

## 6. 13. SKUPINA ('TRIELNI ELEMENTI')

|   |   |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---|---|---|----|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4  | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1 |   |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    | B  |    |    |    |    |    |
| 2 |   |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    | Al |    |    |    |    |    |
| 3 |   |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    | Ga |    |    |    |    |    |
| 4 |   |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    | In |    |    |    |    |    |
| 5 |   |   |    |   |   |   |   |   |    |    |    | Tl |    |    |    |    |    |
| 6 |   |   | *  |   |   |   |   |   |    |    |    | Nh |    |    |    |    |    |
| 7 |   |   | ** |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|   |   |   | *  |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|   |   |   | ** |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

©2015 Todd Helmenstine  
www.science.org

|                                               | <b>B</b> | <b>Al</b> | <b>Ga</b> | <b>In</b> | <b>Tl</b>                 |
|-----------------------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| Kovalentni radijus/pm                         | 88       | 130       | 122       | 150       | 155                       |
| Metalni radijus/pm                            |          | 143       | 153       | 167       | 171                       |
| Ionski radijus(M <sup>3+</sup> )/pm           |          | 54        | 62        | 80        | 89 (159 Tl <sup>+</sup> ) |
| $t_t / ^\circ\text{C}$                        | 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      |                           |
| $\chi_p$                                      | 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

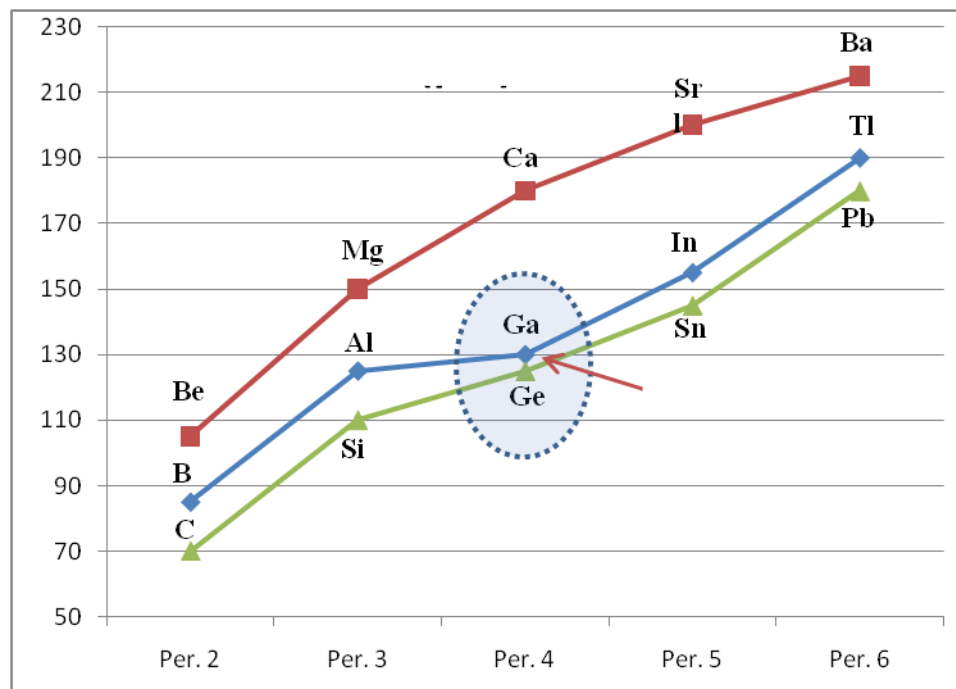
Al [Ne]  $3s^2 3p^1$

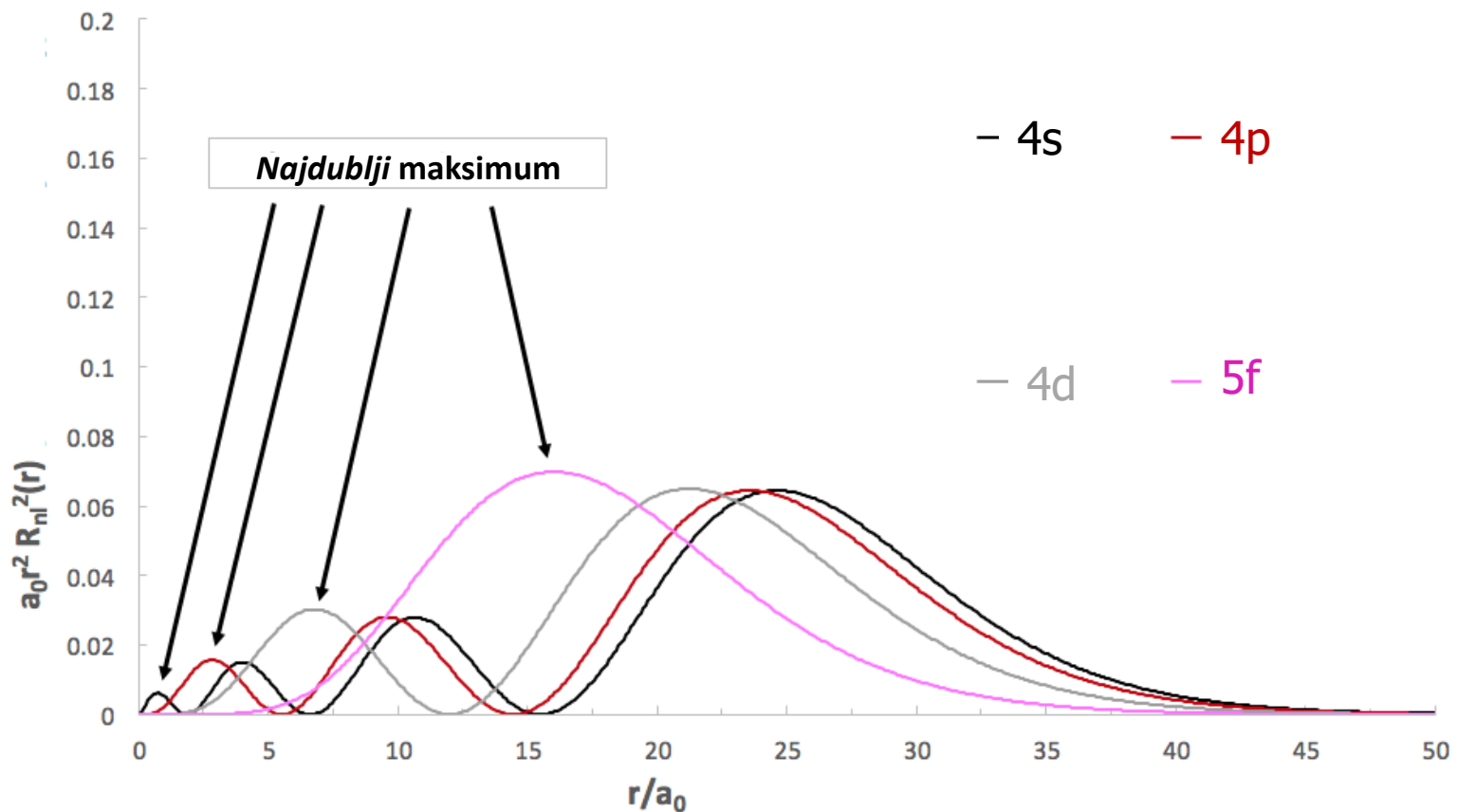
$r(\text{Al}^{3+}) = 54 \text{ pm}$

Ga [Ar]  $3d^{10} 4s^2 4p^1$

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

Atomski radijus/pm





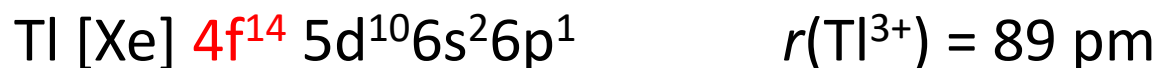
Distribucija radijalne elektronske gustoće za  $n = 4$

d-elektroni iz  $n-1$  slabo zasjenjuju naboj jezgre – jezgra jače privlači s i p elektrone iz ljuske  $n-1$  (radijusi iona  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ... 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:

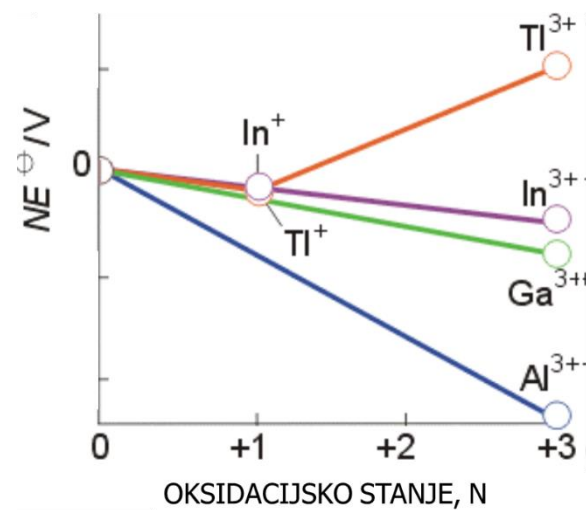
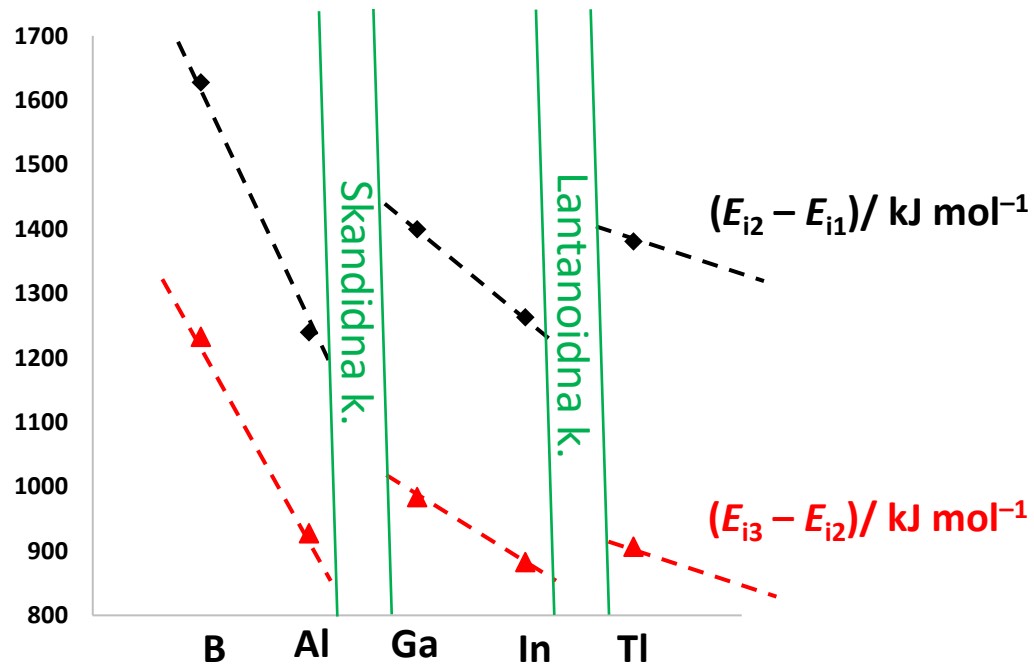
Javlja se kod svih elemenata koji slijede iza lantanoidâ (najizraženija u 4. grupi)



f-elektroni iz  $n-2$  također slabo zasjenjuju naboj jezgre – jezgra još jače privlači s i p elektrone iz ljuske  $n$  (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 ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ...) – ‘*efekt inertnog para*’.

