

## 7 Boro y el Grupo IIIA

Los elementos boro (B), aluminio (Al), galio (Ga), indio (In) y talio (Tl) constituyen el grupo periódico IIIA. El boro era conocido por los antiguos en la forma de bórax el cual se utilizaba en la fabricación de vidrios. Fue aislado por primera vez por Joseph Louis Gay-Lussac y Jacques Thénard en 1808 reduciendo el óxido de boro con potasio metálico. En 1827 Friedrich Wöhler aisla el aluminio también por reducción del tricloruro de aluminio con potasio metálico. El talio, indio y galio fueron identificados por espectroscopía por Sir William Crookes en 1861, Ferdinand Reich en 1863 y Paul Emile Lecoq de Boisbaudran en 1875, respectivamente. El descubrimiento del galio, al igual que el del germanio, ocurrió cinco años después que Mendeleev dejara un espacio en su tabla periódica y predijera las propiedades para el elemento eka-aluminio.

### 7.1 Propiedades

En la Tabla 7.1 están algunas de las propiedades de los elementos. El boro es un no metal. Su conductividad eléctrica es pequeña y aumenta con la temperatura, lo cual es opuesto al comportamiento observado en los metales. Todos los demás elementos del grupo son metales, como lo evidencian sus bajas energías de ionización y afinidades electrónicas.

Sobre los radios del galio, indio y talio influye la configuración electrónica de los elementos que los preceden en la misma fila de la tabla periódica, particularmente en el caso del talio quien es un elemento post-lantánido. Así, entre el boro y el aluminio el radio iónico aumenta en un 66% mientras que entre el aluminio y el galio el aumento

**Tabla 7.1** Propiedades de los elementos del grupo IIIA.

	B	Al	Ga	In	Tl
Abundancia en la corteza terrestre (%)	$3 \times 10^{-4}$	8,3	< 0,1	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
Color	negro metálico	blanco metálico	blanco metálico	blanco metálico	blanco metálico
Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,31	2,702	6,095 <sup>a</sup>	7,30	11,85
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	2075	660,32	29,76	156,60	303,5
Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	4002	2520	2205	2073	1473
Energía de ionización ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )					
primera	800,6	577,6	578,8	558,3	589,3
segunda	2427,0	1816,7	1979	1820,6	1971,0
tercera	3659,8	2744,8	2963	2705	2878
Afinidad electrónica ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-27	-44	-29	-29	-30
Electronegatividad	2,04	1,61	1,81 <sup>b</sup>	1,78	1,62 <sup>c</sup> 2,04 <sup>b</sup>
Radio covalente (pm)	90	130	120		
Radio iónico ( $\text{M}^{3+}$ , n.c. 6, pm)	41	68	76	94	102
$\Delta H_f^{\circ}$ ( $\text{M}_{(g)}$ , $\text{kJ mol}^{-1}$ )	562,8	329,3	272,0	242,7	180,8
$\Delta H_{\text{hid}}^{\circ}$ ( $\text{M}^{3+}$ , $\text{kJ mol}^{-1}$ )		-4678	-4692	-4091	-4106
$E^{\circ}$ (V) ( $\text{M}^{3+} + 3e \rightarrow \text{M}$ )		-1,67	-0,52	-0,34	+0,72
$D(\text{M}_{2(g)})$ , $\text{kJ mol}^{-1}$	295	177	116	106	(100)

<sup>a</sup>Líquido a la temperatura de fusión. <sup>b</sup>M(III). <sup>c</sup>M(I).

es solamente de 12%. Esto se atribuye a la contracción escándida (Sección 1.2.3). Entre el galio y el indio el aumento es un poco mayor, 24%, pero cae a 9% entre el indio y el talio, esta vez debido a la contracción lantánida (Sección 1.2.3).

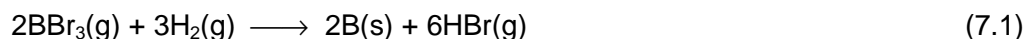
## 7.2 Boro

### 7.2.1 Ocurrencia y Obtención

El boro, quien forma el 0,0003% de la corteza terrestre, no se encuentra libre en la naturaleza. Los principales minerales de boro son los *boratos* tales como la *kernita*,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , el *bórax*,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la *colemanita*,  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y la *ulexita*,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

El boro se obtiene como un polvo amorfo de 90-95% de pureza por reducción del óxido bórico con Mg y posterior lavado del producto con hidróxido de sodio, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.

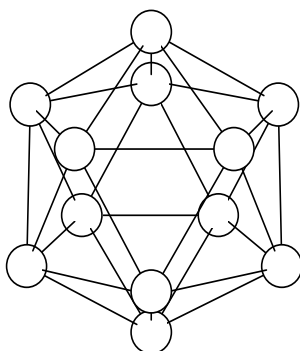
El boro puro es extremadamente difícil de preparar debido a su elevado punto de fusión y a la naturaleza corrosiva del líquido. El boro puro y cristalino se obtiene por reducción del tribromuro de boro con hidrógeno sobre un filamento de tungsteno a aproximadamente 1500 °C:



Los cristales que se condensan sobre el filamento son negros con lustre metálico.

