisu koji nitko nije čitao...]

Wöhler (1827.–1845.): ponovio Ørstedove pokuse (zaključio da je isti pripremio leguru K i Al), redukcija bezvodnog klorida elementarnim kalijem – male količine nečistog Al

Henri Étienne Sainte-Claire Deville (1854.) – industrijska proizvodnja redukcijom bezvodnog klorida natrijem, prva tvornica 1856. (2 kg na dan). Devilleov postupak dobivanja čistog oksida: taljenje rude s natrijevim karbonatom, otapanje nastalog natrijevog aluminata u lužini, i taloženje hidroksida propuhivanjem s CO_2 i žarenje u oksid.

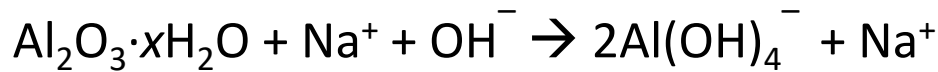


Prva aluminijska kovanica: 20 Fr, 1857. (3,65 g Al)
(cf. 10 Fr – 3,2 g Au; 5 Fr – 25 g Ag)

Dobivanje Al danas – Bayerov i Hall-Héroutov postupak

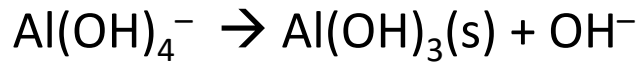
1: Bayer (1888.):

Ekstrakcija: otapanje oksida u vrućoj NaOH (odvaja se od željezova oksida)



[problem – otpadna lužina] →

Taloženje: kontrolirana kristalizacija.

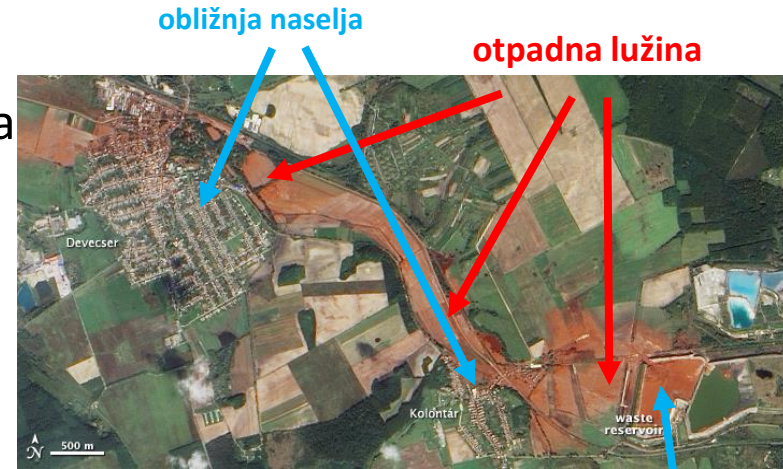
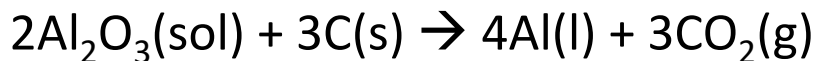


Uklanjanje vode



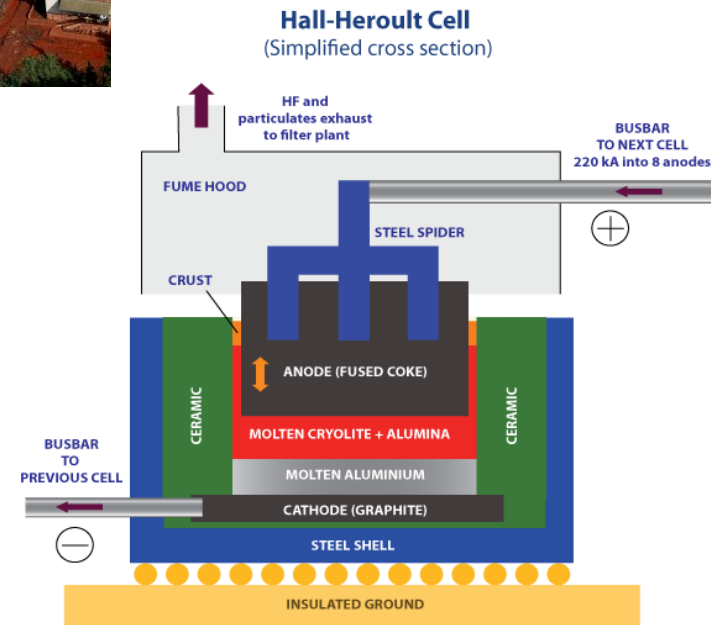
2: Hall-Hérout (1886.):