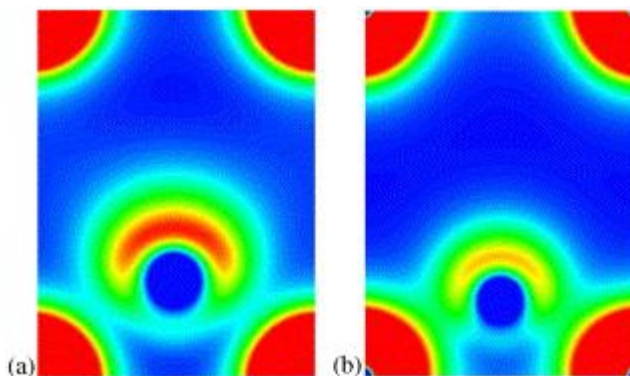
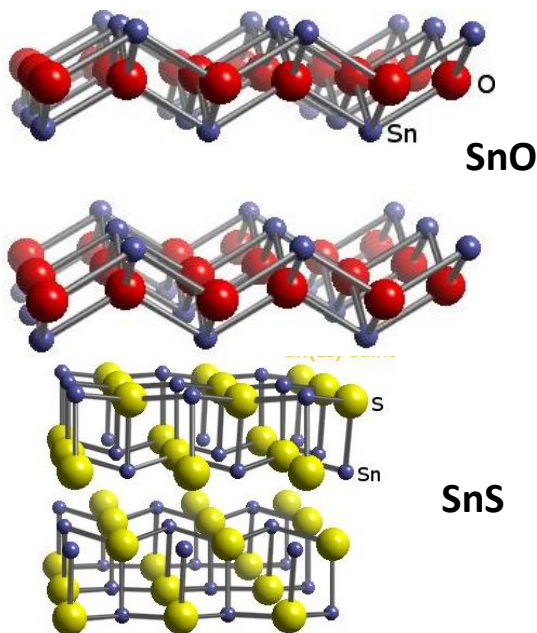
| 12         | 13          | 14         | 15          | 16 | 17 | 18 |
|------------|-------------|------------|-------------|----|----|----|
| Zn         | Ga          | Ge         | As          | Se | Br | Kr |
| Cd<br>(II) | In<br>(III) | Sn         | Sb          | Te | I  | Xe |
| Hg<br>(0)  | Tl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



## Efekt inertnog para:

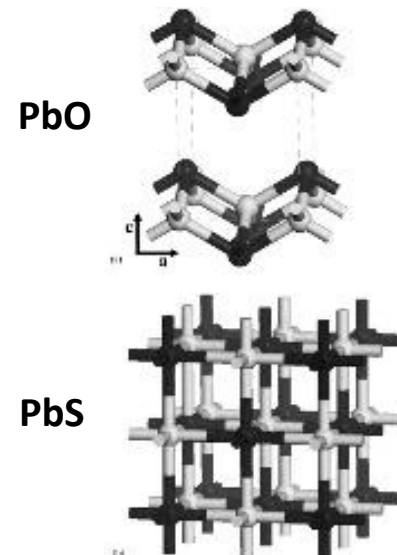
Ioni  $n$ -te periode koji sadrže  $ns$  elektronski par

- 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 [ $Tl^+ > Pb^{2+} > Bi^{3+} > Te(IV)$ ]: usp. koordinaciju Sn(II) i Pb(II) ('hemidirekcionalna koordinacija'), geometriju  $SeF_6^{2-}$  i  $TeF_6^{2-}$  (pravilniji oktaedar u slučaju Te)



Nevezni par na Pb(II) u PbO i hipotetskom izostrukturalnom 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  $\text{B}_2\text{O}_3$  godišnje većinom kao borna kiselina ili boraks (natrijev tetraborat) – proizvodnja fiberglasa, dodatak staklima (Pyrex), keramike (npr. borov karbid za oklopna vozila), legure, gnojiva, detergents (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 =  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , vakancija

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

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

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

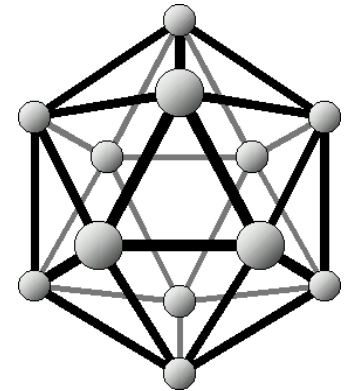
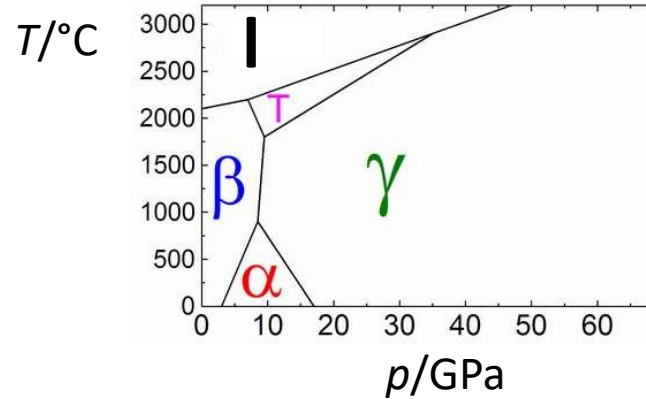
W =  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ;

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

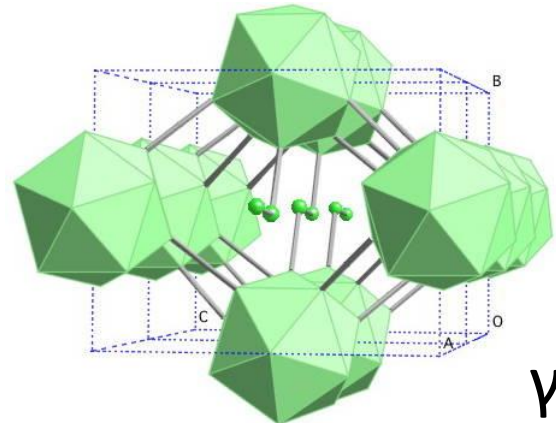
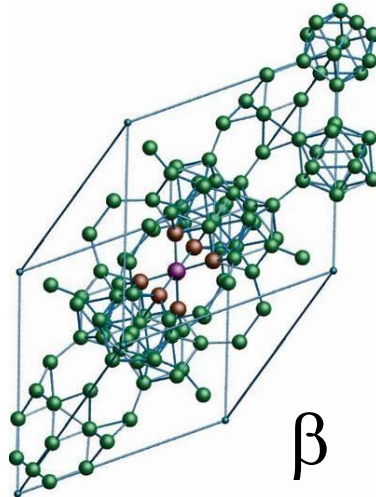
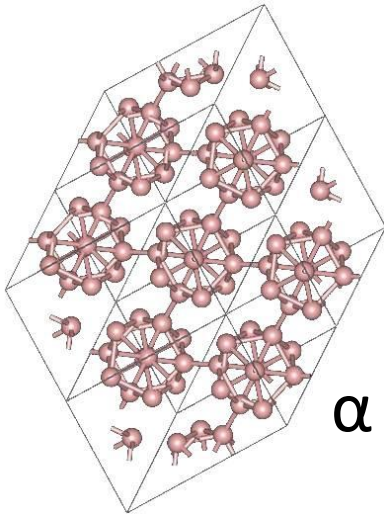


# Alotropske modifikacije

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



osnovni strukturni motiv u većini  $\rightarrow$  ikozaedar  $\text{B}_{12}$



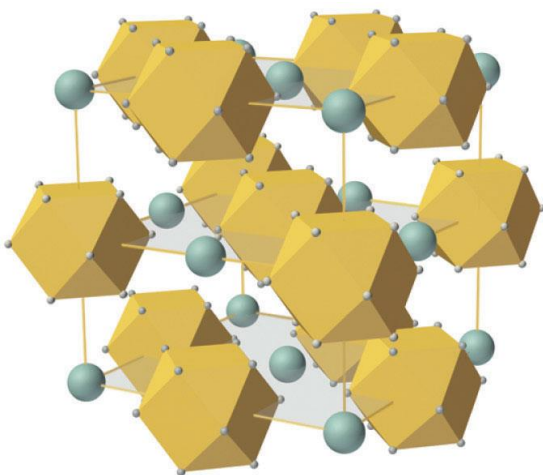
Najlakše se pak pripravlja amorfni bor:  $\text{B}_2\text{O}_3$  (ili  $\text{B}(\text{OH})_3$ ) +  $3\text{Mg} \rightarrow 2\text{B} + 3\text{MgO}$

