

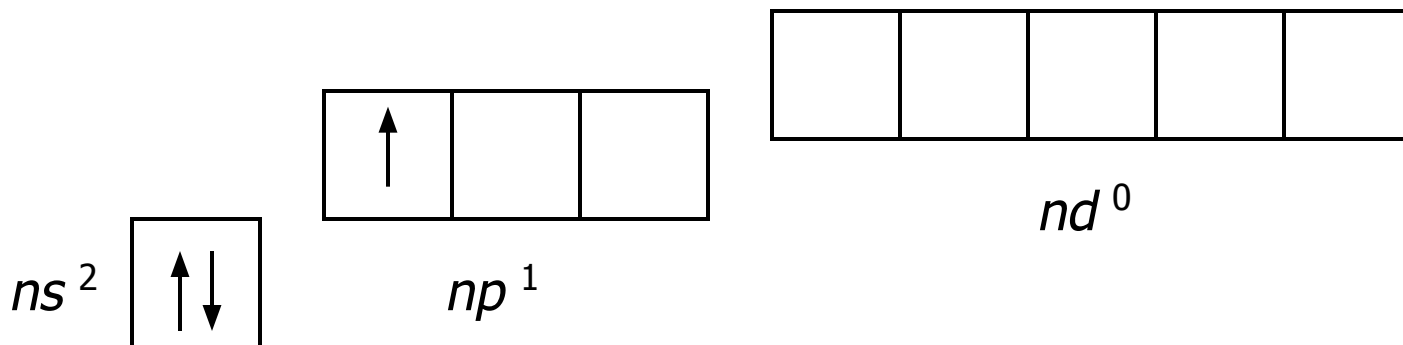
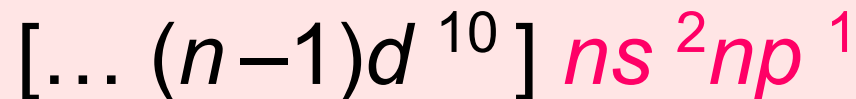
Химия элементов.

Общая характеристика элементов
IIIA-группы. Бор. Алюминий

Группа ↓ Период	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	
Лантаноиды				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Актинοиды				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Элементы IIIA-группы

- Общая электронная формула:



- Валентные возможности:

B 3, 4;

Al, Ga, In, Tl 3 ÷ 6

- Степени окисления: 0, +I, +III

(Tl^{III} – с. ок-ль)

Элементы IIIA-группы

Элемент	B	Al	Ga	In	Tl
Z	5	13	31	49	81
A_r	10,811	26,98	69,72	114,82	204,38
χ	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44

Неметалл

Амфотерные элементы

Элементы IIIA-группы

B	Al	Ga	In	Tl
---	----	----	----	----

Неметалл	Амфотерные элементы			
----------	---------------------	--	--	--

Рост металличности 

$\text{Э}_2\text{O}_3, \text{Э}(\text{OH})_3,$
 $\text{ЭX}_3 \dots$

Рост устойчивости ст. ок. +III



$\text{Tl}^{\text{III}} -$
окислитель

Рост энергии связи $\text{Э}^{\text{III}}-\text{X}$ (для $\text{X} - \text{Cl}, \text{O}$)



$\text{Э}_2\text{O}_3, \text{Э}(\text{OH})_3,$
 $\text{ЭX}_3 \dots$

Рост устойчивости ст. ок. +I



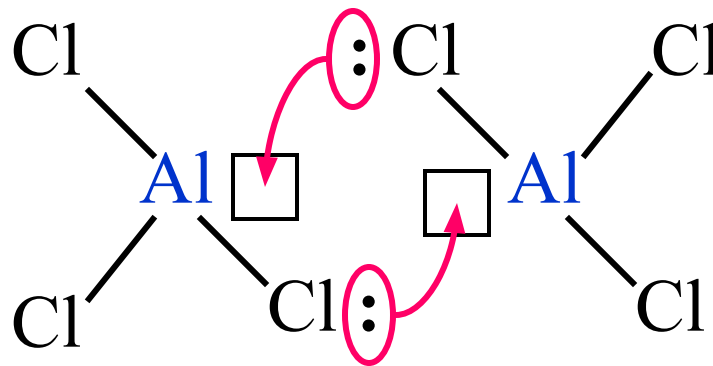
$\text{Tl}_2\text{O},$
 TlOH, TlCl
...

B Al Ga In Tl

Рост акцепторной способности

- $\text{BF}_3 + \text{F}^- = [\text{BF}_4]^-$
(sp^2) (sp^3)
- $\text{AlF}_3 + 3\text{F}^- = [\text{AlF}_6]^{3-}$
(sp^2) (sp^3d^2)
- $2\text{AlCl}_3(\tau) \overset{t^o}{\rightleftharpoons} [\text{Al}_2\text{Cl}_6](\Gamma)$
(sp^2) (sp^3)

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



КЧ (Al^{III}) 4 (валентность)

Кислородные соединения



кислотный

амфотерные

В

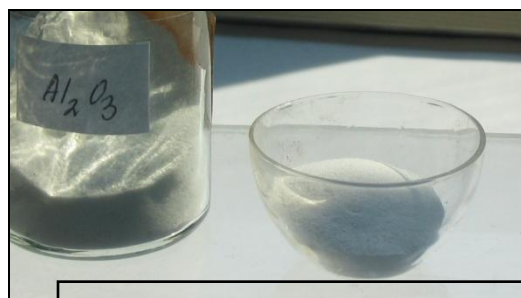
Al

Ga

In

Tl

← кислотность увеличивается



Оксид алюминия

- $\text{Э}_2\text{O}_3(\tau) + 2\text{NaOH}(\tau) = 2\text{NaЭO}_2(\tau) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
(Э = В ÷ Tl, сплавление)
- $\text{Э}_2\text{O}_3(\tau) + 6\text{H}_3\text{O}^+(\text{р}) = 2\text{Э}^{3+}(\text{р}) + 9\text{H}_2\text{O}$
(Э = Al ÷ Tl)

Tl_2O – основной оксид, TlOH – сильное основание⁷

Кислородные соединения



В



Al Ga In Tl

амфотерные гидроксиды

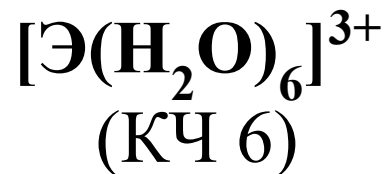
+ к-та

+ щел.