Al_2O_3 se otapa u rastaljenom kriolitu uz dodatak aluminijske fluorida (snižavanje tališta s 2072 °C na oko 950 °C) i talina podvrgava elektrolizi s ugljičnim elektrodama. Ukupna reakcija:

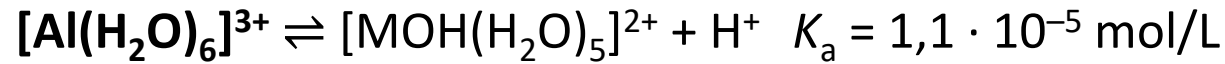
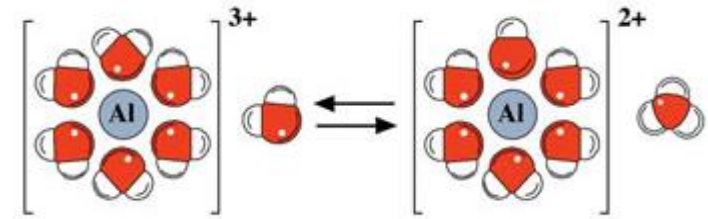


Ajkai Timföldgyár, 2010.

akumulacijski bazen



Al(III) u vodenoj otopini:

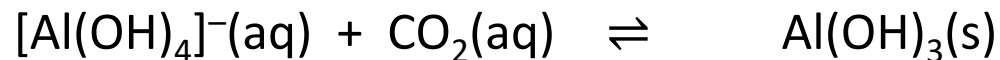


$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i $[\text{AlOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ u razrijeđenim otopinama;

$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ pri višim koncentracijama;

(dodatkom bidentatnih liganada – kelatni kompleksi: $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$...)

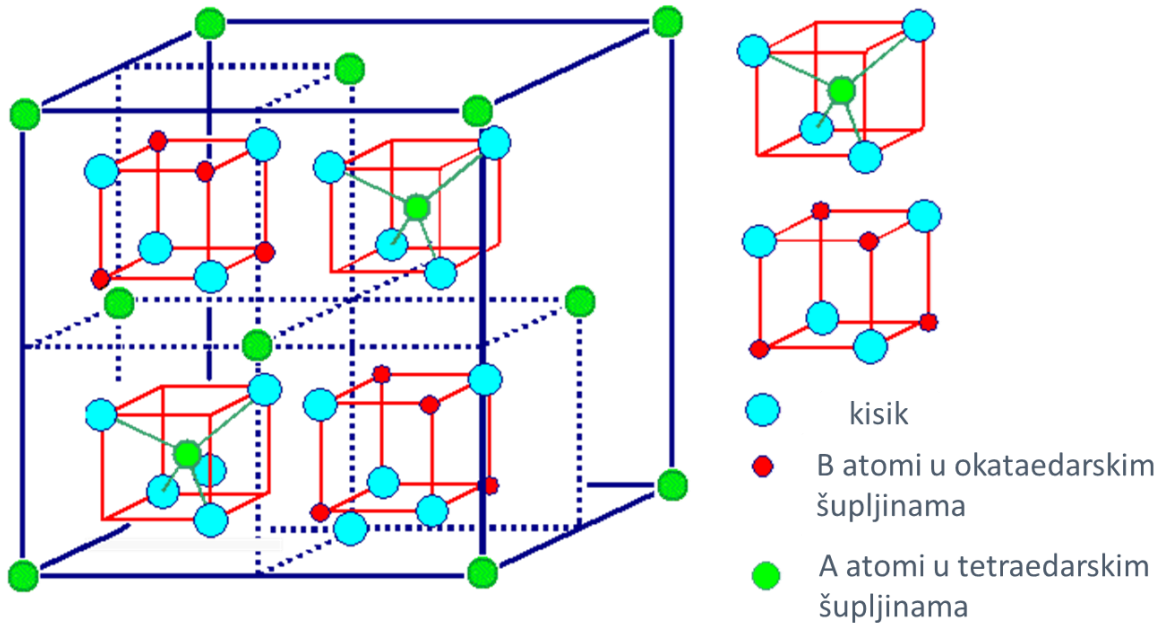
Daljnjom deprotonacijom (zaluživanjem otopine) taloži hidroksid ($\cdot x \text{H}_2\text{O}$) koji se još većim zaluživanjem otapa (nastaje $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$)



