

P-элементы III A группы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Энергетический уровень		
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			a	
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б				
1	1	H 1.008 ВОДОРОД																He 4.003 ГЕЛИЙ	2	
2	2	Li 6.941 ЛИТИЙ	Be 9.0122 БЕРИЛЛИЙ	B 10.811 БОР	C 12.011 УГЛЕРОД	N 14.007 АЗОТ	O 15.999 КИСЛОРОД	F 18.998 ФТОР	Ne 20.179 НЕОН										10	
3	3	Na 22.99 НАТРИЙ	Mg 24.312 МАГНИЙ	Al 26.982 АЛЮМИНИЙ	Si 28.086 КРЕМНИЙ	P 30.974 ФОСФОР	S 32.064 СЕРА	Cl 35.453 ХЛОР	Ar 39.948 АРГОН										18	
4	4	K 39.102 КАЛИЙ	Ca 40.08 КАЛЬЦИЙ	Sc 44.956 СКАНДИЙ	Ti 47.88 ТИТАН	V 50.941 ВАНАДИЙ	Cr 51.996 ХРОМ	Mn 54.938 МАРГАНЕЦ	Fe 55.849 ЖЕЛЕЗО	Co 58.933 КОБАЛЬТ	Ni 58.7 НИКЕЛЬ									
	5	Cu 63.546 МЕДЬ	Zn 65.37 ЦИНК	Ga 69.72 ГАЛЛИЙ	Ge 72.59 ГЕРМАНИЙ	As 74.922 АРСЕН	Se 78.96 СЕЛЕН	Br 79.904 БРОМ	Kr 83.8 КРИПТОН											36
5	6	Rb 85.468 РУБИДИЙ	Sr 87.62 СТРОНЦИЙ	Y 88.906 ИТРИЙ	Zr 91.22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92.906 НИОБИЙ	Mo 95.94 МОЛИБДЕН	Tc 98 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 101.07 РУТЕНИЙ	Rh 102.905 РОДИЙ	Pd 106.4 ПАЛЛАДИЙ									
	7	Ag 107.868 СЕРЕБРО	Cd 112.41 КАДМИЙ	In 114.82 ИНДИЙ	Sn 118.69 ОЛОВО	Sb 121.75 СУРЬМА	Te 127.6 ТЕЛЛУР	I 126.905 ИОД	Xe 131.3 КСЕНОН											54
6	8	Cs 132.905 ЦЕЗИЙ	Ba 137.34 ВАРИЙ	La-71 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 178.49 ГАФНИЙ	Ta 180.948 ТАНТАЛ	W 183.85 ВОЛЬФРАМ	Re 186.207 РЕНИЙ	Os 190.2 ОСМИЙ	Ir 192.22 ИРИДИЙ	Pt 195.09 ПЛАТИНА									
	9	Au 196.967 ЗОЛОТО	Hg 200.59 РУТУТЬ	Tl 204.37 ТАЛЛИЙ	Pb 207.19 СВИНЕЦ	Bi 208.98 ВИСМУТ	Po 209 ПОЛОНИЙ	At 210 АСТАТ	Rn 222 РАДОН											86
7	10	Fr 223 ФРАНЦИЙ	Ra 226 РАДИЙ	Ac-103 АКТИНОИДЫ	Rf 261 РЕЗЕРФОРДИЙ	Db 262 ДУБИЙ	Sg 263 СИБОРГИЙ	Bh 264 БОРИЙ	Hn 265 ХАНИЙ	Mt 266 МЕЙТТЕРИЙ										
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇												RO ₄
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR												

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР



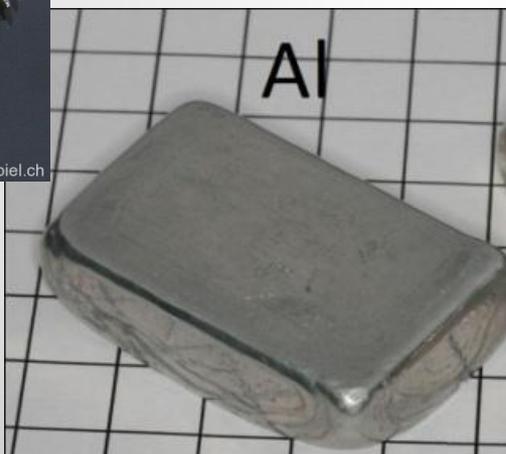
- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ЛАНТАНОИДЫ

57 La ЛАНТАН 138.906	58 Ce ЦЕРИЙ 140.12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140.908	60 Nd НЕОДИМ 144.24	61 Pm ПРОМЕТИЙ (145)	62 Sm САМАРИЙ 150.4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151.96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157.25	65 Tb ТЕРБИЙ 158.926	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162.5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164.93	68 Er ЭРБИЙ 167.26	69 Tm ТУЛЬИЙ 168.934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173.04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174.97
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac АКТИНИЙ (227)	90 Th ТОРИЙ 232.038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ (231)	92 U УРАН 238.029	93 Np НЕПУТУНИЙ (237)	94 Pu ПУТОНИЙ (244)	95 Am АМЕРИЦИЙ (243)	96 Cm КЮРИЙ (247)	97 Bk БЕРКЛИЙ (247)	98 Cf КАЛЬФОРНИЙ (251)	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ (254)	100 Fm ФЕРМИЙ (257)	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ (258)	102 No НОБЕЛИЙ (259)	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ (260)
----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

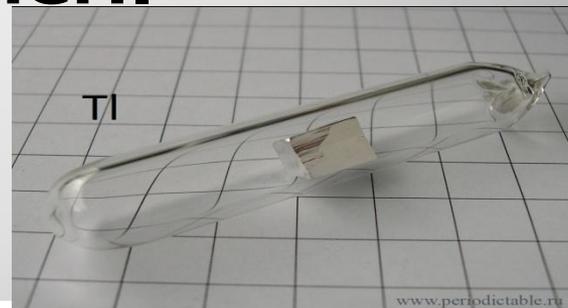


К р-элементам
III-A группы
относятся **бор B**
алюминий Al
и элементы
семейства
галлия –
галлий Ga,
индий In,
таллий Tl.

- С увеличением порядкового номера энергия ионизации атомов уменьшается, а металлические свойства элементов **III-A группы**, как и в других главных подгруппах заметно усиливаются.
- Так, оксид бора имеет кислотный характер, оксиды Al, галлия и индия амфотерны, причем их основные свойства постепенно усиливаются, а **оксид таллия** имеет основной характер.



- **Бор** – неметалл, **таллий** – типичный элемент металл. Металлические свойства этих элементов выражены слабее, чем соответствующих главных подгрупп (IIA и особенно IA групп).
- Неметалличность бора отвечает его положению в периодической системе между бериллием и углеродом и по диагонали рядом с кремнием, поэтому у бора проявляются сходства не только с Al, но и с кремнием.



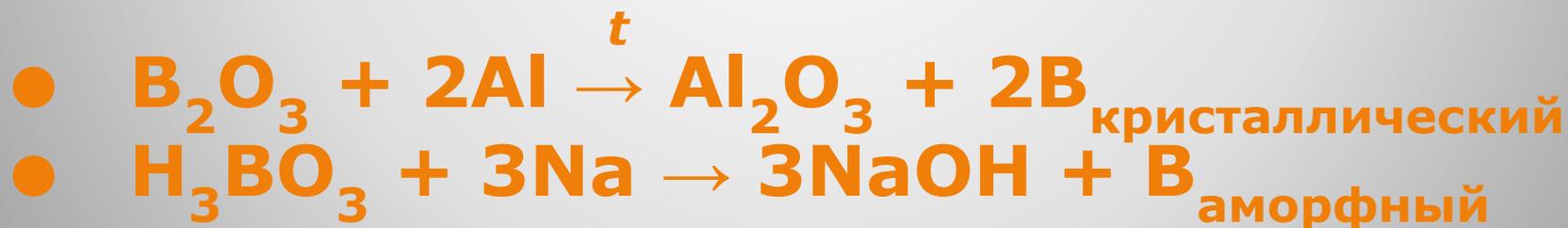
- **Степени окисления: +3, -3, +1, -1.**
Для таллия наиболее устойчивы соединения, где степень окисления равна +1.
- **Электронные формулы В, Al, Ga, In, и Тl**
 - **В [He] – $2s^2 2p^1$**
 - **Al [Ne] – $3s^2 3p^1$**
 - **Ga [Ar] – $4s^2 3d^{10} 4p^1$**
 - **In [Kr] – $5s^2 4d^{10} 5p^1$**
 - **Tl [Xe] – $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$**



История открытия и получения бора.

- **Название элемента появилось за тысячу лет до его открытия, во времена алхимии так называли буру. Первое сообщение о получении бора было сделано в 1808 г. сразу двумя учеными в двух странах: Гей-Люссаком во Франции и Гемфри Дэви в Англии. Полученные продукты были так непохожи, что казались различными веществами.**

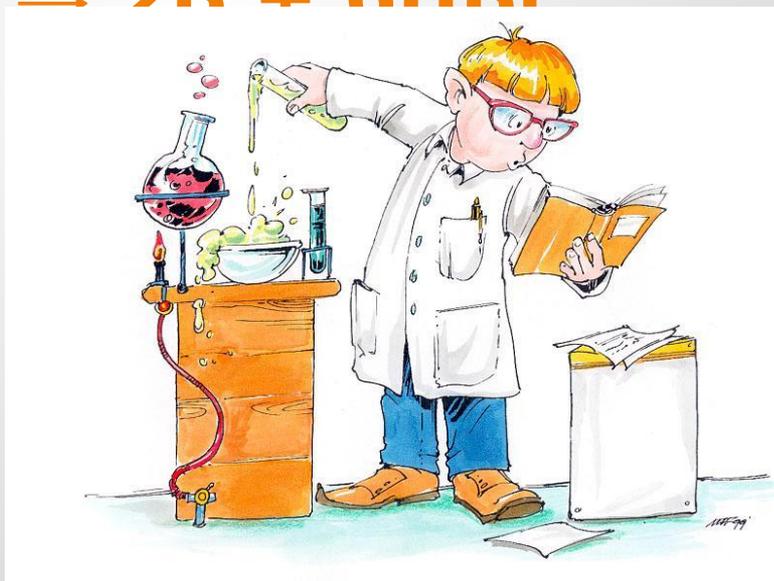
- Позже в **1856** году химики **А. Девиль** и **Ф. Велер** выяснили, что бор может существовать в двух различных модификациях: кристаллической и аморфной. И та, и другая модификации могут быть получены действием активных металлов на соединения бора:



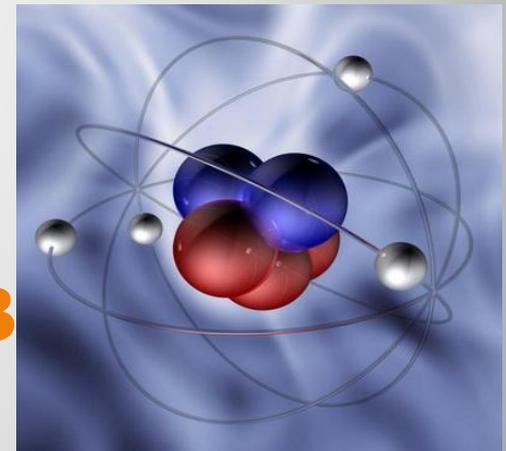
- Споры о свойствах бора в чистом состоянии не затихали примерно 100 лет после первого его выделения. В **1892 г.** французский ученый **Анри Муассон**, проверяя работы **Гей-Люссака, Деви, Велера**, установил, что полученные ими вещества содержали лишь 70% бора. Чистый бор был получен в **1908 г.** восстановлением хлорида бора в электрической дуге:



- В настоящее время **В** кристаллический получают аналогично восстановлением галогенидов водородом:



- Технический **В_{аморфный}** получают Mg-термическим восстановлением борного ангидрида, образующегося при термическом разложении борной кислоты. Методика была предложена **А. Муассоном**:



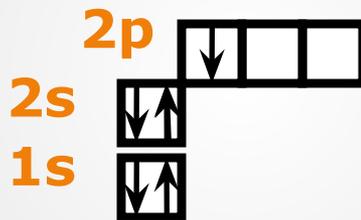
- **БОР.** Содержание в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}\%$. В свободном состоянии не встречается.

Основные минералы:

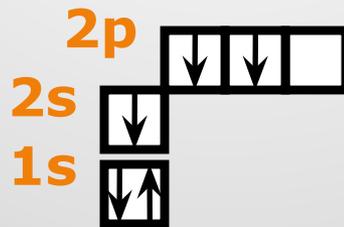
- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – бора
- H_3BO_3 – борная кислота
- Аморфная форма бора – коричневая, кристаллическая – черная. Кристаллическая решетка бора прочна, по твердости уступает только алмазу.



- **Бор** – первый p-элемент в периодической системе элементов. Строение электронной оболочки атома в невозбужденном состоянии:



В возбужденном состоянии:



- При комнатной температуре бор инертен и непосредственно взаимодействует со фтором, образуя BF_3 , где имеет место sp^2 -гибридизация, орбитали расположены под углом 120° .
- При нагревании ($400-700^\circ\text{C}$) окисляется O_2 , S, хлором и даже азотом (свыше 1200°C). С водородом бор не взаимодействует.

- В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Он взаимодействует при нагревании с конц. H_2SO_4 , HNO_3 , с царской водкой.



- $\text{B}_{\text{крист}}$ не реагирует с растворами щелочей.

- $\text{B}_{\text{аморфн}}$ взаимодействует с их конц. растворами.



При нагревании бора с галогенами
получаются галогениды:

BF_3 , BCl_3 : газы

BBr_3 : жидкость

BI_3 : кристаллическое вещество

Галогениды бора активно
взаимодействуют с водой:



Вещества, реагирующие необратимо с водой с образованием двух кислот, одна из которых галогеноводородная, называются галогеноангидридами. Таким образом, галогениды бора – это галогеноангидриды борной кислоты. При гидролизе стеклообразного сульфида бора:



При нагревании бор взаимодействует со многими металлами, образуя **бориды**. Это кристаллические тугоплавкие вещества. Почти все бориды d-элементов характеризуются очень большими твердостью и тугоплавкостью, химической инертностью. Бориды s-элементов (MgB_2 , Mg_3B_2) реакционно способны:



Большинство металлов в зависимости от условий синтеза образуют бориды различного состава.

При действии разбавленной HCl на борид Mg получают гидрид бора (бороводород или боран):

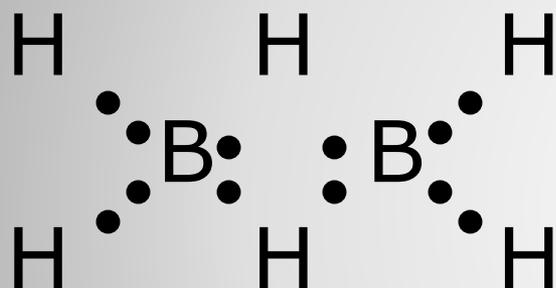


Простейшие водородные соединения бора – BH_3 в обычных условиях не существует. Из выделенных в свободном состоянии гидридов бора состава B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} простейшими являются:

- B_2H_6 , B_4H_{10} – газы
- B_6H_{12} – жидкость
- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ – твердое вещество

Имеют отвратительный запах и ядовиты.

Бороводороды –
соединения с
дефицитом электронов.
Например:



в **B₂H₆** общее число
валентных электронов
равно **12**, т.е. их не
хватает для
образования восьми
обычных двух
электронных
двухцентровых связей.

В диборане имеют место **двухцентровые** и **трехцентровые связи**. Две концевые BH_2 лежат в одной плоскости, а атомы водорода и бора связаны **двухцентровыми двухэлектронными связями**. Два же центральных атома водорода расположены симметрично над этой плоскостью и под нею и объединены с атомами бора **трехцентровой двухэлектронной связью**.

Она возникает в результате перекрывания двух sp^2 -гибридных орбиталей бора и $1s$ -орбитали атома Н, что и обеспечивает прочность молекулы B_2H_6 . Диборан B_2H_6 – энергичный восстановитель, на воздухе он самовоспламеняется:



- Гидриды бора разлагаются водой, спиртами, щелочами с выделением водорода



- В среде эфира B_2H_6 взаимодействует с LiH , образуя анионные комплексы



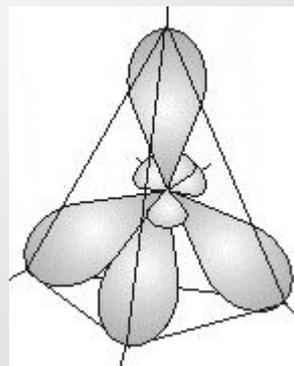
тетрагидридоборат(III) лития или боронат лития

Борогидриды лития и натрия используют в органических синтезах как сильные восстановители. Чаще используют **Na[BH₄]** – белое кристаллическое вещество, получают:

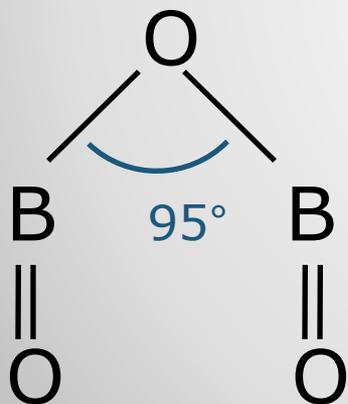
- $4\text{NaN} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{CH}_3\text{ONa}$
- **B(OCH₃)₃** – метиловый эфир ортоборной кислоты
- **Na[BH₄]** – боронат натрия

Тетрафторобораты очень разнообразны, хорошо растворимы в воде, мало растворимы - **$K[BF_4]$** , **$Rb[BF_4]$** , **$Cs[BF_4]$** .

Все эти комплексы соответствуют sp^3 -гибридному состоянию атома бора и имеют форму тетраэдра.



С кислородом бор образует борный ангидрид B_2O_3 – кристаллическое вещество. В газообразном состоянии молекула B_2O_3 имеет строение:



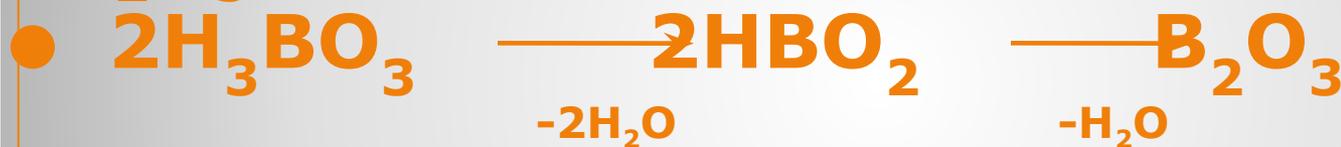
B_2O_3 необходимая составная часть эмалей, глазурей, а также термостойкого стекла. Борный ангидрид гигроскопичен.

При взаимодействии с водой вначале образуются метаборная кислота, а дальнейшее обводнение приводит к образованию ортоборной кислоты:

- $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HBO}_2$ метаборная кислота
- $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3$ ортоборная кислота

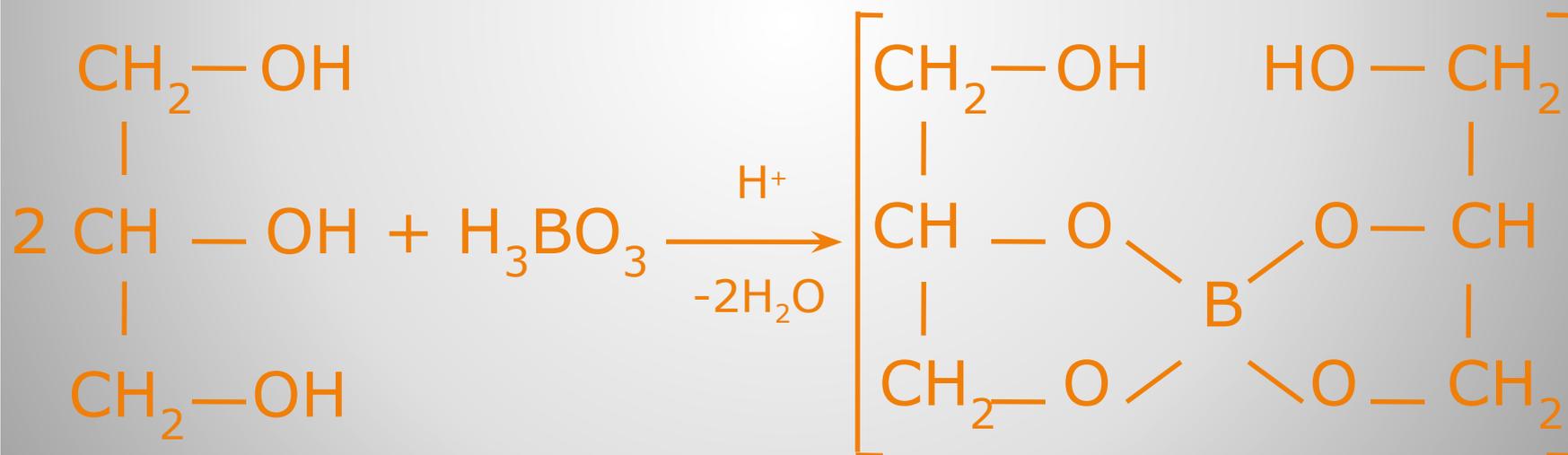
В разбавленном водном растворе существует только одна кислота H_3BO_3 – кристаллическое вещество, имеет слоистую структуру, в которой молекулы прочно объединены водородными связями. Плохо растворяется в воде, хорошо – в горячей.

Ортоборная кислота или ортоборат водорода при нагревании теряет воду, переходя в полимерные метабораты водорода HBO_2 и далее в

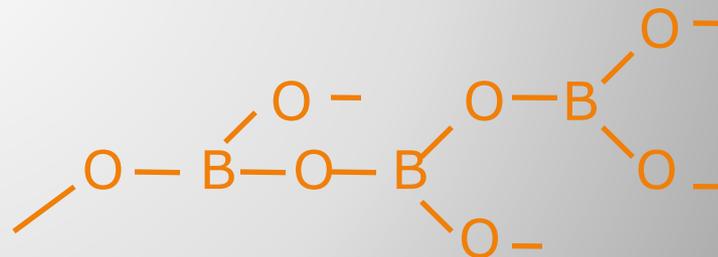
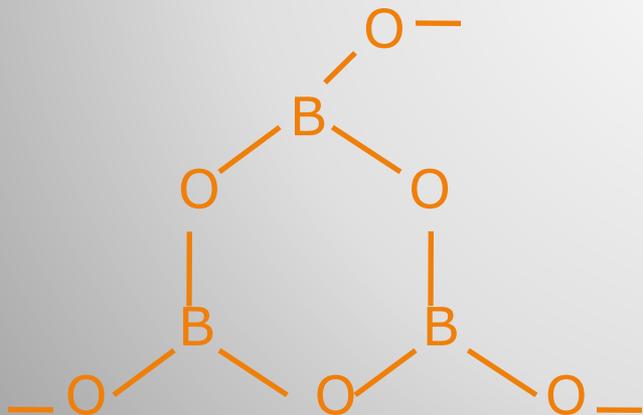


В ортоборной кислоте субъединицы $\text{B}(\text{OH})_3$ связаны друг с другом водородными связями и образуют бесконечные слои с симметрией, близкой к гексагональной.

H_3BO_3 и бораты образуют устойчивые комплексы с глицерином, при этом кислотные свойства ее усиливаются:



Соли борных кислот в своем большинстве полимеры. Так, в кристаллах NaBO_2 присутствует циклический метаборатный анион, а в $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ полиметаборатный анион, образующий бесконечные цепи в виде зигзагов:



Эти анионы состоят из плоских
треугольных структурных единиц VO_3



H_3VO_3 – слабая кислота. В отличие от
обычных кислот ее кислотные
свойства обязаны не отщеплению
протона, а присоединением OH -
ионов.



Качественной реакцией на H_3BO_3 и соли борных кислот является взаимодействие с H_2SO_4 (к) и метанолом (этанолом) при нагревании. Образуется борнометиловый эфир, который при поджигании горит очень красивым зеленым пламенем.



При нейтрализации H_3BO_3 не образуются ортобораты, содержащие ион BO_3^{3-} , а получают тетрабораты, метабораты:

- $4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Невозможность получения ортоборатов объясняется малой диссоциацией H_3BO_3 , приводящей к практически полному гидролизу ее солей:



Как и B_2O_3 , так и бораты легко образуют стекловидные фазы, что обуславливает их полимерное строение.

Применение в фармации.

Кислота борная, натрия тетраборат применяются наружно в качестве антисептических средств.

Алюминия гидроксид применяется в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства: наружно – для присыпок, внутрь – для лечения язвенной болезни, гастритов, входит в состав препарата **“Алмагель”**.

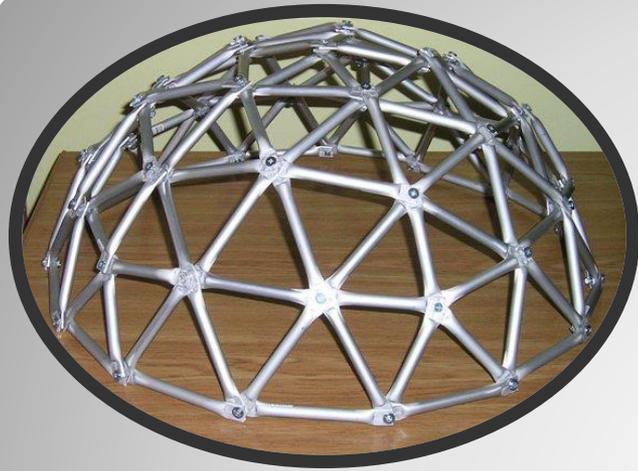
В фарманализе в методе кислотно-основного титрования применяют тетраборат натрия как установочное вещество.

АЛЮМИНИЙ

Характерная степень окисления +3.

КЧ=6; 4.

Содержание Al в земной коре составляет 2,8%.

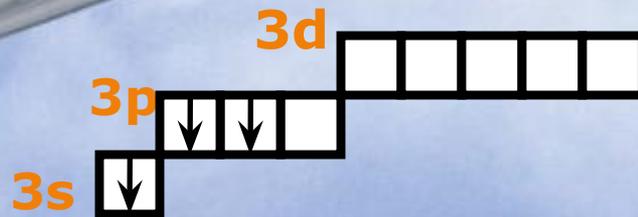


Основным сырьем для получения алюминия являются бокситы, содержащие до 60% глинозема Al_2O_3 . Перспективным является выделение его из алюминиевой руды нефелина - $\text{Na}_2\text{O} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2$. Встречается минерал криолит - $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Встречается чистый Al_2O_3 - минерал корунд. Драгоценные камни рубин и сапфир - это кристаллы корунда, окрашенные примесью оксида хрома (рубин) и оксидов титана и железа (сапфир).



На воздухе **алюминий** покрывается тончайшей пленкой Al_2O_3 , отличающейся большой прочностью. Это **объясняет** его устойчивость при комнатной температуре к действию кислорода и воды. Конфигурация внешних электронных оболочек - $3s^23p^1$.

Al^*



Наличие в валентном слое незаполненных p- и d-орбиталей дает возможности для донорно-акцепторного взаимодействия. Ион Al^{3+} проявляет склонность к комплексообразованию. Как вообще для s- и p-элементов, для Al^{3+} характерно образование комплексов с H_2O , OH^- , F^- , менее устойчивые с Cl^- , Br^- , I^- .

- При комплексообразовании в химическую связь могут вносить вклад свободные d-орбитали. Поэтому существуют комплексы с КЧ=6. Например: $[AlF_6]^{3-}$ - sp^3d^2 -гибридизация. В водных растворах солей Al содержатся октаэдрические комплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. С ионами H^- и Al^{3+} образует тетраэдрический комплекс $[AlH_4]^-$.

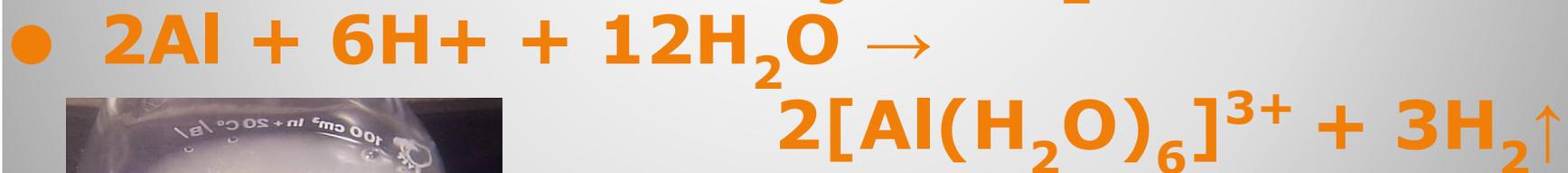
Металлический алюминий, поверхность которого покрыта защитной пленкой Al_2O_3 не реагирует с водой, но если ее разрушить, то происходит бурное взаимодействие с водой с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2 :



При нагревании **Al** энергично взаимодействует с O_2 , S , N_2 , но не реагирует с H_2 .



С кислотами **Al** активно взаимодействует с выделением водорода:



Однако очень разбавленные и очень концентрированные растворы HNO_3 и H_2SO_4 на Al практически не действуют – происходит пассивация. В умеренной концентрации растворов этих кислот Al растворяется.



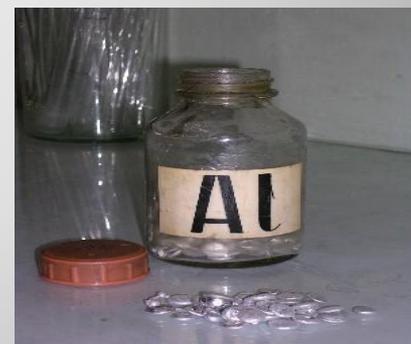
С растворами щелочей алюминий взаимодействует энергично, поскольку они растворяют оксидную защитную пленку:



гексагидроксоалюминат (III) натрия



● **Cu** – красная губчатая



Al не вступает в реакцию с водородом H_2 . Гидрид Al (**алан**) получают косвенным путем, действуя LiH в эфирном растворе на AlCl_3 :



AlH_3 – белый порошок, имеет полимерное строение, это соединение с дефицитом электронов.

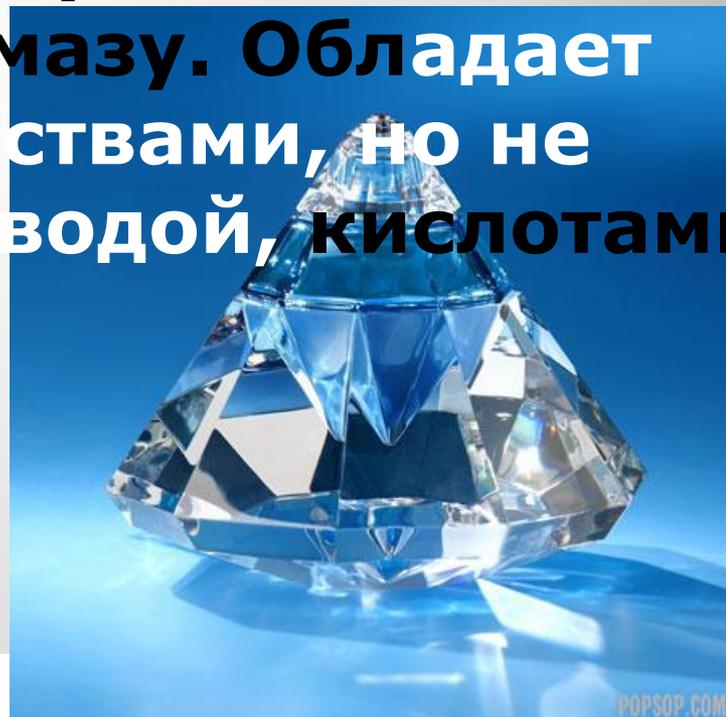
Если взять большое количество LiH, то получается гидридоалюминат или аланат лития:



Это устойчивое соединение, сильный восстановитель.

Оксид Al - Al_2O_3 – очень твердое тугоплавкое соединение, известно его 3 модификации – α β γ .

Al_2O_3 – корунд, по твердости он уступает только алмазу. Обладает амфотерными свойствами, но не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами.



Гидроксид алюминия - $\text{Al}(\text{OH})_3$

Получают:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ – полимерное соединение, формула условна $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это типичное амфотерное соединение:

- $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$

В отличие от многих гидроксидов d-элементов $\text{Al}(\text{OH})_3$ не растворяется в NH_3

Галиды алюминия (галогениды) получают прямым взаимодействием простых веществ. Это бесцветные кристаллические вещества.



<http://ukr-play.uaprom.net/>

AlCl_3 – малорастворимое и тугоплавкое вещество, остальные хорошо растворимы, причем при растворении их в воде выделяется большое количество теплоты. Соли сильно гидролизуются:



Гидролиз необратимый, первой стадией которой является отщепление H^+



Далее образуются различные полиядерные комплексы $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, которые остаются в растворе, поэтому не наблюдается образование осадка гидроксида, хотя протекание гидролиза можно легко заметить по изменению раствора. С фторидами щелочных металлов AlF_3 образует фтороалюминаты, наиболее устойчивый из них криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Биологическая роль

- **Алюминий и бор относятся к примесным микроэлементам. Концентрируются в сыворотке крови, легких, мозге, печени, печени, почках. Избыток алюминия тормозит синтез гемоглобина, блокируя активные центры ферментов, участвующих в кроветворении.**

- Избыток **бора** вреден для организма, так как он угнетает амилазы, протеиназы, уменьшает активность адреналина, нарушает в организме обмен углеводов и белков, что приводит к кишечным заболеваниям – энтеритам.