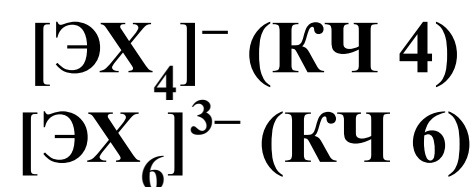
катион

анион

Вид катионов



Вид анионов

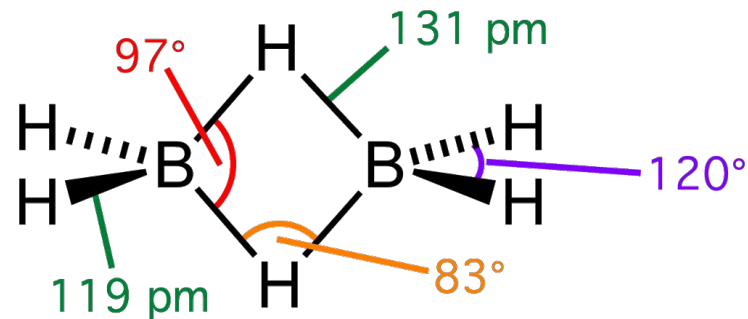


Гидроксид алюминия

Водородные соединения

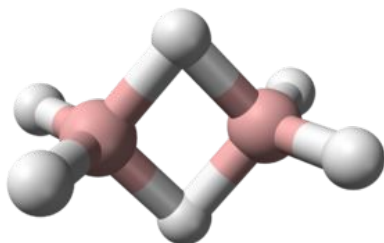


не существует

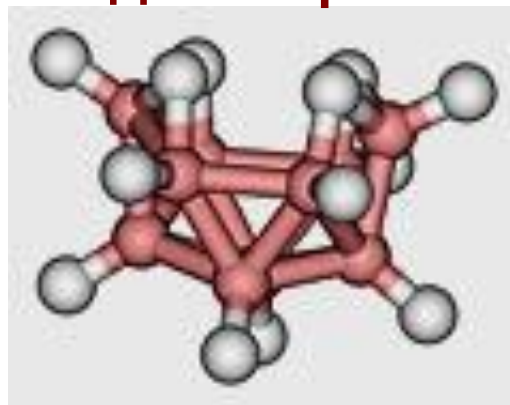


B_2H_6 – диборан

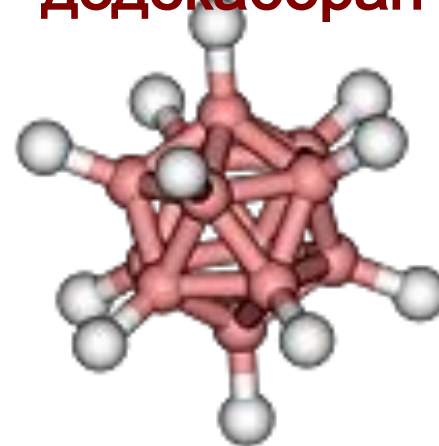
диборан



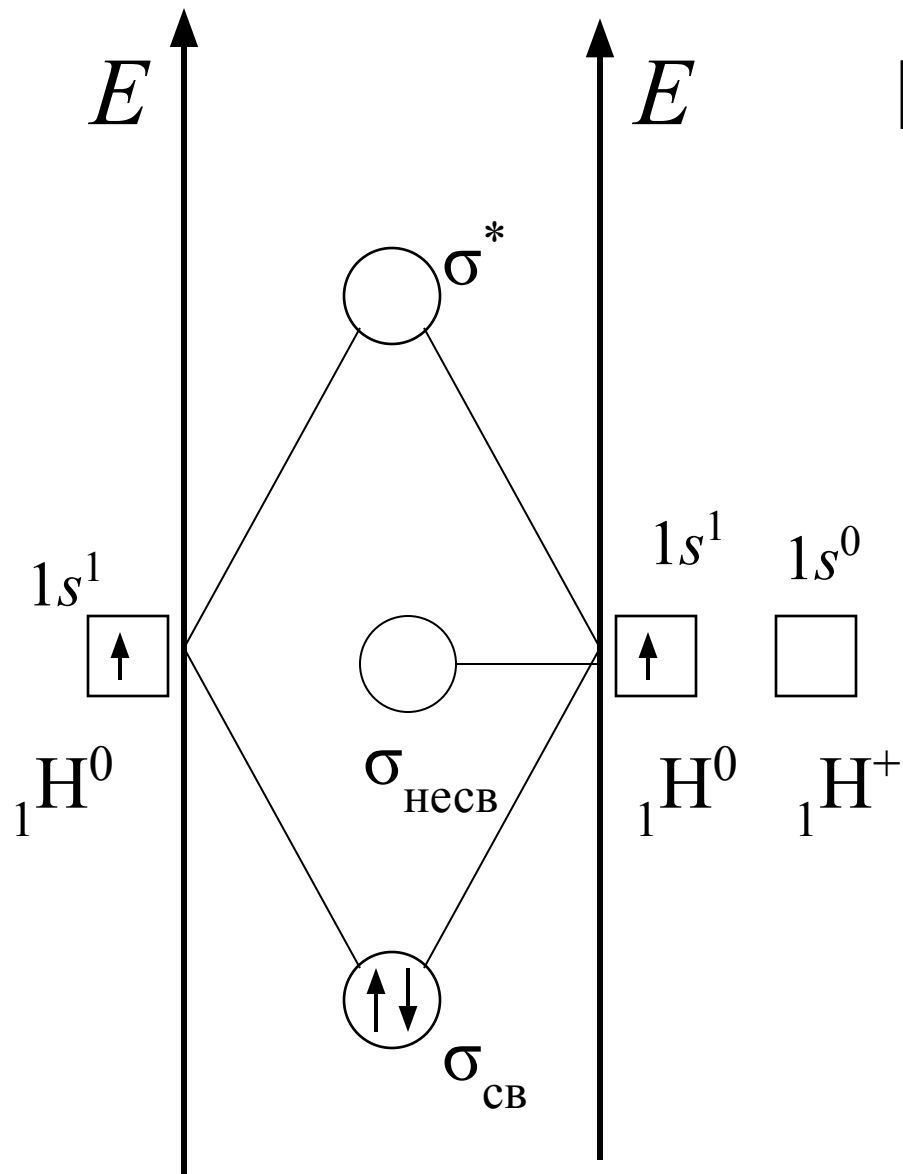
декаборан



додекаборан



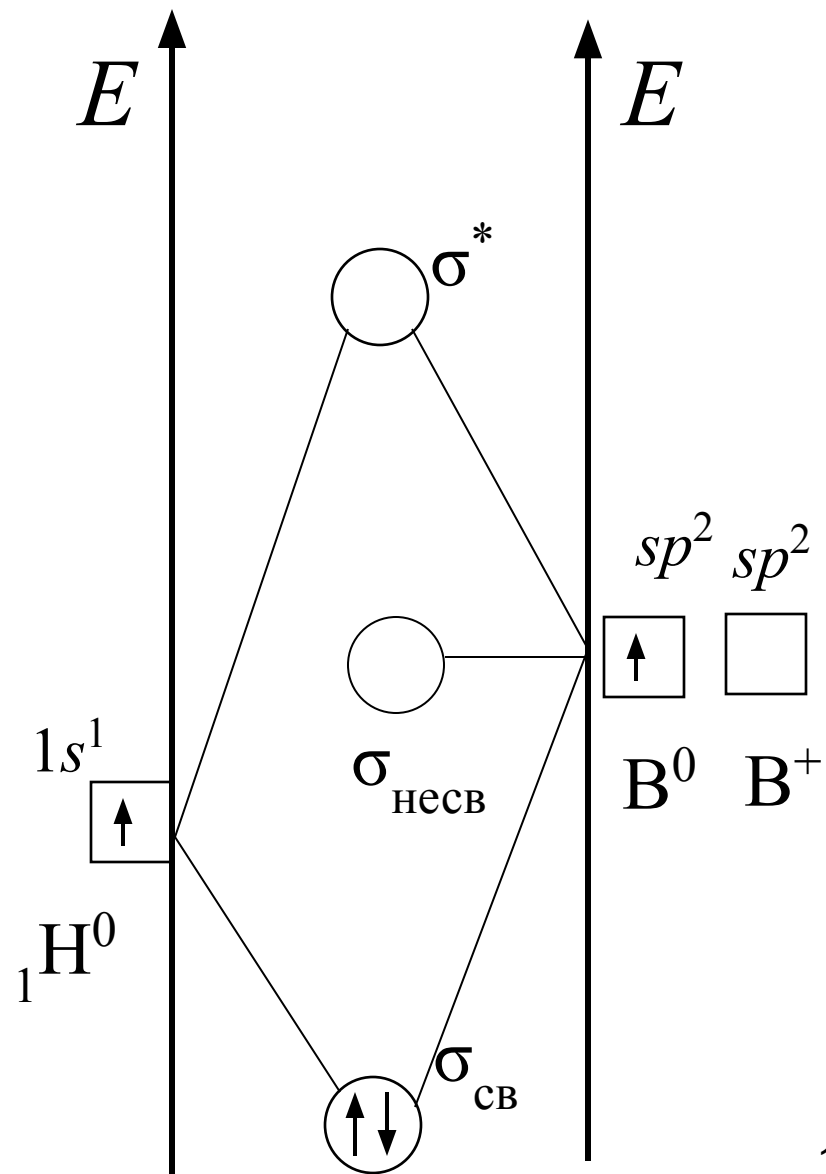
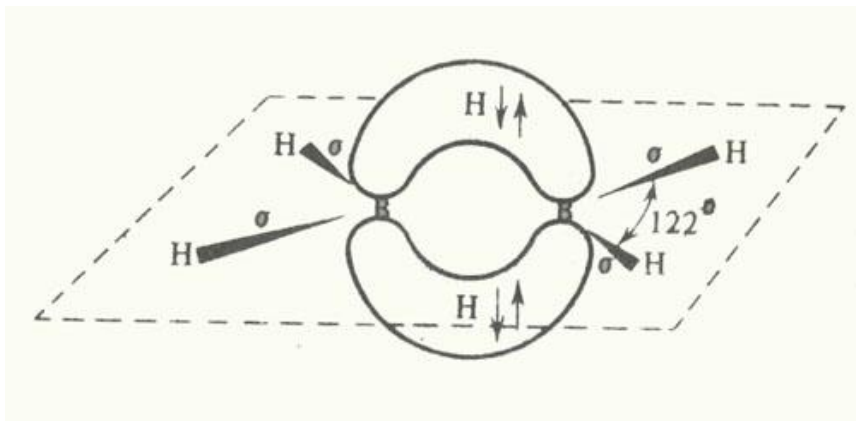
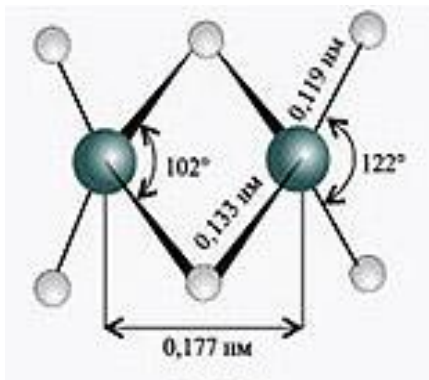
- $(\text{Э}^{+III}\text{H}_3^{-I})_n$ (Al, Ga)
 - $(\text{Э}^{+I}\text{H}^{-I})_n$ (In, Tl)
- Полимерные гидриды



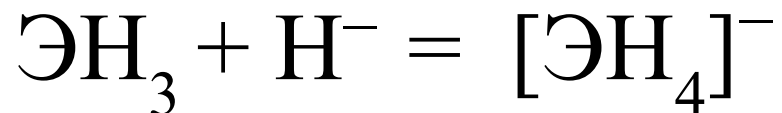
Многоцентровые МО

Для частиц типа
 H_3^+ , HF_2^- , I_3^- ,
 XeF_2 , B_2H_6 ...

Строение B_2H_6



Гидридные комплексы



В Al Ga In Tl



Рост устойчивости комплексов