# Boridi

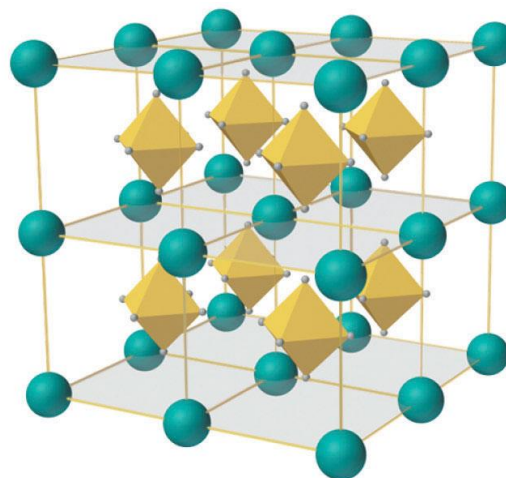
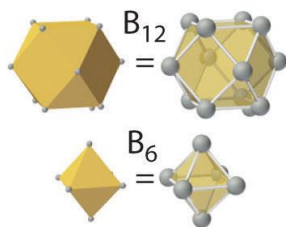
Borom siromašni i borom bogati (u rasponu od  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  do  $\text{YB}_{66}$ )

Jako varijabilnih struktura i svojstava, ali

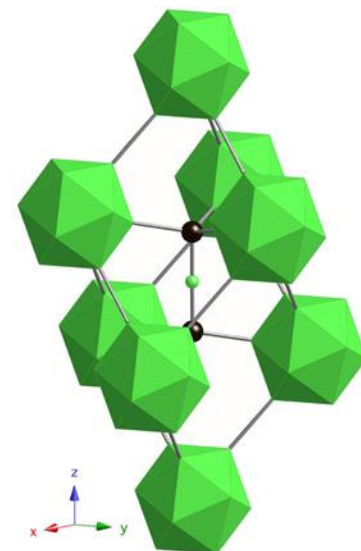
Često u strukturama sadrže ikozaedre  $\text{B}_{12}$  ili njihove fragmente (ponekad i druge pravilne poliedre npr. oktaedre  $\text{B}_6$ )



(a)  $\text{ScB}_{12}$



(b)  $\text{CaB}_6$



$\text{B}_4\text{C}$

# 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:

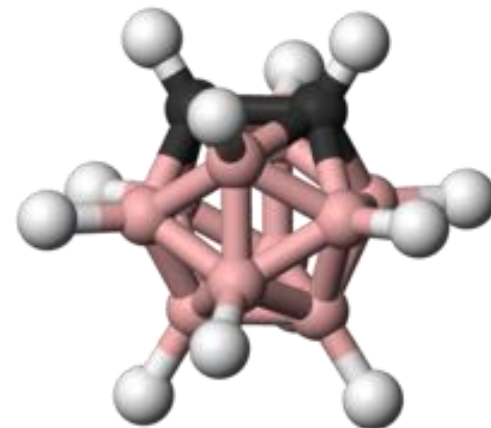
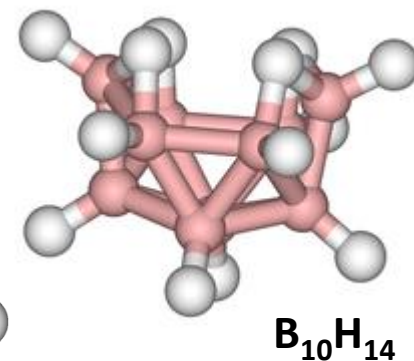
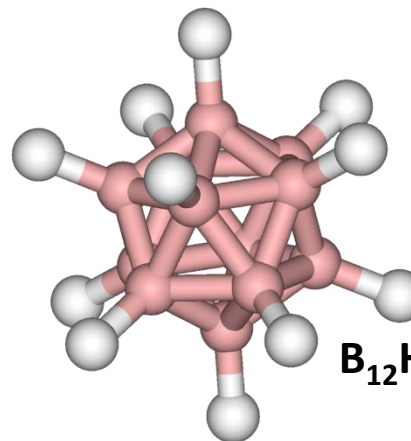
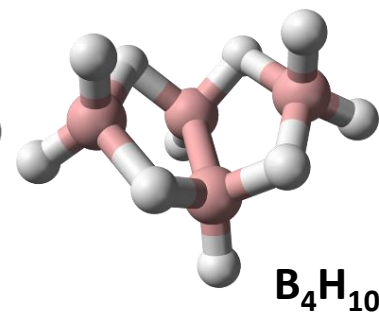
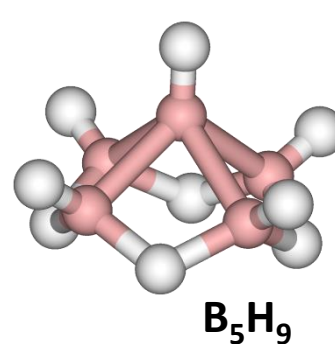
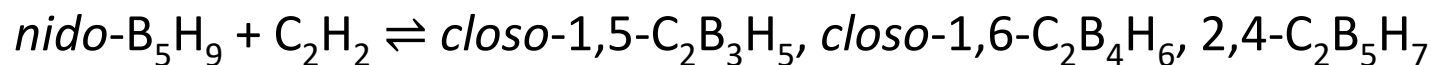
a) *closo*  $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$

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  $\text{B}_{12}$

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

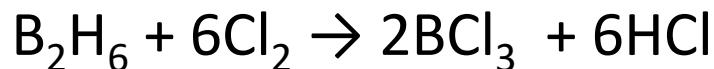
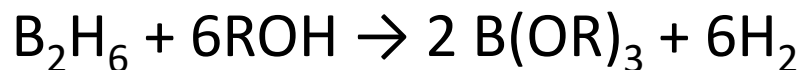
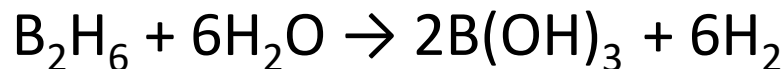


'o-karboran'  
( $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ )

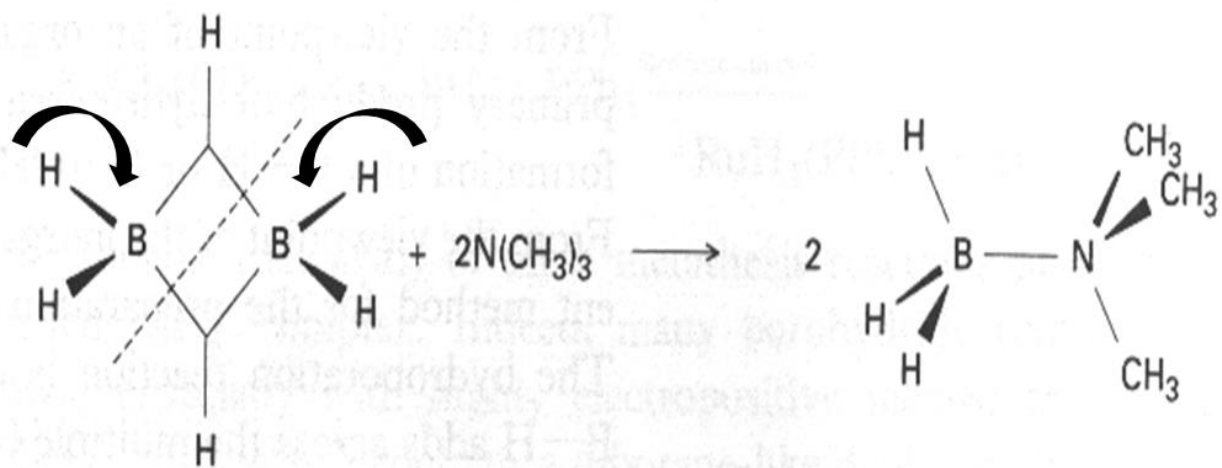
## Najvažniji predstavnik – diboran (diboran(6))

Bezbojan piroforan plin,

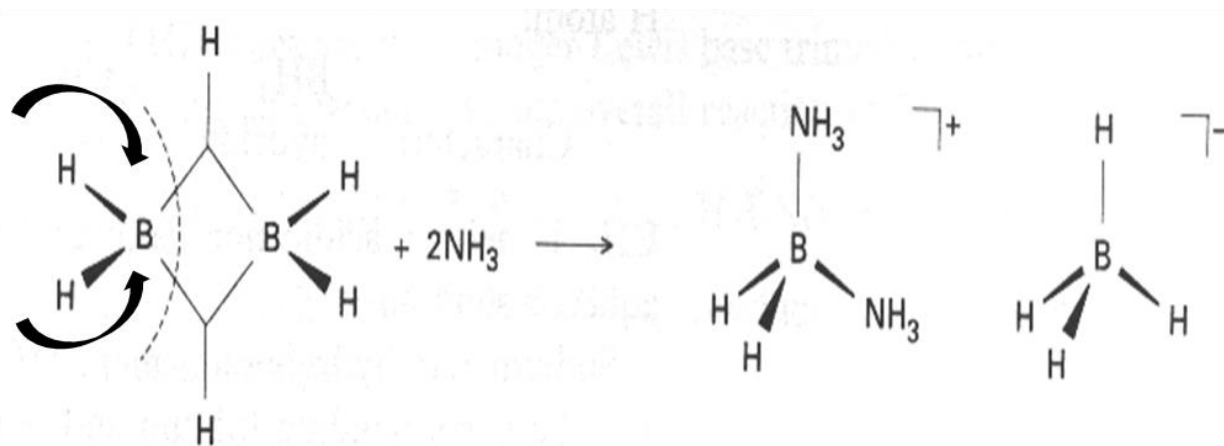
dobija se reakcijom borova trifluorida s litijevim hidridom, litijevim aluminijevim hidridom ili natrijevim borhidridom (tetrahidridoboratom)