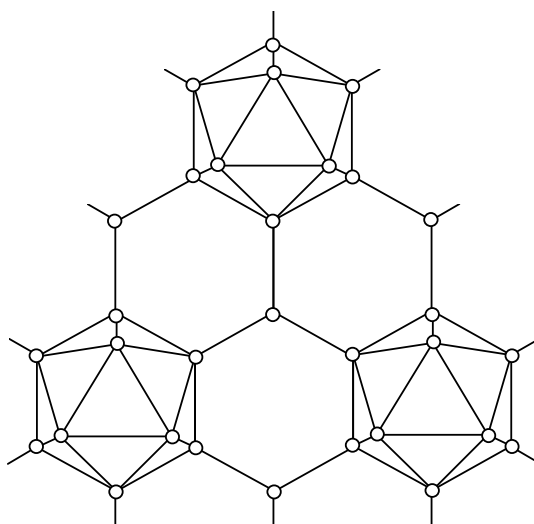
Se ha determinado las estructuras de los tres tipos de cristales de boro. En cada una de estas modificaciones cristalinas hay unidades de 12 átomos de boro dispuestos en los vértices de un icosaedro regular<sup>1</sup> tal como el de la Figura 7.1. El alótropo  $\alpha$ -romboédrico tiene las unidades  $\text{B}_{12}$  empaquetadas en forma similar a un empaquetamiento cúbico compacto de esferas en el cual los enlaces B-B entre icosaedros son más débiles que los enlaces B-B dentro de los icosaedros. También existe una forma tetragonal la cual tiene capas de icosaedros  $\text{B}_{12}$  conectados por átomos de boro (Figura 7.2) y una forma  $\beta$ -romboédrica con unidades  $\text{B}_{12}$  empaquetadas en una forma complicada y unidas por enlaces B-B. Esta última, la cual se obtiene por cristalización del boro líquido, es la forma termodinámicamente estable. La estructura de las diferentes formas obviamente explica el elevado punto de fusión y la inercia química del boro.

Evidentemente, los enlaces ordinarios formados por un par de electrones no pueden justificar el gran número de interacciones boro-boro existentes en las diferentes formas alotrópicas puesto que cada átomo de boro sólo tiene tres electrones y cuatro orbitales de valencia. El enlace en el boro (y en muchos compuestos de boro) se ha in-



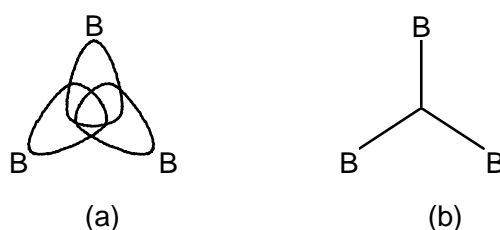
**Figura 7.1** Unidad icosaédrica  $\text{B}_{12}$ .

<sup>1</sup> Un icosaedro es un sólido regular de 12 vértices y 20 caras triangulares equiláteras.



**Figura 7.2** Unión de unidades B<sub>12</sub> mediante otros átomos de boro en el boro  $\beta$ -romboédrico.

interpretado en términos de la teoría de orbitales moleculares como un *enlace cerrado de tres centros y dos electrones* (enlace 3c,2e), a diferencia del enlace covalente ordinario que es de dos centros y dos electrones (enlace 2c,2e). En un enlace cerrado 3c,2e tres átomos dispuestos en las esquinas de un triángulo equilátero superponen sus orbitales  $\sigma$  para formar un orbital molecular que abarca a los tres átomos (Figura 7.3), y este orbital molecular está ocupado por dos electrones. Obviamente, las líneas que unen los átomos de boro en la Figura 7.1 no representan enlaces sino simplemente la forma del icosaedro



**Figura 7.3** Enlace cerrado de tres centros y dos electrones B-B-B. (a) Formación por superposición de los orbitales atómicos  $\sigma$  de los átomos de boro. (b) Representación esquemática.

## 7.2.2 Química del Boro

## Trihaluros

A elevadas temperaturas el boro reacciona con los halógenos para producir trihaluros  $BX_3$ . En la Tabla 7.2 aparecen algunas de las propiedades de los haluros de boro. En el estado líquido no conducen la electricidad y sus puntos de fusión y de ebullición son muy bajos comparados con los de los haluros iónicos. Como se puede observar, el trifluoruro y el tricloruro de boro son gases a temperatura ambiente, el tribromuro es líquido y el triyoduro es sólido. En fase gaseosa, líquida o sólida, todos los trihaluros de boro existen como moléculas discretas  $BX_3$ . Todos estos hechos contrastan con el comportamiento esperado para los compuestos iónicos, y son la justificación para considerar al enlace B-X como covalente. Otra observación que apoya la naturaleza covalente del enlace es que los puntos de fusión y de ebullición de los haluros aumentan a medida que aumenta el número atómico del halógeno. Este es el comportamiento esperado en una serie de compuestos en los cuales las fuerzas atractivas entre las moléculas son del tipo London. En contraste, las fuerzas de atracción entre iones disminuyen al aumentar el tamaño y, por lo tanto, la separación entre éstos.

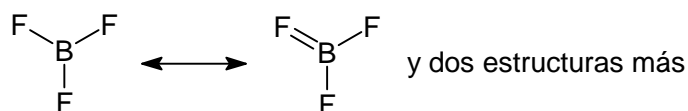
Las moléculas de los haluros de boro son planas triangulares y, puesto que en estas moléculas el átomo de boro es deficiente en electrones, los halogenuros se comportan como ácidos Lewis:



**Tabla 7.2** Propiedades de los trihaluros de boro.

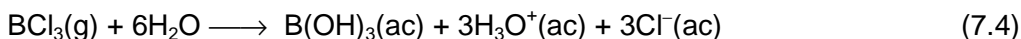
	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	$\Delta H_f^\circ (BX_{3(g)})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
BF <sub>3</sub>	-127	-101	-1120,3
BCl <sub>3</sub>	-107	12	-388,7
BBr <sub>3</sub>	-46	91	-232,5
BI <sub>3</sub>	(43)	(210)	71,06

