

## I) Generalidades

Al estudiar las propiedades de los elementos de los grupos IA y IIA se observó que el elemento más liviano de cada grupo presenta algunas diferencias con respecto a sus congéneres y algunas analogías diagonales con el segundo elemento del grupo adyacente a la derecha en el sistema periódico. Dichas diferencias se acentúan al pasar del grupo IA al IIA. En el caso del grupo IIIB la variación de propiedades al descender en el grupo alcanza un grado aun mayor. Así, el elemento boro es físicamente un semimetal (es semiconductor de la electricidad) y químicamente es un no metal. Los restantes elementos son todos metales. La química del boro comparte sólo algunas características con la del aluminio y, en algunos aspectos, es muy similar a la del silicio (analogías diagonales).

Tabla 1) Abundancia y Estado Natural

Elemento	% en la litósfera	Estado Natural (algunos minerales)
B	$3 \times 10^{-4}$	bórax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; kernita: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; sassolita: $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; avogadrita: $\text{KBF}_4$ ; en agua de mar (0,0026 %)
Al	8,13	bauxita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; criolita: $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ; ortoclasa: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ; albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; espinela: $\text{MgAl}_2\text{O}_4$
Ga	$1,5 \times 10^{-3}$	germanita: $\text{Cu}_3(\text{Ga, Ge, Fe, Zn})(\text{As, S})_4$ ; $\text{Ga}_2\text{S}_3$ (acompañando a blenda)
In	$10^{-5}$	acompañando a blenda, galena etc.
Tl	$10^{-5}$	lorandita: $\text{TlAsS}_2$

El boro es un elemento ultratraza esencial para las plantas vasculares. Investigaciones recientes sugieren que el boro juega también algún papel en el metabolismo del magnesio y del calcio en los seres humanos. El aluminio es el tercer elemento en abundancia en la corteza terrestre. Forma parte de los aluminosilicatos: Feldespatos (ortoclasa, albita), arcillas, micas, etc. Estos minerales son constituyentes esenciales de rocas y suelos. El aluminio metálico tiene gran importancia tecnológica.

Tabla 2: Parámetros Atómicos

Elemento	Número Atómico	Configuración Electrónica	Potenciales de Ionización (eV)				Electronegatividad de Pauling
			1°	2°	3°	4°	
B	5	(He) $2s^2 2p^1$	8,30	25,2	37,9	259	2,0
Al	13	(Ne) $3s^2 3p^1$	5,99	18,8	28,4	120	1,5
Ga	31	(Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^1$	6,00	20,5	30,7	64,2	1,6
In	49	(Kr) $4d^{10} 5s^2 5p^1$	5,79	18,9	28,0	54,4	1,7
Tl	81	(Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	6,11	20,4	29,8	50,7	1,8

Las configuraciones electrónicas sugieren la existencia de los estados de oxidación 0, 1+ y 3+. Por otra parte, los valores de potenciales de ionización indican que la formación de compuestos con el elemento en estado de oxidación 1+ estaría más favorecida, porque los potenciales de ionización segundo y tercero son considerablemente mayores que el primero. Sin embargo, para los elementos de este grupo, exceptuando el talio, tanto en la formación de enlaces covalentes como en la formación de sólidos cristalinos, o de iones hidratados, se libera mucho más energía cuando participan ambas subcapas  $ns^2$  y  $np^1$  (o el estado de oxidación 3+), que cuando participa sólo la subcapa  $np^1$  (o el estado de oxidación 1+). Así la energía liberada en el primer caso excede ampliamente a la energía necesaria para alcanzar el estado  $ns^1 np^1 p^1$  (o el estado de oxidación 3+) respectivo y el balance entálpico es favorable. De aquí que los iones  $M^+(ac)$ , o los compuestos  $\text{MX}(s)$ , se desproporcionen según:  $3M^+(ac) \rightarrow M^{3+}(ac) + 2M(s)$ , o bien,  $3\text{MX}(s) \rightarrow \text{MX}_3(s) + 2M(s)$ , respectivamente. El estado 1+ se va estabilizando paulatinamente al descender en el grupo, llegando a ser predominante en la química del talio (Tabla 4).

