



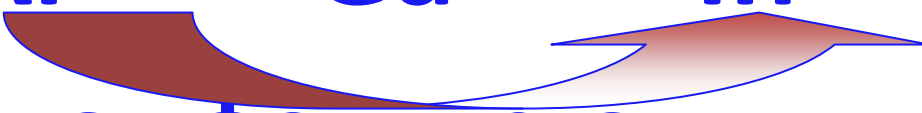
p-Элементы III группы

B, Al, Ga, In, Tl

Атомные характеристики

Элемент	B	Al	Ga	In	Ta
Вал. эл-ны	$2s^22p^1$	ns^2np^1			
$R_{ат}$, нм	0.091	0.143	0.139	0.166	0.171
I , эВ	8.3	6.0	6.0	5.8	6.1
χ_0	2.0	1.5	1.8	1.5	1.5

B **Al** **Ga** **In** **Ta**
неметалл амфот. металлы металл



Степени окисления

B -3, +3

Al +3

Ga +1, +2, +3

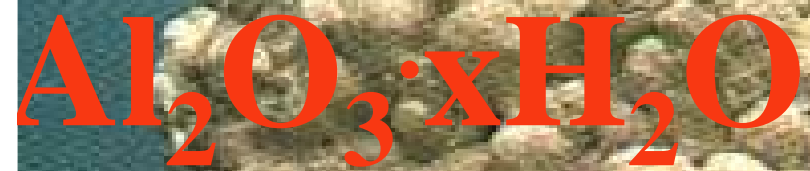
In +1, +2, +3

Tl +1, +3

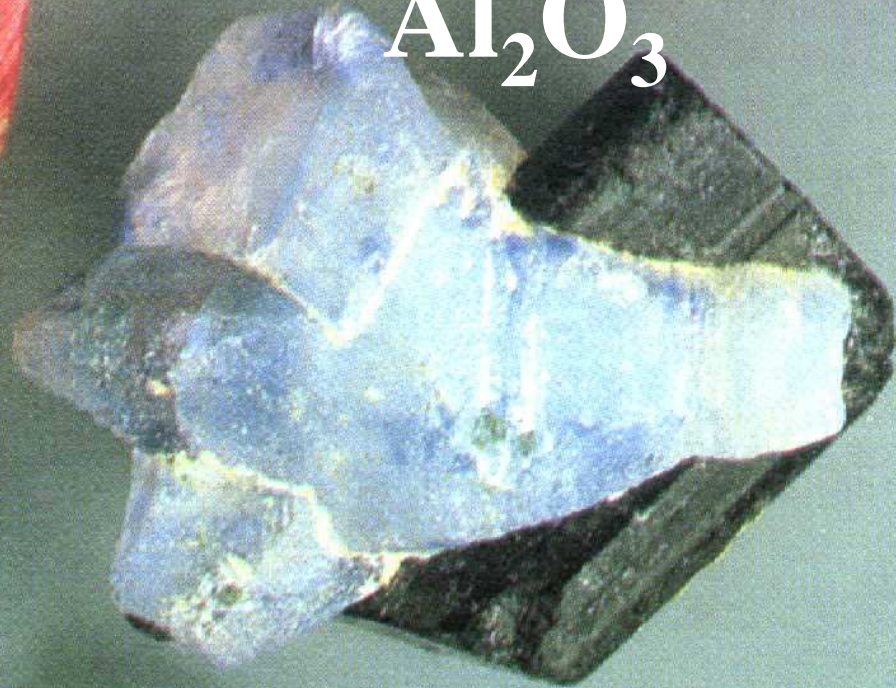
Природные ресурсы

- Кларки: В - $3 \cdot 10^{-4}\%$, Al - 8.8%, Ga - $1,5 \cdot 10^{-3}$, In - $1,4 \cdot 10^{-5}$, Tl - $3 \cdot 10^{-4}\%$
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - бура
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - кернит
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - боксит
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - коалин (глина)
- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - нефелин
- Al_2O_3 - корунд, глинозем, рубин, сапфир
- Ga, In, Tl - редкие, рассеянные эл-ты

Боксит

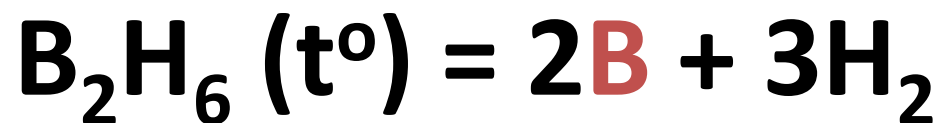
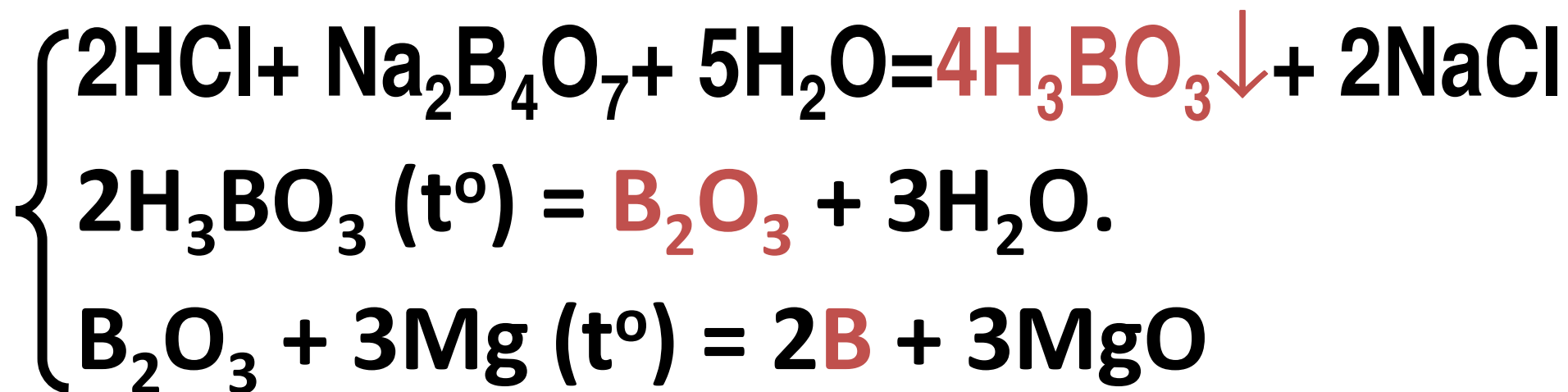


Рубин и сапфир



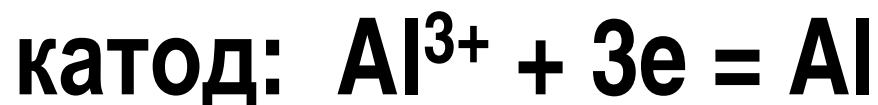
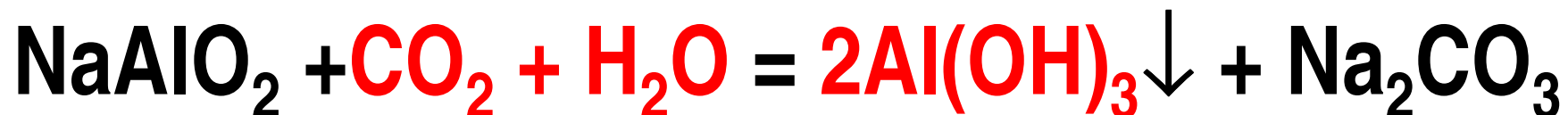
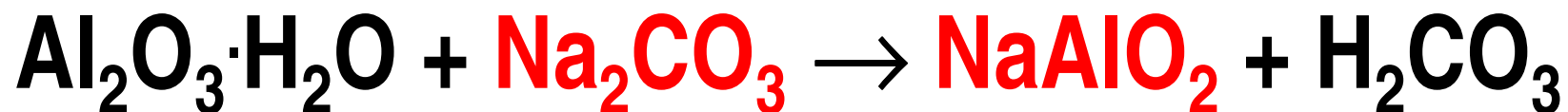
Простые вещества

Получение бора



о.с.ч.

Получение алюминия



x 4



Получение Ga, In, Tl

- Соли и оксиды **Ga, In, Tl** получают из:

а) отходов производства Al

б) извлекают из полиметалл-х руд

- Свободные металлы получают:

1) **электролиз** водных р-ров солей

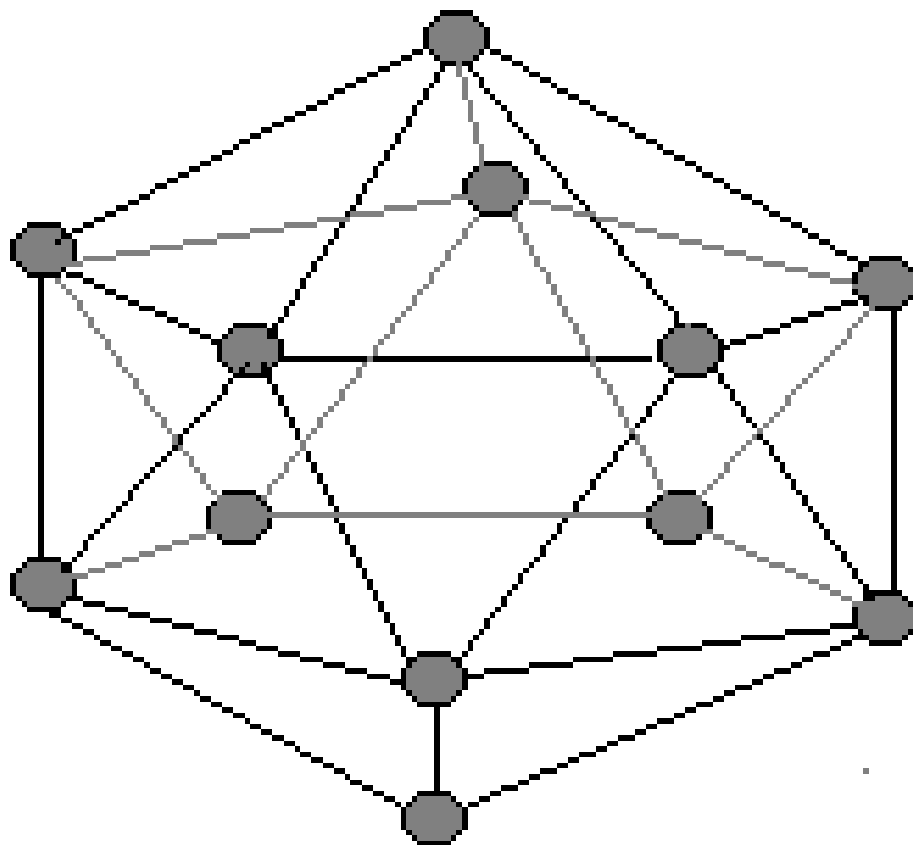
2) $\text{Э}_2\text{O}_3 + \text{C (или H}_2) = \text{Э} + \text{CO}_2$

Структура и строение бора

Многоцентровые

связи –В-В-В-

Икосаэдр B_{12}



Две аллотропные модификации:
крист-й ($S^{\circ} = 7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$) и аморфный

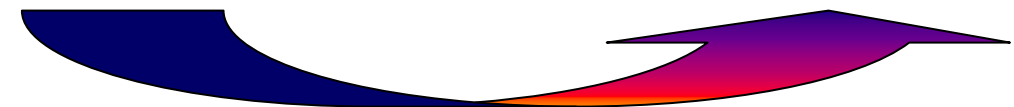
Особенности структуры галлия

Кристаллич. решетка Ga состоит из молекул - Ga₂, расстояние между парами атомов 0,270-279 нм, а между атомами в молекулах – 0,243 нм.

Поэтому т.пл. Ga- очень низкая (30°C), т.кип. сопоставима с др. металлами (2403°C) → применен. в термометрах

Физические свойства

	V	Al	Ga	In	Tl
• t° пл.	2250	660	30	157	303
• t° кип.	3658	2467	2403	2080	1457
• цвет	темно серый	серебристо-белые			



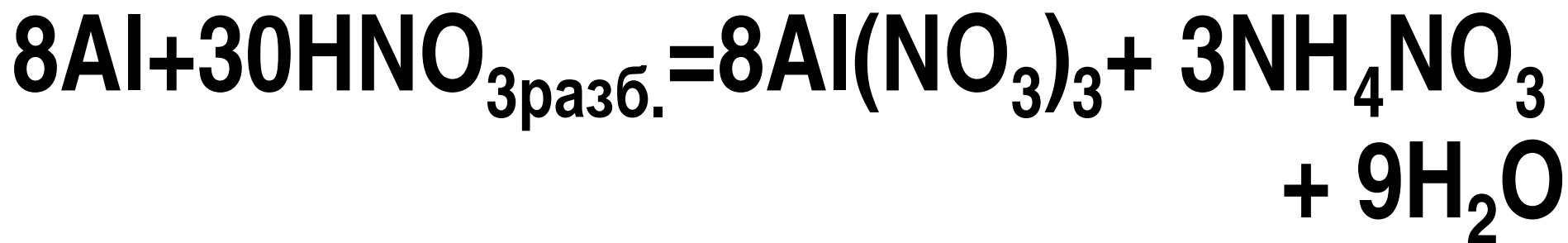
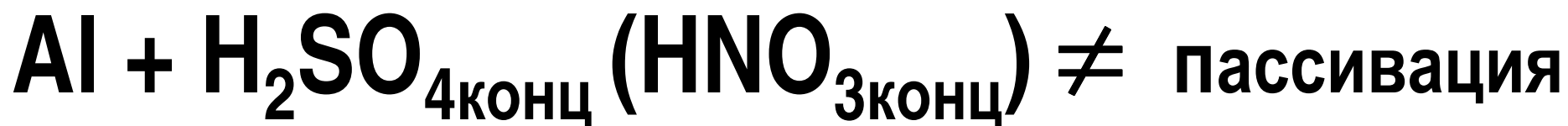
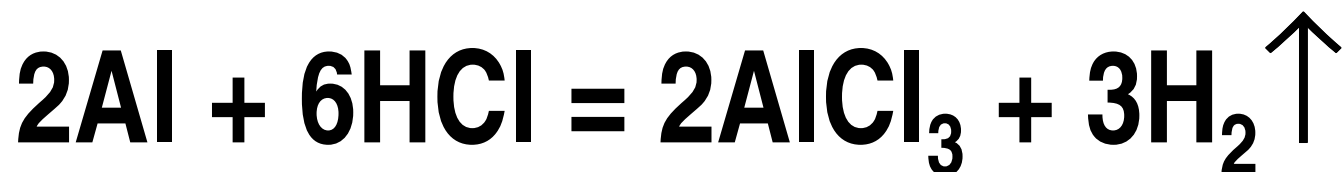
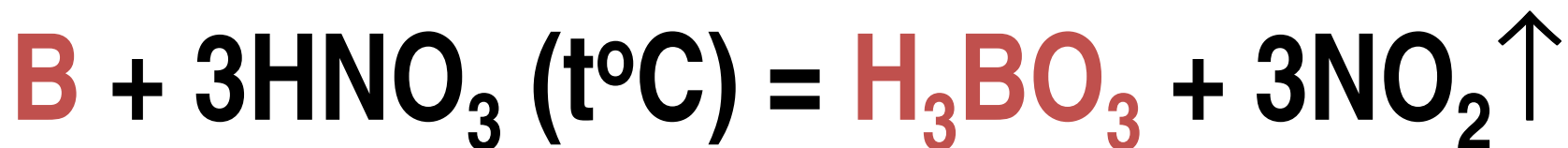
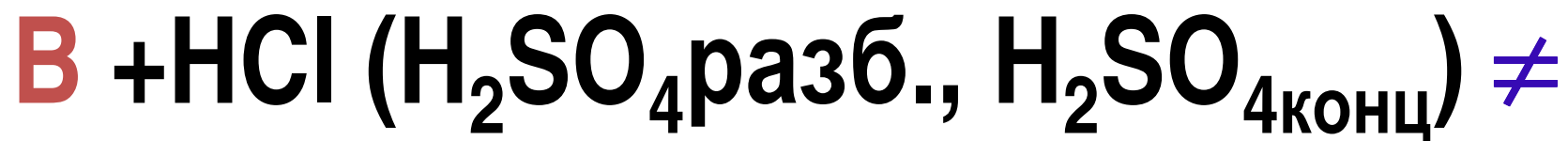
Рост металлических свойств

Химические свойства

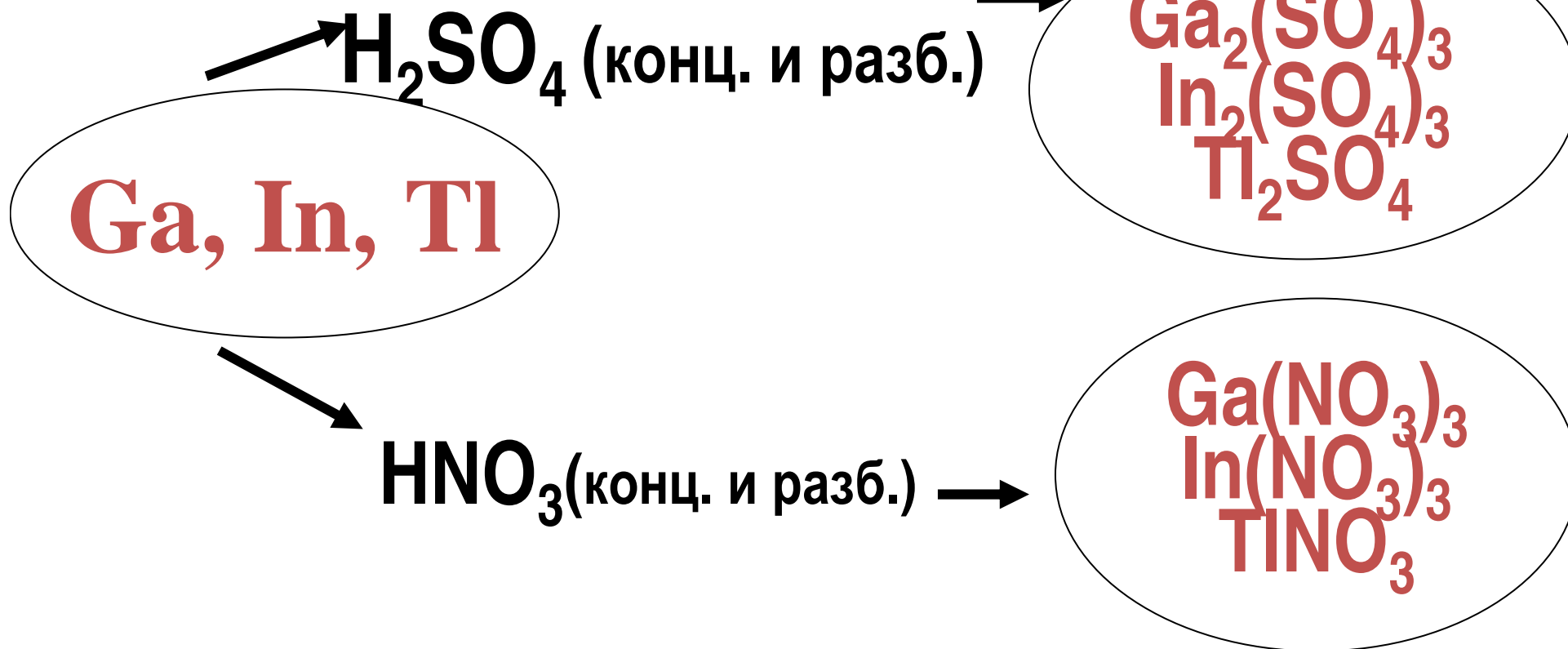
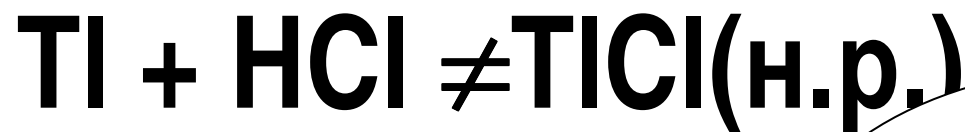
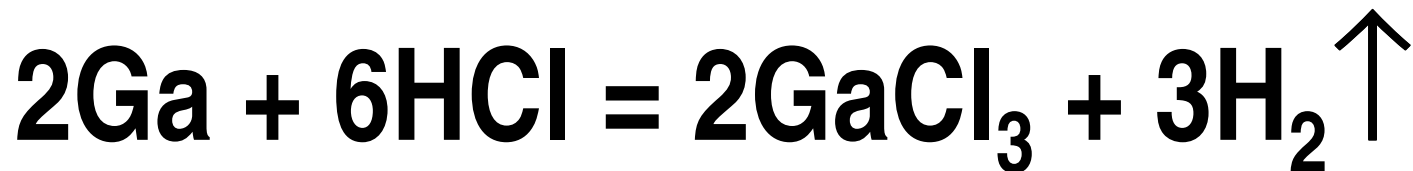
Реакции с простыми веществами

- В - малоактивен при станд. усл., реаг. только с F_2 . При 400-700°C реаг. с Cl_2 , O_2 , S . \rightarrow VCl_3 , V_2O_3 , V_2S_3
- Al, Ga, In, Tl при удалении оксидной пленки и нагревании реаг. с Cl_2 , O_2 , S , C , N_2 . \rightarrow $AlCl_3$, Al_2O_3 , Al_2S_3 , Al_4C_3 , AlN

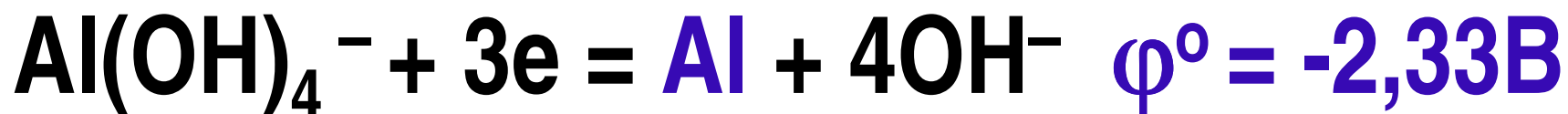
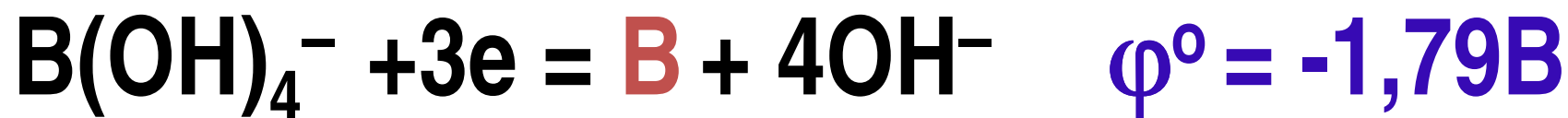
Реакции с кислотами,



При ст.у. Ga, In, Tl – с H₂O не реагиру., с
к-тами реагиру., (металлы ср. активн.)



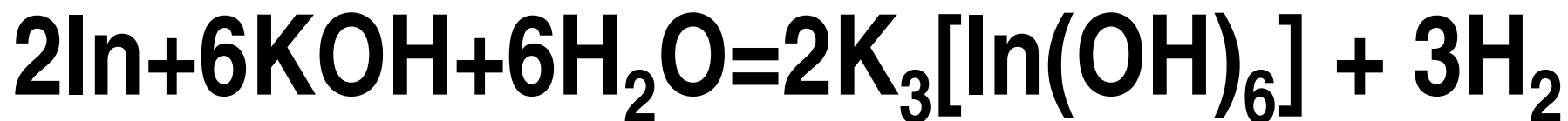
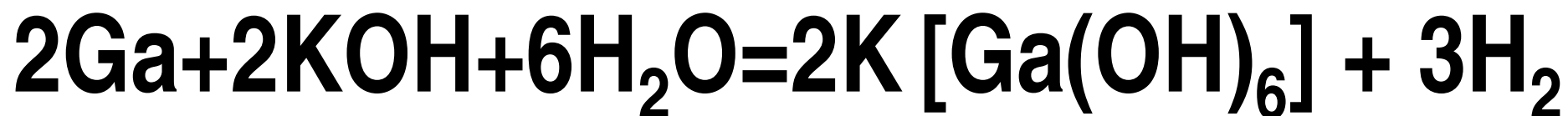
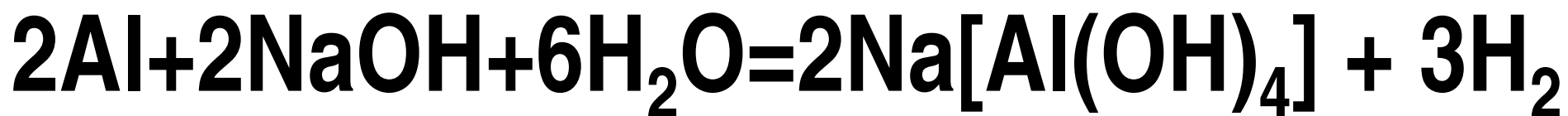
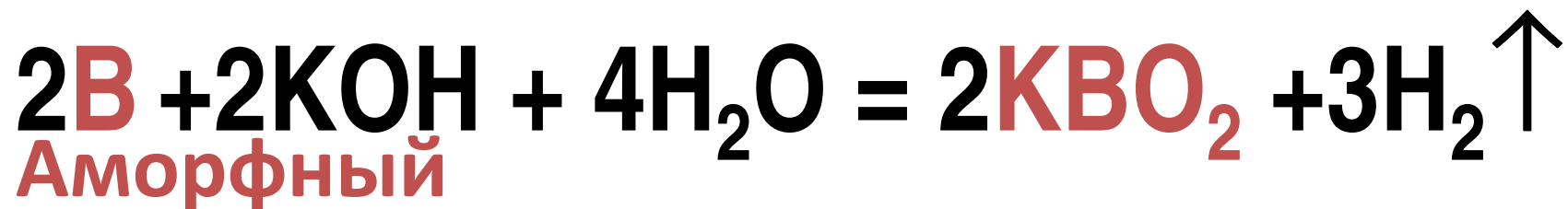
Реакции с водой и щелочами



Это при pH = 14, а при pH = 7 нужно к φ° прибавить $0,059 \cdot 7 \cdot 4/3$ ($0,059 \cdot 7 \cdot 6/3$), то есть +0,56 (или 0,84) В и \rightarrow

$$\varphi^\circ = -1,23; -1,77; -0,38 \text{ В}$$

Со щелочами реакции идут хорошо



С H_2O реакции заторможены

оксидно-гидроксидными

плёнками

Применение простых веществ

- **Бор** увеличивает жаропрочность и устойчивость **сталей и сплавов**
- **Бор** используют для защиты от **нейтронного излучения**, т.к. он хорошо поглощает нейтроны
- **Al** - в сплавах (дюралюминий), электрические провода, фольга, при получении металлов из оксидов (метод алюмотермии)

- **Ga** - в кварцевых **термометрах** для измерения температуры до ~ 2000°C
- **In** - для покрытия рефлекторов из-за высокой **отражательной** способности
- **In** - в составе **сплавов** для плавких предохранителей
- **Tl** - компонент многих **сплавов**

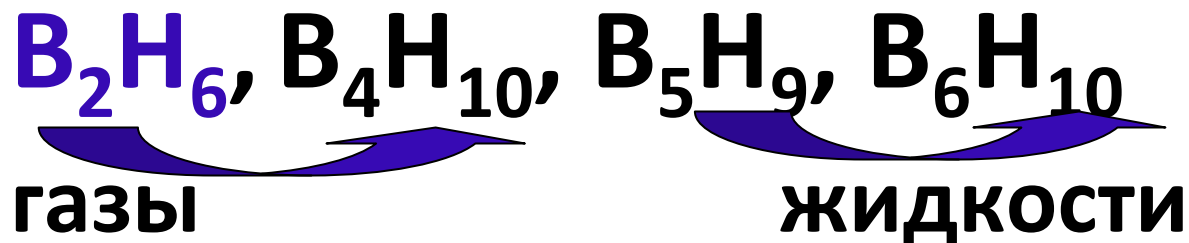
Бинарные соединения

Гидриды

с.о. элементов = +3, водорода -1

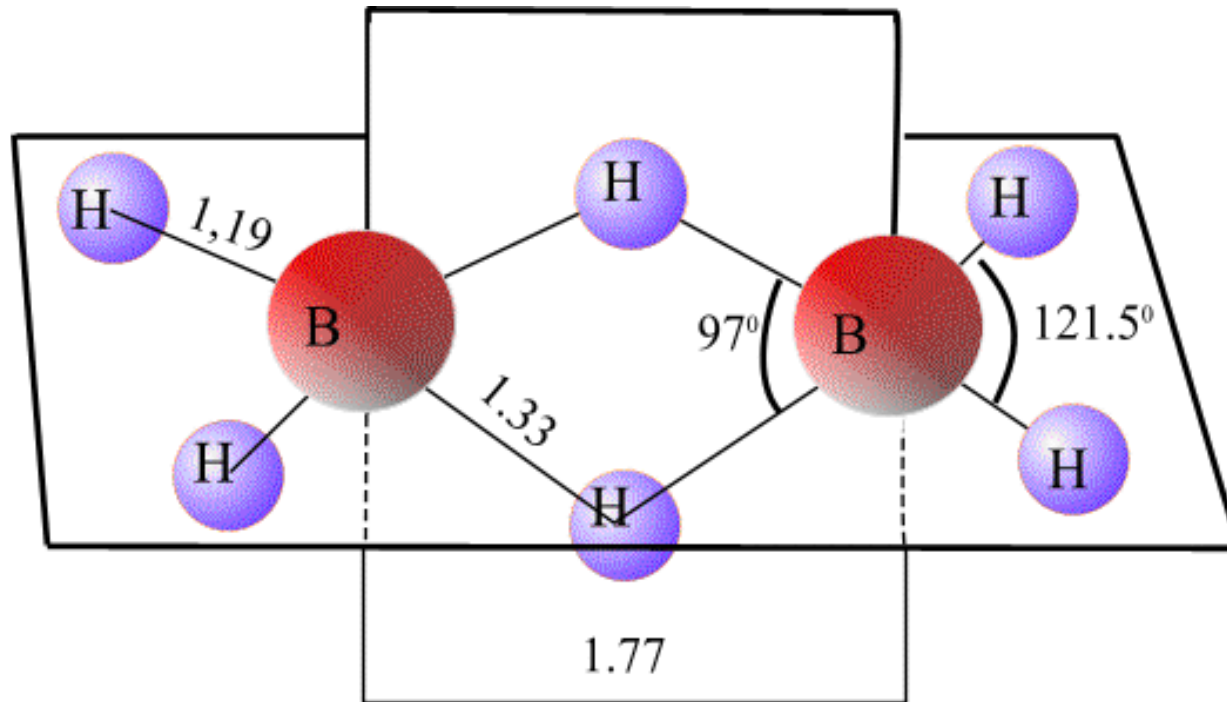
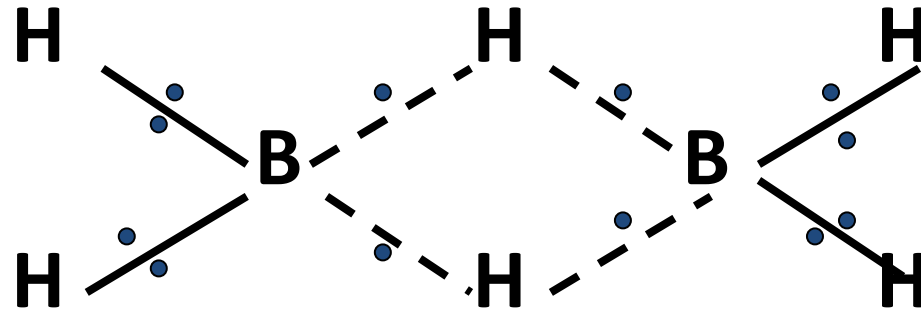


бороводороды или **бораны**

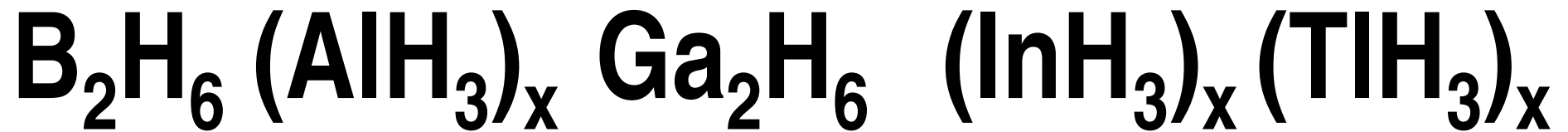


BH_3 - не существует при н. у.: $\Delta G_f^\circ(BH_3) = +109$, а $\Delta G_f^\circ(B_2H_6) = -126$ кДж/моль

Структура диборана



B - в sp^3 - гибр.
искаженный
тетраэдр, трёх-
центровые
-**B-N-B**- связи
(**построить МО**)



устойчивость ум-ся

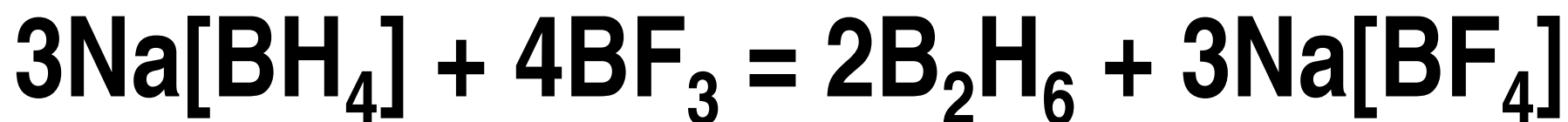
$(AlH_3)_x$ - алан (полимер)

Ga_2H_6 - жидкость

$(InH_3)_x$, $(TlH_3)_x$ – полимеры(неуст.)

Получение диборана

$\text{MgB}_2 + \text{HCl} \rightarrow$ смесь боранов

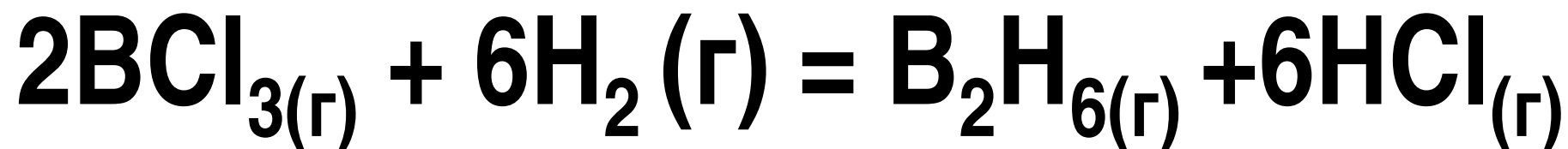


+3

0

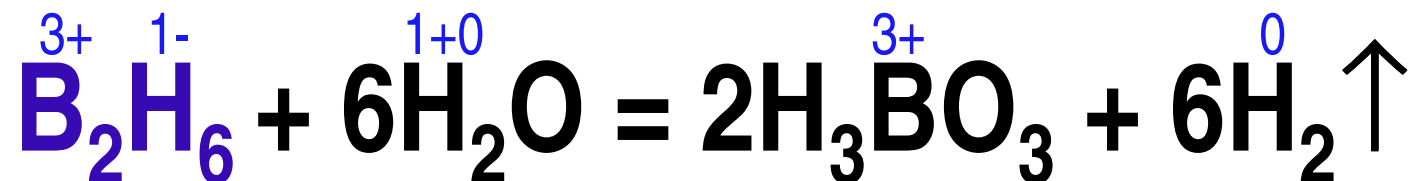
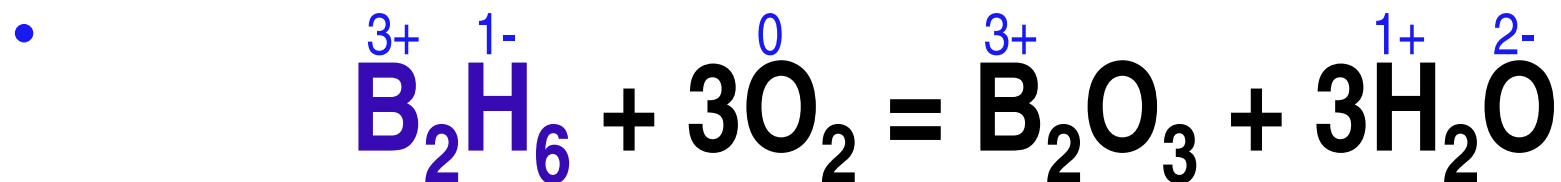
+3 -1

+1



Химические свойства боранов

- B_2H_6 - сильный **вос-ль**, на воздухе самовоспламеняется



Реакции ↓ – в орг. растворителях



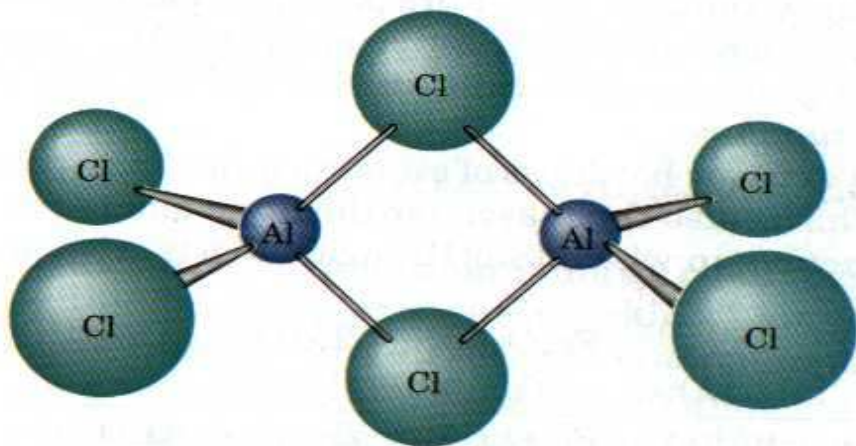
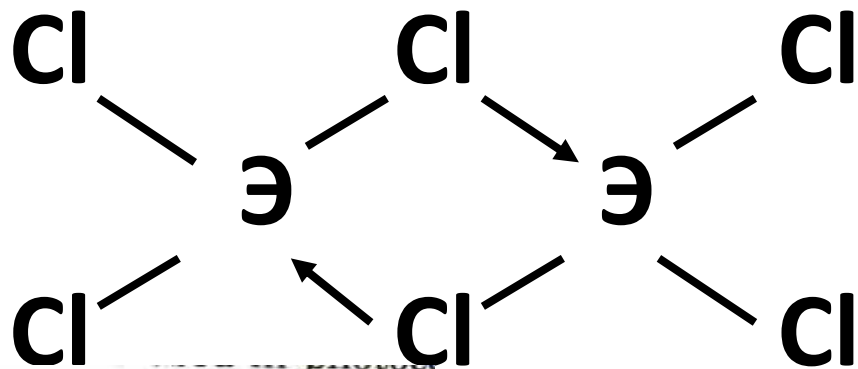
тетрагидридоборат Li

Галогениды

- Известны все ЭГ₃, а также ТГ
- sp^2 – гибрид. центр. атома в молекулах ЭГ₃, + донорно-акц. взаимодействие;
стр. единица – **треугольник**,
для **V** – **молекулярные** структуры:
- $VF_{3(г)}$, $VCl_{3(г)}$, $VBr_{3(ж)}$, $VI_{3(кр)}$
- другие Э образуют соли;

- Галогениды Al, Ga, In, Tl - крист. в-ва с более ионным типом связи (соли)
- AlF_3 GaF_3 InF_3 TlF_3 - тугоплавкие соедин-я, химически инертны (оч. прочные, ионные связи)
- $ЭCl_3$, $ЭBr_3$, $ЭI_3$ - легкоплавкие (100 - 200°C), испаряются при 200-400°C, раств. в воде и орг.р-рителях
- $TlCl$, $TlBr$ и TlI – соли, как AgI, разл. под действием света и не раств. в в.

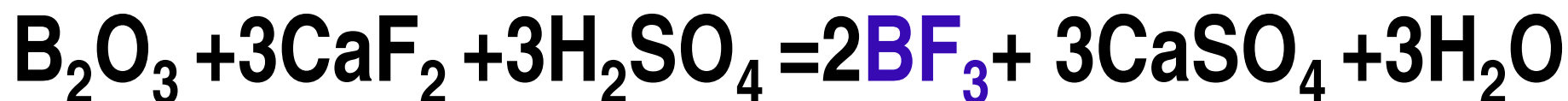
- ЭГ₃ в газовой фазе в виде Э₂Г₆



sp^3 - гибр., к.ч. = 4,
3-х центровые МО,
дон.-акц. вз-вие

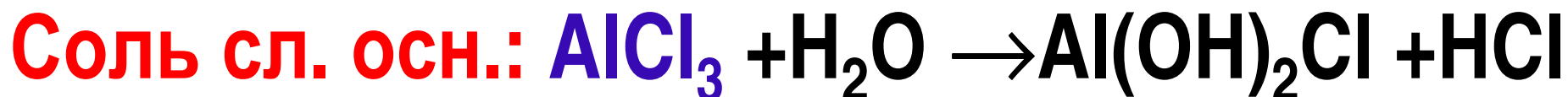
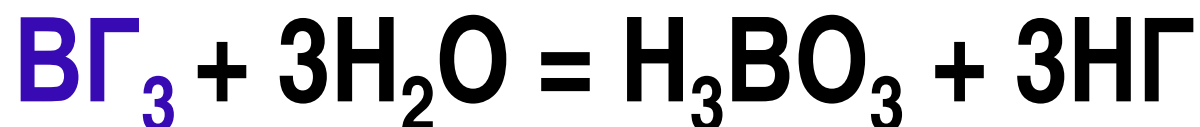
Бор подобных структур не образует, т.к.
нет d-ВАО для обр. дон-акц. связей

Получение



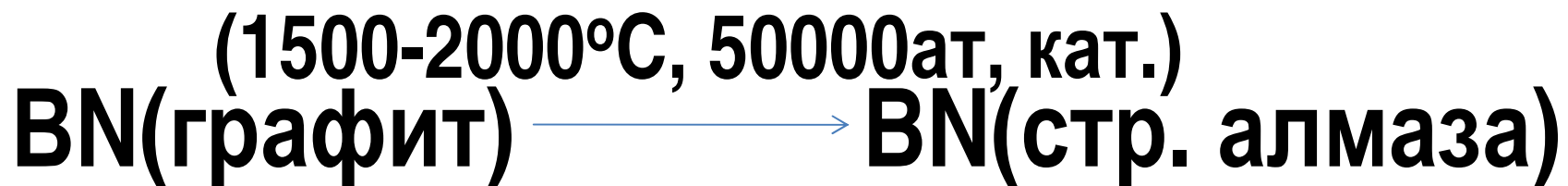
Химические свойства

Кислотные: $BГ_3$ - галогенангидриды



Нитриды

B, Al, Ga, In обр-т ЭN – крист. в-ва



BN - изоэлектронен углероду, похож на него по химич. и физ. свойствам

Химические свойства ЭН

- **BN более стоек** к высокотемп-му окислению, чем алмаз).
- $(\text{BN})_x + \text{HCl} (t^\circ\text{C}) = \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- **При нормальных условиях:**
- $2\text{ЭН} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Э}(\text{OH})_4] + 2\text{NH}_3$
- $\text{AlN} + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 \uparrow$
- **Существуют аналогичные карбиды:**
- $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{HCl} = 4\text{AlCl}_3 + 3\text{CH}_4 \uparrow$

ОКСИДЫ



кислотный амфотерные

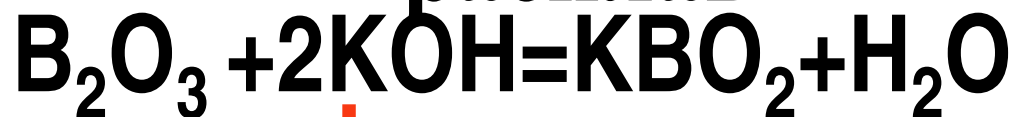


$(\text{B}_2\text{O}_3)_n$ - неорг. полимер

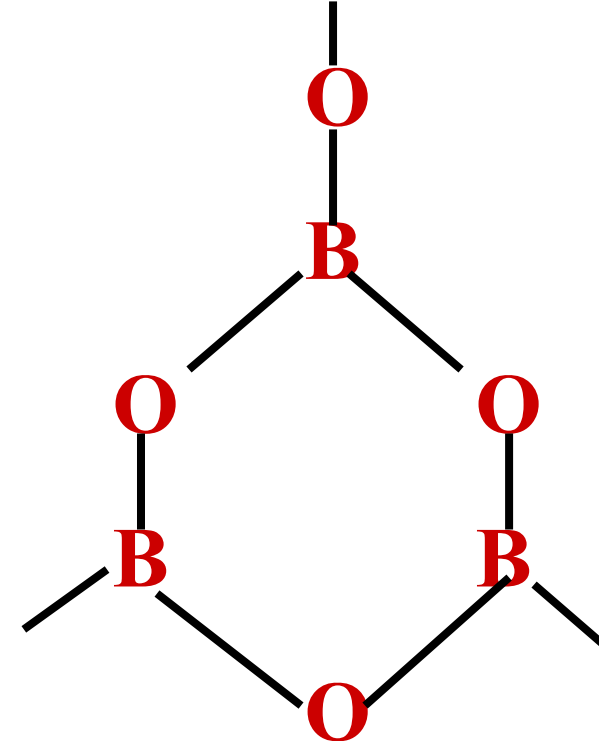
Кисл. св-ва:



расплав



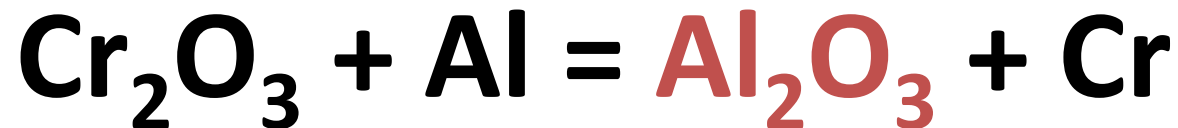
основной



дон.-акц.



$$\Delta G_f^\circ = -1583 \text{ кДж/моль}$$

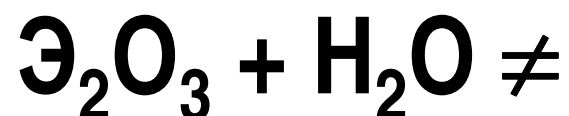


Al_2O_3 - имеет несколько аллотропных модификаций:

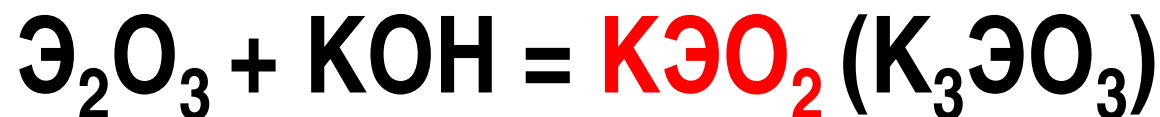
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд)

Al_2O_3 - амфот.соед-е

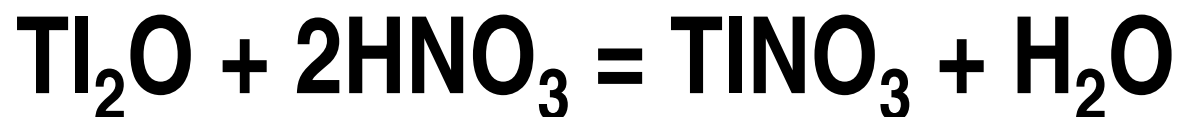
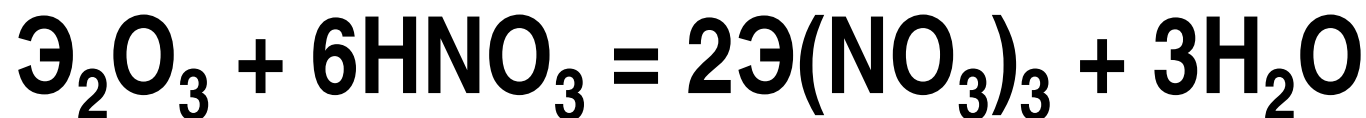
Э = Al, Ga, In, Tl - увел. основности



Кислотные св-ва:



Основные св-ва:



Применение бинарных соединений

- B_2O_3 - составная часть эмалей, глазурей, химически устойчивых стекол
- $B\Gamma_3$ - в качестве катализаторов (акц.2e)
- Гидридобораты - восстановители в орг. синтезах
- BN (графитоподобный) - в качестве высокотемпературной смазки
- BN (алмазоподобный) - как сверхтвердый материал при бурении твердых пород и при обработке металлов

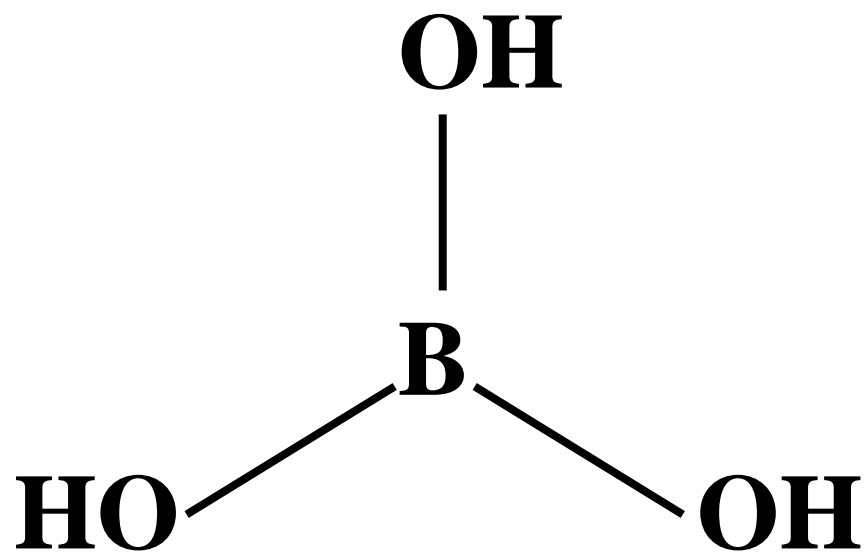
- Al_2O_3 - для огнеупорной и химически стойкой керамики, адсорбент, носитель для катализаторов, исходное в-во для получения Al
- AlCl_3 - как катализатор в орг. синтезе
- Соединения Ga, In – GaAs, GaP, InAs, InP – алмазоподобные полупроводники
- TlBr, TlI в приборах для обнаружения теплового излучения и в приборах ночного видения и др.

Гидроксиды и соли

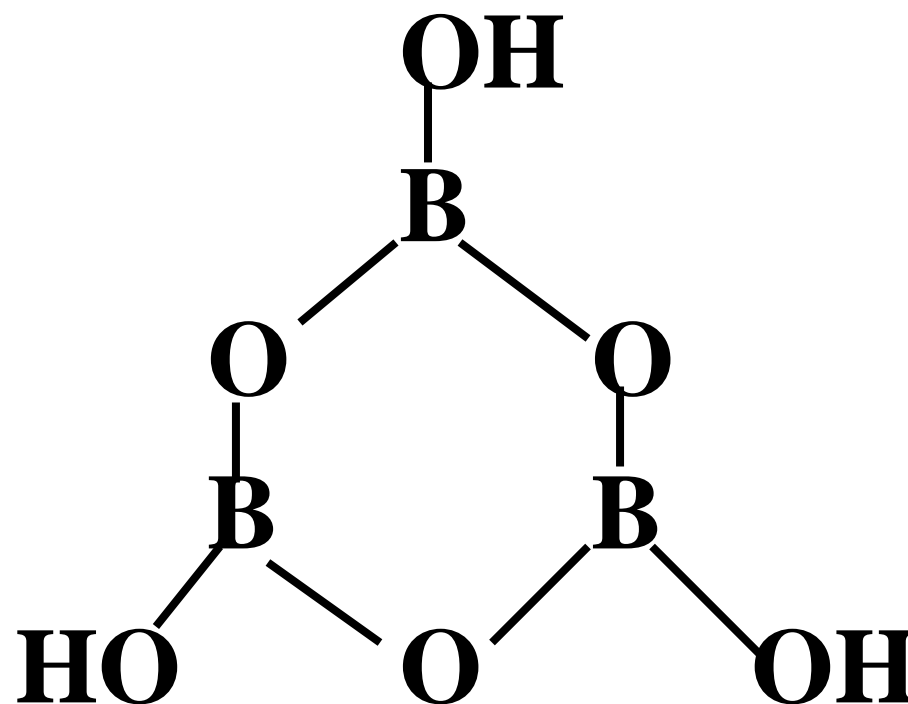
Борные кислоты

H_3BO_3 - ортоборная

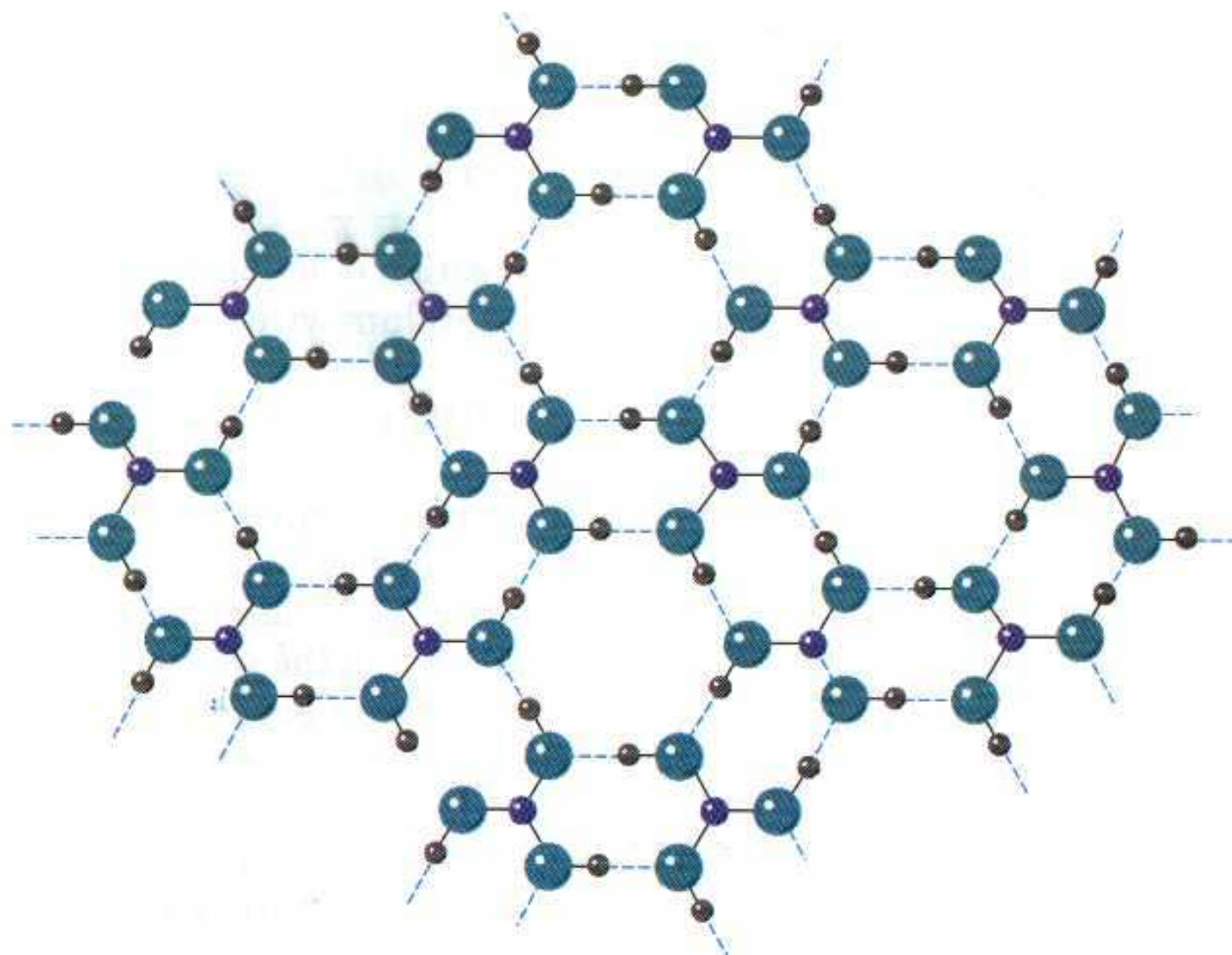
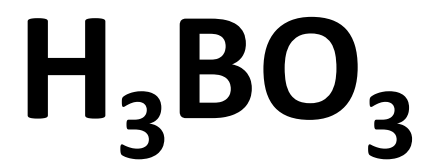
HBO_2 - метаборная



H_3BO_3

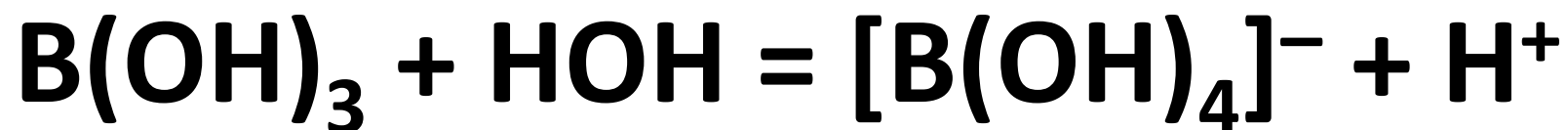


$(\text{HBO}_2)_3$ ⁴¹



- Oxygen
- Boron
- Hydrogen

- H_3BO_3 и HBO_2 при обычных условиях твердые вещества



Одноосновная к-та - $K_d - 7 \cdot 10^{-10}$

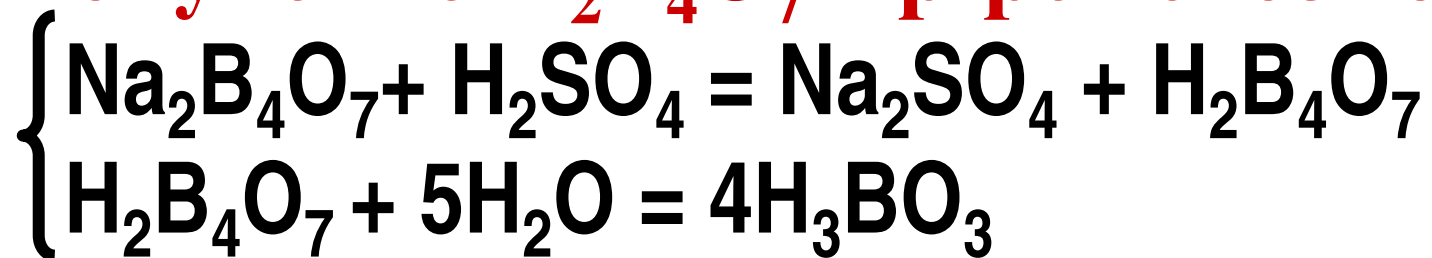
- Причина: сильная донорно-акцепторная связь малого по размерам атома бора, имеющего свободную валентную p -орбиталь и атома O, имеющего н.с. e-пары

Соли борных кислот

- H_3BO_3 – в воде не образует своих солей, т.к. они сразу же гидролизуются с образованием щелочи и кислоты
- $\text{Na}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$
- $4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$
Тетраборат Na

В растворе существует только H_3BO_3 !

Получение $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в р-ре невозможно, т.к.:



- Кислоты: HBO_2 H_3BO_3 -
- Соли: KBO_2 K_3BO_3 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$

мета –, орто- ,

тетрабораты

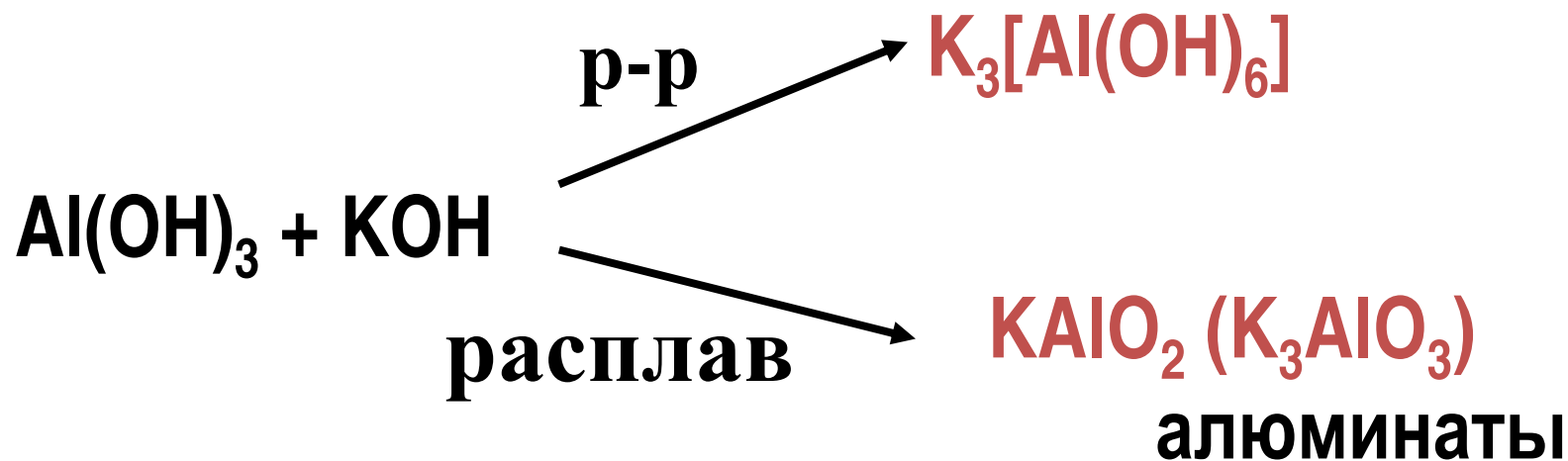
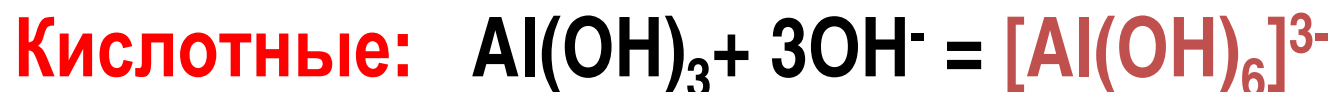
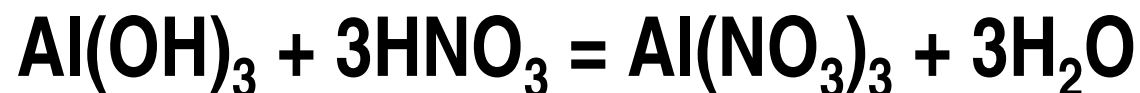
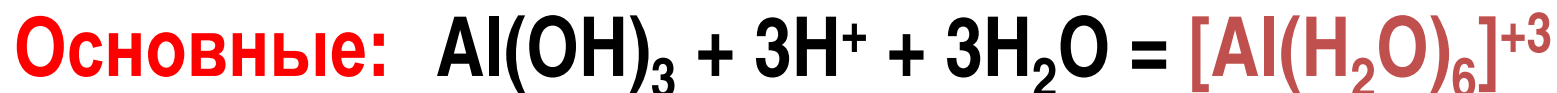
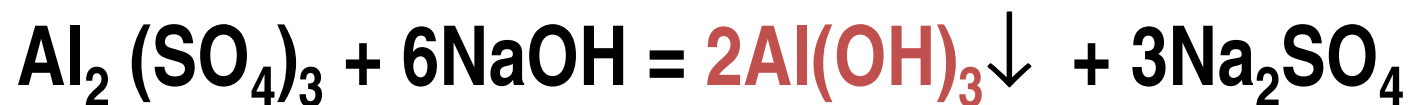
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - бура (тетраборат натрия)

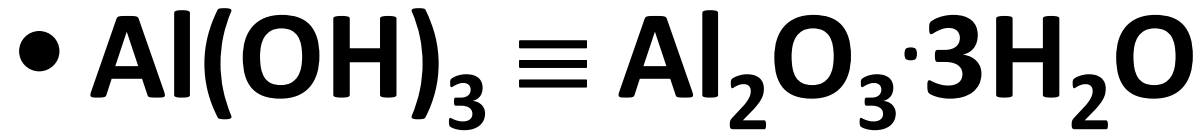
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - кернит

Тetraборат при спл. обр. метабораты:

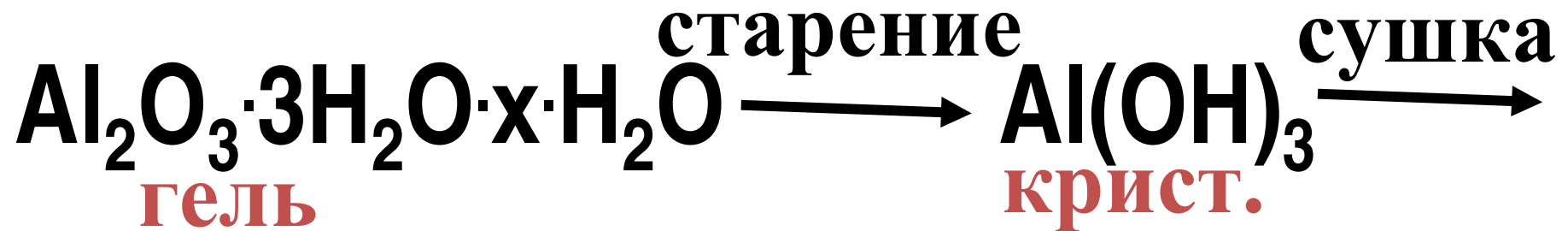
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \equiv \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CuO} \xrightarrow{(750^\circ)}$
 $\equiv 2\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cu}(\text{BO}_2)_2 \equiv \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{BO}_2)_4]$ – исп. в
 кач. анализе и в кач флюса при пайке

Получение и свойства $\text{Al}(\text{OH})_3$





-



- $\text{Ga}(\text{OH})_3$ $\text{In}(\text{OH})_3$ $\text{Tl}(\text{OH})_3$
получают как и $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Это слабо растворимые в воде
вещества (ПР $\sim 10^{-40}$)
- $\text{Ga}(\text{OH})_3$ - основные и кисл-е св-
ва примерно одинаковы
- $\text{In}(\text{OH})_3$ - осн-е св-ва
доминируют
- $\text{Tl}(\text{OH})_3$ - основные св-ва

Соли Al, Ga, In

- ЭРО_4 , ЭГ_3 - средние соли
- $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ - аквасоль
- МАlO_2 , M_3AlO_3 -алюминаты
- $\text{Na}[\text{Э}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Э}(\text{OH})_6]$ – гидроксосоли
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - кристаллогидрат
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - квасцы
- Для Тl- только TlCl_3 , $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$

Особенности химии Тl

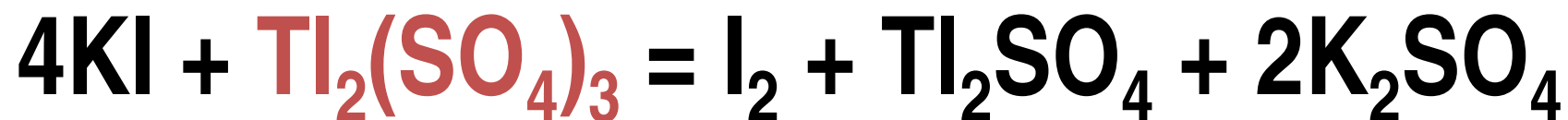
- Сходство Тl по физ.св-вам со Рb
- Сходство Тl с щел.металлами - существование соедин-ий в с.о. +1, и ТlОН - сильное (растворимое) основание
- ТlГ как и AgГ - нерастворимы в воде и светочувствительны



Ti⁺ - окисляют сильными ок-лями



Ti³⁺ - сильный окислитель



**Ti и все его соединения очень
ядовиты**

Применение солей

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (бура) - для очистки поверхностей металлов перед пайкой, в медицине
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - для очистки воды
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - в кожевенной и целлюлозно-бумажной промышленности