## Simetrično cijepanje molekule diborana



## Asimetrično cijepanje molekule diborana



# Halogenidi bora – $\text{BX}_3$

Planarne elektronima deficitne molekule

Od fluorida prema jodidu raste

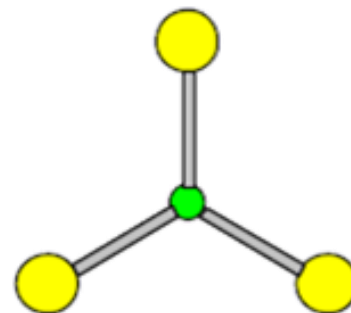
Lewisova kiselost

a opada:

stabilnost

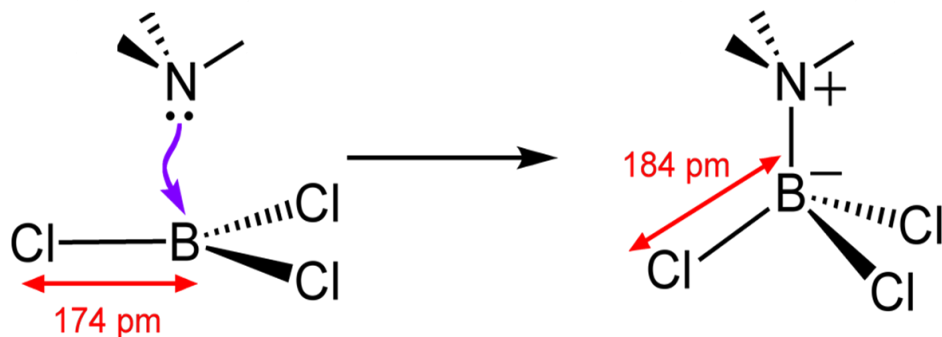
otpornost prema hidrolizi

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

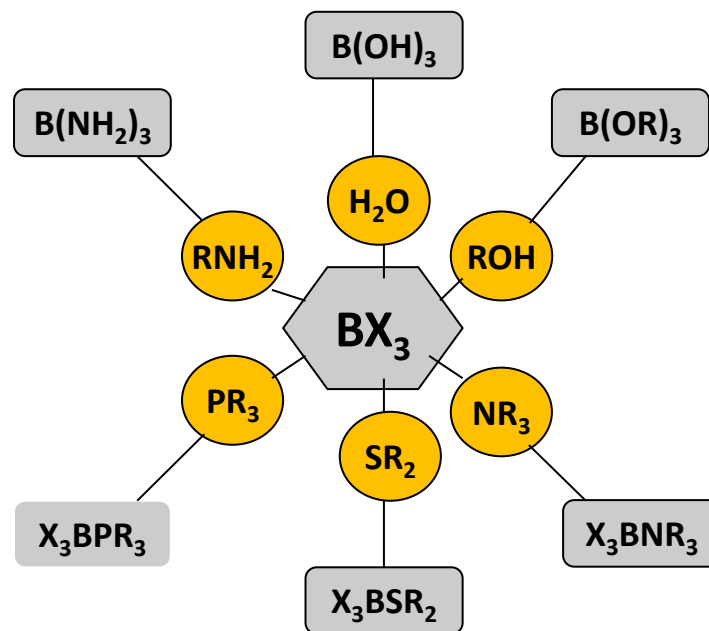


| halogenid      |   | $t_t / ^\circ\text{C}$ | $t_v / ^\circ\text{C}$ | $\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------------|---|------------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{BF}_3$  | g | -127                   | -100                   | -1112                                   |
| $\text{BCl}_3$ | g | -107                   | 12                     | -339                                    |
| $\text{BBr}_3$ | l | -46                    | 91                     | -232                                    |
| $\text{BI}_3$  | s | 49                     | 210                    | 21                                      |

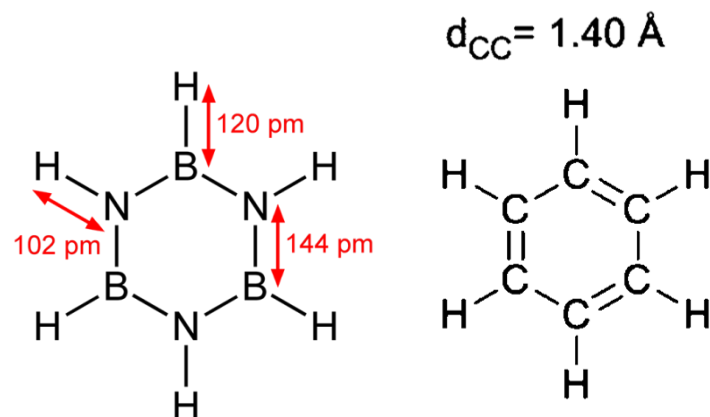
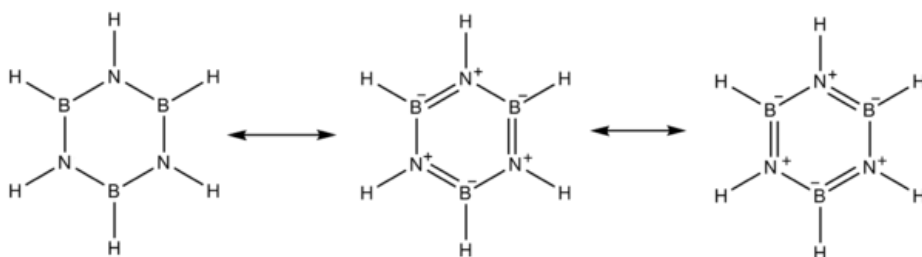
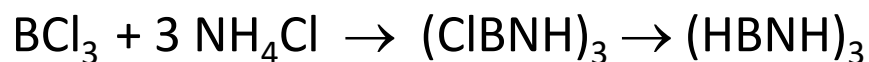
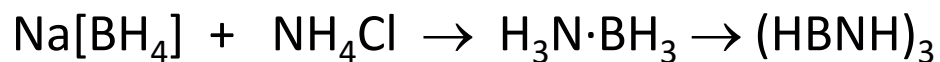
## Borovi halogenidi kao Lewisove baze: $\text{BX}_3 + \text{:NR}_3$



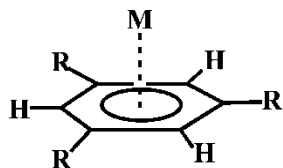
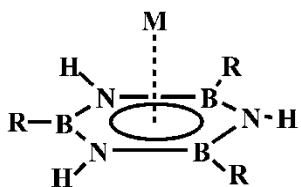
*‘piramidalizacija’, ‘rehibridizacija’*



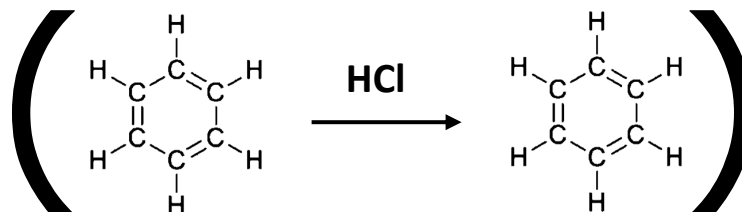
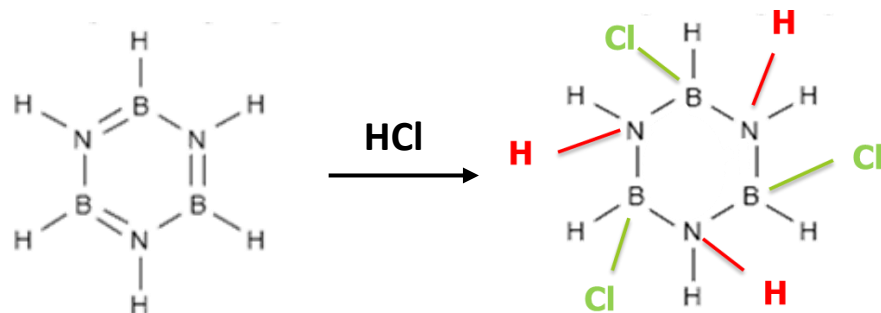
# Veza B-N → Borazin



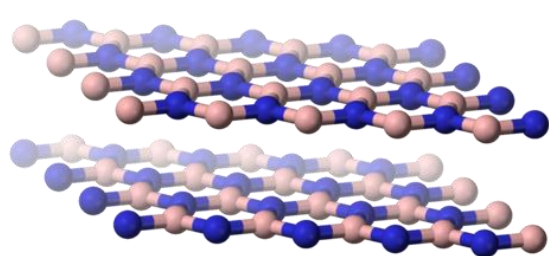
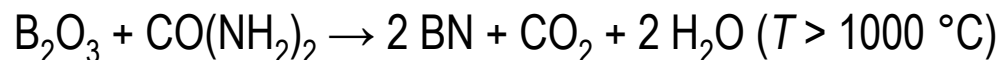
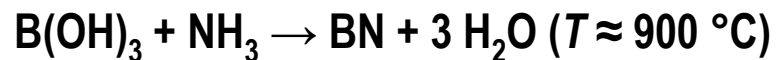
‘Anorganski benzen’ – sličniji *organskom* po strukturi nego po reaktivnosti



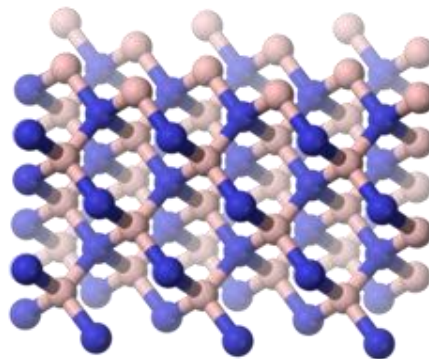
$\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$