- $\text{Na}[\text{BH}_4]$ – тетрагидридоборат натрия
- $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – тетрагидридоалюминат лития

Восстановительные свойства

- $[\text{AlH}_4]^- + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 4\text{H}_2\uparrow$
- $\text{Li}[\text{AlH}_4] + \text{RCHO} = \text{RCH}_2\text{OH} + \text{LiOH} + \text{Al}(\text{OH})_3$

Физические свойства простых веществ

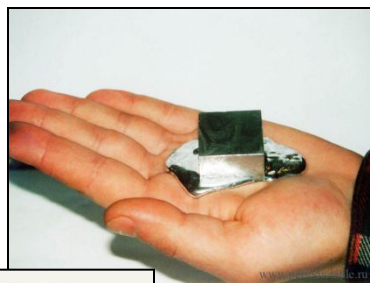
	B	Al	Ga	In	Tl
т. пл., °C	2075	660,4	29,8	156,6	303,6
т. кип., °C	3700	2500	2403	2024	1457
ρ , г/см ³	2,34	2,70	5,90 (т)	7,30	11,84



Бор



Алюминий



Галлий



Таллий

Активность простых веществ

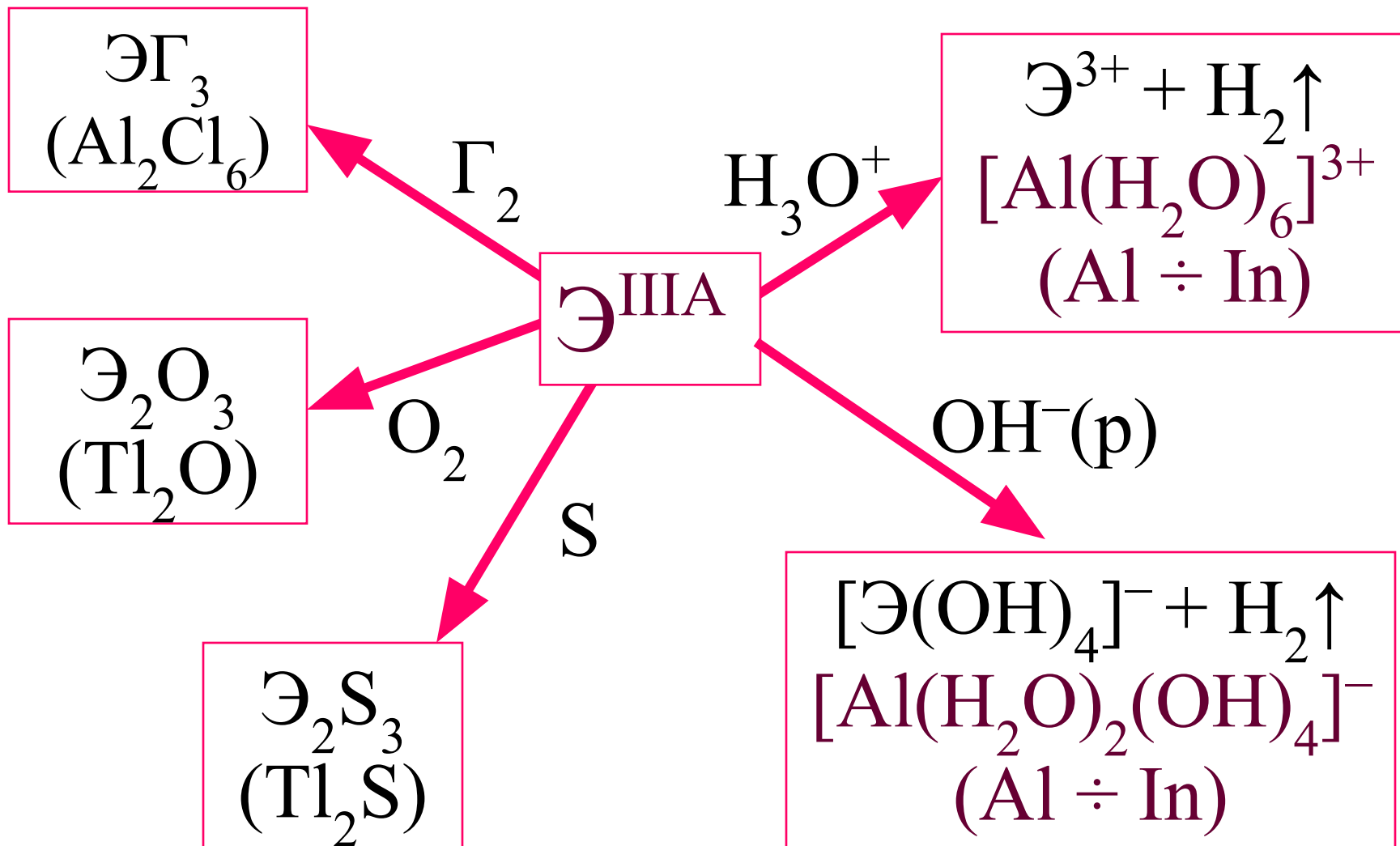
	B	Al	Ga	In	Tl
$\phi^\circ, \text{В}$ для $\text{Э}^{3+} / \text{Э}$	—	-1,66	-0,53	-0,34	—
$\phi^\circ, \text{В}$ для $\text{Э}^+ / \text{Э}$	—	—	—	—	-0,336