## II) Obtenciones de los elementos del grupo IIIB

## 1) Boro:

a) A partir de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

Etapas en solución acuosa:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl}$

Etapas a alta temperatura:  $2\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{\text{fusión}} \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(g)$   
 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} \xrightarrow{\text{calor}} 3\text{MgO} + 2\text{B}$

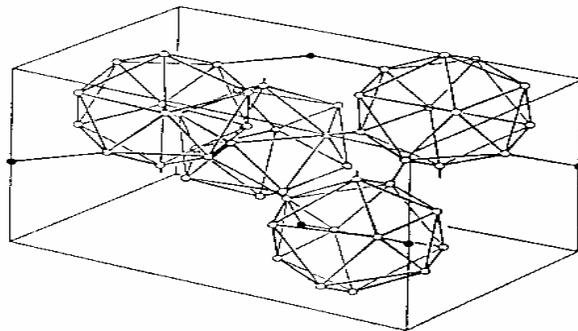
Se obtiene boro "amorfo", que es una variedad reactiva (95-98% de pureza)

## b) A partir de triyoduro de boro:

$2\text{BI}_3(g) \xrightarrow{\text{calor}} 3\text{I}_2(g) + 2\text{B}(s)$   
 (sobre superficie de Ta o W)

En este caso se obtiene boro cristalino de alta pureza. Se conocen tres variedades alotrópicas, todas basadas en unidades icosaédricas  $\text{B}_{12}$  unidas entre si de diferentes maneras.

Celda unitaria del boro tetragonal  $\rightarrow$   
 (contiene 50 átomos de boro)



## 2) Aluminio

Se obtiene principalmente a partir del mineral

bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(s) + \text{HCO}_3^-$

$K = K_{a1} / K_{a2} = 4,6 \times 10^{-7} / 3,16 \times 10^{-15} = 1,46 \times 10^8$

$2\text{Al}(\text{OH})_3(s) \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$

$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{12\text{F}} 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$

(Electrólisis de una solución al 5% de bauxita en criolita fundida,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ )

Cátodo:  $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al} \quad | \cdot 4$

Ánodo:  $2\text{O}^{2-} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 4e^- \quad | \cdot 3$

Cátodo: cuba de hierro revestida internamente con grafito. Ánodo: barras de grafito.

3) Galio indio y talio:  $2\text{MX}_3(ac) \xrightarrow{6\text{F}} 2\text{M}(s) + 3\text{X}_2$

## III) Propiedades de los elementos del grupo IIIB

Tabla 3) Propiedades físicas

	B	Al	Ga	In	Tl
Densidad (g/cc)	2,33	2,70	5,93	7,29	11,8
Radio atómico (Å)	0,81	1,25	1,25	1,50	1,55
Conductividad $\times 10^{-4}$ (ohm cm) <sup>-1</sup>	$5,6 \times 10^{-11}$ (0°C)	37,7 (20°C)	5,75 (20°C)	11,9 (20°C)	5,56 (0°C)
Punto de fusión (°C)	2300	660	29,8	157	304
Punto de Ebullición (°C)	(2550)	2270	2070	1450	1457

El boro cristalino es un sólido negro con lustre metálico, de alto punto de fusión y alta dureza (crystal covalente). Es semiconductor de la electricidad. Es muy poco reactivo: no reacciona con los ácidos y sólo es atacado en caliente por agentes oxidantes concentrados. El aluminio es un metal blanco, de dureza relativamente alta y conductividad eléctrica elevada. Su estructura cristalina es del tipo cúbica compacta. Siendo un metal muy reactivo, es atacado por los ácidos diluidos, pero se "pasiva" en contacto con el ácido nítrico concentrado. Los restantes elementos son metales grises, blandos, de bajo punto de fusión y también muy reactivos (Tabla 4).