Zagrijavanjem $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nastaje bezvodni $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibsit), dalje $\text{AlO}(\text{OH})$ (α = dijaspor; γ = bemit – katalizatori) i na kraju aluminijev(III) oksid

Spinel – $MgAl_2O_4$

Najznačajniji predstavnik velike izostrukturne grupe spinelâ – AB_2O_4
Mještoviti oksidi raznih boja, jednoliko obojeni i prozirni (polu) drago
kamenje, crveni povijesno često brkani s rubinima

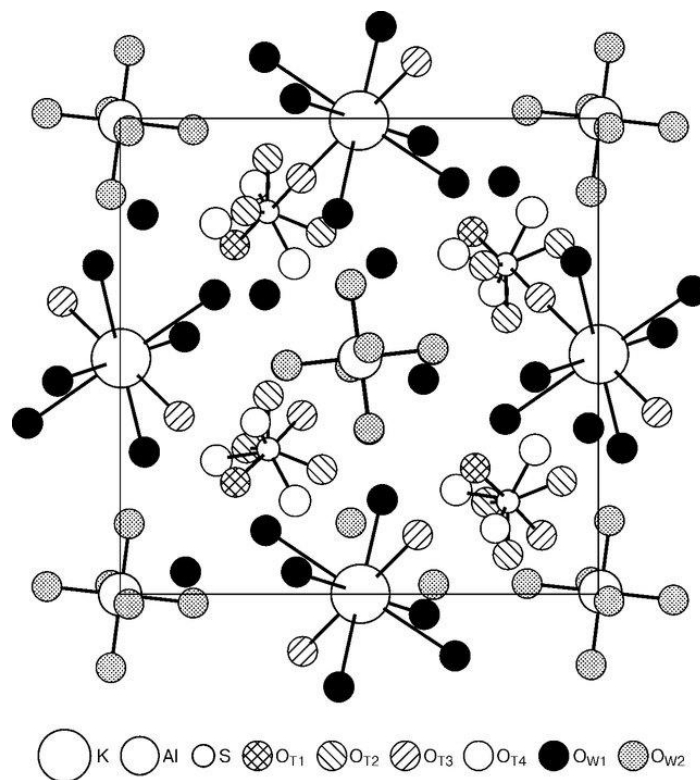


'Rubin Crnog princa'
(spinel od 160 CD iz 14 st.)

$AB_2O_4 = MgAl_2O_4 \rightarrow 56$ iona u jediničnoj ćeliji: $8Mg^{2+}$ u tetraedarskim i $16Al^{3+}$ u oktaedarskim šupljinama;

$B(AB)O_4 \rightarrow$ inverzni spinel ($CoFe_2O_4$)

Stipse (alauni): $M^I Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M^I = Na, K, Rb...$)



$Pa\bar{3}$

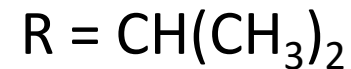
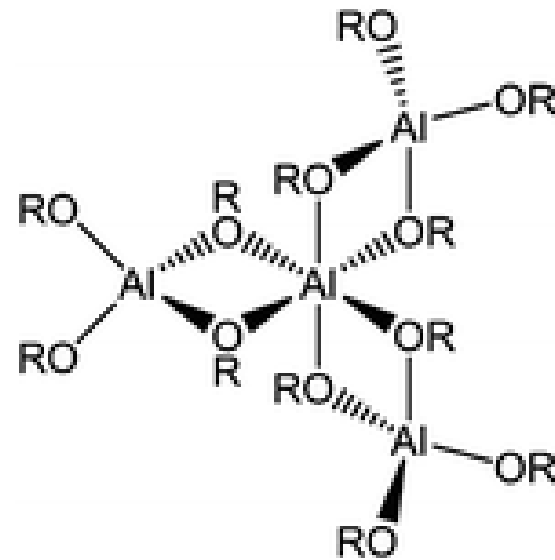
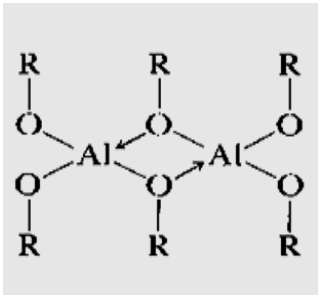
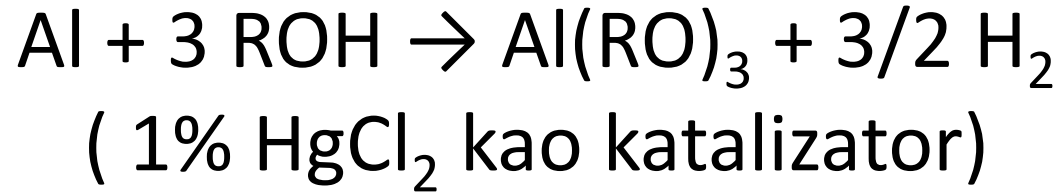