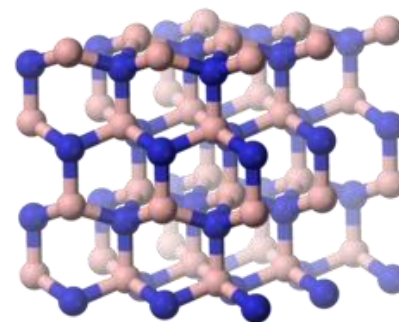
# Veza B-N → Borov nitrid



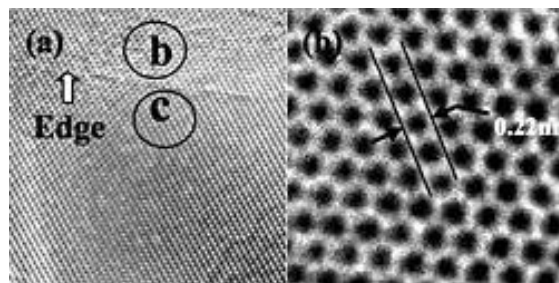
heksagonski (h-BN) –  
"analogan" grafitu



kubični (c-BN) –  
analogan dijamantu



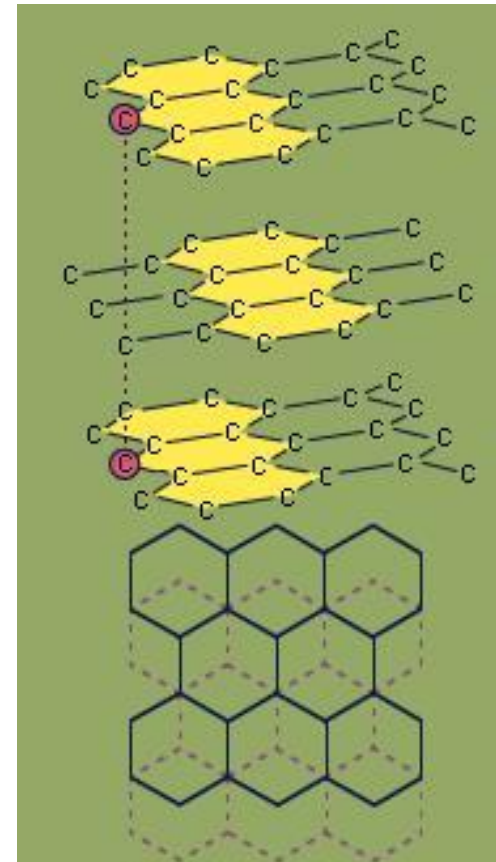
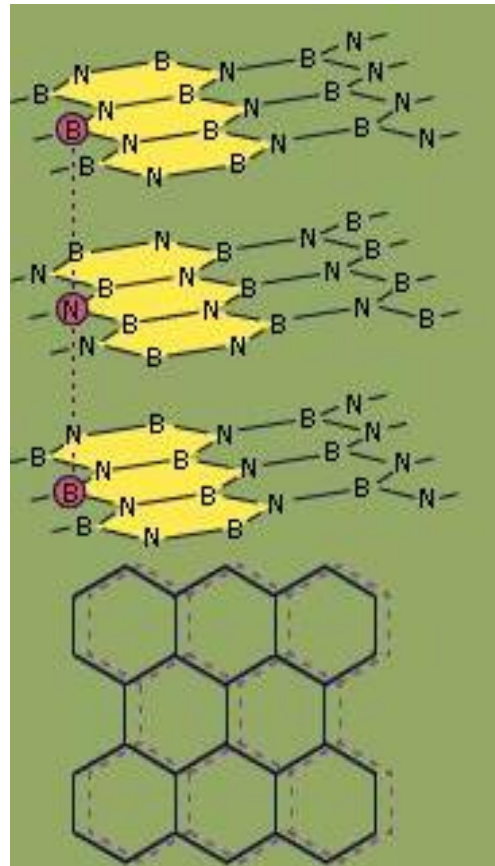
vurcitni (w-BN) –  
analogan lonsdejlitu



monoatomni slojevi (analogni grafenu)

[A. Aladlbahi, A. Feng Zhou, P. Feng, *Sci Rep.* **2015**, 16703.]

# Borov nitrid vs. grafit



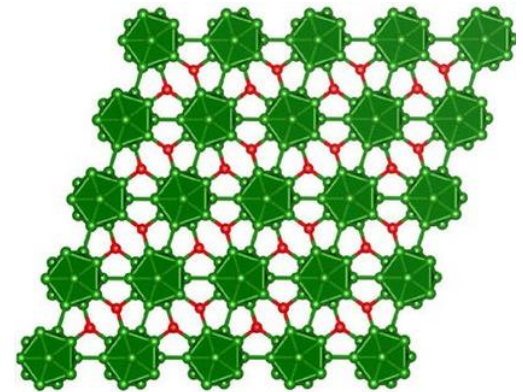
# Oksidi bora

## 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, dobar vodič topline...



## 2. Borov(I) oksid ( $B_2O$ )

Nestabilan – teorijski pretpostavljen, eksperimentalno nepotvrđen

## 3. Borov(III) oksid

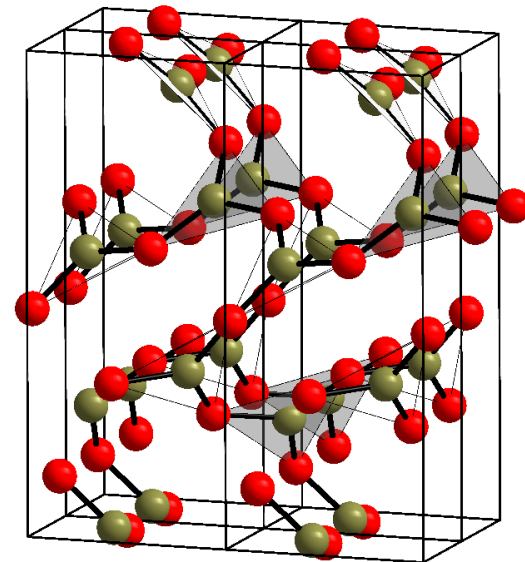
Najvažniji oksid bora

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

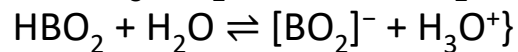
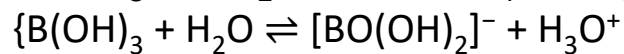
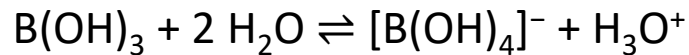


# Borna kiselina B(OH)<sub>3</sub>

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

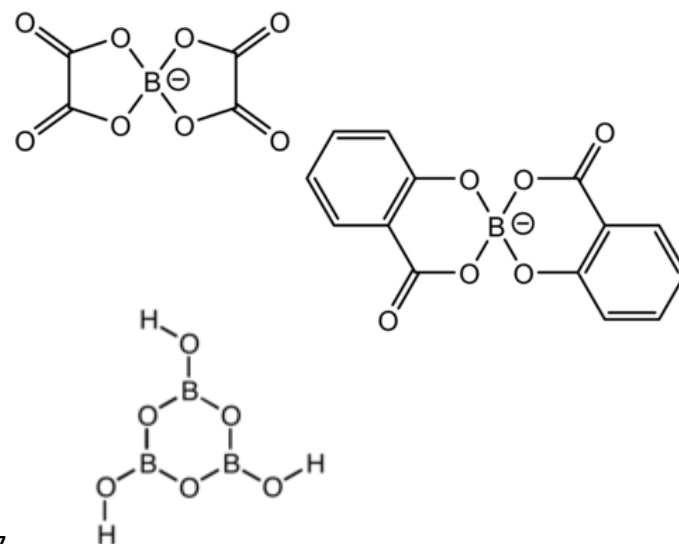
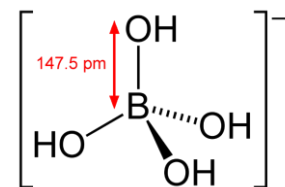
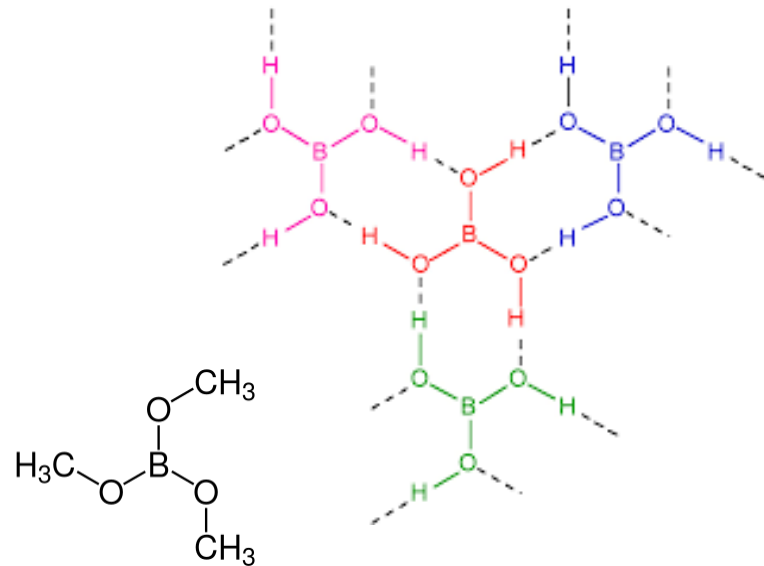
S alkoholima daje hlapljive estere (slični silikatnim esterima, ali stabilniji i bezopasniji)

Jako slaba kiselina ( $pK_a$  oko 9) u vodenoj otopini većinom u obliku tetrahidroksidoborata



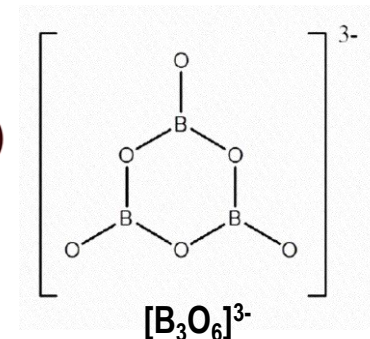
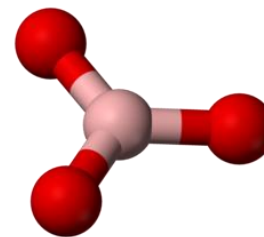
dodatkom vicinalnih diola  $pK_a$  pada na oko 4 (nastaje bis(diolato)borat – slaba baza) – povećanje koordinacijskog broja bora jer je borat također i (slaba) **Lewisova** kiselina

Zagrijavanjem gubi vodu i prelazi prvo u metabornu kiselinu  $[\text{HBO}_2]_3$ , a potom u tetrabornu (pirobornu)  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_9$ )



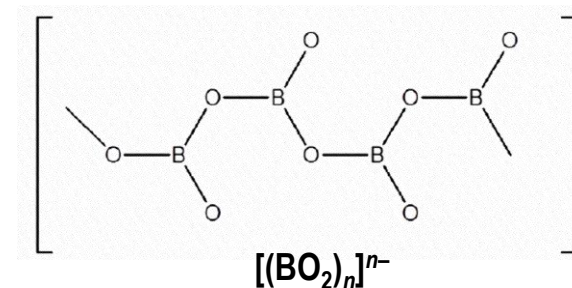
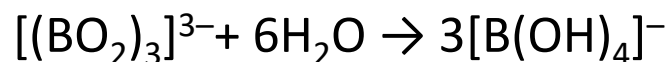
# Borati