Tabla 4) Propiedades de los iones y potenciales de electrodo

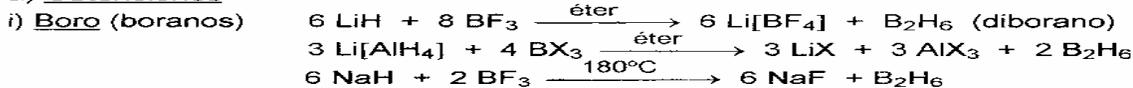
	B	Al	Ga	In	Tl
Radio iónico (Å) M <sup>3+</sup> n = 3	0,15	-	-	-	-
n = 4	0,25	0,53	0,61	0,76	0,89
n = 6	-	0,675	0,76	0,94	1,025
M <sup>+</sup> n = 6	-	-	-	-	1,64
Potenciales de electrodo (E° / volt)					
pH 0: H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> → B(s) + 3H <sub>2</sub> O	-0,87	-	-	-	-
M <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → M(s)	-	-1,66	-0,53	-0,34	+0,72
M <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> → M <sup>+</sup>	-	-	-	(-0,385)	+1,25
M <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → M(s)	-	-	-	(-0,25)	-0,34
pH 14: [M(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + 3e <sup>-</sup> → M(s) + 4OH <sup>-</sup>	-1,79	-2,35	(-1,22)	-	-
M(OH) <sub>3</sub> (s) + 3e <sup>-</sup> → M(s) + 3OH <sup>-</sup>	-	-2,31	(-1,24)	-1,0	-0,147

El pequeño tamaño del ion B<sup>3+</sup> y su alta carga indican que este catión puede ejercer una intensa acción polarizante. Por lo anterior, especies tales como el ion hidratado B<sup>3+</sup>(ac), o compuestos iónicos, como por ejemplo B<sup>3+</sup>(X)<sub>3</sub>(s), deben ser completamente inestables, es decir, deben hidrolizarse completamente o transformarse en compuestos covalentes. En la formación de compuestos, el boro participa siempre a través tri o tetravalencia, formando especies neutras (BX<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B(OR)<sub>3</sub>, etc.), aniónicas (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, BX<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.) y, muy raramente, catiónicas (H<sub>2</sub>B(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>). De acuerdo con los mayores tamaños de los iones 3+ de los restantes elementos, es de esperar que experimenten hidrólisis incompletas, pero en un grado considerablemente mayor que los iones del grupo IIA. De acuerdo con los valores de E° respectivos, el aluminio metálico es un fuerte agente reductor. En consecuencia, el ion Al<sup>3+</sup> es muy estable desde el punto de vista redox. Sin embargo, este metal tiende a cubrirse de una delgada capa transparente de óxido (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que lo protege del ataque del agua y de los ácidos, pero no de los hidróxidos. El poder reductor de los metales y, por lo tanto, la estabilidad redox de sus cationes respectivos, disminuyen notoriamente al descender en el grupo. Para el talio el estado 1+ es mucho más estable que el estado 3+, lo cual se ve reflejado en los respectivos valores de potenciales de electrodo (Tabla 4). El ion Tl<sup>3+</sup>(ac) se comporta como un oxidante fuerte, siendo el potencial de electrodo del par Tl<sup>3+</sup>/ Tl<sup>+</sup> similar al del par MnO<sub>2</sub>(s) / Mn<sup>2+</sup>(ac) en medio ácido. Por otra parte, la química del ion Tl<sup>+</sup> presenta algunas similitudes con las de los iones K<sup>+</sup> y Ag<sup>+</sup>.

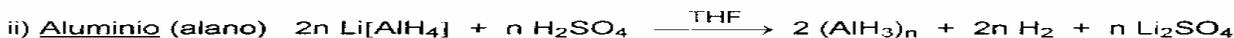
#### IV) Formación de compuestos

##### 1) Hidruros

##### a) Obtenciones



Electrólisis de Li[BH<sub>4</sub>] disuelto en éter



El alano es un sólido polimérico no volátil que presenta enlaces hidrógeno tricéntricos similares a los del diborano.

iii) Galio: Forma un compuesto de estequiometría GaH<sub>3</sub>, que es un líquido oleoso e inestable sobre -15°C.