Zamjenom Al sa drugim trovalentnim kationima:

Kromova stipsa $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

(Željezova stipsa)

Alkoksidi:



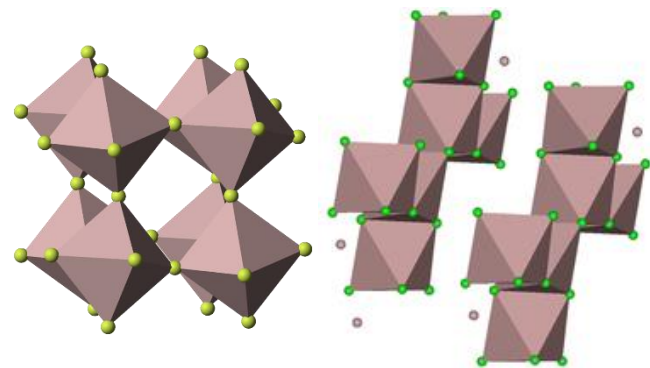
Halogenidi



Fluorid – 3D rešetka (KB = 6) – visoko talište (>1200 °C),
talina vodi struju.

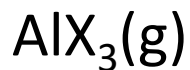
Klorid – 2D slojevi (KB = 6) – nisko talište (cca. 200 °C),
talina 40% manje gustoće, ne vodi struju

Bromid i jodid – dimerne molekule – nisko talište (Br < 100 °C)



$\text{AlF}_3(\text{s})$

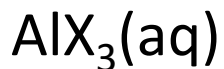
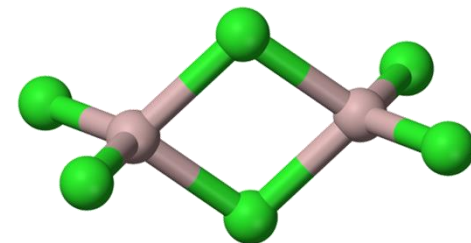
$\text{AlCl}_3(\text{s})$



Fluorid – monomeri

Klorid–jodid dimeri (klorid monomeri pri visokom
temperaturama):

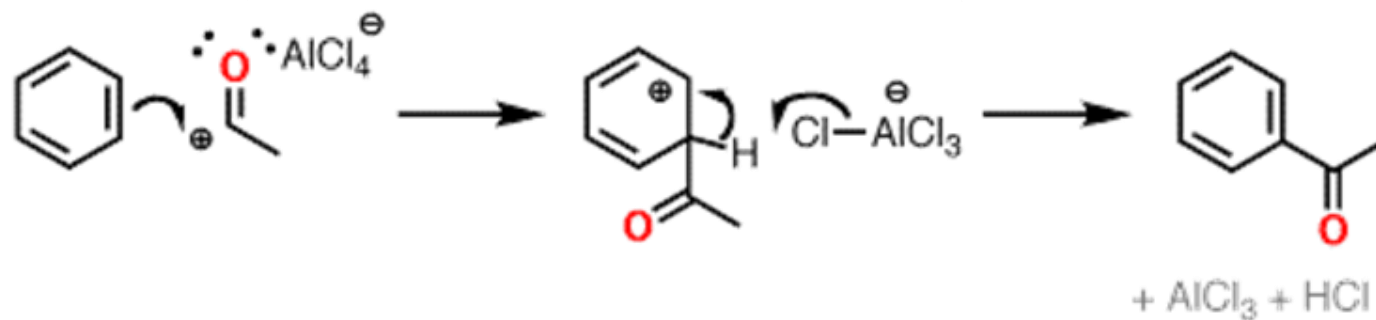
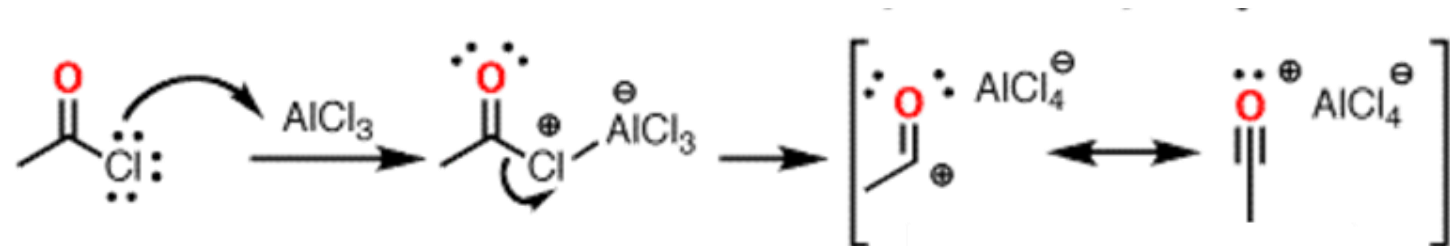
Usp. s halogenidima bora: jake Lewisove kiseline (porast F → I)
potpuno dimeriziraju (veći atom od B)



