

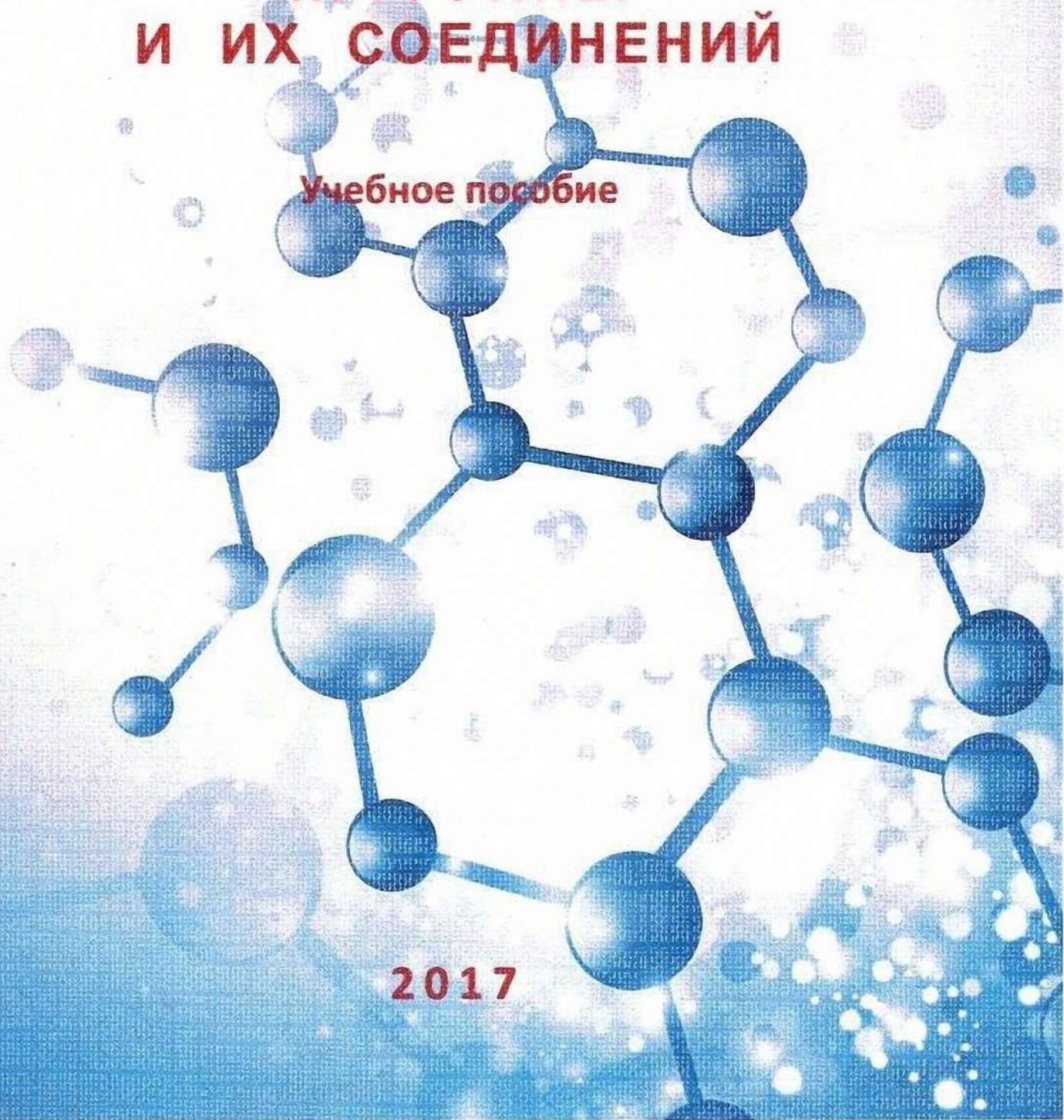


Д. И. Куликова

СВОЙСТВА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

2017



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Д. И. Куликова

СВОЙСТВА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2017

УДК 546.6(075)
ББК Г123я7
К90

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты:
проф. К(П)ФУ И. И. Стойков
доц. К(П)ФУ Л. С. Якимова

Куликова Д. И.
К90 Свойства р-элементов III группы и их соединений : учебное пособие / Д. И. Куликова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технолог. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2017. – 96 с.

ISBN 978-5-7882-2148-9

Содержит теоретический материал для подготовки к семинарским, практическим и лабораторным занятиям. Описан порядок выполнения лабораторных работ, представлены задания для самостоятельной работы, контрольные задания для оценки знаний студентов.

Предназначено для студентов всех направлений бакалавриата, изучающих дисциплины «Общая и неорганическая химия», «Дополнительные главы химии».

Подготовлено на кафедре неорганической химии.

УДК 546.6(075)
ББК Г123я7

ISBN 978-5-7882-2148-9

© Куликова Д. И., 2017

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2017

Воспитание творческих способностей в человеке основывается на развитии самостоятельного мышления. На мой взгляд, оно может развиваться в следующих основных направлениях: умение научно обобщать - индукция; умение применять творческие выводы для предсказания течения процессов на практике - дедукция; и наконец, выявление противоречий между теоретическими обобщениями и процессами, происходящими в природе - диалектика.

П.Л. Капица

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплины «Общая и неорганическая химия», «Дополнительные главы химии» отличаются преемственностью и фундаментальностью. Дисциплина «Общая и неорганическая химия» является составной частью непрерывного базового химического образования, начиная вузовское химическое образование, продолжая и развивая курс химии на довузовском этапе подготовки. Дисциплина «Общая и неорганическая химия» направлена на формирование целостного представления о химической науке, включает фундаментальные темы химической и инженерной подготовки в соответствии с принципом профессиональной направленности.

Необходимость изучения химии р-элементов III группы и образуемых ими соединений в дисциплине «Общая и неорганическая химия» студентами химических специальностей связана с широким их использованием в современной фармакологии, пищевой промышленности, в высокотехнологичном оборудовании. В настоящее время для создания оптических электронных приборов используются многокомпонентные

твердые растворы на основе *p*-элементов: двойные (*GaAs*, *InP*), тройные (*InGaAs*, *InAsSb*), четверные (*GaAlAsSb*, *InAsSbP*) и т. д. *p*-элементы вводят в состав магниевых, титановых, никель-алюминиевых сплавов для придания им высокой прочности, антикоррозионных свойств. В качестве наномембран и шаблонов для получения наноматериалов применяется уникальный по свойствам аморфный оксид алюминия, полученный анодным путем, с регулярно расположенными порами наноразмерного диаметра.

Установление периодичности в свойствах химических элементов и их соединений открывает возможности для синтеза новых соединений, для получения соединений с заданными свойствами. В дисциплине «Общая и неорганическая химия» важно изучение свойств химических элементов не только в отдельности, но и в периодической зависимости.

На примере химии *p*-элементов III группы рассмотрено проявление основных видов периодичности (основной, внутренней, вторичной, диагональной) в свойствах элементов и их соединений. В настоящем пособии показано влияние различия в энергии валентных *s*- и *p*-орбиталей на проявление максимальной степени окисления их в соединениях; влияние ковалентной составляющей на амфотерные свойства гидроксосоединений, рассмотрены причины диагональной периодичности элементов.

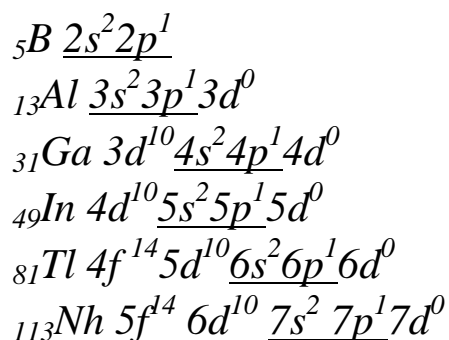
Высокая насыщенность курса при небольших сроках его изучения делает особо актуальными проблемы рационального планирования лекционных и практических занятий. Представленные в учебном пособии лабораторная работа, задачи для решения на практических занятиях, задания для самостоятельной работы студентов служат для диагностирования знаний и установления оперативной связи студент – преподаватель, повышения результативности учебного курса.