El  $\text{BF}_3$  es uno de los ácidos Lewis más fuertes. Sin embargo, a pesar de lo esperado en base a la electronegatividad de los halógenos, la acidez de los haluros de boro aumenta en el orden  $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$ . Este orden se puede explicar en base a la mayor estabilización por resonancia del  $\text{BF}_3$  comparado con los otros haluros

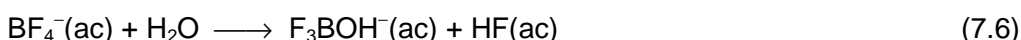


El enlace múltiple B-X es más fuerte a medida que el halógeno es más pequeño, lo cual dificulta cada vez más el cambio de hibridación de  $sp^2$  en el  $\text{BX}_3$  a  $sp^3$  en, por ejemplo, el  $\text{BX}_4^-$  (reacción 7.2) con la consiguiente disminución de la acidez

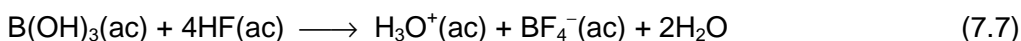
Tanto el tricloruro como el tribromuro de boro hidrolizan completa y violentamente:



pero, a diferencia de ellos, el trifluoruro de boro sólo hidroliza parcialmente:



Para obtener soluciones de ácido fluorobórico,  $\text{HBF}_4$ , normalmente se disuelve ácido ortobórico en ácido fluorhídrico:



El ácido fluorobórico es un ácido fuerte y, por supuesto, no puede existir en solución acuosa en forma no disociada. El anión tetrafluoroborato es tetraédrico y sus sales se parecen a los percloratos en sus solubilidades y estructuras cristalinas. Al igual que el ion  $\text{ClO}_4^-$  y el ion  $\text{PF}_6^-$ , el anión  $\text{BF}_4^-$  tiene poca tendencia a actuar como ligando hacia los cationes metálicos en solución acuosa.

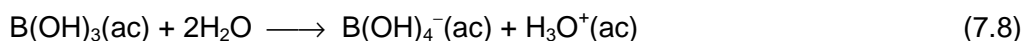
## Compuestos Oxigenados

Los compuestos oxigenados se encuentran entre los compuestos más importantes de boro. El *trióxido de boro*,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , puede prepararse calentando el boro en aire o por deshidratación del ácido bórico. Los cristales de trióxido de boro consisten de tetraedros

$\text{BO}_4$  interconectados formando cadenas en espiral. Sin embargo, normalmente el material se obtiene como un vidrio.

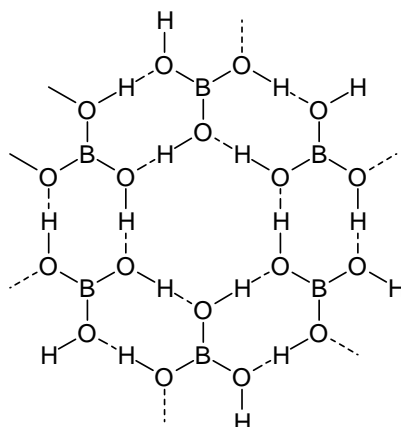
En general, los óxidos de los no metales y de los semimetales son ácidos, y el trióxido de boro no es una excepción. Cuando se hidrata forma el ácido *ortobórico*,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , comunmente llamado ácido bórico y representado por la fórmula  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . El ácido bórico también puede obtenerse acidificando una solución de cualquier borato o por hidrólisis de los haluros de boro (ecuaciones 7.4 y 7.5). Es un sólido cristalino, blanco, en forma de agujas el cual contiene unidades  $\text{B}(\text{OH})_3$  unidas entre sí por enlaces de hidrógeno formando capas infinitas de simetría casi hexagonal (Figura 7.4). Estas capas están a una distancia de 318 pm una de la otra, lo que explica la facilidad conque se clivan los cristales y su sensación jabonosa al tacto.

El ácido bórico es, a pesar de su fórmula, un ácido monoprótico. La disociación del  $\text{B}(\text{OH})_3$  en agua no es simplemente la transferencia de un protón del ácido a una molécula de agua, sino más bien

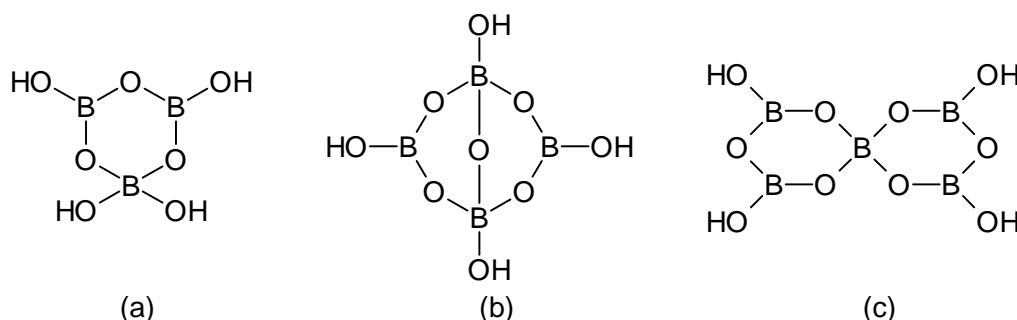


reacción en la cual se pone de manifiesto de nuevo la tendencia de los compuestos de boro a actuar como ácidos Lewis al aceptar un par de electrones de un ion hidroxilo.

Cuando se concentra soluciones de ácido bórico se produce una polimerización reversible. En la Figura 7.5 se muestra tres de las especies poliméricas. El más conocido de estos iones es el tetraborato,  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ . Su sal sódica recibe el nombre de *borax*



**Figura 7.4** Estructura del ácido bórico mostrando las unidades  $\text{B}(\text{OH})_3$  unidas por enlaces de hidrógeno.