Для $\text{Tl}^{3+} / \text{Tl}$ $\phi^\circ = +1,25 \text{ В}$
(Tl^{3+} – сильный окислитель)

Химические свойства простых веществ

- $\text{B} + 3\text{HNO}_3 = \text{B}(\text{OH})_3 + 3\text{NO}_2\uparrow$
- $4\text{B} + 4\text{NaOH}_{(\text{T})} + 3\text{O}_2 = 4\text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
(сплавление)
- $2\text{Ga} + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{H}_2\text{O} =$
 $= 2[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\uparrow$
- $2\text{Ga} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} =$
 $= 2[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\uparrow$

Простые вещества



Распространение в природе. Минералы

3. Al 7,57 % масс.

37. В $2 \cdot 10^{-3}$ % масс.

38. Ga

65. Tl

68. In

Редкие
рассеянные
элементы

Al: боксит $AlO(OH)$

каолин $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$

корунд Al_2O_3 (рубин и сапфир)

криолит $Na_3[AlF_6]$

алунит $(K,Na)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$

полевые шпаты – ортоклаз
 $K(AlSi_3O_8)$

нефелин $(K,Na)AlSiO_4$



Боксит



Каолин

Нефелин



Криолит

Алунит

Корунд



Сапфиры и
рубины



В: *бура* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

борацит $\text{Mg}_3(\text{B}_7\text{O}_{13})\text{Cl}$

сассолин $\text{B}(\text{OH})_3$



Кернит



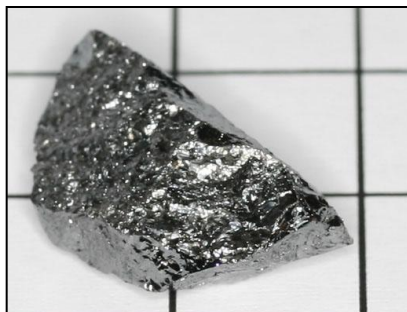
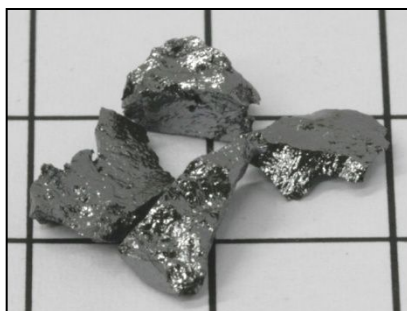
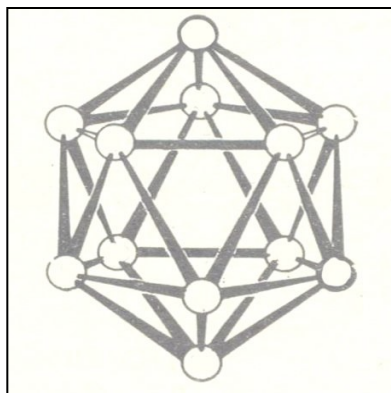
Бура (тинкал)



Сассолин

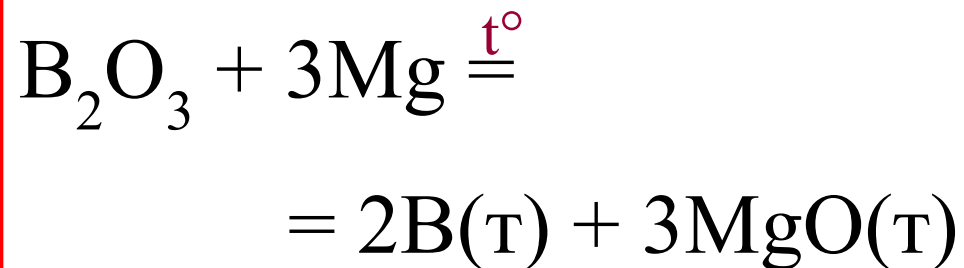
Особенности химии бора

B_{12} крист.



B аморф.

Получение:



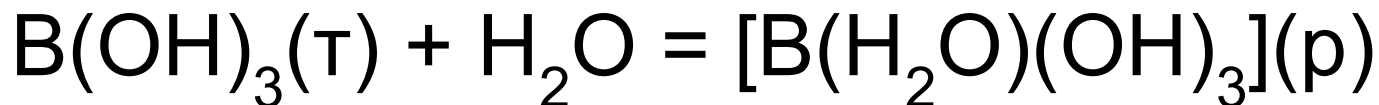
Кислородные соединения бора

- B_2O_3 – кислотный оксид

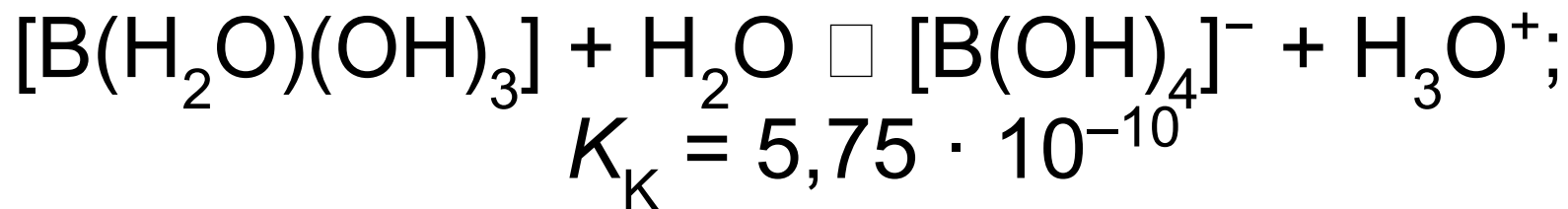


- Гидроксид бора $B(OH)_3$ (борная кислота)