Ortoborat ( $[\text{BO}_3]^{3-}$ ) – planaran, jaka (**Brønstedova**) baza može polimerizirati (adicijom (Lewisova kiselina) i/li kondenzacijom (djelomično protoniran, uz gubitak vode), u vodenj otolini)



Metaborati ( $[(\text{BO}_2)_n]^{n-}$ ;  $3 \leq n < \infty$ )

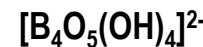
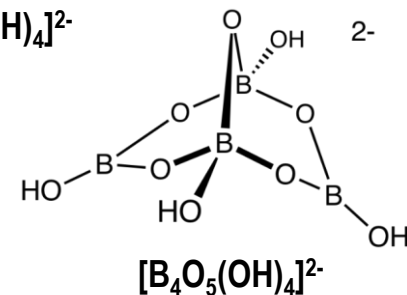
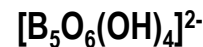
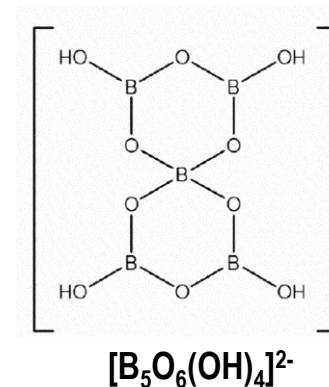
Otapanjem u vodi => tetrahidroksidoborat



Poliborati: diborat ( $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ ), triborati ( $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ ), tetraborati ( $[\text{B}_4\text{O}_7]^{2-}$ )...

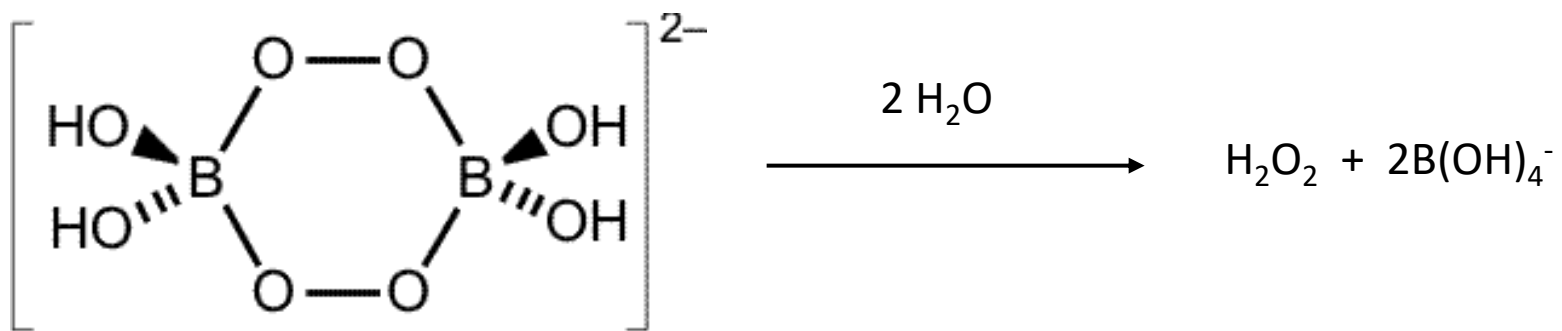
U čvrstom stanju često polimeri, u hidratiziranim solima često oblici s adiranim molekulama vode (najčešće tetra- i pentaborat)

najvažniji tetraborat (natrijeva sol = boraks u detergentima za mekšanje vode – netopljive soli sa zemnoalkalijskim metalima)



# 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 ( $E = -1,66 \text{ V}$ ), pasiviziran slojem oksida na površini – eloksiranje (općenito *anodizacija*)

Osidacija jako egzotermna ( $\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 1,67 \text{ MJ mol}^{-1}$ ) – alumotermijske reakcije (*termit*).

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,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



boksit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



kriolit,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

# 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, taloženje hidroksida propuhivanjem s  $CO_2$  i žarenje u oksid.

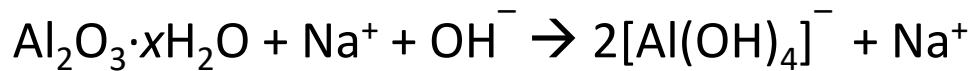


Prva aluminijska kovanica: 20 Fr, 1857. (3,65 g Al)  
(cf. 10 Fr – 3,2 g Au; 5 Fr – 25 g Ag)

# Dobivanje Al danas – Bayerov i Hall-Héroutov postupak

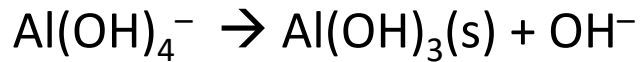
## 1: Bayer (1888.):

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



[problem – otpadna lužina] →

Taloženje: kontrolirana kristalizacija.

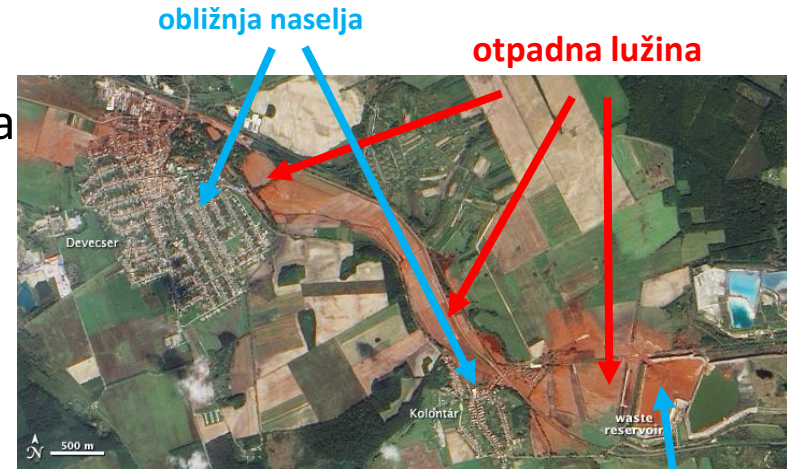
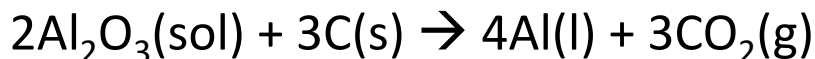


Uklanjanje vode

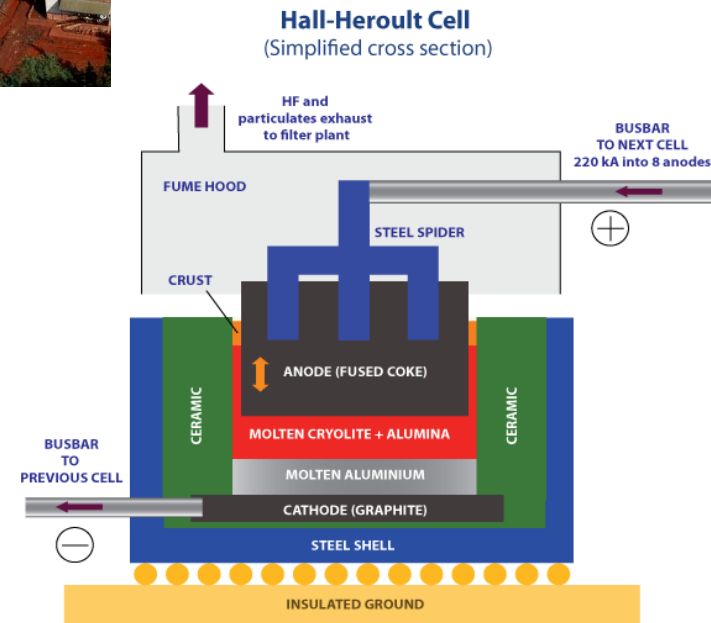


## 2: Hall-Hérout (1886.):

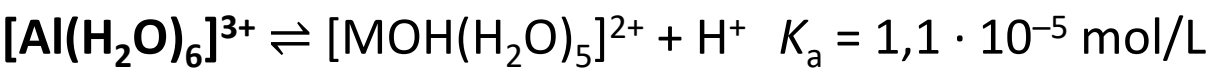
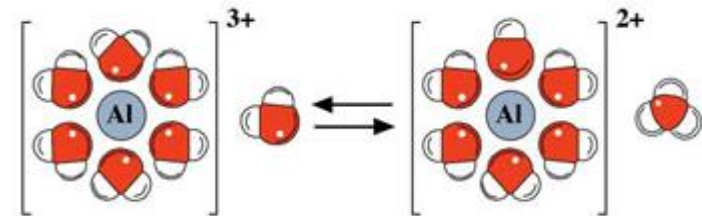
$\text{Al}_2\text{O}_3$  se otapa u rastaljenom kriolitu uz dodatak aluminijske fluorida (snižavanje tališta s 2072 °C na oko 950 °C) i talina podvrgava elektrolizi s ugljičnim elektrodama. Ukupna reakcija:



Ajkai Timföldgyár, 2010.



# Al(III) u vodenoj otopini:

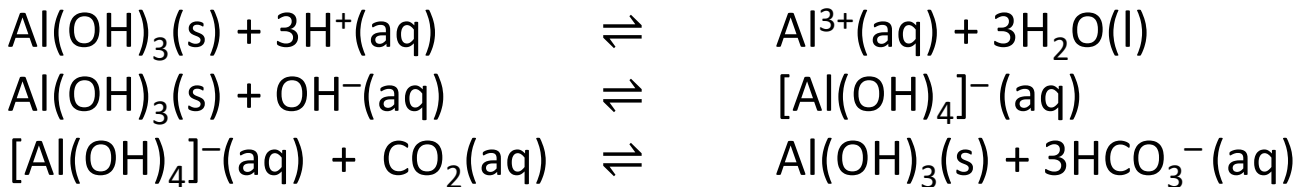


$[Al(H_2O)_6]^{3+}$  i  $[AlOH(H_2O)_5]^{2+}$  u razrijeđenim otopinama;

$[(H_2O)_4Al(OH)_2Al(H_2O)_4]^{4+}$  pri višim koncentracijama;

(dodatkom bidentatnih liganada – kelatni kompleksi:  $[Al(acac)_3]$ ,  $K_3[Al(C_2O_4)_3]$ ...)