U vodenim otopinama daju $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (kisele otopine);

Iz vodenih otopina kristaliziraju kao hidrati (sačuvan kompleks $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$)

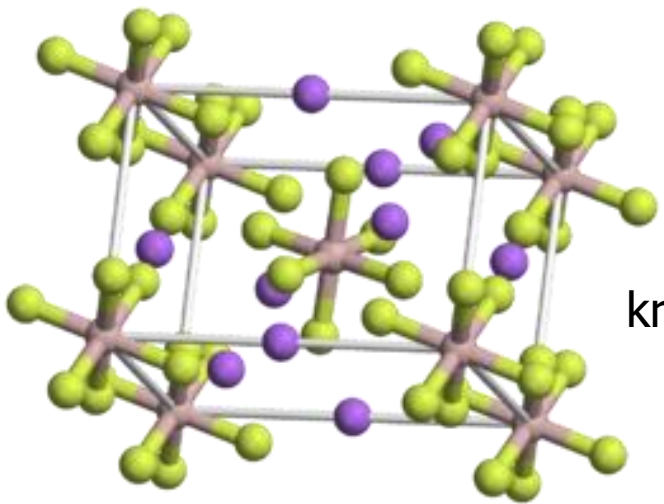
Lewisove kiseline za Friedel-Craftsove reakcije alkiliranja (aciliranja)



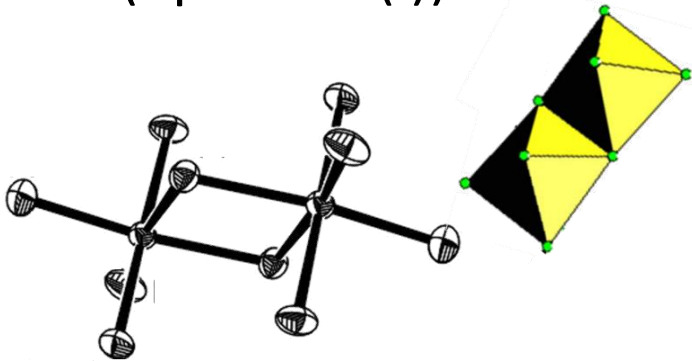
Halogenidoaluminati

AlF_6^{3-} , ali ostali AlX_4^-

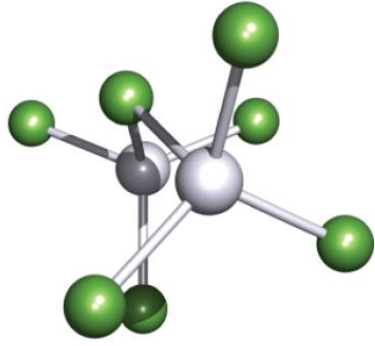
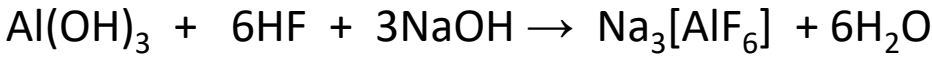
Polifluoridoaluminatni anioni – mnoštvo struktura (npr. iz HF(l))



kriolit (Na_3AlF_6)