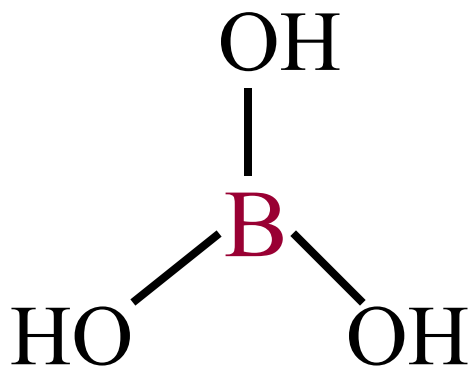
I. Растворение и гидратация:



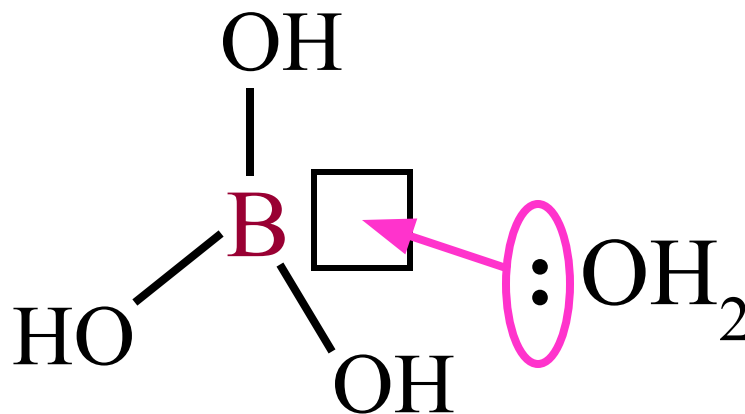
II. Протолиз



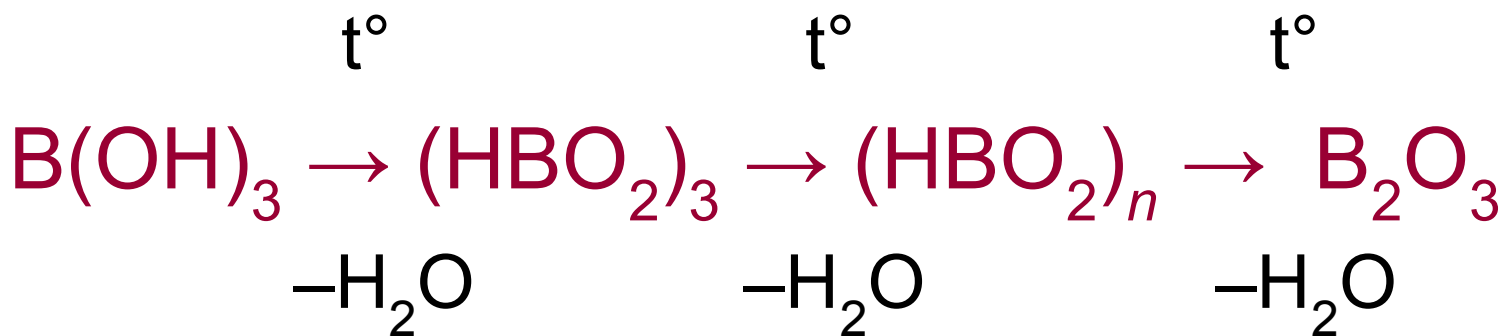
Строение $B(OH)_3$ и $[B(H_2O)(OH)_3]$



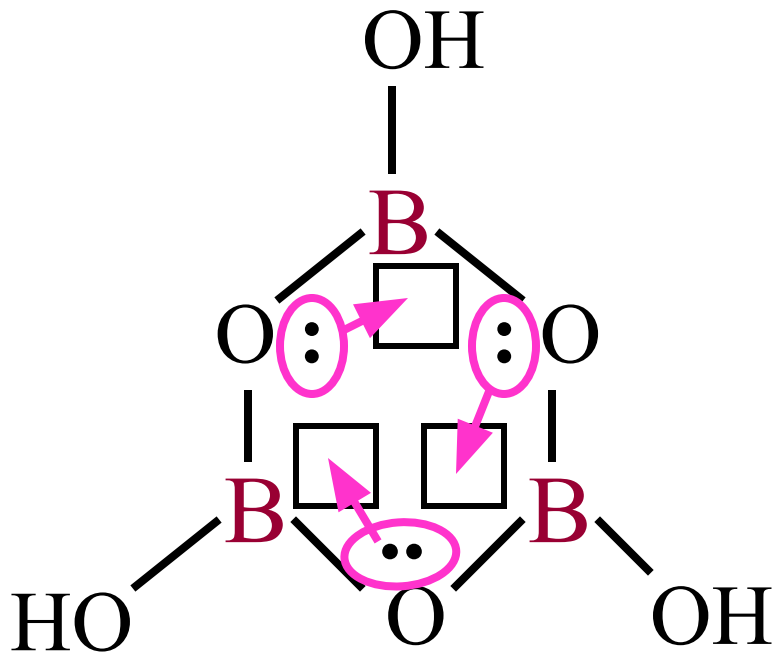
sp^2 -гибр.



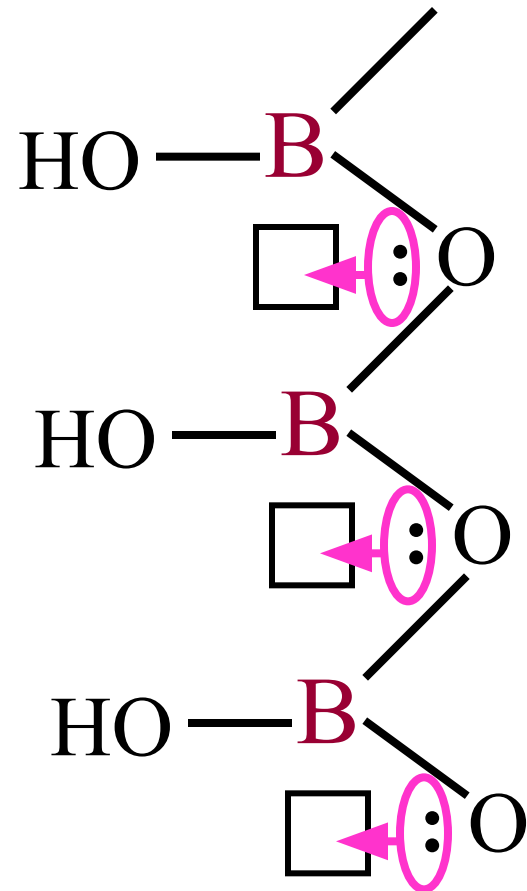
sp^3 -гибр.