**Figura 7.5** Estructura de algunos iones poliboratos: (a)  $B_3O_3(OH)_4^-$ ; (b)  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ ; (c)  $B_5O_6(OH)_4^-$ .

y, aunque generalmente su fórmula se escribe como  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , en realidad la fórmula correcta es  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ , en donde hay un ion tetraborato y sólo ocho moléculas de agua de hidratación.

Al igual que los silicatos, las estructuras de los poliboratos se basan en unidades  $BO_3$  triangulares y  $BO_4$  tetraédricas que comparten átomos de oxígeno (Figura 7.5). La carga del anión es igual al número total de unidades  $BO_4$ . Así, el ion tetraborato tiene dos unidades y su carga es -2.

Existen muchos boratos en la naturaleza. Algunos pueden prepararse por fusión de los óxidos metálicos con  $B_2O_3$  o ácido bórico. Los boratos hidratados pueden obtenerse por cristalización de la solución resultante de la neutralización del ácido bórico con un alcali acuoso. Tanto el ácido bórico como los boratos son tóxicos.

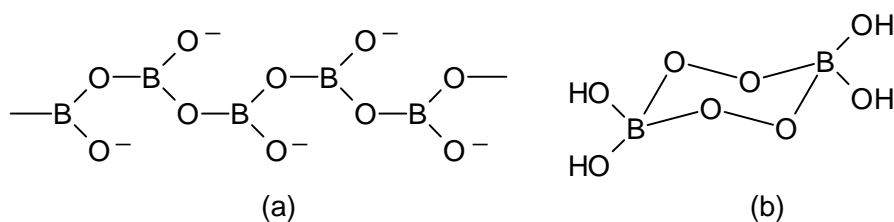
Cuando el ácido bórico se calienta a unos 170 °C, se deshidrata según la reacción



y se obtiene el ácido *metabórico*,  $HBO_2$ . Hay muchas formas cristalinas de este ácido y de sus sales. Por ejemplo, la sal  $Ca(BO_2)_2$  contiene cadenas infinitas de la unidad  $BO_2^-$  (Figura 7.6a). El calentamiento adicional del ácido metabórico conduce a la deshidratación completa y a la formación del óxido  $B_2O_3$ .

Los *peroxoboratos* pueden formarse a partir de los boratos y de peróxido de hidrógeno, o de ácido bórico y peróxido de sodio. La verdadera estructura del  $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ , llamado a menudo perborato de sodio, es en realidad  $Na_2[B(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$ . El anión



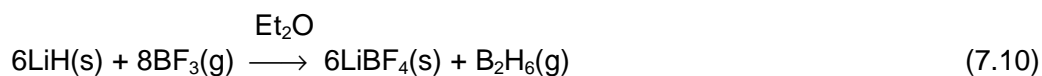


**Figura 7.6** Estructuras de (a) el anión metaborato,  $\text{BO}_2^-$ , en forma de cadena infinita y (b) del anión peroxoborato,  $\text{B}(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4^{2-}$ .

peroxoborato forma un anillo de seis miembros, como se ilustra en la Figura 7.6b. Se le usa como agente blanqueador en los polvos para lavar.