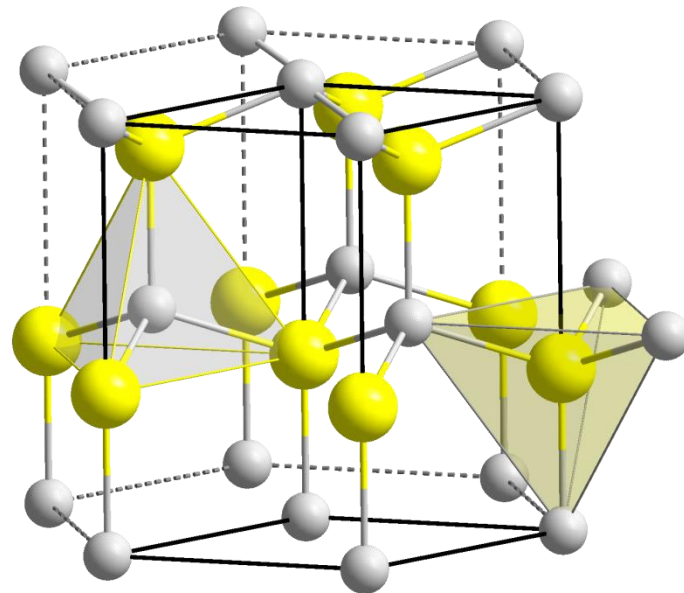
$(\text{pyH})_4[\text{Al}_2\text{F}_{10}]$



Talina NaCl i Al_2Cl_6 : AlCl_4^- i Al_2Cl_7^- (poznat i ekvivalentni anion s Br , ali ne i s I)

Karbid, nitrid i fosfid

→ direktno iz elemenata



AlN

Galij

od lat. *Gallia* = Francuska (možda i i *gallus* = pijetao!)

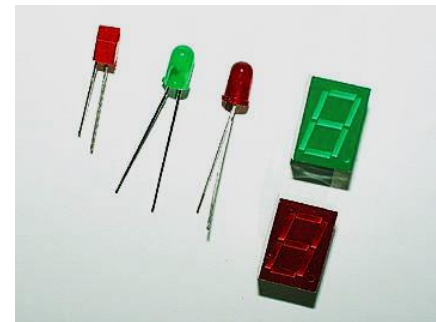
1875. → P. E. LeCoq de Boisbaudran

→ uz boksit, germanit

Otopa se u kiselinama i lužinama; reagira s halogenim elementim

Oksidacijsko stanje u pravilu III (Ge_2O vrlo jak reducens, sa sumpornom kiselinom tvori sumporovodik)

Proizvodnja poluvodiča, LED i GaAs laserske diode



Indij

(lat. *indicum* – indigo (boja), zbog emisijskog spektra

1863. → F. Reich i H. T. Richter (slučajno, tražeći talij)

Često se nalazi uz cinkove rude (ZnS);

Kemija slična galiju, ali nešto više spojeva In(I) (oksid, halogenidi, organoindijski spojevi...)

snižavanje tališta metala, elektronika



Talij

od gr. *θαλλός* = zelena grančica → spektar)

1861 → Sir W. Crookes

Nusprodukt pri dobivanju Pb i Zn

Tipično oksidacijsko stanje Tl(I)

Tl(III) jak oksidans ($E(\text{Tl}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Tl}^{+}(\text{aq})) = 1,252 \text{ V}$)

$r(\text{Tl}^{+}) = 1,54 \text{ \AA}$ (blizak $r(\text{K}^{+}) = 1,44 \text{ \AA}$) → može zamijeniti kalij u nekim enzimima – ekstremno otrovan

Spojevi → trovanje glodavaca i mrava; detektori infracrvenog zračenja



Nihonij

od 'Nihon' – jedan od mogućih izgovora 日本 (izvorno ime Japana; ime 'japonij' odbačeno zbog potencijalne uvredljivosti korjena 'jap')

Nh $[\text{Rn}] 5f^{14}6d^{10}7s^27p^1$ sintetski radioaktivni element – dobiveno nekoliko atoma (2004., 2007. i 2012.)