Строение $(\text{HBO}_2)_3$ и $(\text{HBO}_2)_n$



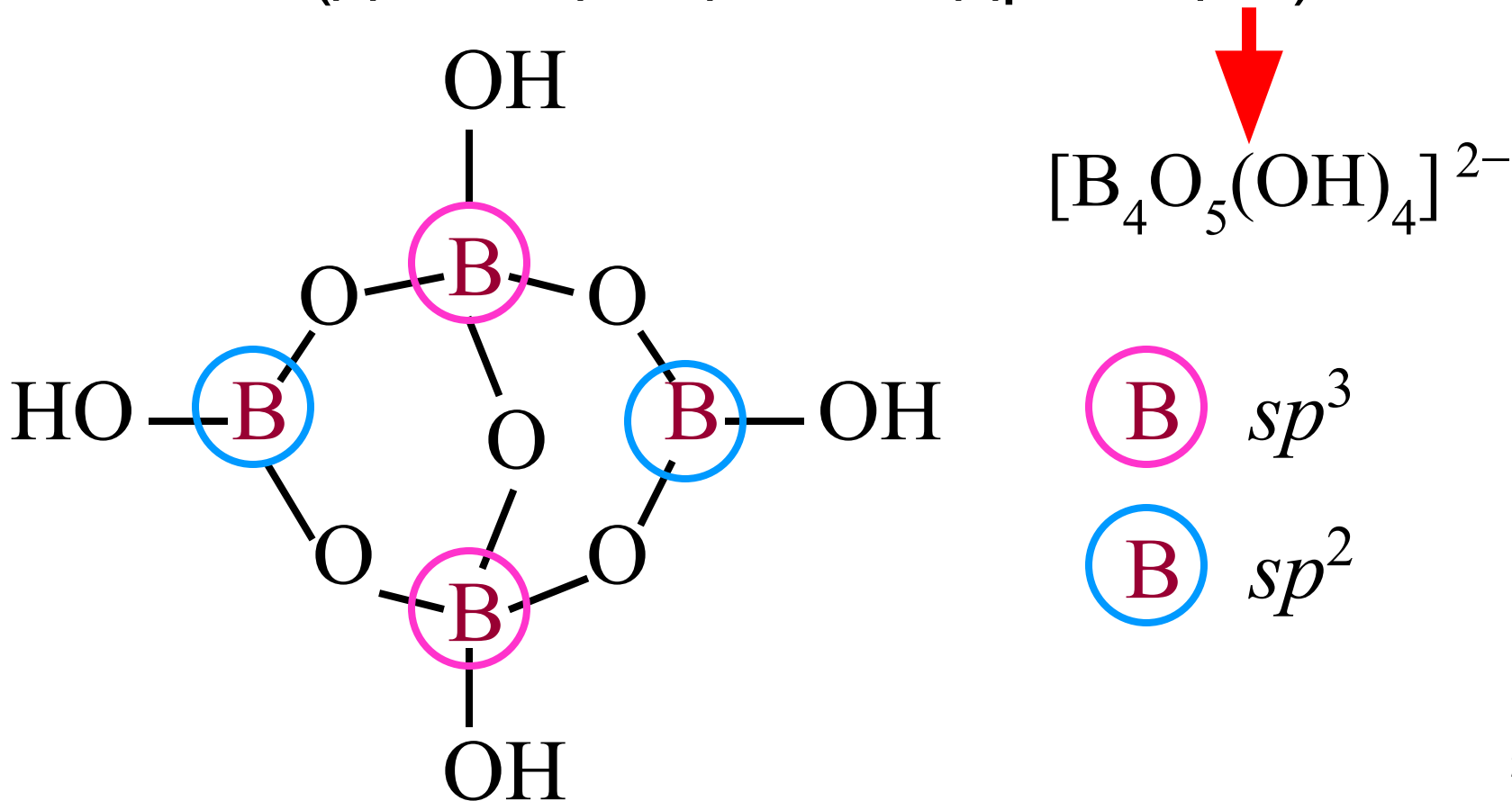
Триметаборная кислота



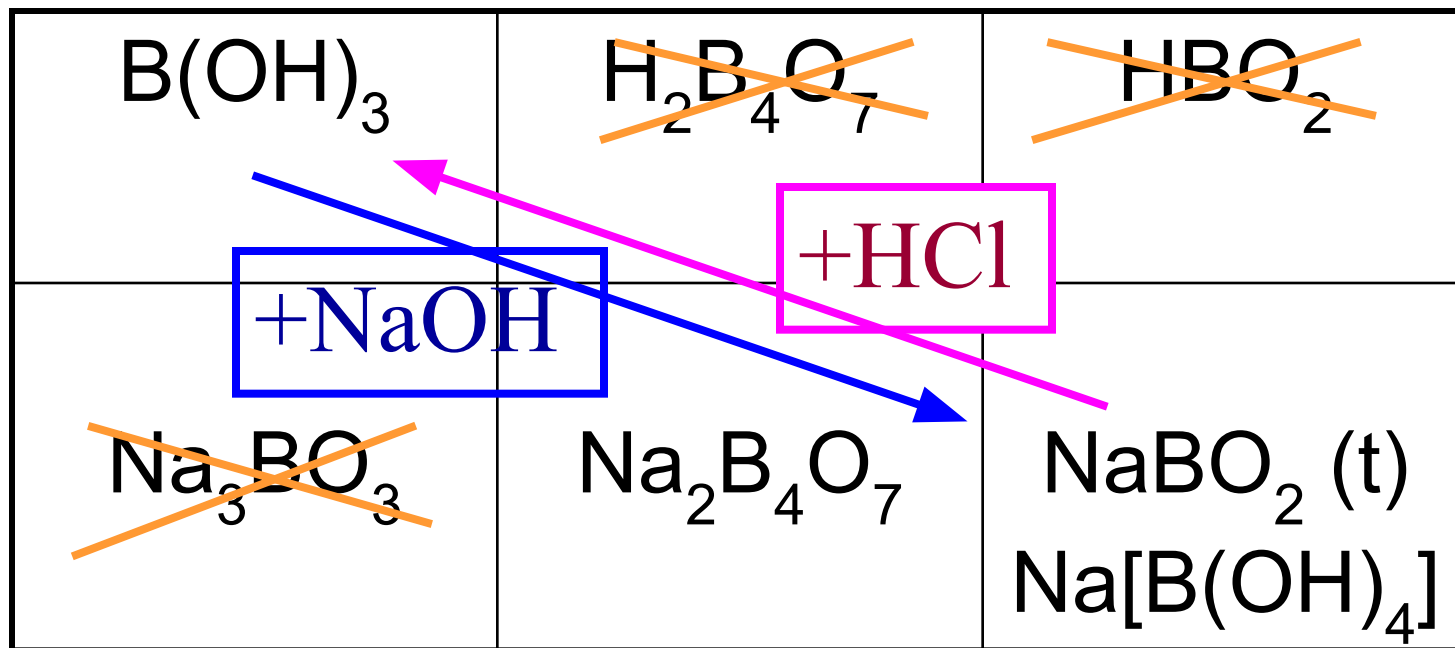
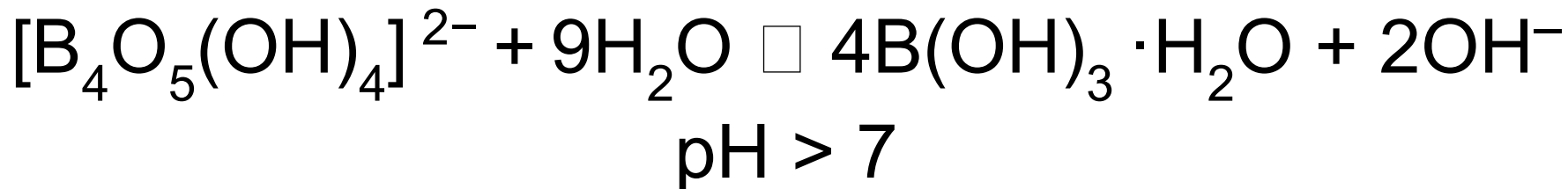
Полиметаборная кислота

Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура)

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}^+ + [\text{B}_4\text{O}_7^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
(диссоциация и гидратация)



Гидролиз тетрабората натрия

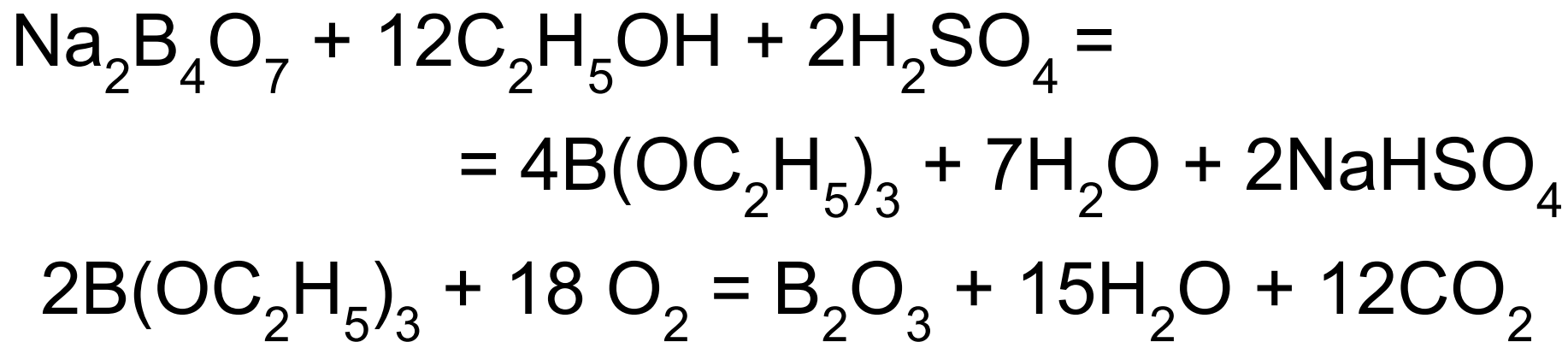


Получение $B(OH)_3$

- $BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 \downarrow + 3HCl$ (лаб.)
- $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O =$
 $= 4B(OH)_3 \downarrow + Na_2SO_4$ (лаб., пром.)



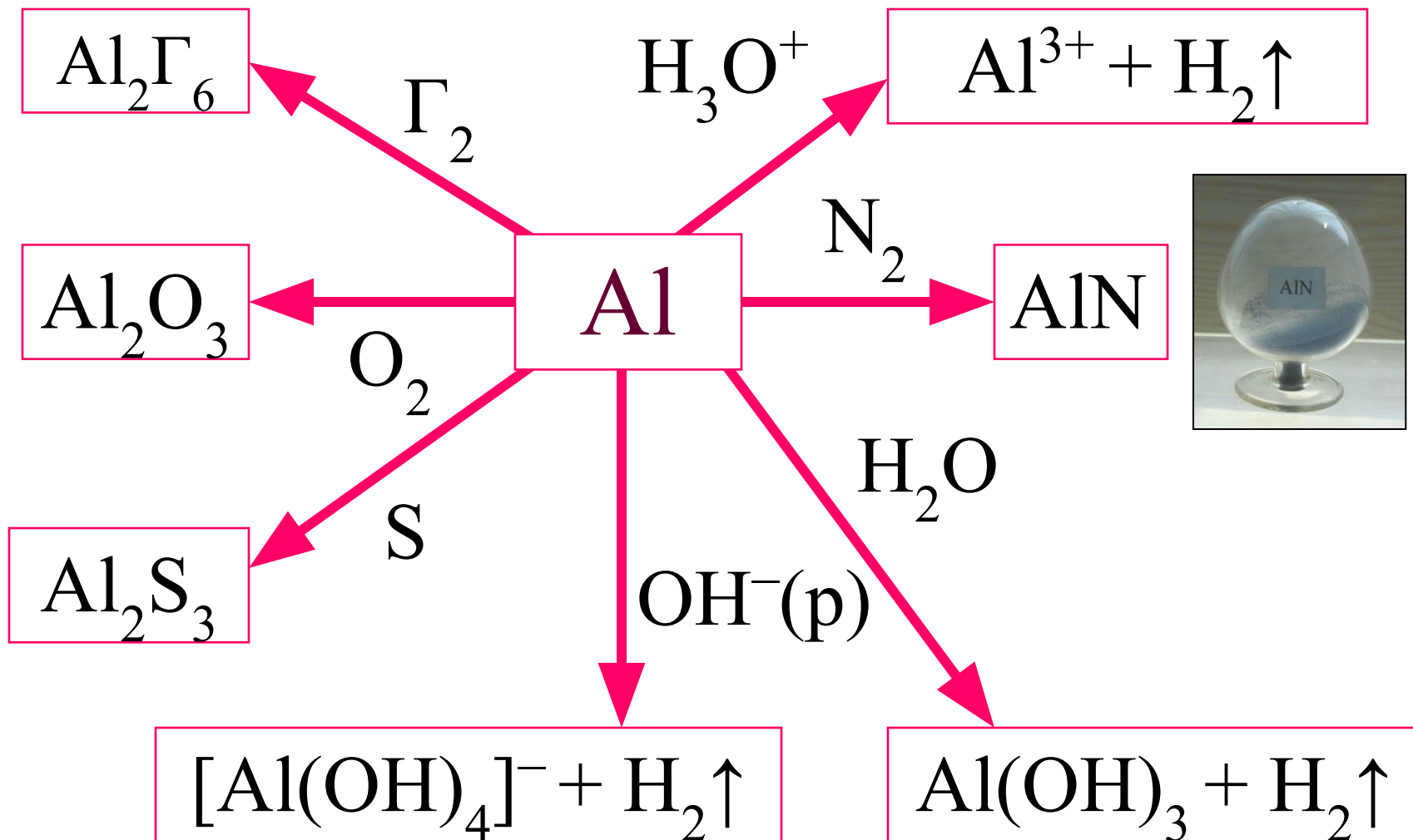
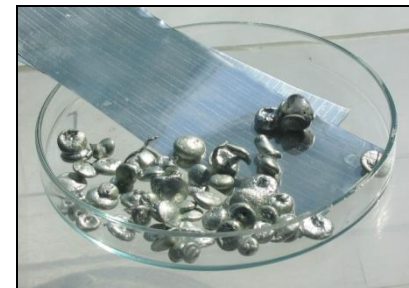
Обнаружение соединений бора



Получение и горение борноэтилового эфира.

[Ви](#)Получение и горение борноэтилового эфира.