Daljnjom deprotonacijom (zaluživanjem otopine) taloži hidroksid ( $\cdot x H_2O$ ) koji se još većim zaluživanjem otapa (nastaje  $[Al(OH)_4]^-$ )



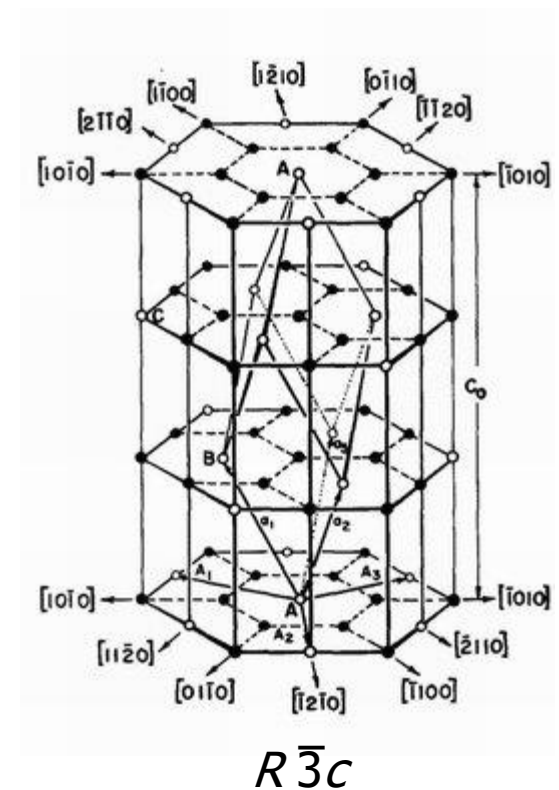
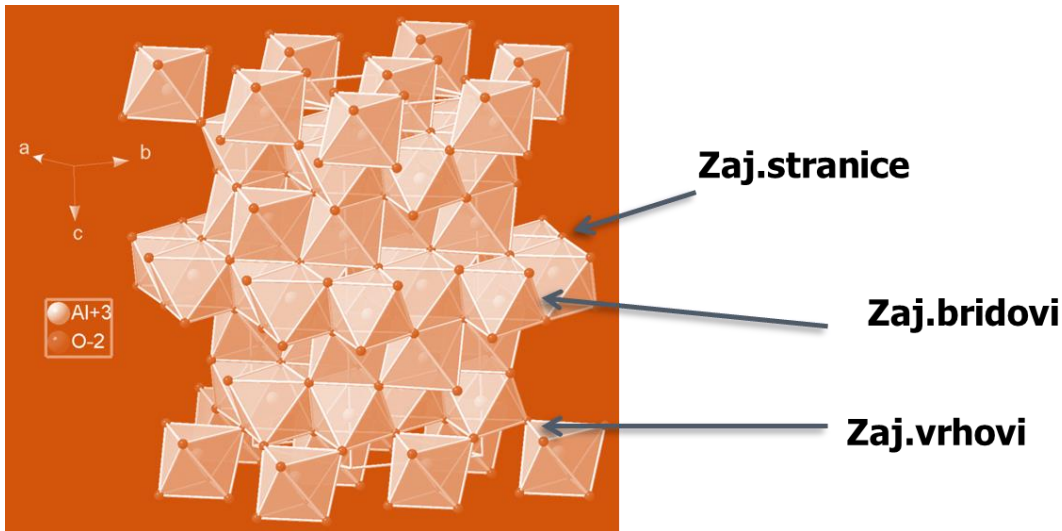
Zagrijavanjem  $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$  nastaje bezvodni  $Al(OH)_3$  (gibsit), dalje  $AlO(OH)$  ( $\alpha$  = dijaspor;  $\gamma$  = bemit – katalizatori) i na kraju aluminijev(III) oksid

**korund –  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Stabilni polimorf aluminijevog oksida,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (postoje i metastabilni još  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  i  $\chi$ )

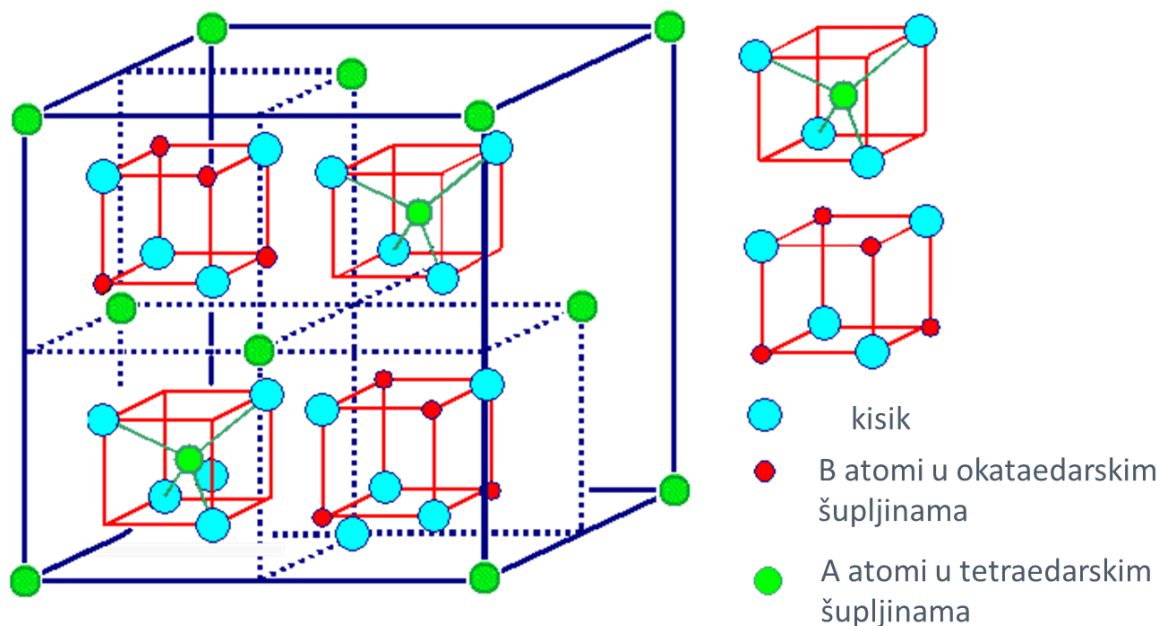
Bezbojan, tvrd (9,0), visokog tališta ( $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) i gustoće ( $4,02\text{ g/cm}^3$ )

Alokromatski mineral (boja ovisi o onečišćenju): crveni rubin (Cr),  
(plavi) safir (Ti, Fe, Co...)



## Spinel – $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

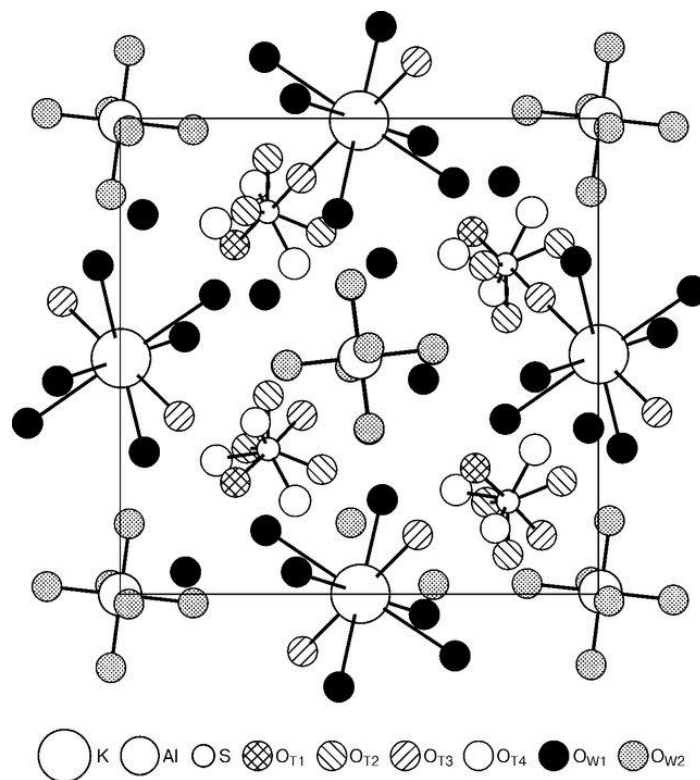
Najznačajniji predstavnik velike izostrukturne grupe spinelâ –  $\text{AB}_2\text{O}_4$   
Mještoviti oksidi raznih boja, jednoliko obojeni i prozirni (polu) drago kamenje, crveni povijesno često brkani s rubinima



$\text{AB}_2\text{O}_4 = \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow 56$  iona u jediničnoj ćeliji:  $8\text{Mg}^{2+}$  u tetraedarskim i  $16\text{Al}^{3+}$  u oktaedarskim šupljinama;

$\text{B(AB)O}_4 \rightarrow$  inverzni spinel ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

**Stipse (alauni):**  $M^I\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $M^I = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \dots$ )