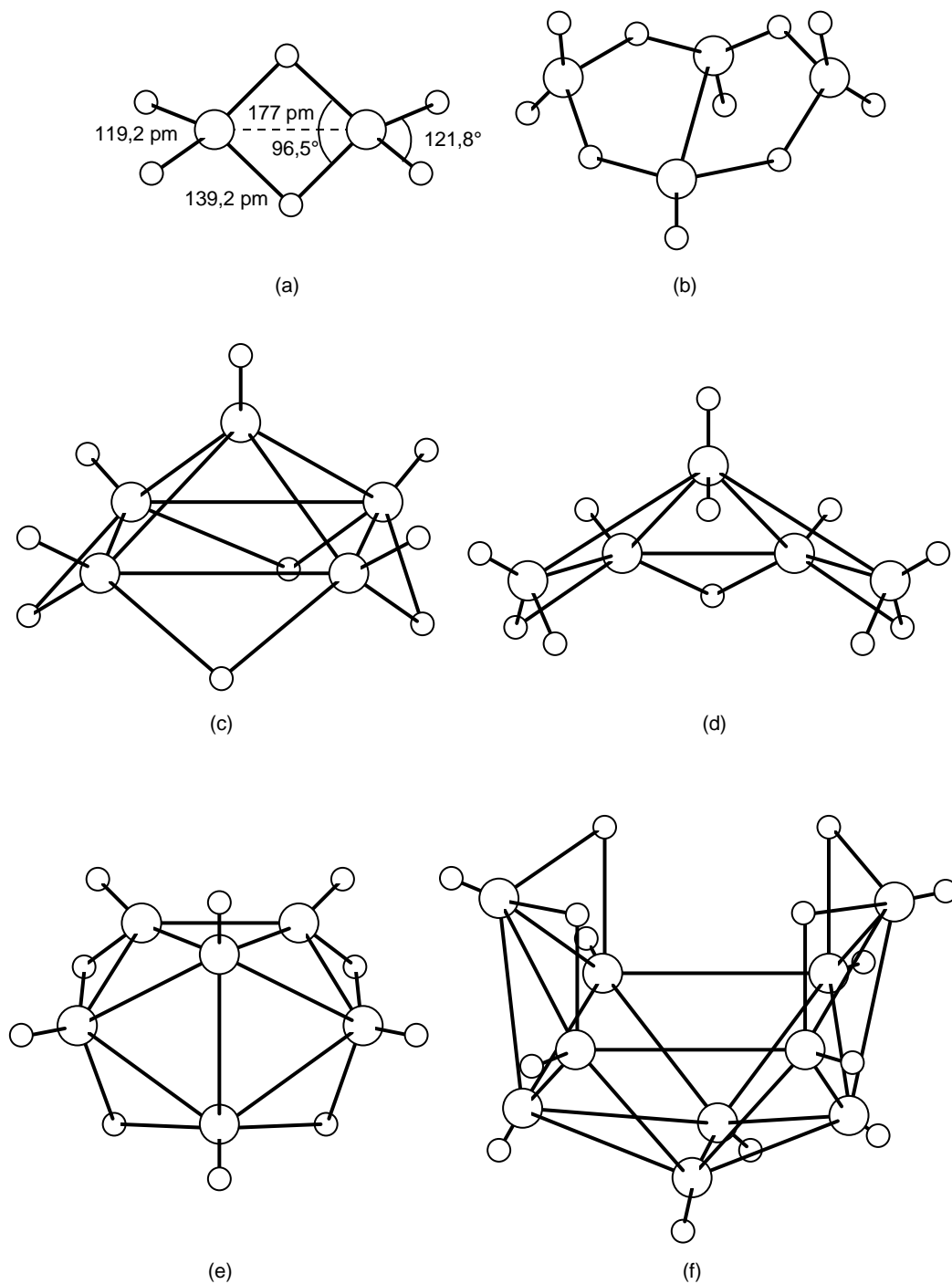
## Boranos

Con el hidrógeno, el boro forma una serie de hidruros llamados *boranos*. El más sencillo de estos compuestos es el *diborano*,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , el cual se puede preparar por la reacción del hidruro de litio con el trifluoruro de boro en éter:



El diborano es un gas (p.e.  $-92,6\text{ }^\circ\text{C}$ ), espontáneamente inflamable en aire, que hidroliza instantáneamente a hidrógeno y ácido bórico. Su estructura se muestra en la Figura 7.7a. Cada átomo de boro tiene dos átomos de hidrógeno, llamados hidrógenos terminales, unidos a él por enlaces covalentes normales de dos centros y dos electrones, y los fragmentos  $\text{BH}_2$  resultantes están unidos a través de átomos de hidrógeno por medio de enlaces abiertos de tres centros y dos electrones BHB. Los hidrógenos en estos enlaces de tres centros reciben generalmente el nombre de hidrógenos en puente. Los dos átomos de boro y los cuatro hidrógenos terminales están en un mismo plano, mientras que los dos átomos de boro y los dos hidrógenos de los enlaces de tres centros están en un plano perpendicular al primero.

Se puede considerar que cada átomo de boro está hibridizado  $sp^3$ . Dos de los orbitales  $sp^3$  de cada átomo de boro se superponen con los orbitales de los átomos de hidrógeno terminales formando los enlaces ordinarios mientras que los otros dos orbitales híbridos se usan para formar los enlaces de tres centros. Cada enlace de tres cen-



**Figura 7.7** Estructuras de algunos boranos. (a)  $B_2H_6$ ; (b)  $B_4H_{10}$ ; (c)  $B_5H_9$ ; (d)  $B_5H_{11}$ ; (e)  $B_6H_{10}$ ; (f)  $B_{10}H_{14}$ . Los círculos grandes representan átomos de boro.

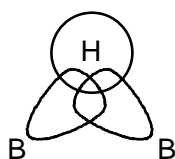
tros consiste en un par de electrones en un orbital molecular enlazante formado por la superposición del orbital s de uno de los hidrógenos con un híbrido  $sp^3$  de cada átomo de boro (Figura 7.8). De los doce electrones de valencia, la molécula utiliza cuatro pares en los enlaces de dos centros con los hidrógenos terminales, y los otros dos pares en los enlaces de tres centros. La molécula, por lo tanto, es diamagnética. Como los enlaces de dos centros contienen dos electrones por enlace B-H, mientras que los enlaces de tres centros contienen, en promedio, un electrón por enlace B-H, los enlaces de dos centros tiene mayor densidad electrónica, lo cual hace que sean más fuertes y más cortos que los enlaces de tres centros. Por la misma razón, la repulsión entre los pares de electrones en los enlaces de dos centros es mayor que entre los pares de electrones en los enlaces de tres centros, por lo que los ángulos H-B-H externos son mayores que los ángulos H-B-H internos (Figura 7.7a).

El boro, además, forma dos series de boranos superiores:  $B_nH_{n+4}$ , donde  $n = 2, 5, 6, 8, 10$  o  $18$ , y  $B_nH_{n+6}$ , donde  $n = 4, 5, 6, 9$  o  $10$ . En la Figura 7.7 se muestra algunos ejemplos de boranos de ambas series. Se ha reportado también algunos boranos que no pertenecen a estas series. A los boranos superiores se les obtiene calentando el diborano a temperaturas comprendidas entre  $100$  y  $250$  °C, generalmente con producción de hidrógeno:



Los boranos superiores son principalmente líquidos cuya inflamabilidad en aire y facilidad de hidrólisis disminuyen al aumentar el peso molecular. Con respecto a sus elementos, los compuestos  $B_nH_{n+4}$  son termodinámicamente más estables que los compuestos  $B_nH_{n+6}$ .