##### b) Series homólogas de los boranos

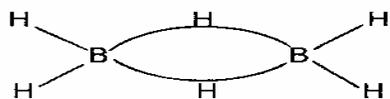
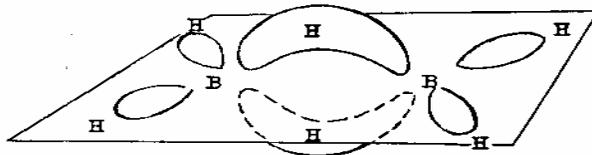
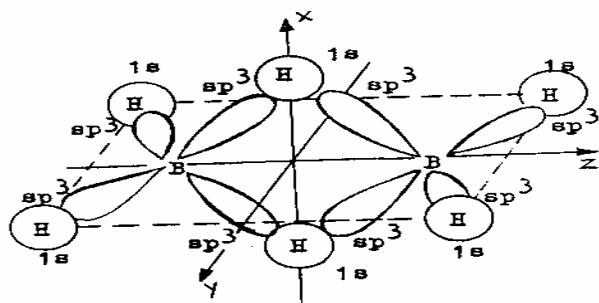
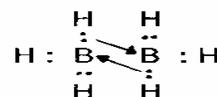
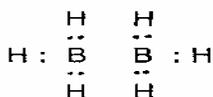
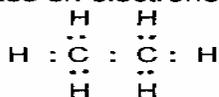
B<sub>n</sub>H<sub>n+4</sub> (n = 2, 5, 6, 10) Ejemplos: B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (diborano); B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> (pentaborano-9); B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (hexaborano-10)

B<sub>n</sub>H<sub>n+6</sub> (n = 4, 5) Ejemplos: B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (tetraborano); B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (pentaborano-11)

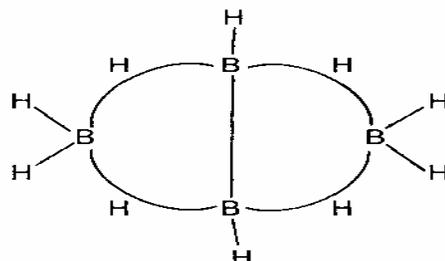
B<sub>n</sub>H<sub>n+10</sub> (n = 8); B<sub>n</sub>H<sub>n-4</sub> (n = 20); etc.

##### c) Estructura

Desde el punto de vista de la teoría del enlace de valencia, los boranos y alanos son compuestos deficientes en electrones:



Puentes B-H-B = enlaces a 3 centros con 2 e<sup>-</sup>

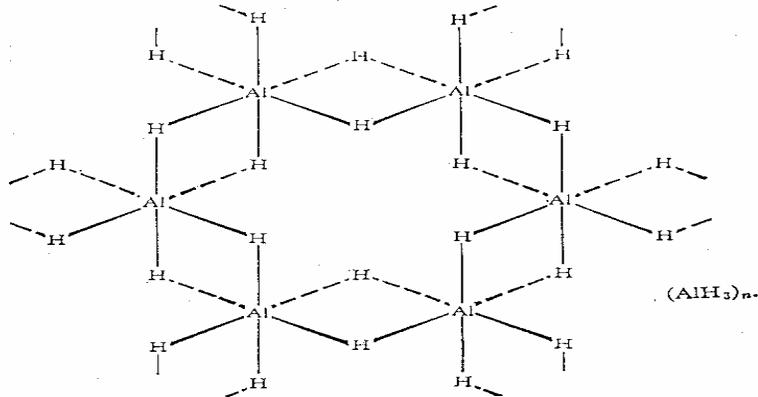
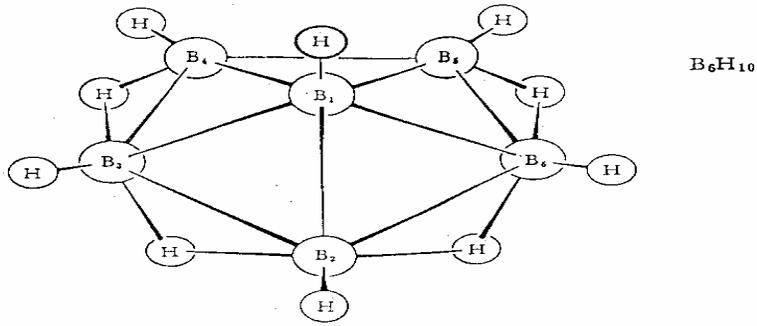
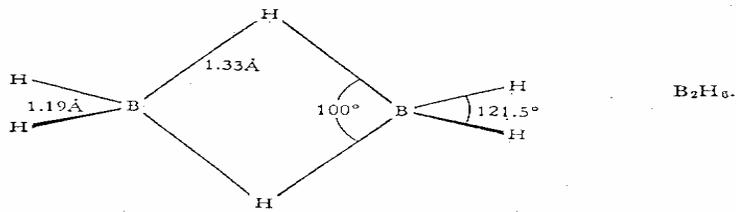


B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (tetraborano)

##### d) Propiedades físicas de los boranos

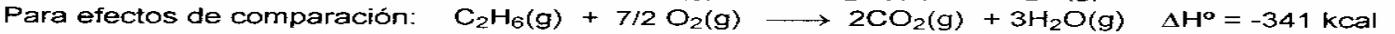
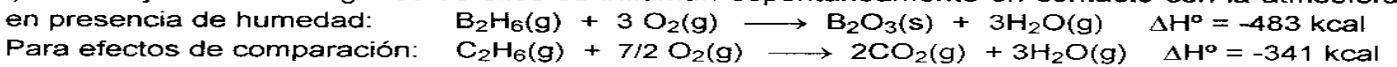
El diborano es un gas incoloro a temperatura ambiente. Los restantes boranos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión y de bajo punto de ebullición:

Hidruro	Punto de Fusión (°C)	Punto de Ebullición (°C)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-165,5	-92,5
B <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-120	18
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	-46,6	48
B <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-123	63
B <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	-65	-
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	99,7	213



e) Propiedades químicas de los boranos

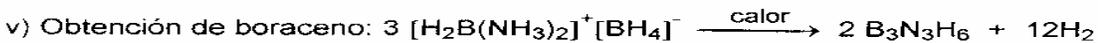
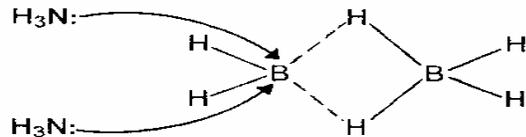
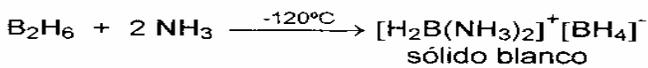
i) Son muy reactivos. Algunos de ellos se inflaman espontáneamente en contacto con la atmósfera, en presencia de humedad:



ii) Poseen baja estabilidad térmica:  $B_2H_6(g)$ ;  $\Delta H_f^\circ = +7,5 \text{ kcal/mol}$ ;  $\Delta G_f^\circ = +19,8 \text{ kcal/mol}$

iii) Tienen un gran poder reductor:  $B_2H_6(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2H_3BO_3(ac) + 6H_2(g) \quad \Delta H^\circ = -483 \text{ kcal}$

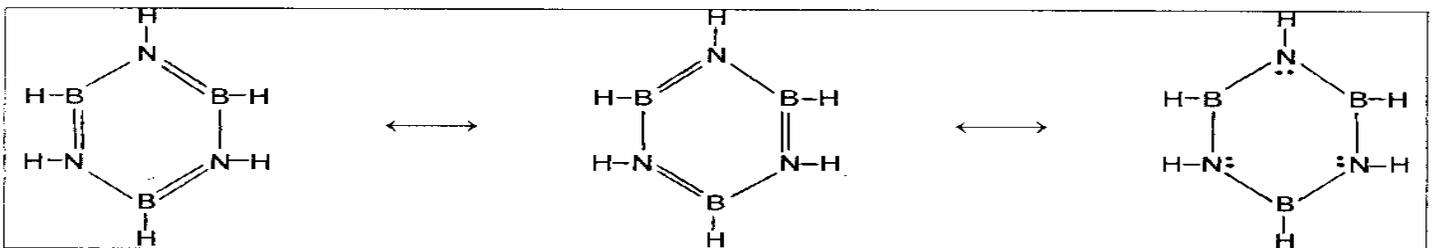
iv) Amonólisis del diborano en amoníaco líquido:



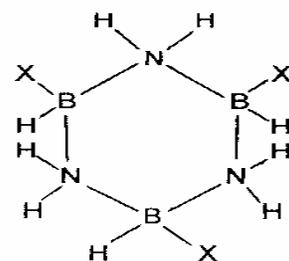
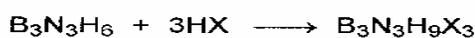
El boraceno es isoelectrónico con el benceno