$P a \bar{3}$

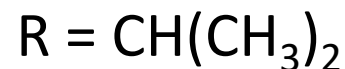
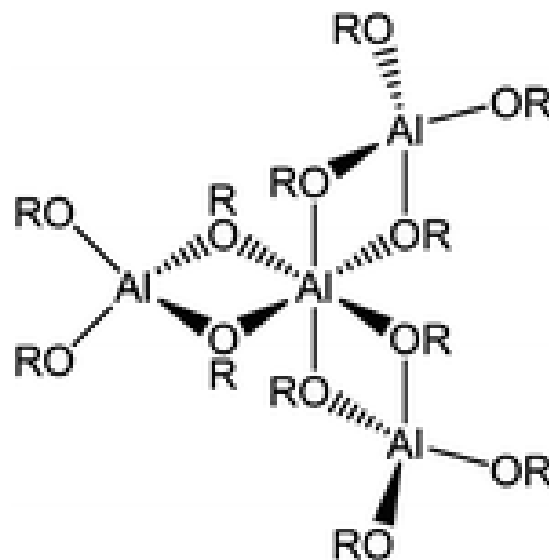
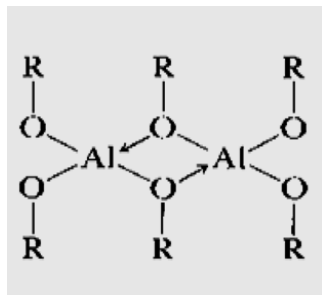
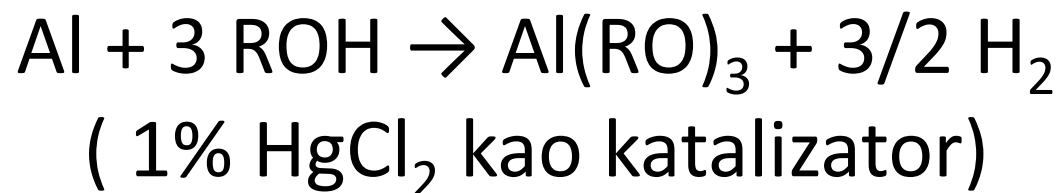


Zamjenom Al sa drugim trovalentnim kationima:

**Kromova stipsa**  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

(Željezova stipsa)

Alkoksidi:



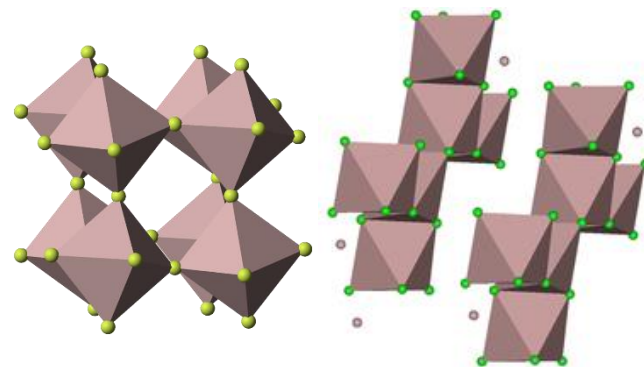
# Halogenidi



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

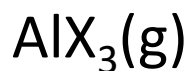
Klorid – 2D slojevi (KB = 6) – nisko talište (cca. 200 °C),  
talina 40 % manje gustoće, ne vodi struju

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



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

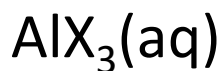
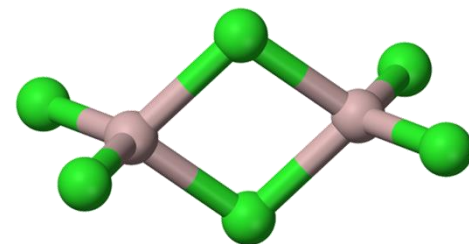
$\text{AlCl}_3 (\text{s})$



Fluorid – monomeri

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

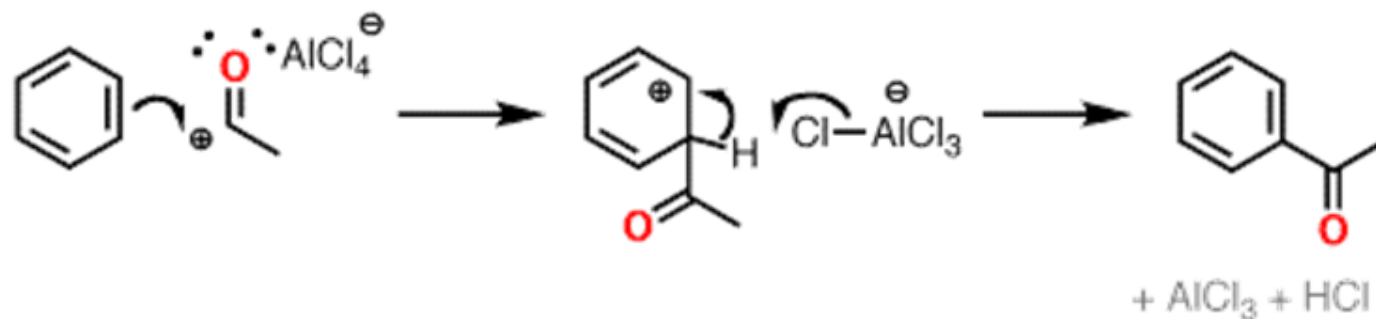
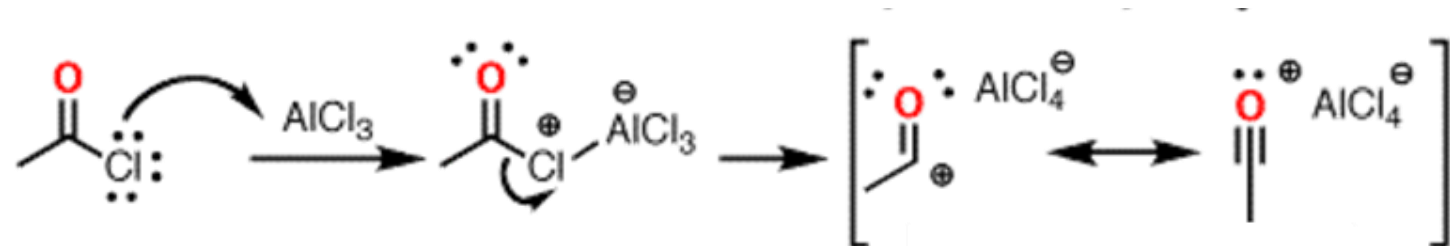
Usp. s halogenidima bora: jake Lewisove kiseline (porast F → I)  
potpuno dimeriziraju (veći atom od B)



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

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

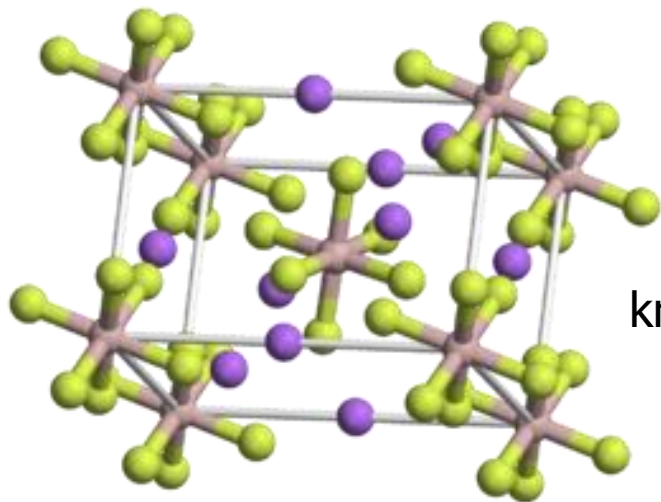
# Lewisove kiseline za Friedel-Craftsove reakcije alkiliranja (aciliranja)



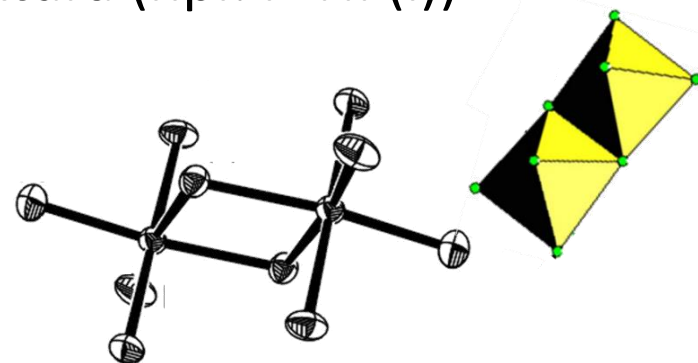
# Halogenidoaluminati

$\text{AlF}_6^{3-}$ , ali ostali  $\text{AlX}_4^-$

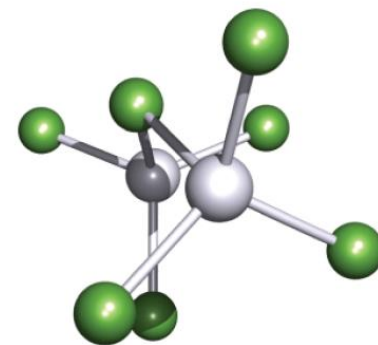
Polifluoridoaluminatni anioni – mnoštvo struktura (npr. iz  $\text{HF}(\text{I})$ )



kriolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )



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



Talina  $\text{NaCl}$  i  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ :  $\text{AlCl}_4^-$  i  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  (poznat i ekvivalentni anion s Br, ali ne i s I)

# 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 ( $\text{Ge}_2\text{O}$  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 ( $\text{ZnS}$ );

Kemija slična galiju, ali nešto više spojeva  $\text{In(I)}$  (oksid, halogenidi, organoindijski spojevi...)

snižavanje tališta metala, elektronika

*Galinstan* (68,5 % Ga, 21,5 % In, 10,0 % Sn tali se pri  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



# Nevažni podatak 1:

Galij lako stvara legure s metalima. Tako (ukapljeni) galij u kontaktu s aluminijem prodire u aluminij stvarajući lako lomljivu [1] i kemijski reaktivnu [2] leguru.

Zbog toga je galij potencijalno opasan po razne aluminijske strukture, te se smatra korozivnim sredstvom. Primjerice, elamanternije galij vrlo visko na popisu zabranjenih artikala za uobičajeni zrakoplovni prijevoz.



[1] <https://www.youtube.com/watch?v=z4TVnbuy4Lw>

[2] <https://www.youtube.com/watch?v=4HKpMYJ-6go>

# Talij

od gr.  $\vartheta α λ λ ό ς$  = zelena grančica → spektar)

1861 → Sir W. Crookes

Nusprodukt pri dobivanju Pb i Zn

Tipično oksidacijsko stanje Tl(I)

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

$r(\text{Tl}^{+}) = 1,54 \text{ Å}$  (blizak  $r(\text{K}^{+}) = 1,44 \text{ Å}$ ) → 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  $KB(In) = 6$ ) – 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.  $Tl[TlBr_4]$ )