Las estructuras de los boranos superiores comprenden enlaces de tres centros cerrados BBB y enlaces de tres centros abiertos BHB. En la Figura 7.7c, por ejemplo, se



**Figura 7.8** Enlace de tres centros abierto BHB.

muestra la estructura del  $B_5H_9$  en la cual los átomos de boro forman una pirámide de base cuadrada. Hay cinco enlaces B-H terminales de dos centros y cuatro enlaces BHB de tres centros que, en conjunto, usan 18 de los 24 electrones de valencia de la molécula. Los seis electrones restantes enlazan al boro apical con los cuatro boros basales de la pirámide. Como todos estos enlaces son equivalentes, la molécula se puede representar como un híbrido de resonancia de cuatro estructuras equivalentes en las cuales existen dos enlaces B-B convencionales (2c,2e) y un enlace cerrado de tres centros BBB entre el boro del vértice y dos boros de la base. Alternativamente, se puede considerar que siete orbitales atómicos (un híbrido  $sp_z$ , el  $p_x$  y el  $p_y$  del boro apical más un orbital  $\sigma$  de cada uno de los cuatro boros basales) forman un conjunto de siete orbitales moleculares, tres enlazantes, tres antienlazantes y uno no enlazante, con los tres orbitales enlazantes ocupados por los seis electrones.

El boro también forma una serie de iones borohidruro. El más simple e importante es el ion  $BH_4^-$ , un anión tetraédrico, el cual puede prepararse en éter por medio de la reacción



El borohidruro de litio y los borohidruros de los metales alcalinos en general son importantes agentes reductores. Los borohidruros de los metales alcalinos son compuestos iónicos que contienen los iones  $M^+$  y  $BH_4^-$ .

Otros ejemplos de iones borohidruro conocidos son  $B_3H_8^-$ ,  $B_{10}H_{13}^-$  y  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Estos tienen estructuras complejas las cuales muchas veces pueden considerarse derivadas de las de los boranos o de la del boro. Por ejemplo, el  $B_{12}H_{12}^{2-}$  consiste en una unidad icosaédrica  $B_{12}$  con un hidrógeno terminal en cada átomo de boro.

## Otros Compuestos de Boro

A elevadas temperaturas (cerca de los 2000 °C) el boro reacciona con muchos metales para formar boruros. Estas sustancias son muy duras, químicamente inertes y conductoras de la electricidad. En los cristales de algunos boruros metálicos los átomos de boro ocupan los intersticios; en otros, se hallan presente cadenas, octaedros o

capas de átomos de boro. El boruro de magnesio,  $\text{MgB}_2$ , a diferencia de los otros boruros, hidroliza fácilmente para producir una mezcla de hidruros de boro.

El boro reacciona con amoníaco o nitrógeno a altas temperaturas para producir el nitruro de boro, BN. Este material es isoelectrónico con el carbono y tiene una estructura cristalina similar a la del grafito, pero alternando los átomos de boro y de nitrógeno.

Uno de los compuestos de boro y nitrógeno más interesantes es la *boracina*,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ . Como se observa en la Figura 7.9, se asemeja bastante al benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , y las propiedades físicas de ambos compuestos son similares. Sin embargo, la boracina es más reactiva que el benceno.

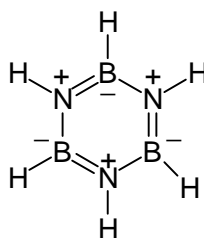


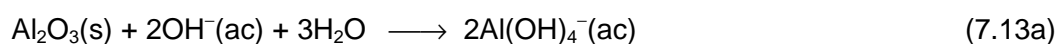
Figura 7.9 Estructura de la boracina.

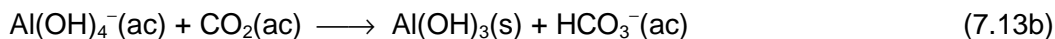
## 7.3 Aluminio, Galio, Indio y Talio

### 7.3.1 Ocurrencia y Obtención

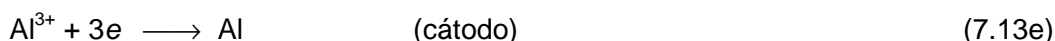
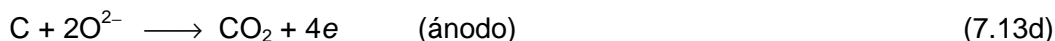
El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre y se encuentra en rocas tales como los feldespatos y las micas. También existen depósitos más accesibles de óxidos hidratados, tales como la *bauxita*,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  a  $3$ ), y de *criolita*,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . El galio y el indio sólo existen en trazas acompañando al aluminio y al cinc en sus minerales. El talio, también un elemento escaso, se encuentra en la pirita y otros minerales sulfurados.

El aluminio es un metal blanco, duro y tenaz. Industrialmente el aluminio se obtiene de la bauxita. Esta se purifica disolviéndola en hidróxido de sodio acuoso y precipitando el hidróxido de aluminio con dióxido de carbono:





Luego, el hidróxido de aluminio se deshidrata y el óxido de aluminio resultante se disuelve en criolita fundida y se electroliza a una temperatura entre 800 y 1000 °C en el llamado *proceso Hall* :



Al galio, indio y talio se les recupera cuando se procesa los minerales que los contienen, y se les purifica por electrólisis de las soluciones acuosas de sus sales. También son metales blancos pero, a diferencia del aluminio, son blandos.

## 7.3.2 Química de los Elementos

A diferencia del boro, el resto de los elementos del grupo son metales, por lo que su química es más iónica. Sin embargo, muchos de los compuestos están en el límite entre iónicos y covalentes. Los cuatro elementos dan compuestos en el estado de oxidación +3, pero para galio, indio y talio el estado de oxidación +1 (configuración electrónica  $ns^2$ ) se hace más importante a medida que se baja en el grupo. Para el talio, los dos estados de oxidación son de importancia comparable.