Comparación de propiedades físicas entre boraceno y benceno

	Peso Molecular (u.m.a.)	densidad (g/cc)	P. de Ebullición (°C)	Longitud de enlace (Å)
boraceno	80,50	0,845	55,0	1,440
benceno	78,11	0,884	80,2	1,397



A diferencia del benceno, experimenta reacciones de adición:





4) Propiedades ácido-base de los iones  $M^{3+}$  en solución acuosa

i) Hidrólisis:  $M^{3+}(ac) + H_2O \rightleftharpoons MOH^{2+}(ac) + H^+(ac)$   
o bien:  $[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$  (1<sup>er</sup> equilibrio de hidrólisis)

	Al	Ga	In	Tl
$K_{h1}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$2,51 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,07

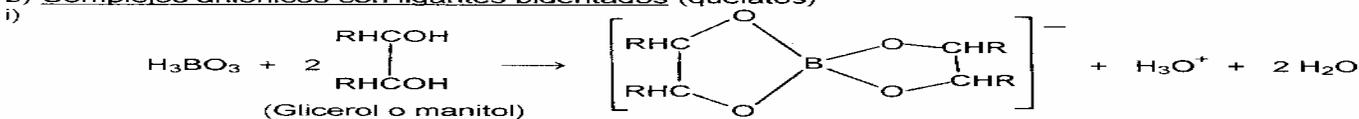
ii) Carácter anfótero de los hidróxidos:  $M(OH)_3(s) \rightleftharpoons M^{3+}(ac) + 3 OH^-$   $K_{ps}$   
 $M(OH)_3(s) + H_2O \rightleftharpoons [M(OH)_4]^{-}(ac) + H^+(ac)$   $K_a'$

	Al	Ga	In	Tl
$K_{ps}$	$3,16 \times 10^{-14}$	$7,95 \times 10^{-37}$	$1,2 \times 10^{-37}$	$1,26 \times 10^{-46}$
$K_a'$	$3,2 \times 10^{-15}$	$2,0 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-17}$	$1,26 \times 10^{-19}$

Puede notarse que el carácter anfótero de los hidróxidos de indio y talio es despreciable.

5) Compuestos de coordinaciónA) Boro (número de coordinación 4)a) Complejos aniónicos con ligantes monodentados

$2B_2H_6 + 3LiR \rightarrow 3Li[BH_4] + BR_3$ ; en éter o benceno como disolventes; R = radical alquilo.  
 $4NaH + B(OCH_3)_3 \xrightarrow{250^\circ C} Na[BH_4] + 3NaOCH_3$ ; el ion  $[BH_4]^-$  (tetrahidruoborato) es tetraédrico.

b) Complejos aniónicos con ligantes bidentados (quelatos)

Resulta un ácido muy fuerte:  $H[B(R_2H_2C_2O_2)_2]$  (completamente ionizado). En estas condiciones el ácido bórico (muy débil) se puede titular en presencia de fenolftaleína como indicador.

ii)  $[B(C_6H_4O_2)_2]^-$  (esfera de coordinación tetraédrica);  $C_6H_4O_2^{2-}$ : ligante catecolato (ver grupo IIA).

c) Complejos catiónicos con ligantes bidentados

$BCl_3 + 2 RCOCH_2COCH_3 \xrightarrow{\text{éter}} [B(RCOCH_2COCH_3)_2]^+ Cl^- + 2HCl$ ; Esfera de coordinación tetraédrica R =  $CH_3$ , acetilacetato; R =  $C_6H_5$ , benzoiacetato (ver grupo IIA).

B) Aluminio, galio, indio (números de coordinación: 4, 5 y 6)

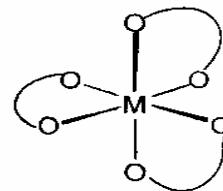
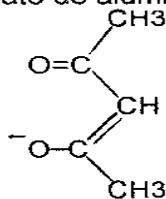
a) Acuocomplejos:  $[M(H_2O)_6]^{3+}$ . Están presentes en las soluciones acuosas y, al estado sólido, en las sales hidratadas. Por ejemplo:  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (alumbre ordinario). La red cristalina de esta sal está constituida por  $[K(H_2O)_6]^+$ ,  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  y  $SO_4^{2-}$  en proporción 1:1:2. Se conocen sales del mismo tipo para Ga e In. Las sales dobles de fórmula general  $M^I M^{III}(XO_4)_2$  y de la misma estructura cristalina que el alumbre ordinario se denominan genéricamente alumbres. En la fórmula anterior:  $M^I$  puede ser  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Tl^+$ , etc.;  $M^{III}$  puede ser  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc.; X = S o Se. Sin embargo, no se dan todas las combinaciones posibles, porque rigen relaciones de tamaño entre los iones.

b)  $MX_3 + 3HX \rightarrow 3H^+ + [MX_6]^{3-}$ , complejo aniónico octaédrico. M = Al, Ga; X = F, Cl, Br.

7

c)  $MX_3 + 3 CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow [M(CH_3COCHCOCH_3)_3] + 3 HX$ ; M = Al, Ga o In  
Ejemplo: trisacetilacetato de aluminio:  $[Al(acac)_3]$

acac = acetilacetato

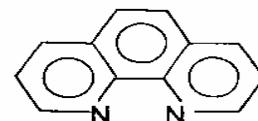


d) Otros ligandos bidentados: Oxalato, catecolato, etc. (ver grupo IIA)

C) Talio

a)  $Tl(III)$ :  $[Tl(fen)_2]^+ I^-$ ; el catión complejo es tetraédrico; fen = 1,10-fenantrolina:

Este es un ejemplo notable de estabilización del estado 3+ en presencia de ion  $I^-$ , porque  $Tl^{3+}$  puede actuar como oxidante frente al ion yoduro:



$[Tl(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$   
octaédrico

$NH_4[Tl(ox)_2] \cdot H_2O$   
tetraédrico

$Rb_3[TlBr_6]$   
octaédrico

en = etilendiamina:  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2N \quad NH_2 \end{array}$

ox = oxalato (ver grupo IIA)

b)  $Tl(I)$ :  $[Tl(acac)]$ ;  $[TlX_2]^-$  (lineal);  $[TlX_4]^{2-}$  (tetraédrico). acac<sup>-</sup> = acetilacetato; X<sup>-</sup> = ion haluro.

V) Compuestos de estados de oxidación bajos

1) A pesar de que los valores de potenciales de electrodo señalan que sólo el talio puede formar compuestos estables en estado de oxidación 1+, existen evidencias de este estado de oxidación en todos los elementos del grupo, excepto boro. Aunque se conocen compuestos tales como  $B_2F_4$  y  $B_2Cl_4$ , en los cuales el boro tiene un estado de oxidación formal 2+, dichos compuestos contienen enlaces B-B, siendo tricovalentes:  $X_2B-BX_2$  (el boro emplea la capa de valencia completa). En el caso de aluminio, se ha identificado el compuesto  $AlF$ , que es estable a alta temperatura (800°C). A temperatura ambiente se desproporciona:  $3AlF \rightarrow 2Al + AlF_3$ . Para galio se conocen, entre otros, los compuestos:  $Ga^+[GaCl_4]^-$  y  $Ga^+[GaBr_4]^-$ ; ambos son solubles en benceno (!!). Para indio se puede citar  $(In^+)_3[InCl_6]^{3-}$ . La tendencia hacia el estado 1+ está en el orden  $Tl \gg In > Ga > Al$  (ver Tabla 4). En el caso del talio el estado univalente es el más estable.

2) Analogías del talio(I) con los elementos del grupo IA

a) El óxido de talio(I) reacciona con agua originando el hidróxido respectivo:  $Tl_2O + H_2O \rightarrow 2TlOH$ . El hidróxido de talio(I) es una base fuerte soluble en agua:  $TlOH(s) \rightarrow Tl^+(ac) + OH^-(ac)$ .

b)  $Tl_2CO_3$  y  $TlCN$  son solubles en agua; c)  $TlNO_3$ ,  $Tl_2SO_4$  y  $TlClO_4$  son isomorfos con las sales de potasio respectivas.

3) Analogías del Tl(I) con Ag(I)

a) El TlF es soluble, pero  $TlCl$ ,  $TlBr$  y  $TlI$  son poco solubles. Además,  $Tl_2S$  es poco soluble.

b) El cloruro de talio(I) es fotosensible pero, a diferencia del  $AgCl$ , es poco soluble en solución acuosa de amoníaco (resolver el problema 8 del cuestionario).