Алюминий



Окисление амальгамированного алюминия

- Алюминиевая ложка, погруженная в раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, покрывается амальгамой – сплавом алюминия и ртути.
- Алюминий теряет защитную оксидную плёнку и окисляется, превращаясь в белые хлопья $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Термитная сварка



Самолеты

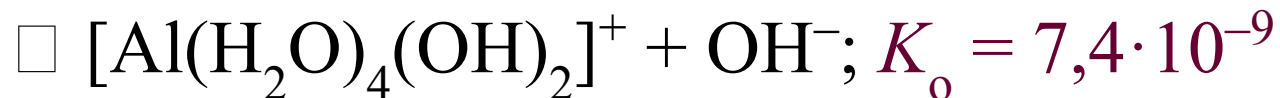
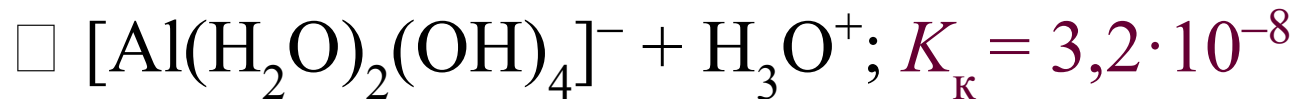
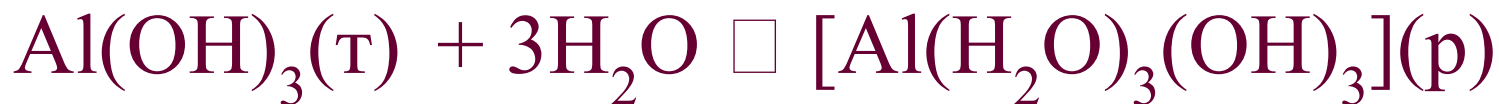
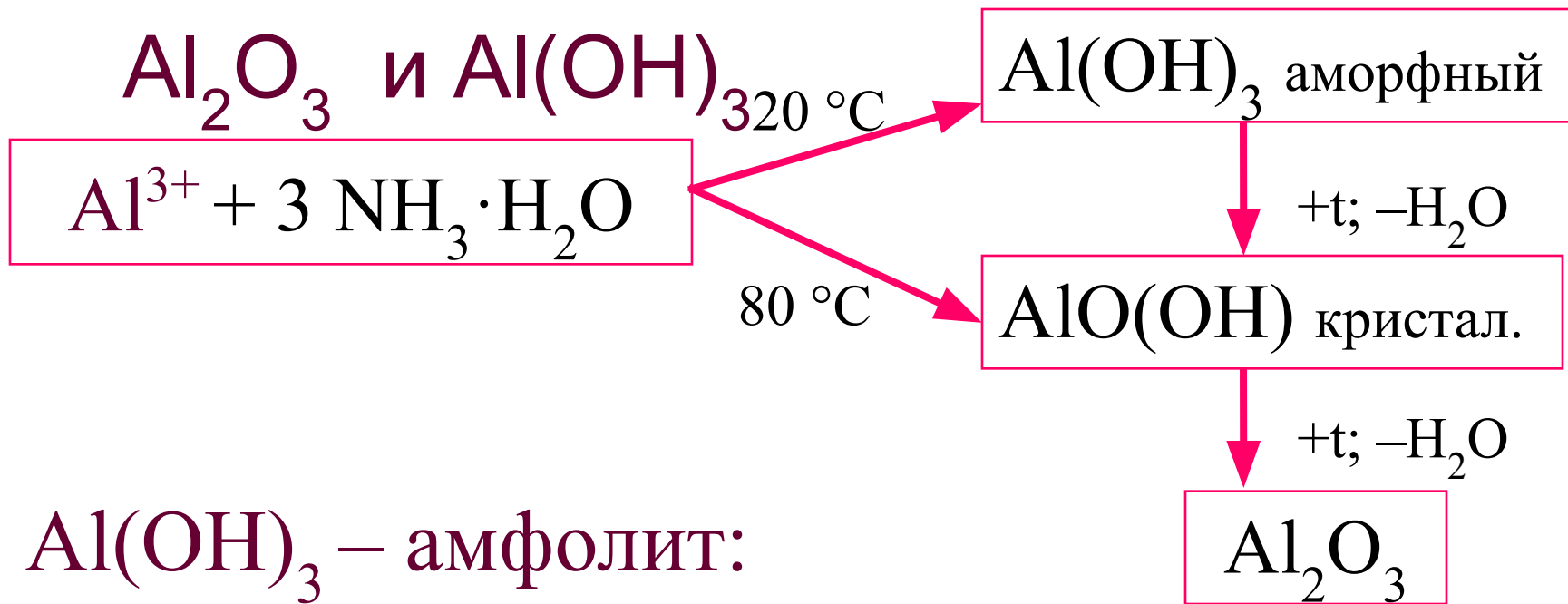


Изделия из алюминия в быту 28

- $2\text{Al} + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\uparrow$
 $\phi^\circ \text{Al}^{3+}/\text{Al} = -1,70 \text{ В}$
- $2\text{Al} + 2\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2\uparrow$
 $\phi^\circ [\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al} = -2,34 \text{ В}$
- $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
 $\phi^\circ \text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al} = -1,54 \text{ В}$

В щелочной среде восст. св-ва сильнее:

- $8\text{Al} + 30 \text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) =$
 $= 8\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
- $8\text{Al} + 18\text{H}_2\text{O} + 5\text{KOH} + 3\text{KNO}_3 =$
 $= 8\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NH}_3\uparrow$



Формы существования Al^{III} в растворах

$\text{pH} < 4$ (изб. к-ты): $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sp^3d^2 (октаэдр)

$\text{pH} > 4$ (гидролиз):

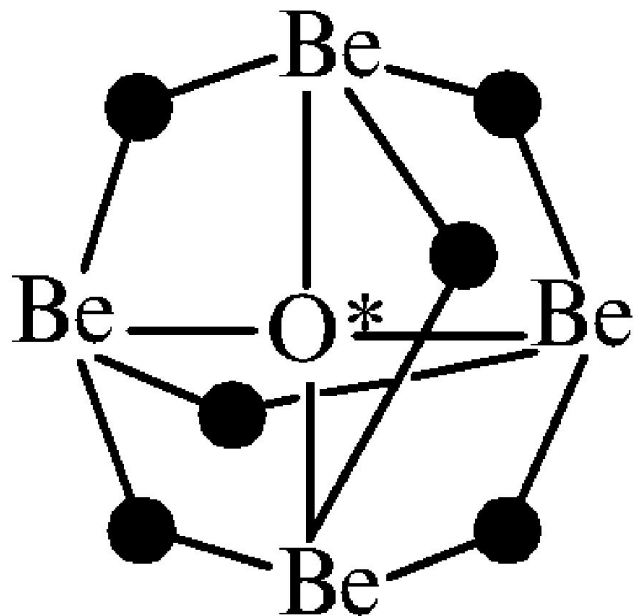


$$K_{\text{к}} = 9,55 \cdot 10^{-5}$$

$\text{pH} > 7$: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ sp^3d^2 (искаж. октаэдр)

$\text{pH} > 7$ (изб. щелочи): $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ sp^3 (тетраэдр)

Металл **A** растворяется в избытке раствора гидроксида натрия с образованием раствора **B**, пропускание диоксида углерода через который приводит к выпадению белого осадка **C**. Этот же осадок можно получить при добавлении раствора сульфида натрия к веществу **D**, содержащему 79,8 масс.% хлора (подтвердите расчетом) – легколетучему продукту хлорирования металла **A**. Нагревание вещества **C** с ледяной уксусной кислотой приводит к образованию вещества **E**, прокаливанием которого в токе кислорода можно получить **F** – вещество, обычно используемое для электролитического получения металла **A**. Определите вещества **A – F** и напишите уравнения всех реакций.



**Возгоняется в вакууме
при температуре
выше 220° С, хорошо растворяется
в CHCl_3**

**$[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})$
Нелетучий, не растворяется в CHCl_3**