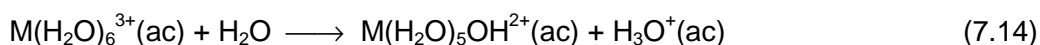
Aunque el aluminio es muy electropositivo (Tabla 7.1), es, sin embargo, resistente a la corrosión porque sobre su superficie se forma rápidamente una película muy dura y adherente de óxido. A menudo, para protegerlo, se le aplica electrolíticamente películas gruesas de óxido en el proceso conocido con el nombre de *anodizado*. Sin embargo, si se rompe el efecto protector de la película de óxido, por ejemplo, raspando la superficie o por amalgamación, el aluminio es atacado rápidamente, aún por el agua.

El aluminio puro es soluble en ácidos minerales diluidos, pero se “pasiva” en ácido nítrico concentrado. También reacciona rápidamente con hidróxido de sodio acuoso caliente, con los halógenos y con varios no metales (Tabla 7.3).

Las soluciones acuosas de las sales de los iones  $\text{M}^{3+}$  contienen al acuaion octaédrico  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Estas soluciones son bastante ácidas debido a la hidrólisis

**Tabla 7.3** Reacciones de aluminio, galio, indio y talio.

Reacción	Observaciones
$2M + 3X_2 \longrightarrow 2MX_3$	$X_2 =$ halógeno. Tl también da TlX, aunque no TlI <sub>3</sub> .
$4M + 3O_2 \longrightarrow 2M_2O_3$	Altas temperaturas. Tl también da Tl <sub>2</sub> O.
$2M + 3S \longrightarrow M_2S_3$	Altas temperaturas. Tl también da Tl <sub>2</sub> S. También con Se y Te.
$2Al + N_2 \longrightarrow 2AlN$	Sólo Al; el GaN y el InN se preparan indirectamente.
$2M + 6H^+ \longrightarrow 2M^{3+} + 3H_2$	Al, Ga e In; Tl da Tl <sup>+</sup> .
$2M + 2OH^- + 6H_2O \longrightarrow 2M(OH)_4^- + 3H_2$	Al y Ga.



Las constantes de disociación ácida son  $K_a(Al) = 1,12 \times 10^{-5}$ ,  $K_a(Ga) = 2,5 \times 10^{-3}$ ,  $K_a(In) = 2 \times 10^{-4}$  y  $K_a(Tl) \sim 7 \times 10^{-2}$ , indicando que la hidrólisis es bastante extensa. De hecho, el ion  $Al(H_2O)_6^{3+}$  es casi tan ácido como el ácido acético. Como consecuencia, las sales de los iones  $M^{3+}$  con ácidos débiles, sulfuros, carbonatos, cianuros, acetatos, etc., no existen en contacto con agua. El orden de las constantes de disociación ácida se puede entender si se toma en cuenta las contracciones escándida y lantánida, y el mayor poder polarizante de los iones con estructura electrónica de pseudogás noble.

El galio, indio y talio son metales comparativamente más reactivos que el aluminio los cuales se disuelven fácilmente en ácidos. El talio se disuelve lentamente en los ácidos sulfúrico y clorhídrico porque las sales de Tl(I) que se forman son poco solubles. Al igual que el aluminio, el galio es soluble en soluciones básicas debido al carácter anfótero de su óxido. Los elementos reaccionan rápidamente, a temperatura ambiente o al calentarlos, con los halógenos y con no metales tales como el azufre (Tabla 7.3).

Los óxidos e hidróxidos exhiben la tendencia general al aumento del carácter básico al aumentar el número atómico. Así, los óxidos e hidróxidos de aluminio y galio son anfóteros mientras que el  $In_2O_3$  y el  $Tl_2O_3$  son básicos.

## Oxidos

El único óxido de aluminio es la *alúmina*,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hay dos formas anhidras de la alúmina:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La forma  $\alpha$  es estable a elevadas temperaturas e indefinidamente metaestable a temperaturas bajas. Existe en la naturaleza como el mineral *corindón* y se puede preparar calentando  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o cualquiera de los óxidos hidratados por encima de 1000 °C. La forma  $\gamma$  se obtiene por deshidratación de los óxidos hidratados a temperaturas menores (~ 450 °C). La forma  $\alpha$  es dura y resistente a la hidratación y al ataque de los ácidos, mientras que la forma  $\gamma$  absorbe agua rápidamente y se disuelve en los ácidos.

Hay varias formas hidratadas de la alúmina, con estequiometrías que van desde  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  hasta  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . El verdadero hidróxido,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , se obtiene como un precipitado blanco cristalino cuando se pasa  $\text{CO}_2$  por una solución básica de iones aluminato (reacción 7.13b).

Los óxidos de galio e indio son similares, pero el talio sólo forma una forma marrón oscura de  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  la cual se descompone a  $\text{Tl}_2\text{O}$  a 100 °C.

Los elementos forman óxidos mixtos con otros metales. El *rubí* es un óxido de aluminio con trazas de  $\text{Cr}^{3+}$ , y el *zafiro* contiene trazas de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Tl}^{4+}$ . Los minerales *espinela*,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , y *crisoberilo*,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ , contienen cantidades macroscópicas de los otros metales.

## Haluros

Se conoce los cuatro haluros de cada elemento con una excepción. El compuesto  $\text{TlI}_3$  no es yoduro de talio(III), sino más bien triyoduro de talio(I),  $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{I}_3)$ , el cual contiene al ion triyoduro  $\text{I}_3^-$ . Esta situación se puede atribuir a la naturaleza oxidante del catión.

En la Tabla 7.4 se da los números de coordinación observados en los haluros cristalinos. Los fluoruros de aluminio, galio e indio son todos de elevados puntos de fusión [1290 °C, 950 °C (sublima) y 1170 °C, respectivamente], mientras que los cloruros, bromuros y yoduros tienen puntos de fusión más bajos, por ejemplo,  $\text{AlCl}_3$ , 193 °C (a 1700 mm);  $\text{GaCl}_3$ , 78 °C;  $\text{InCl}_3$ , 586 °C.