1. K. Morita i sur. *J. Phys. Soc. Jap.* 73 (2004) 2593.
2. K. Morita i sur. *J. Phys. Soc. Jap.* 76 (2007) 045001.
3. K. Morita i sur. *J. Phys. Soc. Jap.* 81 (2012) 103201

Oksidi (III)

Kiseli oksid, B_2O_3 , amfoterni oksid, Al_2O_3 , bazični oksidi ostali

Svi stabilni i bijeli osim Tl_2O_3 – smeđecrni oksid, na $100\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u Tl_2O

Hidridi

B – mnogi, često zapaljivi plinovi; Al – nestabilna krutina; ostali jedva postoje

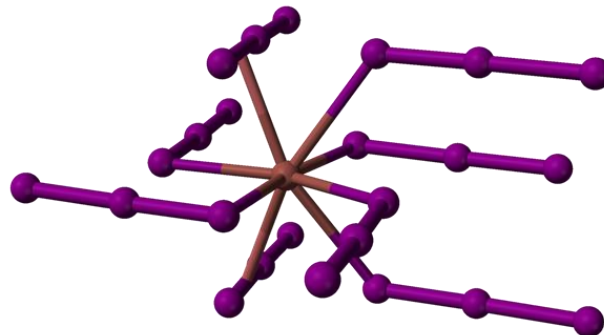
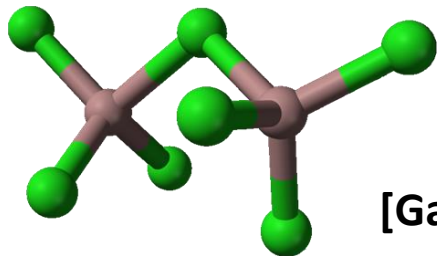
Halogenidi

EX_3 Nastaju izravno iz elemenata, osim fluorida u parama dimeri

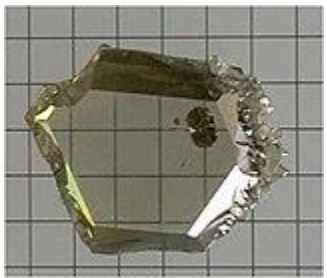
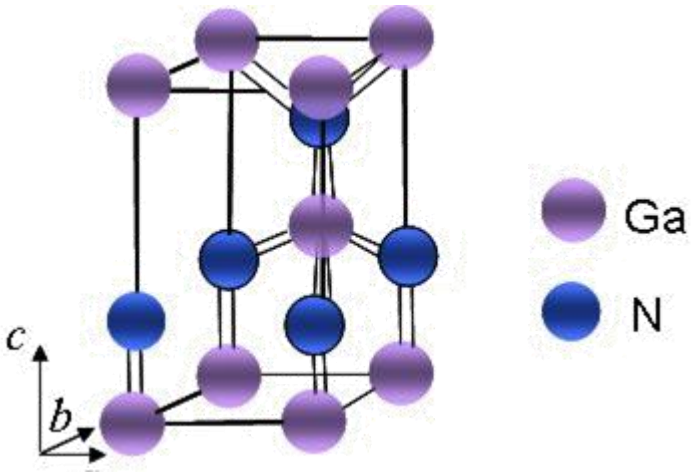
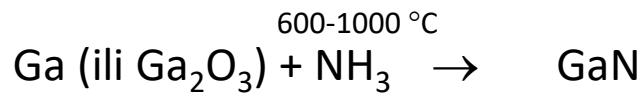
Ga(III) – Fluorid sličan aluminijevom, ostali dimeri i u čvrstom stanju (kao aluminijev jodid i bromid)

In(III) – Fluorid sličan aluminijevom, klorid i bromid slojevite strukture (kao aluminijev klorid) jodid iznad $50\text{ }^\circ\text{C}$ dimeri (ispod nepoznato, ali vjerojatno $KB(\text{In}) = 6$) – veći polihalogenidi od Al (npr. InCl_4^- , InCl_5^- , InCl_6^{3-})

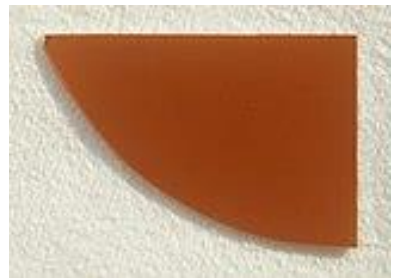
Tl(III) – postoje (osim jodida), posve drugačijih struktura od ostalih, raspadaju se dajući stabilne halogenide Tl(I) (strukture NaCl (F i Cl) ili CsCl (Br i I) ili komplekse (npr. $\text{Tl}[\text{TlBr}_4]$)



Nitridi



GaN



GaP



GaAs



Porast vodljivosti