Вопросы для самостоятельной работы по химии *p*-элементов III группы составлены на основе основных разделов курса: строение атома; периодический закон и Периодическая система элементов Менделеева; химическая связь и введение в теорию химических процессов. Применение атомных, молекулярных, термодинамических и других характеристик *p*-элементов III группы позволяет студенту определить структуру и реакционную способность вещества при ответе на вопросы текущего контроля.

Автор выражает благодарность рецензентам – доктору химических наук, профессору кафедры органической химии химического института им. А. М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» И. И. Стойкову и кандидату химических наук, доценту кафедры органической химии химического института им. А. М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Л. С. Якимовой за полезные замечания и рекомендации.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Электронная конфигурация атома определяется положением элемента в периодической системе: бор – элемент второго, алюминий – третьего, галлий – четвертого, индий – пятого, галлий – шестого периодов.



Атомы р-элементов III группы периодической системы отличаются электронной конфигурацией, но имеют одинаковое число валентных электронов: два электрона на s- и один на p-орбиталях внешнего энергетического уровня. Атомы этих элементов отличаются также радиусом, координационным числом в соединениях, энергией валентных орбиталей. Каждый электрон атома движется в поле, которое определяется притяжением ядра и усредненным потенциалом отталкивания других электронов. Для оценки экранирования ядра внутренними электронами. Слэтером было предложено несколько эмпирических правил. Для этого введены понятия эффективного заряда ядра $Z_{эфф}$ и константы экранирования S .

Эффективный заряд ядра $Z_{эфф}$ – заряд ядра, который как бы просвечивает сквозь экран внутренних электронов и действует на данный электрон. При этом $Z_{эфф} = Z - S$.

Эффективный заряд ядра определяется из анализа спектра атома и влияет на значение энергии ионизации E_u :

$$E_u = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \cdot \frac{Z_{эфф}}{n^2}, \text{ эВ.}$$

В настоящее время определены $Z_{эфф}$ для атомов всех химических элементов периодической системы с помощью расчета полного электронного заряда внутри сферы с радиусом, равным расстоянию элек-

трона от ядра. Рассмотрим величины эффективных зарядов ядер $Z_{эфф}$ атомов бора и алюминия (табл.1) [25].

Таблица 1

Эффективные заряды ядер $Z_{эфф}$

Элемент	z	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$
		$Z_{эфф}$				
${}_5B$	5	4,68	2,58	2,42	-	-
${}_{13}Al$	13	12,59	8,21	8,96	4,12	4,07

Валентные электроны атомов бора и алюминия (табл.1) испытывают различное притяжение ядер, не равное заряду ядра нейтрального атома. s -Электроны внешних оболочек в меньшей степени экранированы по сравнению с p -электронами тех же оболочек. Различие в энергии валентных s - и p - орбиталей атома ($\Delta E = E_{np} - E_{ns}$) влияет на свойства химических элементов – радиус атомов, энергию ионизации, координационное число в соединениях (табл.2).

Таблица 2

Энергетическое различие валентных s - и p - орбиталей, изменение орбитальных и ионных радиусов p -элементов

III группы

Элемент	$\Delta E, эВ$	Орбитальный радиус, нм		Ионный радиус Э^{3+} , нм (к. ч. 4 и 6)
		ns	np	
${}_5B \underline{2s^2 2p^1}$	4,6	0,077	0,078	0,012 (к.ч.4)
${}_{13}Al \underline{3s^2 3p^1} 3d^0$	4,5	0,104	0,131	0,039 (к.ч. 4) 0,053 (к.ч. 6)
${}_{31}Ga \underline{3d^{10} 4s^2 4p^1} 4d^0$	5,9	0,096	0,126	0,062 (к.ч. 6)
${}_{49}In \underline{4d^{10} 5s^2 5p^1} 5d^0$	5,2	0,109	0,138	0,079 (к.ч. 6)
${}_{81}Tl \underline{4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1} 6d^0$	7,0	0,106	0,132	0,088 (к.ч. 6)

В ряду p -элементов III группы орбитальные радиусы, различие в энергии s - и p - орбиталей ΔE в атомах увеличиваются немонотонно, проявляя вторично-периодические свойства (см. табл.2).

Периодические свойства элементов – свойства химических элементов, определяемые электронной структурой атома, закономерно изменяющиеся по периодам и группам периодической системы.

Внутренняя (горизонтальная), *вторичная* (вертикальная) периодичность – проявление немонотонного изменения ряда свойств элементов в пределах данного периода, данной группы периодической системы, связанной с особенностями в электронной структуре атома.

Наименьшее энергетическое различие в энергии валентных s - и p -орбиталей наблюдается в атомах бора и алюминия, наибольшее - в атоме таллия (см. табл.2), что приводит к различию свойств химических элементов. Высшая степень окисления $+3$ p -элементов III группы наиболее характерна для бора и алюминия. Небольшое значение ΔE приводит к проявлению бором в соединениях координационного числа 4; алюминием – к. ч. 4 и 6 в равной степени.

Изменение электронной конфигурации атомов в ряду ${}_5B - {}_{13}Al - {}_{31}Ga - {}_{49}In - {}_{81}Tl$, энергетического различия в энергии валентных s - и p -орбиталей влияет на немонотонность изменения радиусов. Электронная конфигурация ${}_{13}Al$ и ${}_5B$ отличается большим числом заполненных электронных слоев в атоме алюминия, что сопровождается увеличением радиуса его атома. В то же время радиус атома галлия меньше радиуса атома алюминия, хотя в его атоме на восемнадцать электронов больше. Заряд ядра галлия возрастает почти в три раза по сравнению с зарядом ядра алюминия, но его валентные s - и p - электроны попадают еще и под экран $3d$ -электронов, которые «подтягивают» внешние электроны к ядру. Поскольку экранирующие свойства $3d$ -электронов проявляются в атоме галлия незначительно, а заряд ядра его атома существенно больше, радиус атома галлия меньше, чем у алюминия.

Уменьшение радиуса атома до значения меньшего, чем ожидалось на основании простой экстраполяции по группе, называется *d-сжатием* и *f-сжатием* (влияние электронной конфигурации d - и f -электронов соответственно на радиус атома). В результате эффектов экранирования и проникновения к ядру энергетические уровни в многоэлектронных атомах имеют следующий порядок: $ns < np < nd, nf$.

В атомах $_{31}\text{Ga}$ и $_{49}\text{In}$ при различном значении заряда ядер валентные электроны испытывают влияние только d -сжатия, поэтому радиус атома индия закономерно увеличивается. Атомы $_{49}\text{In}$ и $_{81}\text{Tl}$ имеют близкие по величине радиусы атомов благодаря тому, что в атоме таллия при наличии d -сжатия присутствует влияние $4f$ -электронов.

В ряду $_{5}\text{B} - _{13}\text{Al} - _{31}\text{Ga} - _{49}\text{In} - _{81}\text{Tl}$ проявление элементами максимальной степени окисления в соединениях уменьшается. Алюминий и бор преимущественно образуют соединения в степени окисления +3. Проявление алюминием степени окисления +1 в соединениях возможно при очень высокой температуре и чаще встречается в твердых соединениях. Благодаря большему различию в энергии валентных s - и p -орбиталей в атоме таллия, его $6s$ -электроны испытывают большее притяжение ядра и менее активно принимают участие в образовании химической связи с другими атомами («инертные» $6s$ -электроны). Поэтому для таллия более характерна степень окисления +1 в его соединениях. Лишь для галлия существуют твердые GaI и $\text{Ga}[\text{AlCl}_4]$. Степень окисления нихония +1 возможна и, как и у таллия, будет наиболее устойчивой степенью окисления; однако отличия от химии таллия весьма значительны.

Рассмотрим изменение энергии ионизации в ряду $_{5}\text{B} - _{13}\text{Al} - _{31}\text{Ga} - _{49}\text{In} - _{81}\text{Tl}$. По электронной конфигурации бор должен относиться к металлам, но энергия, которая

Первая энергия ионизации атомов E_{u1} соответствует энергии, необходимой для отрыва от нейтрального атома наименее связанного с ядром p -электрона. Значения энергии ионизации E_{u2} , E_{u3} соответствуют отрыву электронов от положительно заряженных ионов, поэтому $E_{u1} < E_{u2} < E_{u3}$ для каждого p -элемента III группы.

Значения энергии ионизации E_{u1} , E_{u2} , E_{u3} атомов в ряду $_{5}\text{B} - _{13}\text{Al} - _{31}\text{Ga} - _{49}\text{In} - _{81}\text{Tl}$ увеличиваются немонотонно (рис.1, табл.3). Сумма

энергий ионизации $\sum_{i=1}^3 E_i$ изменяется также немонотонно: наибольшее значение соответствует бору, а наименьшее значение – алюминию и индию (вторичная, вертикальная периодичность).

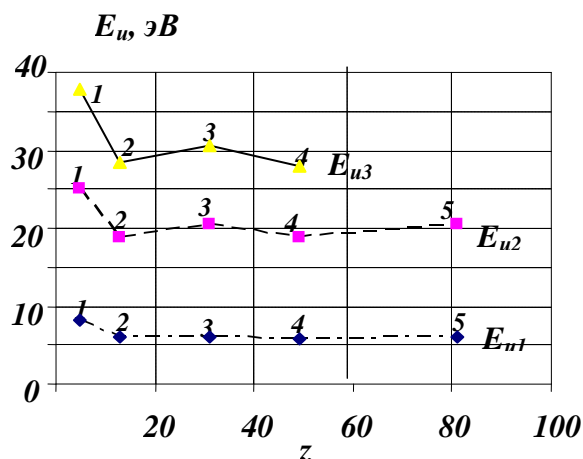


Рис.1. Первая (E_{u1}), вторая (E_{u2}) и третья (E_{u3}) энергии ионизации атомов p -элементов III группы (1 - $_5B$, 2 - $_{13}Al$, 3 - $_{31}Ga$, 4 - $_{49}In$, 5 - $_{81}Tl$).

Энергия ионизации E_{u1} атома алюминия значительно меньше энергии ионизации бора благодаря большему радиусу при близком энергетическом различии валентных s - и p - орбиталей и меньшему влиянию заряда ядра. Алюминий и галлий имеют близкие радиусы атомов, и как следствие, небольшое увеличение энергии отрыва первого электрона атома галлия. Появление $3d$ -электронов в атоме галлия усиливает межэлектронное отталкивание, что приводит к увеличению энергии валентных $4s$ - и $4p$ - электронов. Увеличение заряда ядра атома напротив – к понижению их орбитальной энергии. В целом, воздействие $3d$ -электронов при увеличении заряда ядра атома приводит к повышению стабильности валентных электронов и увеличению значений их энергии ионизации.

Для отрыва трех валентных электронов от атома галлия (табл.3) требуется большая энергия, чем от атома алюминия. Внутренняя электронная структура атомов галлия и индия одинаковая, но при большем радиусе атома индия требуется меньшая энергия отрыва его валентных электронов. Увеличение энергии ионизации атома таллия связано с эффектом d - и f - сжатия его электронов и увеличением заряда ядра.

Таблица 3

**Энергии ионизации атомов (E_{u1} , E_{u2} , E_{u3}) и
электроотрицательности p -элементов III группы**

Свойства	${}_5B$	${}_{13}Al$	${}_{31}Ga$	${}_{49}In$	${}_{81}Tl$
E_{u1} , эВ	8,30	5,99	6,09	5,78	6,11
E_{u2} , эВ	25,16	18,80	20,51	18,90	20,40
E_{u3} , эВ	37,90	28,40	30,70	28,00	-
$\sum_{i=1}^3 E_i$, эВ	71,36	53,19	57,3	52,68	
\mathcal{EO}	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8

Элементы Ga , In , Tl проявляют в соединениях устойчивое состояние в степени окисления +1, которая не характерна для алюминия. Устойчивость этого состояния возрастает в ряду $Ga < In < Tl$. Для таллия степень окисления +1 более стабильна чем +3. Такая особенность объясняется высокой устойчивостью и относительной инертностью пары электронов на s -орбитали и уменьшением прочности связи внешних электронов.

Вследствие релятивистских эффектов взаимодействия одного $7p$ -электрона с двумя $7s$ -электронами, происходит повышение энергии ионизации нихония до 704,9 кДж/моль, что гораздо выше энергии ионизации таллия.

В изменении электроотрицательности p -элементов III группы (см. табл. 3) также проявляется вторичная периодичность.

Электроотрицательность (по Полингу) – способность атома притягивать или отдавать электроны при образовании химических соединений и определяется как среднее арифметическое энергии ионизации и сродства к электрону данного элемента: $\mathcal{EO} = \frac{1}{2}(E_u + E_a)$. Различная способность двух атомов притягивать к себе электроны является причиной *полярности* химической связи в молекуле. От того, насколько велико различие в природе элементов, химическая связь в соединениях является более ионной или более ковалентной. Радиусы атомов галлия, индия, таллия больше радиуса алюминия, и из-за более плотного экранирования внешних электронов от ядра проявляют металлические свойства более активно.

По величине радиуса атома, свойствам, электроотрицательности бор – типичный неметалл и образует в основном ковалентные соединения. В ряду ${}_{13}Al - {}_{31}Ga - {}_{49}In - {}_{81}Tl$ наблюдается усиление ионной связи в соединениях и увеличение проявления ими основных свойств.

2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

2.1. Общая характеристика свойств простых веществ р-элементов III группы

Различие свойств в группах р-элементов (электроотрицательность, энергия ионизации, сродство к электрону) приводит к образованию различных кристаллических структур.

Кристаллы химического элемента – простые вещества, которые можно представить как регулярные повторения одинаковых структурных единиц, представляющие собой атомы, молекулы или ионы. При отсутствии направления химических связей, электрически нейтральные атомы (ионы, молекулы) свободно и максимально плотно располагаются в пространстве и образуют плотноупакованные кристаллические структуры. Структура и тип кристалла зависят от свойств химического элемента в ряду ${}_5B - {}_{13}Al - {}_{31}Ga - {}_{49}In - {}_{81}Tl$.

Бор. Бор впервые был получен в 1808 г. французскими химиками Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром. Название элемента бора произошло от наиболее известного соединения бора – буры (лат. *borax*). Более ста лет химикам не удавалось выделить бор в чистом виде и лишь в 1909 г. был получен бор чистотой 99 %.

Основными источниками бора являются бура $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$, Colemanит $Ca_2[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$. Содержание бора в земной коре – $1 \cdot 10^{-3}$ %, в морской воде – $4,41 \cdot 10^{-4}$ %.

Простое вещество бор имеет атомную решетку, состоящую из икосаэдров B_{12} (двенадцатигранников). Бор относится к неметаллам, существует в нескольких аллотропных модификациях (различных структурных формах). Для бора характерны три *аллотропные модификации*, которые имеют различное расположение икосаэдров B_{12} в пространстве.

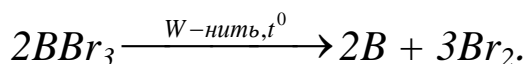
Структура *α-ромбоэдрического бора* состоит из правильных икосаэдров B_{12} , близкой к плотной кубической упаковке; с имеющимися внутри слоя дополнительными трехцентровыми связями B-B-B, а между слоями – связями B-B. Связи между структурными единицами сла-

бее, чем внутри самих структурных единиц. Эту модификацию бора получают пиролизом BI_3 .

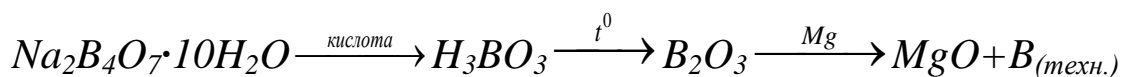
Кристаллическая β -модификация ромбоэдрического бора состоит из двенадцати икосаэдров, расположенных икосаэдрически вокруг центральной частицы $[B_{12}]$, его состав $B_{12}(B_{12})_{12}$. Кристаллический бор имеет темно-серую окраску, обладает полупроводниковыми свойствами ($\Delta E = 1,5$ эВ), имеет высокую температуру плавления ($T_{пл} = 2200 \pm 100^\circ C$), плохо проводит электрический ток, химически инертен.

Модификация бора $B_{(метр.)}$ состоит из икосаэдров $[B_{12}]$, между которыми образуются связи $B-B$ и из одиночных атомов B , тетраэдрически координирующих четыре икосаэдра $[B_{12}]$.

Бор в промышленности получают в основном методом металлотермии. Но этот метод дает продукт, загрязненный примесями. Одним из способов получения чистого бора является термическое разложение паров бромида бора



Аморфный бор представляет собой темный порошок, не взаимодействует с кислородом, водой, кислотами и щелочами. Аморфный бор образует бориды с большинством металлов, его получают из природных боратов, таких как бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.



Аморфный бор применяется для получения боросиликатных стекол, синтетических моющих средств и ингибиторов горения.

Алюминий. Алюминий в виде чистого металла был получен в 1825 г. датским физиком Г. Х. Эрстедом, несмотря на то, что соединения алюминия известны с древнейших времен. В V в. до н.э. в Египте добывали квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которые использовали в качестве вяжущего и дубящего средства.

Основными источниками алюминия являются бемит $\gamma-AlO(OH)$ и гиббсит $Al(OH)_3$. Содержание алюминия в земной коре составляет $10^{-5}\%$. Алюминий – легкий, твердый, прочный, пластичный металл серебристо-белого цвета. Структура металлического алюминия – гранецентрированная плотноупакованная кубическая решетка. Металл имеет низкую плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$), является хорошим проводником тепла и электричества, коррозионно устойчив вследствие образования на по-

верхности металла прочной пленки оксида. В зависимости от условий эксплуатации толщину оксидной пленки на металле увеличивают до 500 микрон.

Алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Использование данной смеси позволяет вести процесс электролиза при достаточно низкой температуре ($T \approx 950^\circ C$). При электролизе расплава на катоде выделяется алюминий: $Al_{(ж)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(ж)}$.

Затраты на высокотемпературный электролиз получения алюминия в значительной степени компенсируются распространенностью боксита, глинозема и экономической эффективностью крупнотоннажного производства.

Алюминий – один из наиболее используемых металлов. Алюминий широко применяется в виде металла и сплавов в самолетостроении, строительной промышленности. Его применяют в промышленности при получении особо прочных сплавов, при изготовлении химической аппаратуры, в космической промышленности используют в качестве теплоизоляционного экранирующего материала; алюминиевая фольга применяется в пищевой и фармацевтической промышленности.

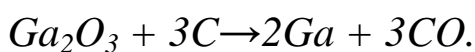
Галлий. В конце 1870 г. Д. И. Менделеев на основе периодической системы предсказал существование элемента «экаалюминия» и описал очень точно его свойства.

В 1875 г. Лекок де Буабодран открыл новый элемент, который по всем своим свойствам был аналогичен, и в 1875 г. Поль-Эмиль Лекок де Буабодран открыл элемент, который назвал галлием в честь своей родины Франции (лат. Gallia). Впоследствии он писал: «Профессор из Санкт-Петербурга, никогда не державший галлия в руках и даже не видевший его спектра, оказался прав...».

Галлий – серебристо-белый металл, мягкий как свинец, устойчив к воздействию воздуха и воды. Простое вещество галлия имеет тетрагональную графитоподобную структуру. Галлий характеризуется самым большим температурным диапазоном существования в жидком состоянии по сравнению со всеми другими элементами. Низкая температура плавления галлия ($T = 29,8^\circ C$) связана с необычной структурой металла, которая содержит частицы Ga_2 , сохраняющиеся в расплаве. Температура кипения галлия высокая и составляет $2230^\circ C$. Жидкий галлий

имеет склонность к переохлаждению, его расплав долго не застывает. При затвердевании галлий расширяется, подобно висмуту и сурьме, что обуславливает его применение в качестве термометрической жидкости в кварцевых термометрах для измерения температуры до 1000°С. Галлий используют в качестве теплоносителя в атомных реакторах. В сигнальной технике применяют его сплав ($T_{пл} = 17^\circ\text{C}$): 82% *Ga*, 12% *Sn*, 6% *Zn*.

Галлий – более распространенный металл по сравнению с литием, бором, но содержится в основном в следовых количествах в алюминиевых и цинковых рудах. Его получают из оксида как побочный продукт при очистке алюминия. Чистый металл получают электролизом его солей или восстановлением оксида углем, водородом при нагревании:

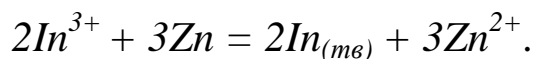


В сплаве с фтором, мышьяком или сурьмой галлий обладает свойствами полупроводника, используется в светодиодах и в производстве микроволнового оборудования. Галлий – перспективный материал для использования в солнечных батареях: солнечные элементы из *GaAs* стойки к радиации.

Индий. Был открыт в 1863 г. немецкими химиками Ф. Райхом и Т. Рихтером. Но только в 1869-1870 гг. Д. И. Менделеев и независимо от него немецкие ученые Л. Мейер и Р. Бунзен правильно определили атомную массу индия и его положение в периодической системе.

Индий – легкоплавкий серебристо-белый металл с гранецентрированной тетрагональной структурой. Легкоплавкие сплавы индия используются в предохранительных устройствах. Способность индия отражать световые лучи значительно выше других блестящих металлов, таких как серебро, что позволяет применять его для изготовления зеркал в точных приборах, для покрытия рефлекторов. Благодаря устойчивости индия по отношению к воздуху, воде его используют как антикоррозионное покрытие для различных металлов; известен сплав индия и галлия ($T_{пл} = 16^\circ\text{C}$): 24% *In* и 76% *Ga*.

Широко применяются полупроводниковые материалы на основе индия: антимонид *InSb*, арсенид *InAs*, фосфид *InP* в транзисторах, термисторах. Для получения индия его соединения переводят в раствор и восстанавливают цинком:



Таллий. Был открыт в 1861 г. английским ученым У. Круксом (греч. «таллос» – зеленая ветка). Таллий – мягкий, ковкий серебристо-серый металл с объемно-центрированной кубической структурой, его используют для получения кислотоупорных сплавов (70% *Pb*, 20% *Sn*, 10% *Tl*), способных выдерживать смесь концентрированных кислот *HCl*, *HNO₃* и *H₂SO₄*. Таллий можно подвергать холодной прокатке на фольгу и прессованию на проволоку, однако при волочении он рвется из-за своей низкой прочности. Получают таллий из сульфидных минералов, как и индий. Его осаждают в виде галогенидов или сульфидов, из которых металл восстанавливают цинком $2Tl^{+1} + Zn^0 \rightarrow 2Tl^0 + Zn^{2+}$. Для защиты от окисления металл хранят под слоем парафинового масла. Сульфид таллия используют для изготовления фотоэлементов, чувствительных к воздействию инфракрасного излучения, широко применяемых в авиации. Соли таллия используют в качестве катализаторов в органическом синтезе, а также как антидетонаторы топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Нихоний. 113-й элемент периодической системы получил название – нихоний (лат. *Nihonium*, Nh) по рекомендации ИЮПАК в честь одного из двух вариантов названия страны – Нихон, что переводится как «Страна восходящего солнца». Исследования проводились совместно с Ливерморской национальной лабораторией (США) в Объединённом институте ядерных исследований (Дубна, Россия) на циклотроне У-400 с использованием дубненского газонаполненного сепаратора ядер отдачи (DGFRS). В этих экспериментах в результате бомбардировки мишени из америция ионами кальция были синтезированы изотопы элемента 115 (в настоящее время получившего название – московий, Mc): три ядра ²⁸⁸Mc и одно ядро ²⁸⁷Mc. Все четыре ядра в результате α-распада превратились в изотопы элемента 113 (²⁸⁴Nh и ²⁸³Nh). Нихоний предположительно является тяжелым (с расчетной плотностью 16 г/см³) непереходным легкоплавким металлом (расчетная температура плавления 430 °C). Расчетные химические свойства нихония показали, что он менее реакционноспособен, чем таллий, и больше похож на металлы подгруппы меди. Нихоний обладает самым сильным сродством к электрону среди всей подгруппы бора (0,64 эВ). Поэтому он может быть и окислителем, в отличие от других р-элементов III группы.

2.2. Химические свойства простых веществ элементов III группы

p-

Рассмотрим свойства простых веществ p-элементов III группы (табл.4). В ряду ${}_5B - {}_{13}Al - {}_{31}Ga - {}_{49}In - {}_{81}Tl$ признаки неметаллических элементов уменьшаются, а металлические свойства простых веществ увеличиваются.

Аллотропные модификации бора образованы преимущественно за счет ковалентной связи, что обуславливает его высокую температуру плавления и незначительную стандартную энтропию.

Таблица 4

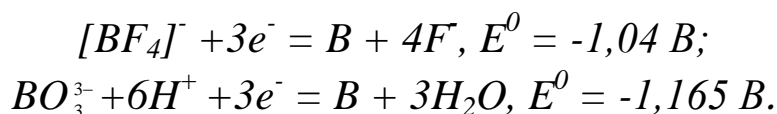
Свойства простых веществ p-элементов III группы

Свойства	${}_5B$	${}_{13}Al$	${}_{31}Ga$	${}_{49}In$	${}_{81}Tl$
$T_{пл}, ^\circ C$	2300	660	29,8	157	304
$T_{кип}, ^\circ C$	3700	2500	2230	2075	1457
Плотность $\rho, г/см^3$	2,34	2,70	5,90	7,36	11,85
Электрическая проводимость ($Hg=1$)		0,6	2,0	12,0	5,0
$E_{298}^0, В \quad \mathcal{E}^{3+} + 3e^- = \mathcal{E}$	-	-1,66	-0,53	-0,34	-
$\mathcal{E}^+ + e^- = \mathcal{E}$	-	-	-	-	-0,34
$S_{298}^0, Дж/(моль \cdot град)$	5,86	28,35	41,40	57,82	64,18

Увеличение стандартной энтропии в ряду $Al_{(к)} - Ga_{(к)} - In_{(к)} - Tl_{(к)}$ связано с увеличением мягкости этих металлов. По твердости галлий близок к свинцу, индий и таллий еще мягче. Эти металлы обладают небольшой температурой плавления, что позволяет использовать разнообразные легкоплавкие сплавы на их основе. Для таллия характерен подобный олову полиморфизм, т. е. возможность перехода при изменении температуры из одной кристаллической модификации в другую (из гексагональной плотной в кубическую плотную упаковку).

Химические свойства простых веществ обусловлены природой химической связи в них, структурой их кристаллов.

Для бора характерно образование комплексов анионного типа $[BF_4]^-$, BO_3^{3-} :

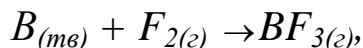


Для амфотерного алюминия характерно образование комплексов как катионного $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, так и анионного $[AlF_6]^{3-}$ типа.

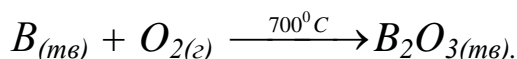
Металлы галлий, индий, таллий находятся в ряду напряжений перед водородом. Для галлия и индия характерны соединения $Ga(III)$, $In(III)$, для таллия – $Tl(I)$.

Рассмотрим отношение металлов к кислотам и щелочам.

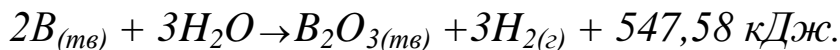
Бор. При обычной температуре взаимодействует только с фтором



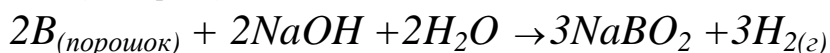
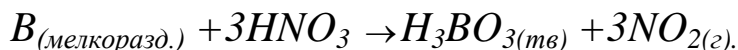
В интервале температур 400-700°С бор взаимодействует с кислородом, серой, хлором



Выше 900°С бор при взаимодействии с азотом, образует нитрид BN – прекрасный материал для огнеупоров, так как по своим качествам близок к графиту, при высокой температуре разлагает водяной пар

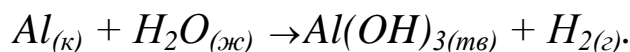


Концентрированные растворы азотной, серной кислот окисляют его до борной кислоты:

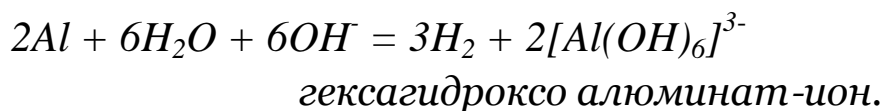
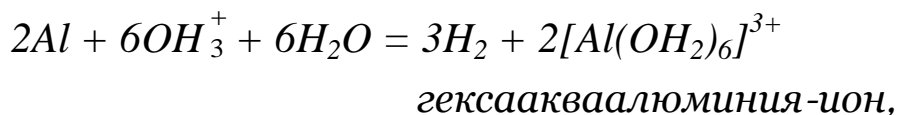


Кристаллический бор устойчив к щелочам даже при кипячении.

Алюминий. Химически активен, чистый металл взаимодействует с водой

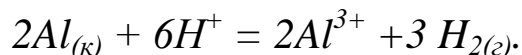
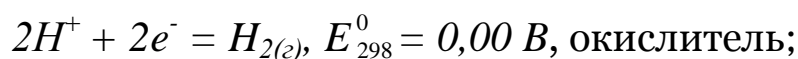
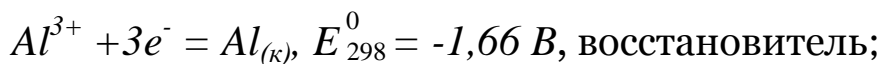


Вследствие большого сродства к кислороду на поверхности металла образуется оксидная пленка, что приводит к устойчивости алюминия к очень разбавленным кислотам, а в кислотах средней концентрации растворяется очень медленно. Алюминий, проявляя амфотерные свойства, растворяется в растворах кислот и щелочей:



Возможность протекания реакций рассчитаем с помощью электродных потенциалов полуреакций:

1) в кислой среде:



В данной окислительно-восстановительной системе принимают участие 6 моль электронов ($n = 6$). Электродный потенциал этой системы:

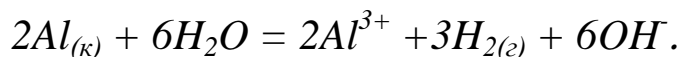
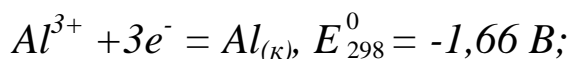
$$E^0 = E_{окисл}^0 - E_{восст}^0 = 0,00 - (-1,66) = 1,66 \text{ В.}$$

По уравнению $-\Delta G^0 = n \cdot F \cdot E^0$ рассчитываем

$$\Delta G^0 = -6 \text{ моль} \cdot 96484,56 \text{ Кл/моль} \cdot 1,66 \text{ В} = -960986,2 \text{ Дж} = -960,99 \text{ кДж.}$$

Процесс возможен.

2) в щелочной среде:



Электродный потенциал этой системы:

$$E^0 = -0,828 - (-1,66) = 0,832 \text{ В,}$$

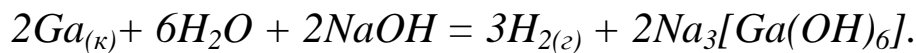
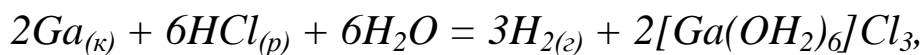
$$\Delta G^0 = -6 \text{ моль} \cdot 9648,56 \text{ Кл/моль} \cdot 0,832 \text{ В} = -481650,92 \text{ Дж} = -481,65 \text{ кДж.}$$

Процесс также возможен.

На холоде алюминий подвергается пассивации концентрированным раствором азотной (свыше 68 %) или серной (свыше 90 %) кислот:



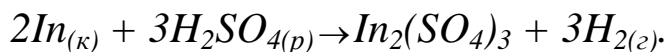
Галлий. Проявляет амфотерные свойства и растворяется в разбавленных соляной, серной кислотах с образованием аквакомплексов $Ga(III)$ и галлат-ионов в щелочных растворах:



По отношению к воде галлий устойчив, не разлагает ее даже при 100°C . Жидкий галлий – очень агрессивный металл, при повышенной температуре взаимодействует со многими металлами. До температуры 600°C галлий не взаимодействует только с вольфрамом, танталом, рением и бериллием.

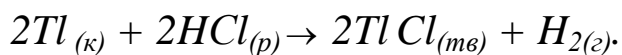
Индий. При комнатной температуре не тускнеет на воздухе, на нем образуется оксидная пленка при нагревании выше 800°C , горит

фиолетово-синим пламенем, образуя In_2O_3 . Индий растворяется в соляной, серной разбавленных кислотах, в плавиковой кислоте – только при нагревании



С азотом, водородом, щелочами индий не взаимодействует. Индий отличается хорошей жидкотекучестью, что позволяет получать из него высококачественные отливки, обладает высокой пластичностью, легко обрабатывается давлением при комнатной температуре. Добавка индия к подшипниковым сплавам повышает их прочность, твердость, увеличивает коррозионную стойкость, улучшает смачиваемость.

Таллий. По химическим свойствам значительно отличается от галлия и индия. В химических соединениях таллий может проявлять степень окисления +1, +3; возможно образование соединений, состав которых он входит одновременно в двух степенях окисления. Однако соединения, в которых таллий одновалентен, более устойчивые по сравнению с трехвалентными, поэтому он имеет большое сходство со щелочными металлами, образуя аналогичные соединения, в частности хорошо растворимые в воде гидроксиды, растворимые нитраты, карбонаты. Аналогично щелочным металлам таллий (I) входит в состав квасцов, шенитов, образует полисульфиды, полииодиды. Многие соединения таллия (I) изоморфны. В то же время подобно Ag , Cu , Au , Hg , одновалентный таллий дает малорастворимые в воде галогениды и сульфиды, при этом галлогениды таллия подобно галогенидам серебра светочувствительны. На воздухе металлический таллий быстро темнеет и покрывается черной пленкой оксида Tl_2O , которая замедляет процесс дальнейшего окисления. Таллий хорошо растворяется в азотной, серной, соляной кислотах с образованием солей. В соляной кислоте таллий растворяется с трудом, так как образуется пленка малорастворимого хлорида таллия



С щелочами металлический таллий не вступает в реакцию. В присутствии кислорода таллий постепенно растворяется в воде с образованием гидроксида $TlOH$. При нагревании таллий реагирует с серой и фосфором, образуя Tl_2S и Tl_3P .

Примерно 75 % таллия используется в электронике, электротехнике и инфракрасной технике, 7 % – в сельском хозяйстве, 3 % – в фармакологии.

Нихоний. Менее реакционноспособный по сравнению с другими р-элементами III группы. Расчетная плотность нихония составляет 16 г/см³, расчетная температура плавления составляет 700 К, а температура кипения – 1430 К.

Ожидается, что гидроксид нихония в отличие от гидроксида таллия, будет слабым основанием легко разлагающимся до Nh₂O. Моногалогениды нихония(I), подобно галогенидам таллия(I) и серебра(I) (кроме фторидов), в воде будут малорастворимыми. Кроме степеней окисления –1 и +1, нихоний сможет проявлять степени окисления +2, +3 и даже +5.

3. СОЕДИНЕНИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

3.1. Общая характеристика оксо- и гидроксосоединений р-элементов III группы

Основные сведения о свойствах оксосоединений р-элементов III группы представлены в табл.5.

Таблица 5

Свойства оксидов р-элементов III группы

Свойства	$B_2O_{3(к)}$	$\alpha - Al_2O_{3(к)}$	$\alpha - Ga_2O_{3(к)}$	$In_2O_{3(к)}$	$Tl_2O_{3(к)}$
1	2	3	4	5	6
$\Delta \text{ЭО}$	1,49	2,03	1,68	2,01	2,06
$\Delta G_{f,298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-1193,7	-1582,0	-998,2	-831,9	-321,4
$\Delta H_{f,298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-1254,0	-1676,0	-1089,0	-925,9	-390,4

1	2	3	4	5	6
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	450	2050	1795	1910	716
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	2250	3000	-	-	1169
Соответств. гидроксо- соединения	H_3BO_3 , HBO_2 , $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$	$\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3AlO_3	$\text{Ga}(\text{OH})_3$, H_3GaO_3	$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
ПР $\text{Э}(\text{OH})_3$	-	$6 \cdot 10^{-32}$	$2 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{-45}$

В ряду $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ происходит увеличение различия в электроотрицательности элементов, образующих оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$. Соответственно в этом ряду оксидов изменяется химическая связь от преимущественно ковалентной (B-O) к увеличению доли ионной связи (Э-O).

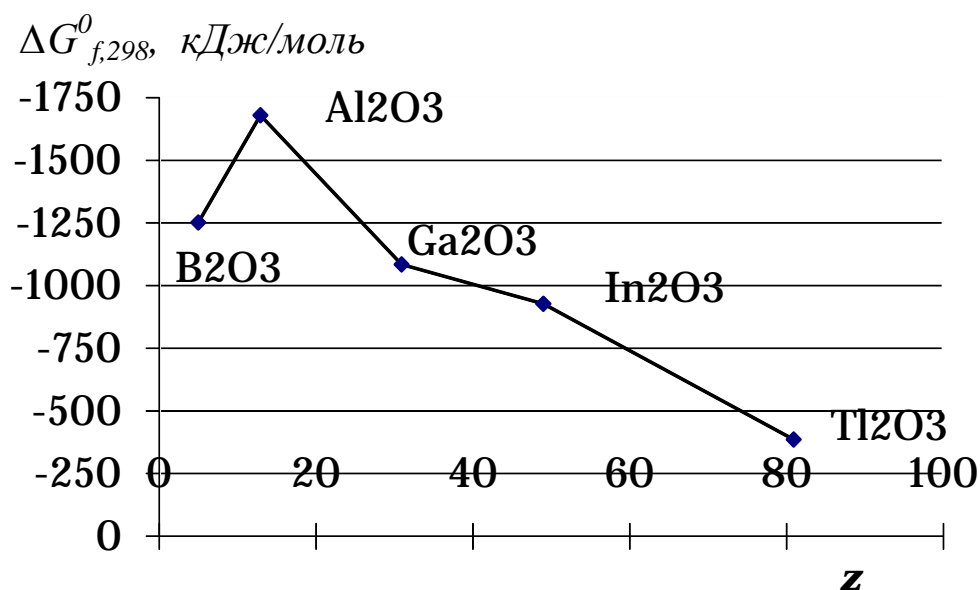


Рис.2. Зависимость энергии образования $\text{Э}_2\text{O}_3$ от порядкового номера элемента

При этом доля ионной связи в ионно-ковалентном оксиде алюминия больше, чем в оксиде галлия. Благодаря различию химической связи в оксидах: B_2O_3 — кислотный оксид, Al_2O_3 и Ga_2O_3 — амфотерные оксиды, в меньшей степени амфотерен In_2O_3 , оксид и гидроксид $\text{Tl}(\text{III})$ проявляют преимущественно основные свойства.

Зависимость энергии образования $\Delta G_{f,298}^0 \text{Э}_2\text{O}_{3(\kappa)}$ от порядкового номера элемента z (рис.2) показывает, что в ряду $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ устойчивость оксидов проходит через максимумы и минимумы. В целом устойчивость их уменьшается, а самым устойчивым оксидом является Al_2O_3 . Причиной уменьшения устойчивости оксидов является увеличение ионных радиусов Э(III) (табл.2), что способствует ослаблению химической связи Э-О. Меньшая устойчивость Tl_2O_3 согласуется с более характерной для таллия степенью окисления (+1) в его соединениях. Легко взаимодействуя с кислородом, таллий образует два типа оксида – Tl_2O и Tl_2O_3 . При температуре выше 100°C Tl_2O_3 заметно диссоциирует



Оксид таллия Tl_2O – черный гигроскопичный порошок, имеющий плотность $10,2 \text{ Мг/м}^3$, температуру плавления 580°C и кипения 1100°C . Оксид таллия Tl_2O_3 – темно-коричневый порошок с кубической о.ц.к. решеткой, плотность $7,44 \text{ Мг/м}^3$ и температурой плавления 770°C .

В изменении температуры плавления оксидов (табл.5, см. рис.2), их термодинамических характеристик наблюдается проявление вторичной периодичности.

3.2. Оксид бора (III) и борные кислоты

Основными природными соединениями бора являются $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура), H_3BO_3 (сассолин), MgHBO_3 (ашарит), CaB_2O_4 , $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{20}$, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Формулы приведенных соединений свидетельствуют о том, что для бора (III) характерны полимерные соединения, основными структурными единицами в которых являются BO_3 и BO_4 .

Оксид бора B_2O_3 – ковалентное соединение, кислотный оксид, имеющий две основные модификации. При комнатной температуре B_2O_3 обычно встречается в *стеклообразной* форме ($\Delta H_{f,298}^0 = -1254 \text{ кДж/моль}$), которая имеет сетчатую структуру, состоящую из беспорядочно ориентированных групп $(\text{BO}_3)_n$. *Кристаллическая* модификация

имеет структуру спиральных цепей (три связи $B-O$ эквивалентны, четвертая немного длиннее), $\Delta H_{f,298}^0 = -1274,9$ кДж/моль. Кристаллический оксид B_2O_3 легко переходит в стеклообразное состояние. Оксид бора B_2O_3 получают обезвоживанием H_3BO_3 .

H_3BO_3 – структурная единица ортоборной кислоты. В кристаллическом состоянии H_3BO_3 существует в виде различных по составу и структуре полиборат - анионов. В зависимости от pH раствора, условий проведения эксперимента, получают различные борсодержащие кислоты.

При $pH \geq 7$ существует равновесие полимеризации борат-ионов. При увеличении pH получают полибораты – полимеры, отличающиеся различным сочетанием треугольных BO_3 и тетраэдрических BO_4 структурных единиц: триборат – ион $B_3O_6^{3-}$ (рис.3), тетраборат – ион $B_4O_7^{2-}$, пентаборат-ион $[B_5O_8]^-$ (см. рис.3), гексаборат-ион $[B_6O_{11}]^{4-}$, соответствующие тетраборной кислоте $H_2B_4O_7$, пентаборной HB_5O_8 , гексаборной $H_4B_6O_{11}$ и т.д.

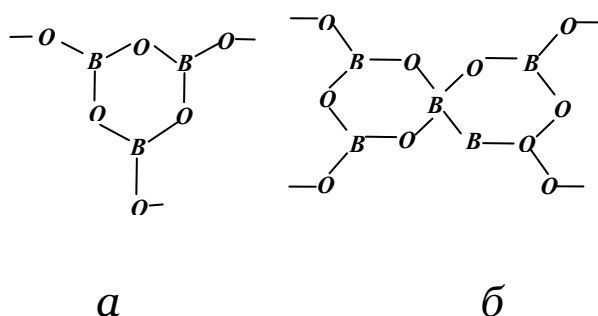
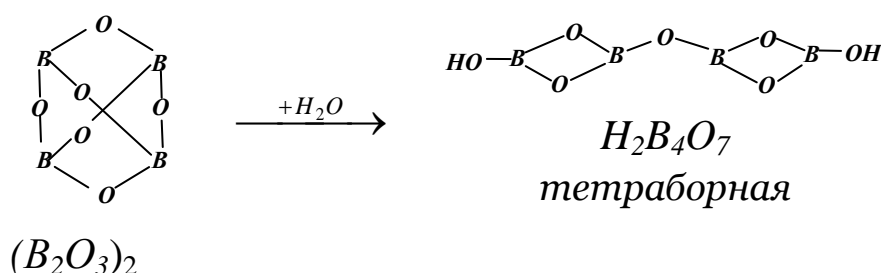
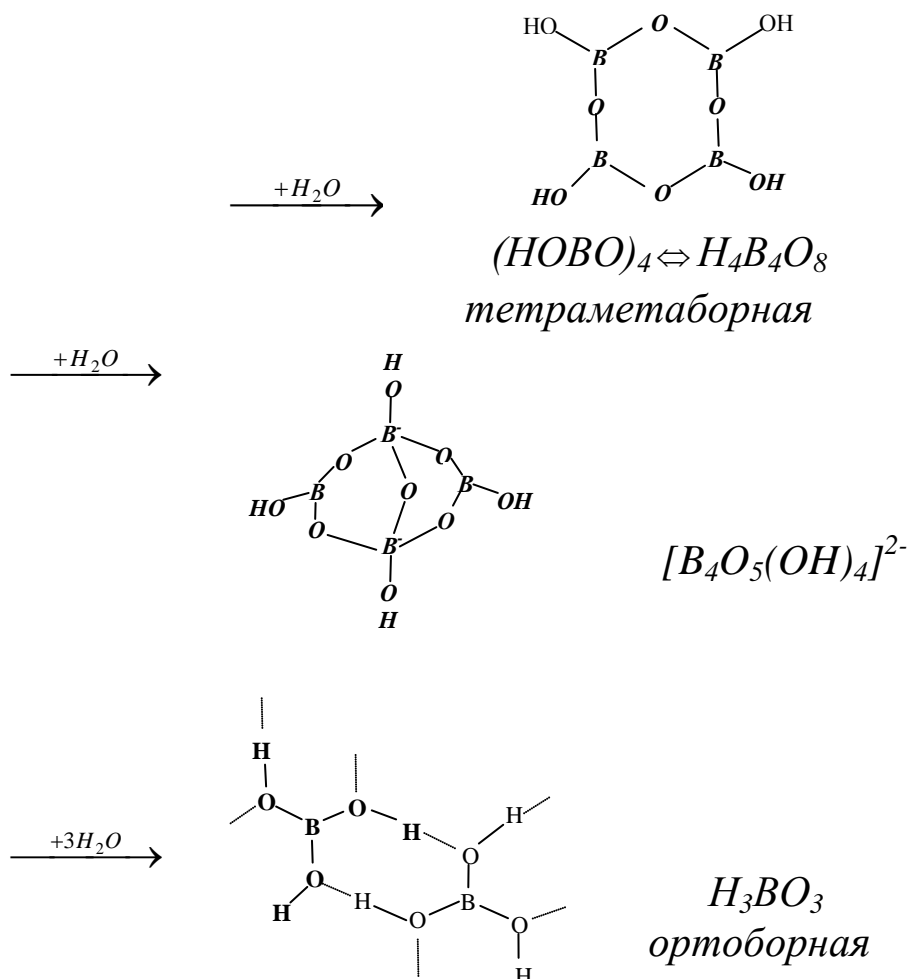


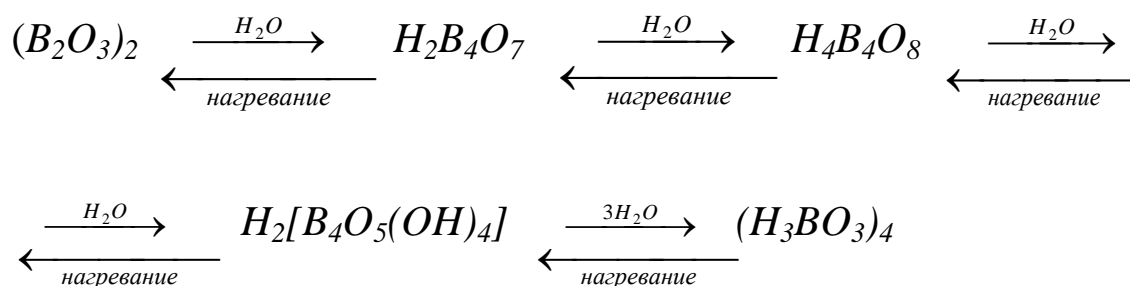
Рис.3. Структура: а - триборат – иона $B_3O_6^{3-}$;
б - пентаборат-иона $[B_5O_8]^-$.

Рассмотрим схему гидратации оксида бора.



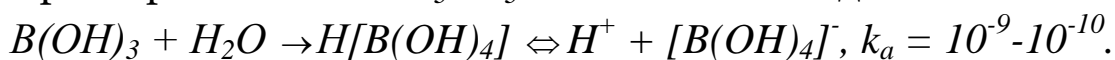


Таким образом, при гидратации оксида бора можно получить различные формы борных кислот общей формулой $nB_2O_3 \cdot mH_2O$:

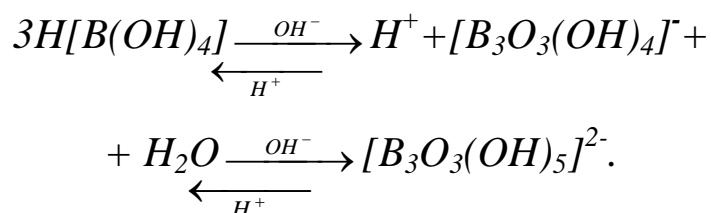


Ортоборная кислота $H_3BO_3 \Leftrightarrow B(OH)_3$ и ее соли образуются при гидролизе галогенидов, гидридов бора. H_3BO_3 представляет собой белые кристаллы (чешуйки), состоящие из структурных единиц BO_3^{3-} , связанных между собой водородными связями с образованием слоев гексагональной симметрии. Растворимость ее в воде составляет 5 г в 100 г H_2O при $20^\circ C$, применяется как антисептик, при изготовлении буферных растворов, эмалей и т. д.

Ортоборная кислота H_3BO_3 – очень слабая одноосновная кислота.

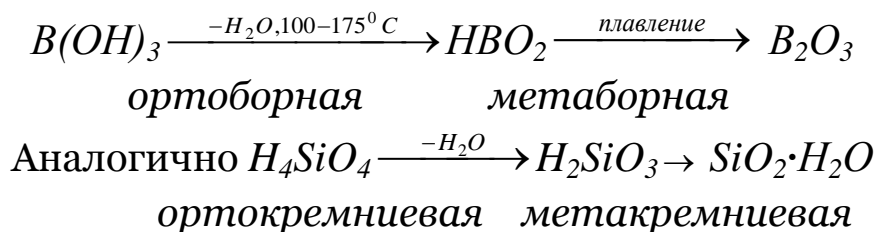


При изменении pH раствора



Молекула $B(OH)_3$, присоединяя OH^- -ионы от молекулы H_2O до координационного насыщения, проявляет свойства одноосновной кислоты. Таким образом, борная кислота действует не как донор протонов, а как кислота, присоединяющая OH^- -ионы.

При нагревании H_3BO_3 отщепляет молекулу H_2O :



Оксиды B_2O_3 и SiO_2 имеют кислотный характер и образуют труднокристаллизующиеся стекла: оконное стекло – $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, пирекс – 81 % SiO_2 , 2 % ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$), 12 % B_2O_3 , 0.5 % CaO , 4.5 % Na_2O ; йенское стекло – 76 % SiO_2 , 5 % ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$), 7 % B_2O_3 , 1 % CaO , 4 % BaO , 6 % Na_2O , 1 % K_2O . Два последних представляют собой основное стекло для изготовления химической посуды, трубопроводов в химических производствах, поскольку имеют низкий коэффициент термического расширения. Самое большое сходство в химии бора и кремния – в образовании множества оксосоединений.

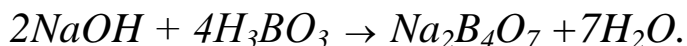
Метаборная кислота HBO_2 существует в трех кристаллических формах с температурами плавления 176, 201 и 236 °С. Наиболее растворимой является первая модификация.

Метаборной кислоте HBO_2 соответствуют стеклообразные соли – метабораты. В твердом состоянии $LiBO_2$, $NaBO_2$ – тримеры, в их основе – структурные единицы $[B_3O_6]^{3-}$ при sp^2 гибридизации атомных орбиталей бора. Метаборат кальция $Ca(BO_2)_2$ содержит полимерные цепные анионы, в пустотах которых располагаются катионы M^+ или Ca^{2+} . Сход-

ную с $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ структуру имеет $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$. Метабораты характеризуются большой устойчивостью и большими температурами плавления:

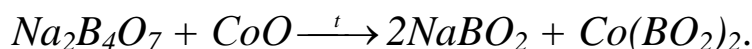
	LiBO_2	NaBO_2	KBO_2	$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	833	966	947	686

Надо отметить, что в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий протекания процессов и концентрации оксида бора образуются: NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$. Соль тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образуется при нейтрализации H_3BO_3 щелочами

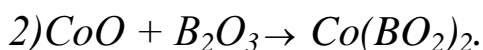
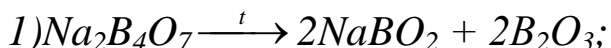


Тетраборную кислоту $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ можно представить как $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По своим свойствам она значительно сильнее, чем ортоборная. Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ является двухосновной ($k_{a1} = 2 \cdot 10^{-4}$; $k_{a2} = 2 \cdot 10^{-5}$), но она не известна в свободном состоянии. Соль тетраборной кислоты $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($T_{\text{пл}} = 741^\circ\text{C}$) применяется в стекольной, керамической, кожевенной промышленности, в медицине, сельском хозяйстве, входит в состав стиральных порошков.

При сплавлении солей или оксидов металлов с бурой $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ образуются метабораты



Эта реакция протекает в две стадии:

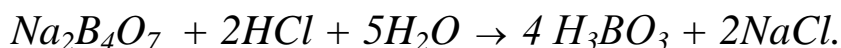


Реакцию получения синего стекла $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ («перл» буры) проводят в ушке из платиновой проволоки. Перлы буры позволяют идентифицировать d -металлы.

Подобную реакцию можно провести в присутствии NaOH :

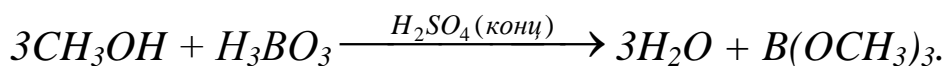


И, наоборот, в кислой среде можно получить ортоборную кислоту



При охлаждении раствора выделяются кристаллы H_3BO_3 . В зависимости от pH раствора можно получить различные соединения бора.

Структура $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отвечает тетраэдрическому окружению бора гидроксильными ионами $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При взаимодействии борной кислоты со спиртами образуются сложные эфиры (проявление структуры $\text{B}(\text{OH})_3$)



При сгорании эфира образуется зеленое пламя – качественная реакция на B(III) .

Бор образует и солеподобные соединения, такие как ацетат бора $\text{B}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ($T_{\text{пл}} = 149^\circ\text{C}$), перхлорат бора $\text{B}(\text{ClO}_4)_3$ (устойчив при температуре ниже -5°C).

3.3. Оксиды Al(III) , Ga(III) , In(III) , Tl(III)

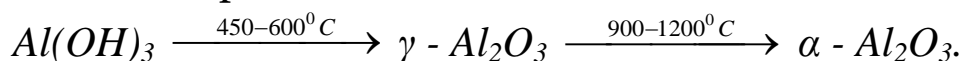
Свойства оксидов Al , Ga , In , Tl заметно отличаются от свойств оксида бора.

Безводный Al_2O_3 имеет две основные модификации:

1) α - Al_2O_3 (природный материал – корунд) имеет ромбоэдрическую структуру: ионы кислорода образуют плотную гексагональную структуру, а ионы алюминия располагаются симметрично в октаэдрических пустотах. Это очень твердое и прочное соединение (по шкале твердости чуть меньше алмаза - 9), устойчивое к воде и к разбавленным кислотам.

2) γ - Al_2O_3 имеет плотную кубическую упаковку, легко поглощает воду и растворяется в кислотах.

Взаимные переходы и получение оксидов за счет дегидратации гидроксида алюминия происходит по схеме



Образующийся на поверхности алюминия под действием воздуха тонкий, но плотный и твердый слой оксида, в основном корунда, защищает его от полного окисления.

Оксид галлия Ga_2O_3 имеет две модификации: высокотемпературная модификация α - Ga_2O_3 имеет структуру корунда и содержит октаэдрические группы GaO_6 , низкотемпературная модификация оксида γ - