

III группа периодической системы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы							Э Л Е М Е Н Т	
	I	II	III	IV	V	VI	VII		
1	H 1 1,008								(H)
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81	B 6 12,01	C 7 14,01	N 8 16,0	O 9 19,0	F 10 18,998	
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 26,98	Al 14 28,09	Si 15 30,97	P 16 32,06	S 17 35,45	Cl 18 35,45	
4	K 19 39,10	Ca 20 40,1	Sc 21 44,96	Ti 22 47,9	V 23 50,9	Cr 24 52,0	Mn 25 54,94	Fe 26 55,85	
	29 Cu 63,55	30 Zn 65,4	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,9	36 Kr 83,80	
5	Rb 37 85,47	Sr 38 87,6	Y 39 88,9	Zr 40 91,2	Nb 41 92,9	Mo 42 95,94	Tc 43 (99)	Ru 44 101,07	
	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,75	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3	
6	Cs 55 132,9	Ba 56 137,3	* La 57 138,9	Hf 72 178,5	Ta 73 180,9	W 74 183,8	Re 75 186,2	Os 76 190,2	
	79 Au 196,9	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
7	Fr 87	Ra 88	** Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	

B, Al, Ga, In, Tl (ns^2np^1)

	$r_{\text{ат.}}, \text{Э}$ Å	$r, \text{Э}^{3+}$ (КЧ=6)	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
B	0,83		2,04	0,+3
Al	1,43	0,54	1,61	0, (+1), +3
Ga	1,39	0,62	1,81	0, (+1), +3
In	1,63	0,94	1,78	0, (+1), +3
Tl	1,70	1,03	2,04	0, +1, (+3)

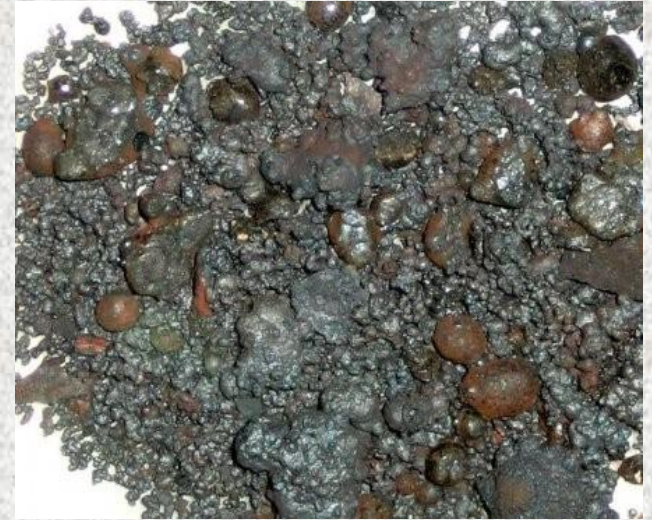
Распространенность в земной коре и минералы

B – 28 место, $9 \cdot 10^{-4}$ мас.%

H_3BO_3 (сассолит),

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура),

боросиликаты



Al – 3 место, 8,3 мас.%

$xAl(OH)_3 \cdot yAlO(OH)$ (бокситы) – **основной**

источник Al,

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (каолинит),

$Na_3K[AlSiO_4]$ (алюмосиликаты)

Na_3AlF_6 (криолит)



Распространенность в земной коре и минералы

Ga – редкий и рассеянный, $4,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%, примерно 60-70 место, CuGaS_2 (галлит), сопутствует Al в бокситах



In – редкий и рассеянный, $2 \cdot 10^{-6}$ %, примерно 70-75 место, примесь к сульфидным рудам

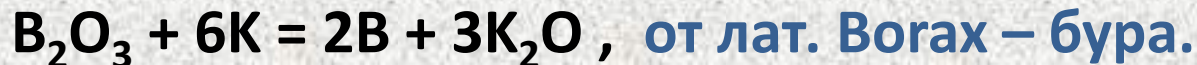


Tl – редкий и рассеянный, $8 \cdot 10^{-7}$ %, примерно 75-80 место, примесь к сульфидным рудам, сопутствует K в алюмосиликатах



Открытие элементов

- **B** – 1808 г., фр. Гей-Люссак и Тенар.



- **Al** – 1825 г., дат. Эрстед,
 $\text{AlCl}_3 + 3\text{K}(\text{Hg}) = \text{Al} + 3\text{KCl} + \text{Hg}$
от лат. *Alumen* или *Alumin* - квасцы

- **Ga** - предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт фр. Лекок де Буабодран в 1875 г., в честь Франции, лат. *Gallia*.

- **In** – 1863 г., нем. Рейх и Рихтез, от синей краски индиго (две синие линии в спектре)

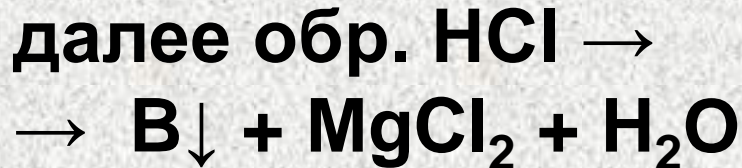
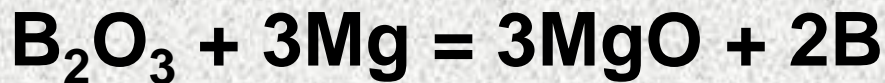
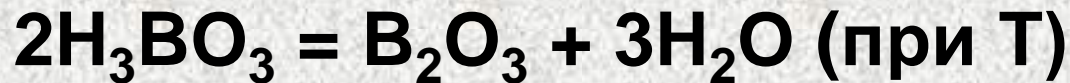


- **Tl** – 1861 г., анг. Крукс, от гр. «таллос» - молодая зеленая ветвь (зеленая линия в спектре отходов производства серной к-ты)

Бор

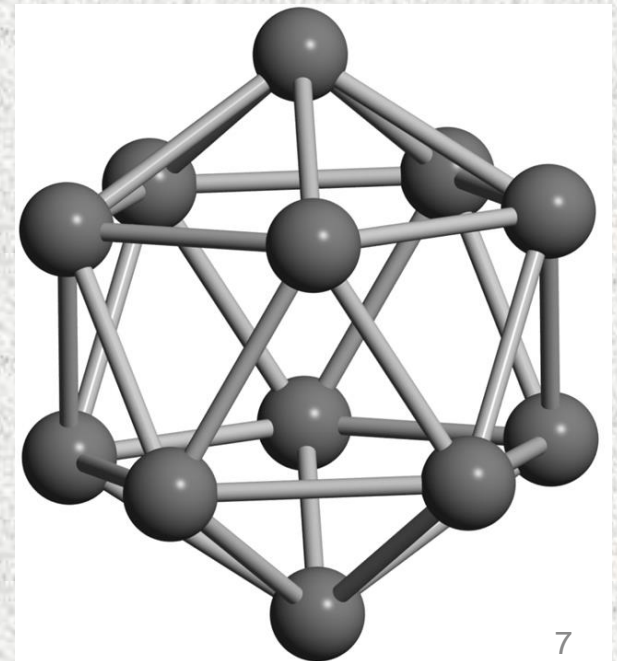
Коричневый, полупроводник, аномально высокая $T_{\text{пл.}} = 2075^{\circ}\text{C}$

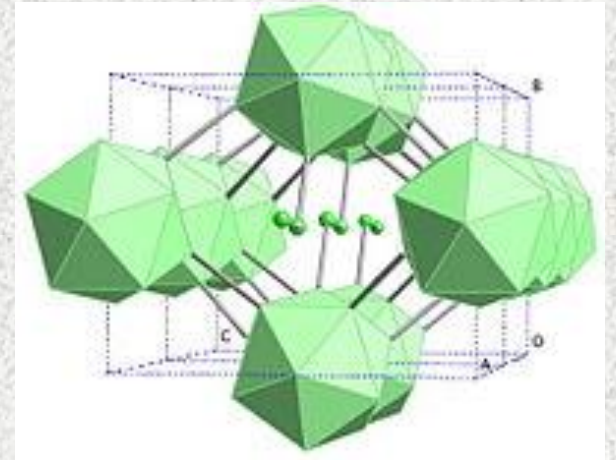
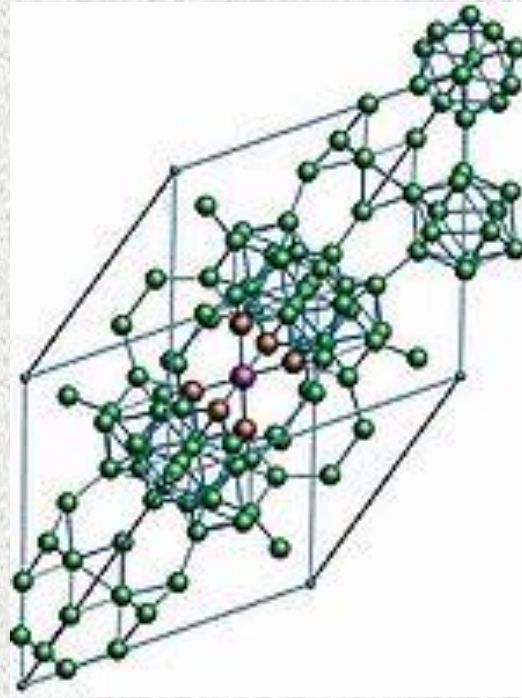
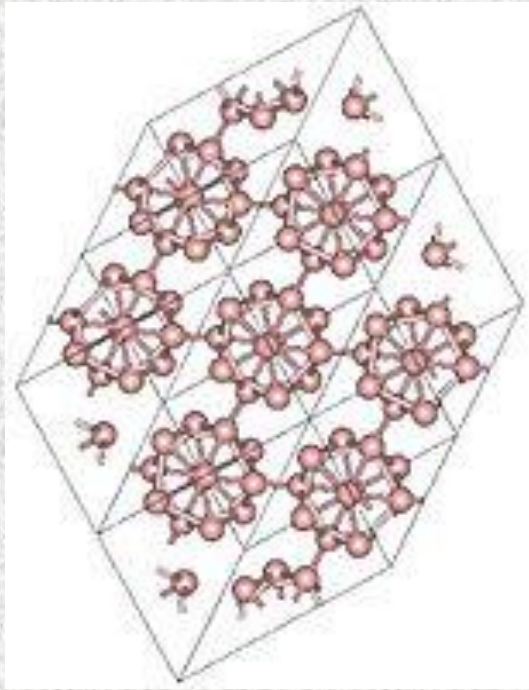
Получение:



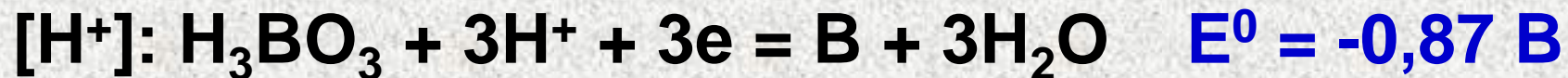
БОР ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТЕН

Икосаэдр

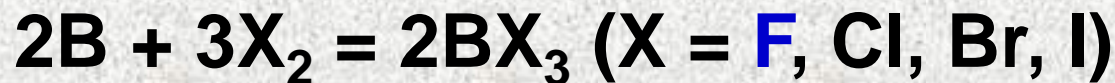


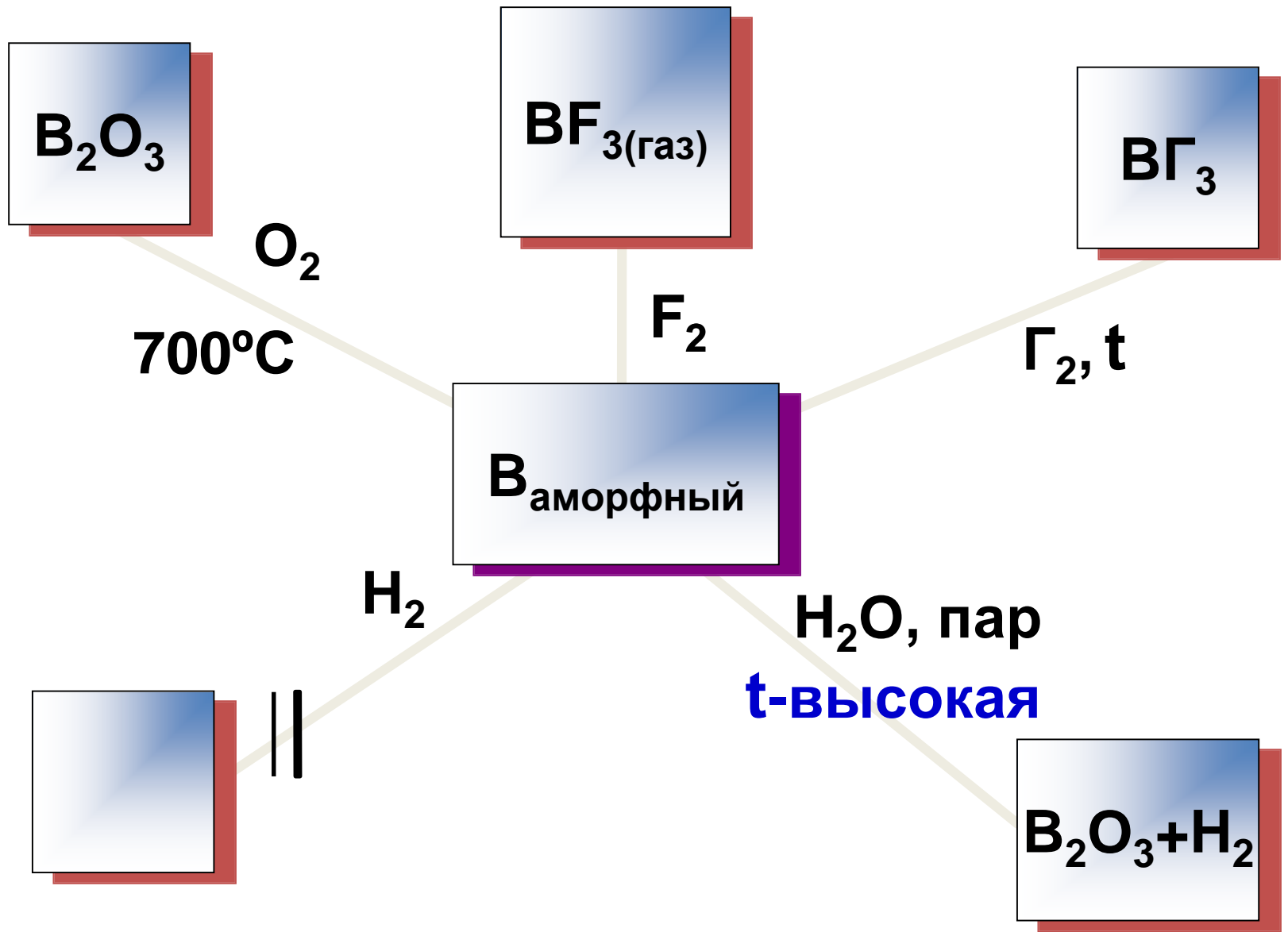


Бор



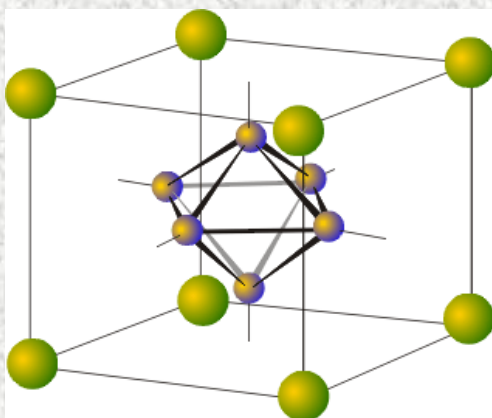
Кинетические затруднения, нет реакции с водой ниже 100°C



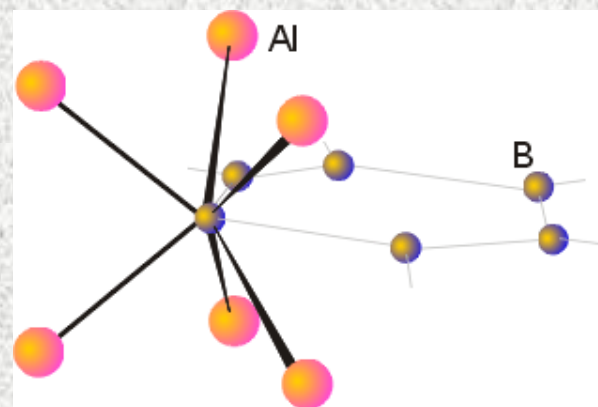


Бориды металлов

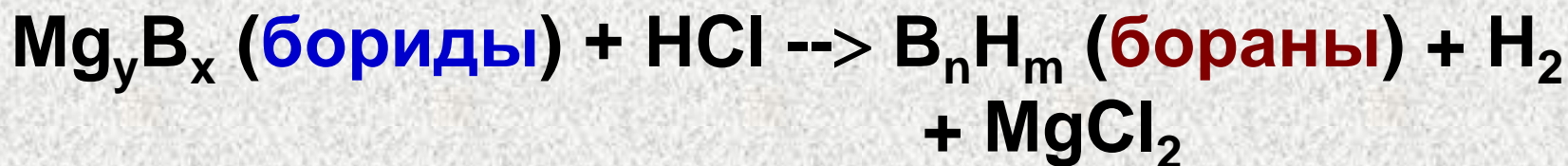
*(получают электролитическим осаждением
из расплавленных солей)*



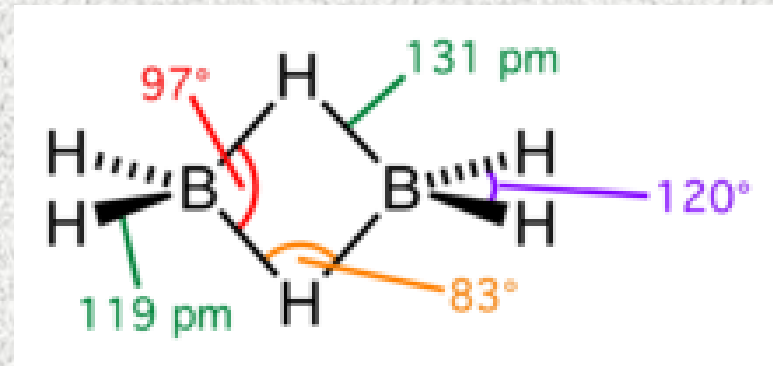
CaB_6



AlB_2

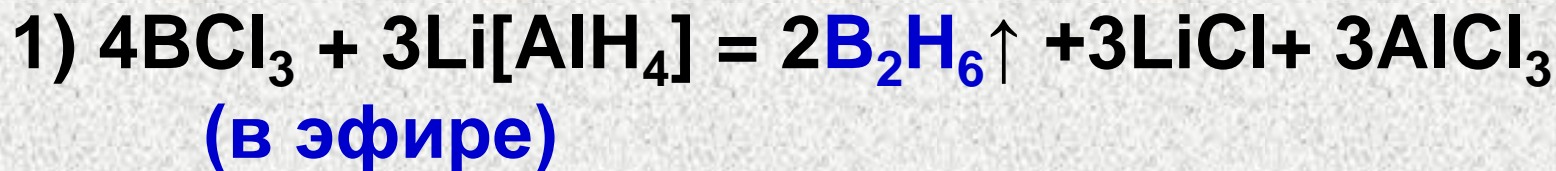


Диборан B_2H_6



Электронодефицитное молекулярное соединение. 3-х центровые – $2\bar{e}$ связи.

B_2H_6 – диборан ($3 \times 2 + 6 = 12$ валентных электронов, а связей 8!)



Бораны

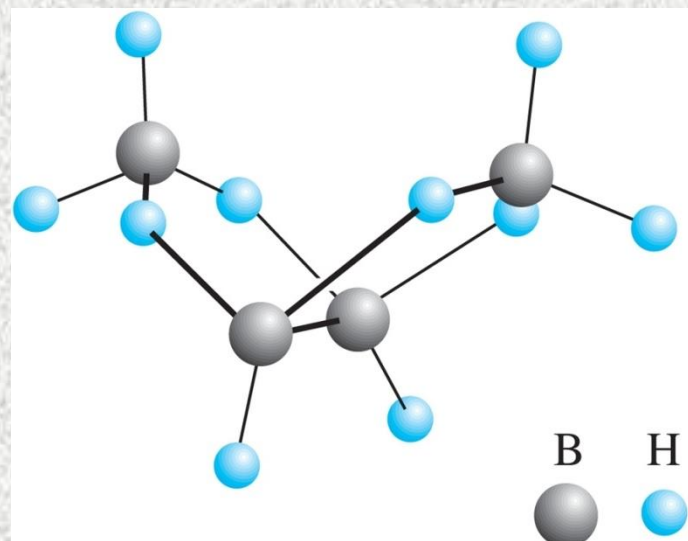
- 1) **Бориды** магния + HCl \rightarrow B_nH_m + H_2 + $MgCl_2$
- 2) Контролируемый **пиролиз** B_2H_6 дает высшие **бораны**



$n=2, 4$ – газы

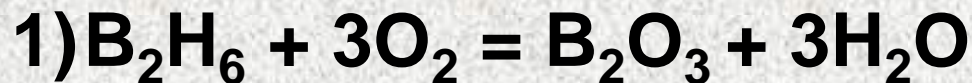
$n=5$ – жидкие

$n=10, 12$ – твердые

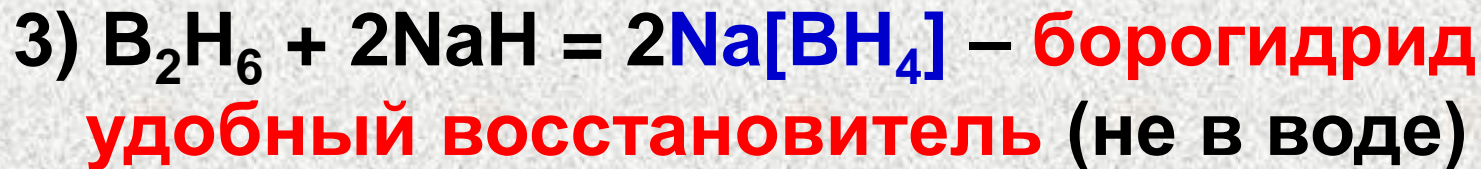
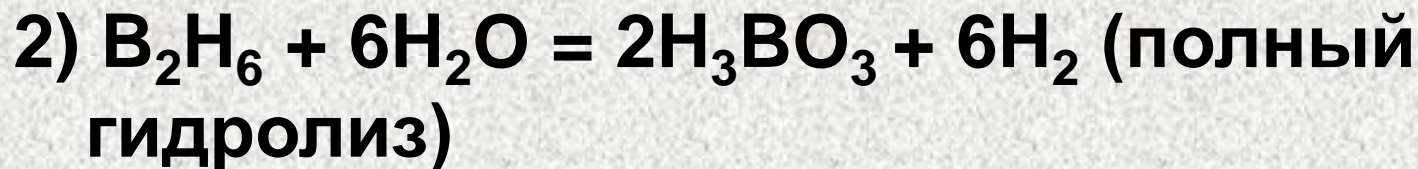


Пример B_4H_{10} – тетраборан(10)

Химические свойства диборана (похожи на свойства силана)



$\Delta_r H = -2000$ кДж/моль (ракетное топливо)



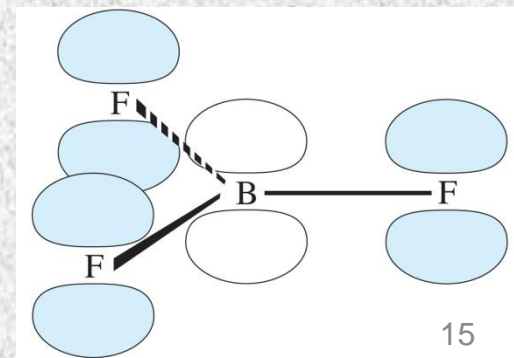
Галогениды бора

BF₃ ($\Delta_f G^0 = -1112$ кДж/моль), **BCl₃** – газы,

BBr₃ – жидкий,

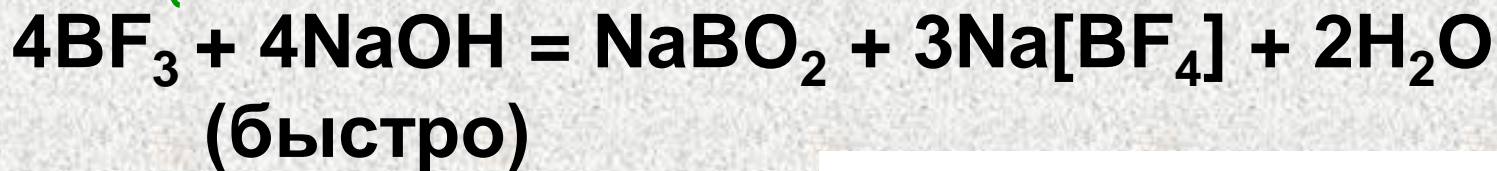
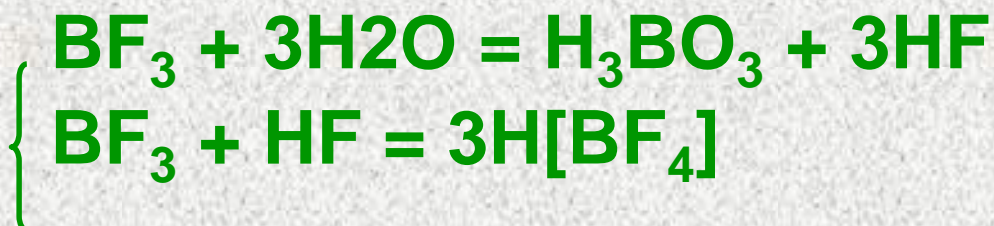
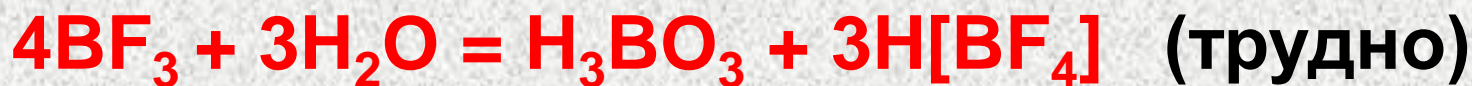
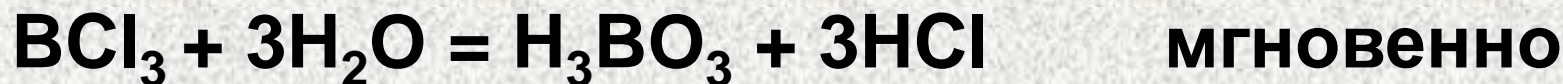
BJ₃ – твердый ($\Delta_f G^0 = +21$ кДж/моль)

Получение:

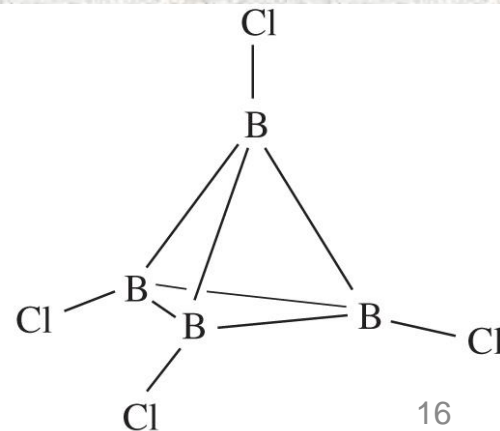
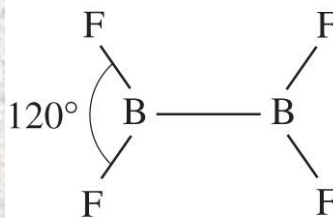


Галогениды бора

типичные галоген-ангидриды



Известны B_2F_4 и B_4Cl_4



Соединения В с кислородом

$\text{B}_2\text{O}_3 - \Delta_f G^0 = -1194$ кДж/моль, б/цв,
 $T_{\text{пл.}} = 577^\circ\text{C}$, растворим в воде

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$ ортоборная кислота

Нагревание ортоборной к-ты при 100°C дает $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ (триметаборная к-та),

при 140°C образуется $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$
(тетраборная к-та) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$

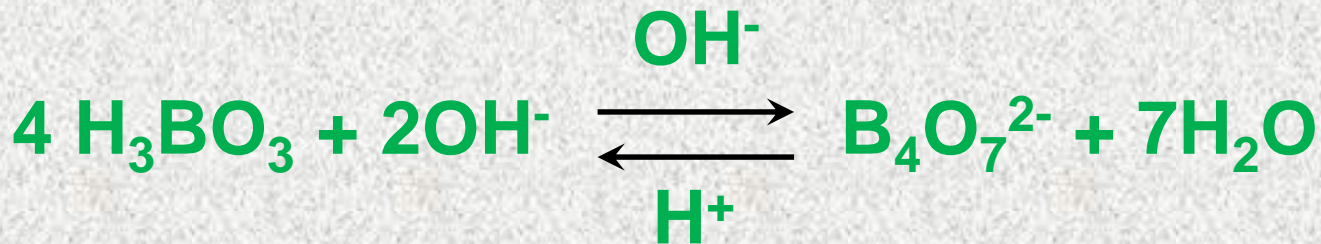
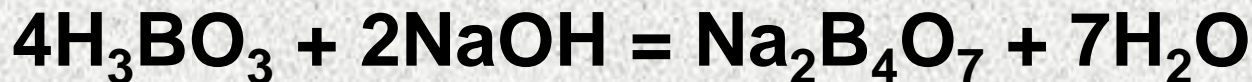
по силе как уксусная:

$K_{a1} = 2 \cdot 10^{-4}$; $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-5}$

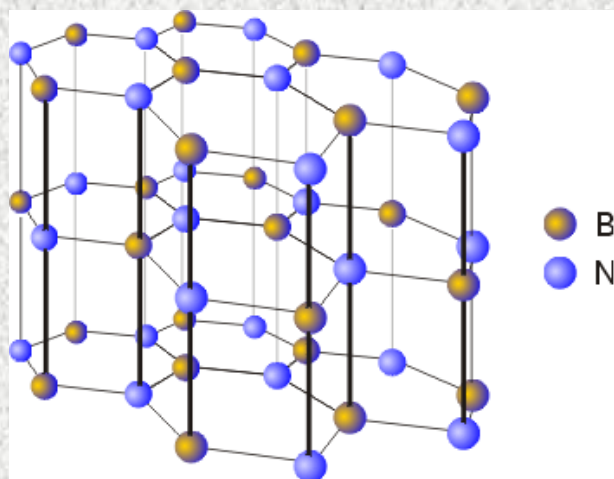
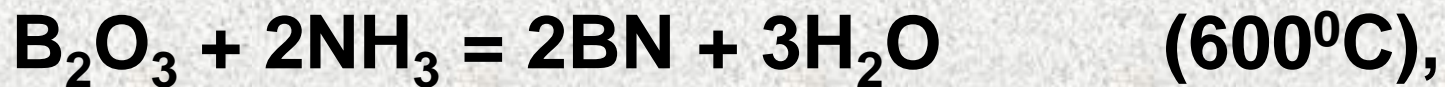
Борная кислота - H_3BO_3

ОДНООСНОВНАЯ И СЛАБАЯ, $\text{pK}_a = 9,2$

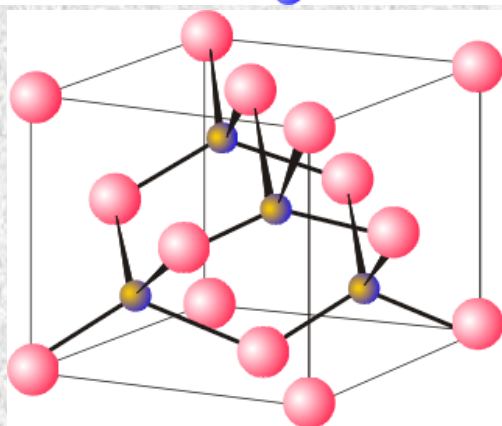
$\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{OH})_4]^-$ - солей с таким анионом мало, есть тетрабораты ($\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и метабораты (MBO_2).



Соединения В с азотом



Гексагональный BN –
слоистый, не
окрашен (белый графит),
смазка, **ИЗОЛЯТОР**.

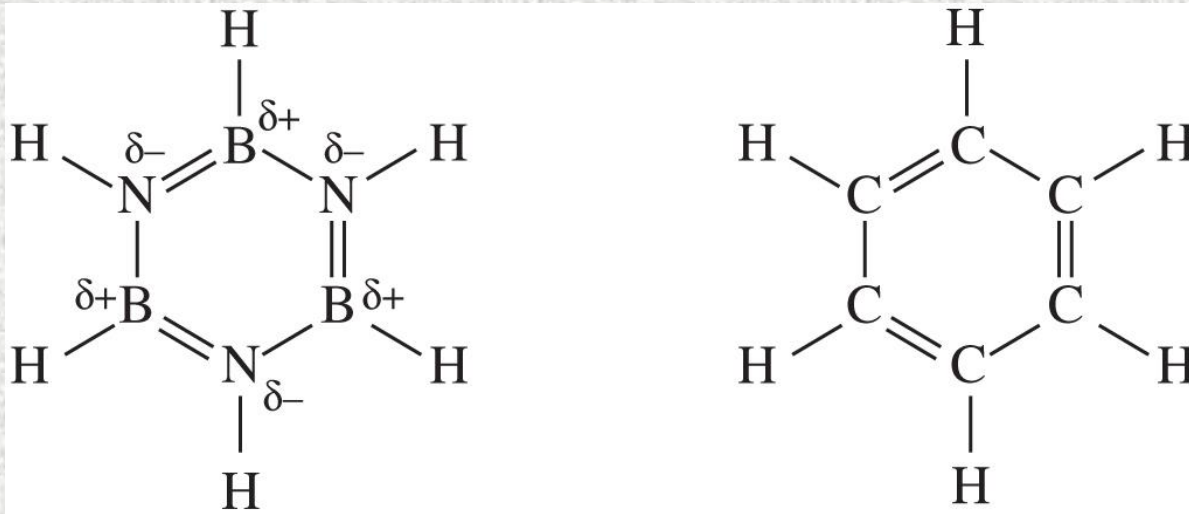


Кубическая фаза BN
(боразон, эльбор) -
образуется при 60 кбар
и 2000°C. Абразив.

Соединения В с азотом



Боразол, бесцветная жидкость, $T_{\text{кип.}} = 60^\circ\text{C}$



Al - получение алюминия

Промышленное получение алюминия:

Электролиз раствора Al_2O_3 (10%) в расплаве криолита $Na_3[AlF_6]$ ($962^\circ C$):

на катоде – Al (жидкий, $T_{пл.} = 660^\circ C$)

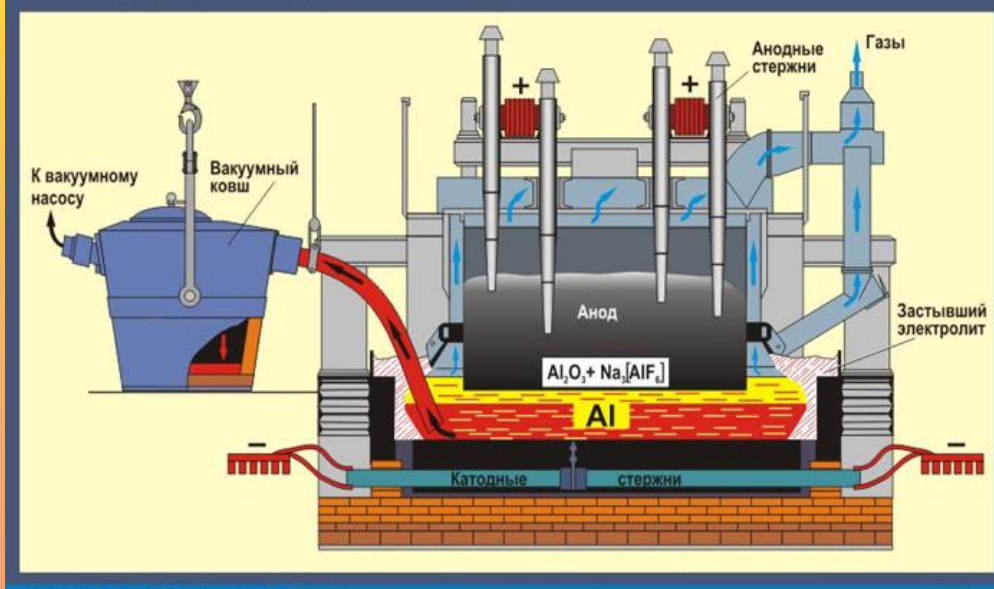
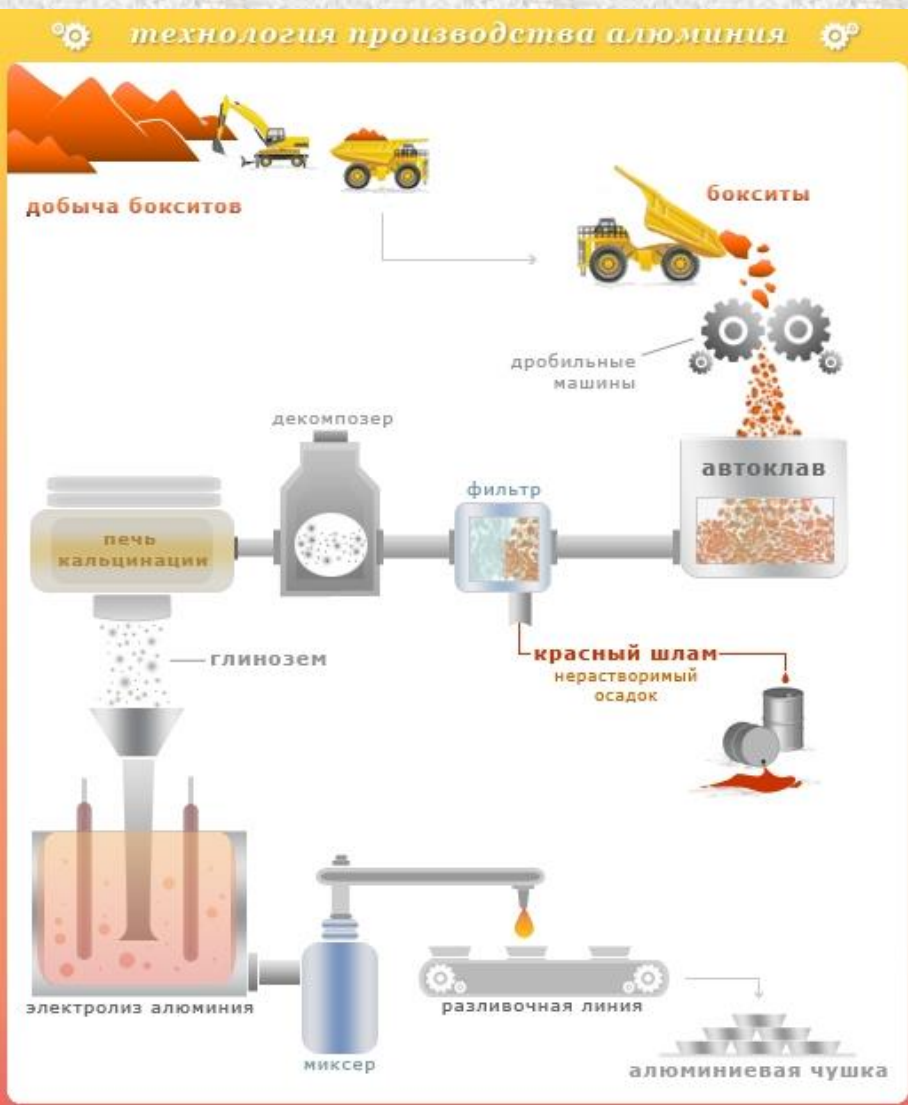
на аноде – O_2 . (CO и CO_2 за счет окисления угольных электродов)

Такой метод получения требует больших затрат электроэнергии, и поэтому оказался востребован только в 20 веке.

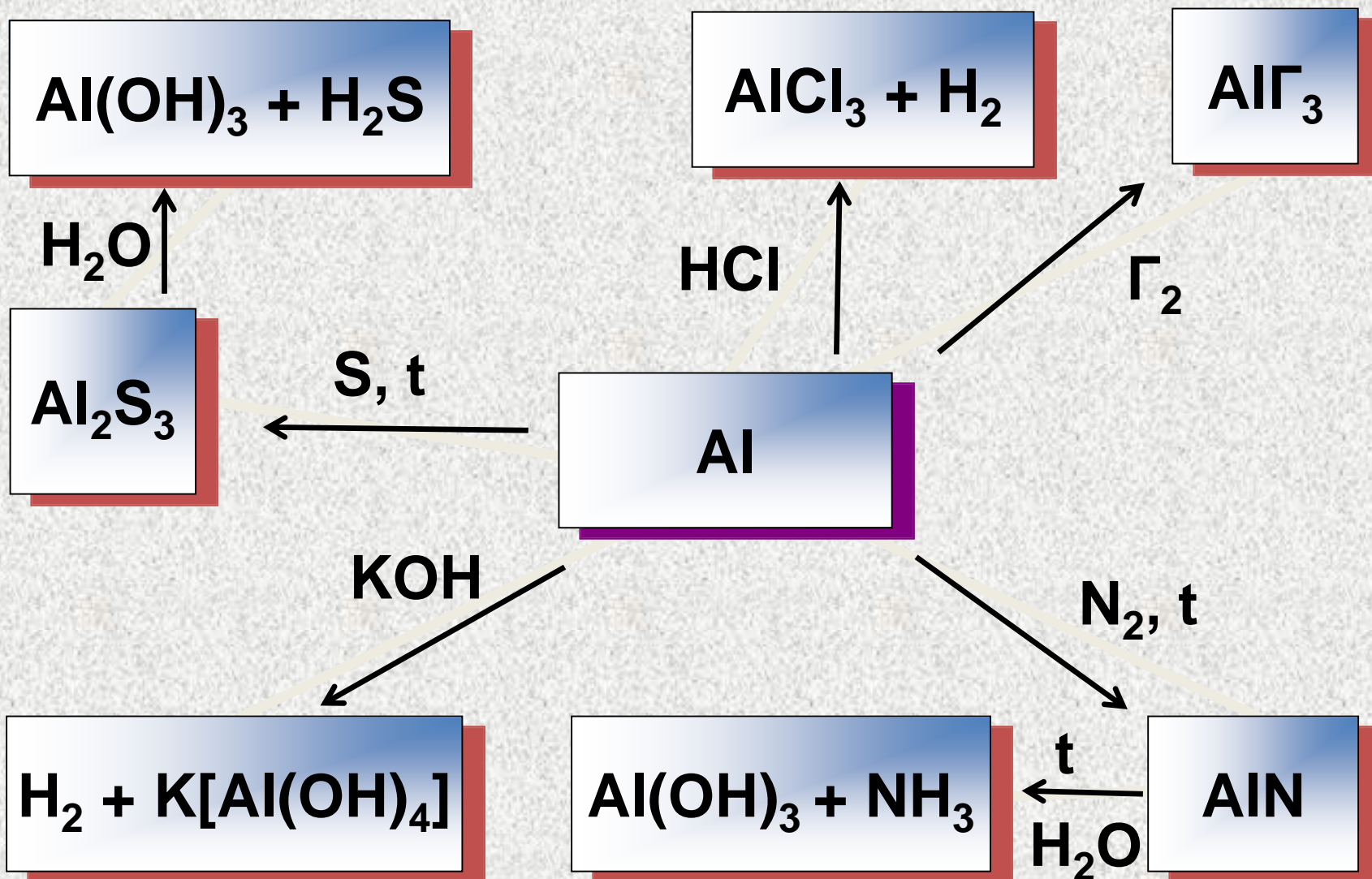
Для производства 1 т алюминия требуется 1,9 т глинозёма и 18 тыс. кВт·ч электроэнергии (60 000 руб.).

Такое количество электричества потребляет большой 150-квартирный дом в течение целого месяца.

Получение алюминия



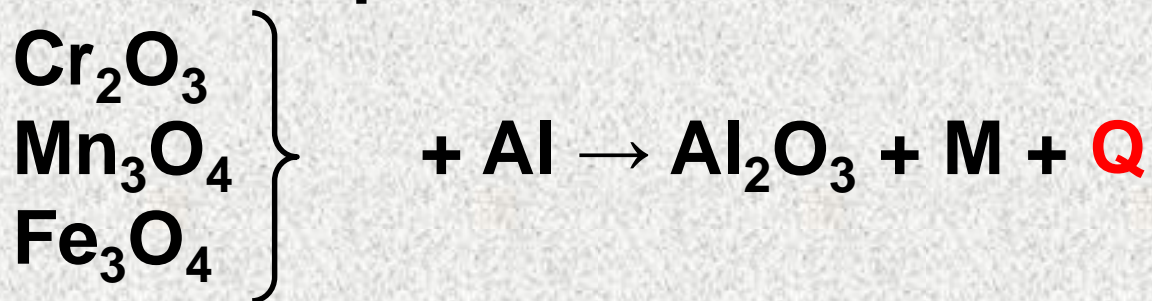
Химические свойства Al



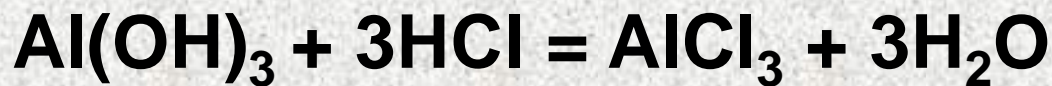
Химические свойства Al

$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ пассивируют Al

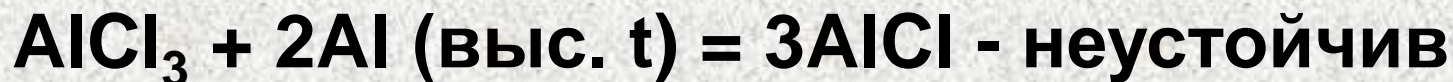
Алюмотермия:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный



Al – ст. ок. +1 редко – AlF, AlCl



ОКСИД АЛЮМИНИЯ

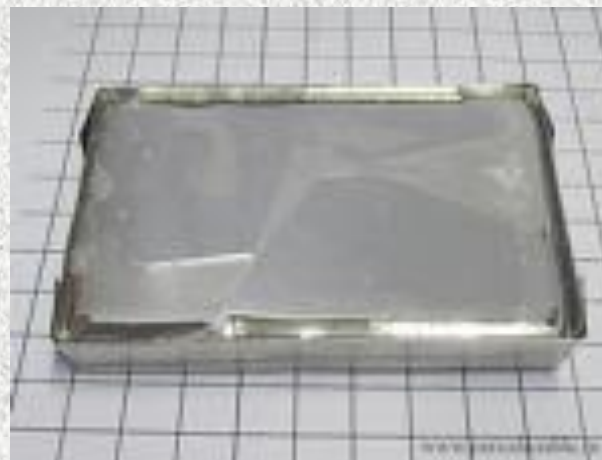
Al_2O_3 – корунд, сапфир, рубин...

Минералы различаются лишь наличием различных примесей, благодаря которым камни обретают тот или иной цвет. Чистый корунд бесцветен, окись хрома придает камню все оттенки красного цвета, титан способен окрасить минерал в синий цвет, а окись железа придает кристаллам желтый оттенок.

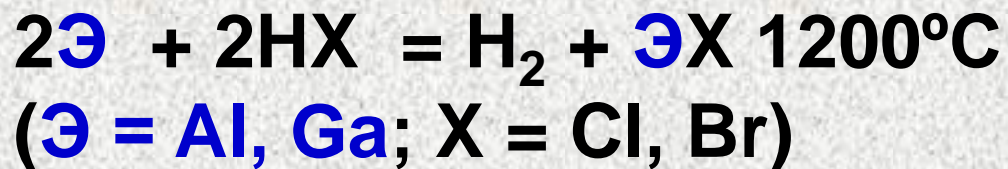


Ga, In, Tl

	Ga	In	Tl
$T_{\text{кип.}}$	2230	2075	1475
$T_{\text{пл.}}$	29,8	156	303
Ст. ок.	3+	3+	1+ (3+)



Степень окисления 1+

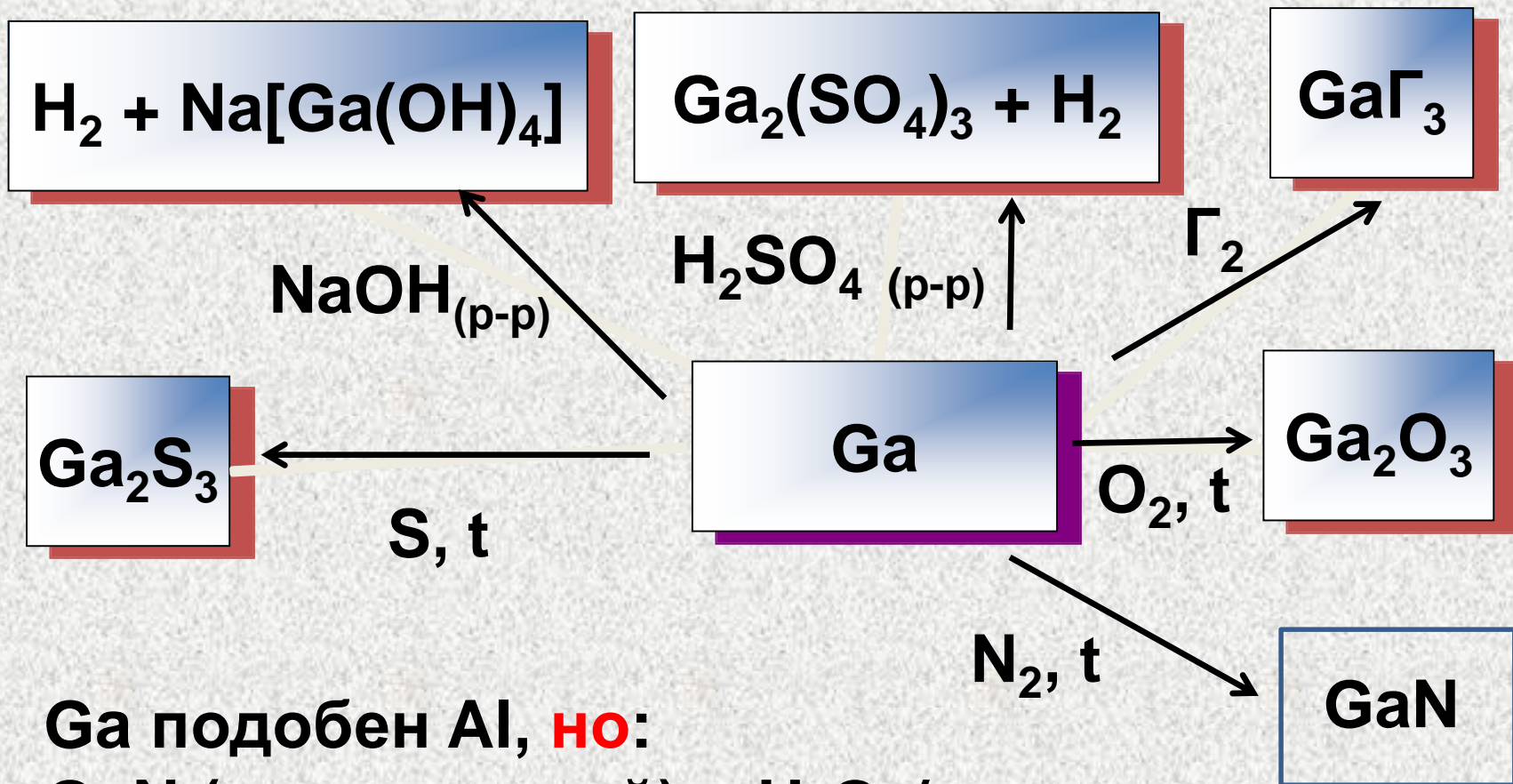


Диспропорционирование $T > 0^\circ\text{C}$:



$AlCl \rightarrow GaCl \rightarrow InCl \rightarrow TlCl$ – увеличение
устойчивости ст. ок. 1+

Химические свойства Ga



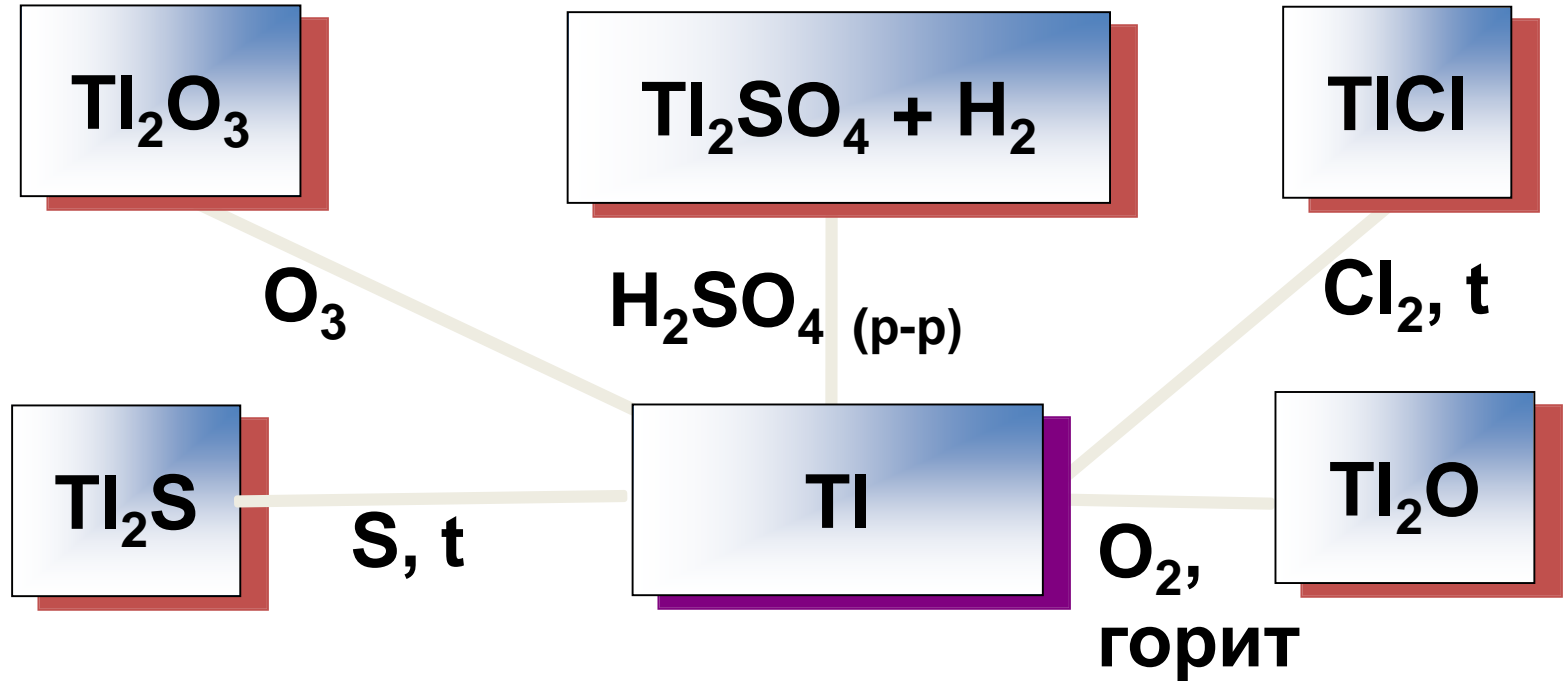
Ga подобен Al, **но**:

GaN (ковалентный) + H₂O ≠ **не идет**

In подобен Ga, **но**:

индаты (Na[In(OH)₄]) только в **конц.** NaOH

Химические свойства Tl

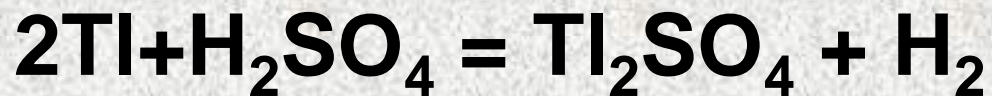
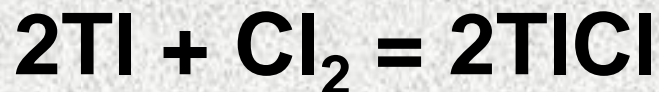
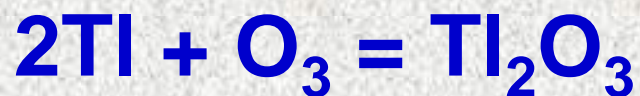
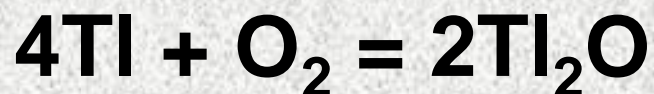


Металлический Tl хранят под слоем масла, т.к.



Химические свойства Tl

Активный металл,
 Tl^{1+} - наиболее устойчивая ст.ок.



Химические свойства Тl

Сравнение со щелочными металлами

Tl¹⁺ - наиболее устойчивая ст.ок.

сходство с К и Na

	NaOH	TlOH
основные свойства	сильн.	сильн.
растворимость в H ₂ O	хорошо р-м	хорошо р-м
растворимые соли	Na ₂ SO ₄ NaNO ₃ Na ₂ CO ₃	Tl ₂ SO ₄ TlNO ₃ Tl ₂ CO ₃
образует квасцы	KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	TlCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O

Химические свойства Tl

Сходство с побочной п/гр. I гр.

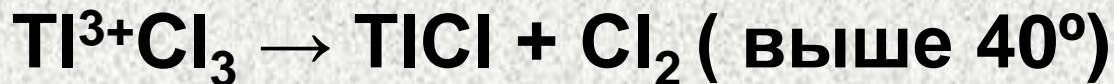
Нерастворимые в воде галогениды и сульфиды



Галогениды таллия светочувствительны подобно галогенидам серебра

Все соединения таллия – сильные яды!!!

Tl^{3+} - сильный окислитель –



Существует TlJ_3 (аналог NaI_3), т.е. $\text{Tl}^{1+}\text{J}^-\cdot\text{J}_2$

К.-Осн. свойства В, Al, Ga, In, Tl



увеличение основных свойств,

Tl(OH)₃ только основные