**Tabla 7.4** Números de coordinación de los átomos metálicos en los haluros de los elementos del grupo IIIA.

	F	Cl	Br	I
Al	6	6	4	4
Ga	6	4	4	4
In	6	6	6	4
Tl	6	6	4	

Como se puede observar, en general hay una buena correlación entre los puntos de fusión y los números de coordinación. Los haluros de número con coordinación 4 son solubles en solventes no polares tales como benceno, y tanto en estado sólido como en solución consisten de moléculas binucleares discretas (Figura 3.5b). Como no hay fuerzas atractivas fuertes, los puntos de fusión son bajos. En el vapor, el cloruro de aluminio también es dimérico, por lo que la vaporización produce un cambio radical en el número de coordinación. Estas estructuras covalentes persisten en fase gaseosa a temperaturas un poco por encima de los puntos de ebullición, pero a temperaturas elevadas se disocian dando los monómeros  $\text{MX}_3$  los cuales se cree son planares, como los haluros  $\text{BX}_3$ . La formación de tales dímeros se atribuye a la tendencia de los átomos metálicos a completar sus octetos.

La estabilidad térmica de los haluros de talio(III) varía considerablemente. Mientras que el  $\text{TlF}_3$  es estable hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , el  $\text{TlCl}_3$  pierde cloro a alrededor de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  formando  $\text{TlCl}$ , y el  $\text{TlBr}_3$  pierde bromo a temperaturas todavía menores dando, primero,  $\text{TlBr}_2$ , quien es en realidad  $\text{Tl}^{\text{I}}(\text{Tl}^{\text{III}}\text{Br}_4)$ .

Los trihaluros, excepto los fluoruros, son ácidos Lewis fuertes, y éste es uno de los aspectos importantes de sus químicas. Los aductos con bases Lewis se forman fácilmente. Para ello, los haluros diméricos se rompen dando productos tales como  $\text{AlCl}_4^-$  y  $\text{Cl}_3\text{AlNR}_3$ .

## Compuestos con Oxígeno

Una clase importante de sales de aluminio son los *alumbres*, los cuales son prototipos estructurales y le dan nombre a un gran número de sales análogas formadas por otros elementos. Los alumbres tienen la fórmula general  $\text{MAI}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , en

donde M es prácticamente cualquier catión monoatómico univalente común excepto el  $\text{Li}^+$ , el cual es muy pequeño para acomodarse en la estructura sin desestabilizarla. Los cristales están formados por los cationes  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  y dos iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . Además del  $\text{Al}^{3+}$ , otros iones  $\text{M}^{3+}$ , como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Rh y Ir, forman sales del mismo tipo y con la misma estructura,  $\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . A todas ellas se les da el nombre genérico de alumbres.

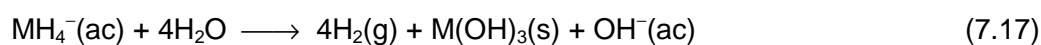
Al igual que los óxidos, los hidróxidos de aluminio y galio son anfóteros, disolviéndose tanto en ácidos como en bases:



En contraste, los óxidos e hidróxidos de indio y talio son solamente básicos. A pH entre 8 y 12 la forma principal del ion aluminato es un polímero, pero a pH mayor de 13 y concentraciones por debajo de de 1,5 M el ion aluminato es el ion tetraédrico  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

## Hidruros

La química más importante del aluminio y del galio es la de los aniones tetraédricos  $\text{AlH}_4^-$  y  $\text{GaH}_4^-$ , los cuales son similares al anión  $\text{BH}_4^-$ . Sin embargo, aunque el ion  $\text{BH}_4^-$  es estable en agua, los correspondientes aniones de aluminio y galio hidrolizan rápida y, a menudo, explosivamente:

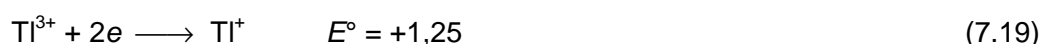


El compuesto más importante es el tetrahidroaluminato de litio o hidruro de aluminio y litio,  $\text{LiAlH}_4$ , el cual se usa como agente reductor tanto en química inorgánica como en química orgánica. Es un sólido cristalino, no volátil, blanco cuando está puro pero usualmente gris. Es estable por debajo de 120 °C y soluble en éter, tetrahidrofurano, etc. Se le prepara por medio de la reacción



## El estado de oxidación +1

Como la configuración electrónica de la capa de valencia es  $ns^2np^1$ , en principio es posible la existencia de compuestos univalentes. Sin embargo, el aluminio forma tales especies sólo a elevadas temperaturas. Se conoce algunos compuestos de Ga(I) y In(I); el llamado dicloruro de galio,  $\text{GaCl}_2$ , es en realidad  $\text{Ga}^{\text{I}}(\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4)$ . El talio es el único elemento del grupo que tiene un estado de oxidación +1 bien definido. En solución acuosa es evidentemente más estable que el Tl(III):



El ion taloso,  $\text{Tl}^+$ , tiene un radio de 154 pm, comparable a los del  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , por lo que en ciertos aspectos se parece a los iones alcalinos y en otros al ion plata.

El hidróxido amarillo es inestable, dando el óxido negro,  $\text{Tl}_2\text{O}$ , a alrededor de 100 °C. Tanto el óxido como el hidróxido son solubles en agua dando soluciones fuertemente básicas. El cloruro taloso,  $\text{TlCl}$ , se parece al  $\text{AgCl}$  en que también es fotosensible, oscureciéndose al exponerlo a la luz, pero difiere de éste en que no es soluble en amoníaco. Los compuestos de talio son extremadamente tóxicos.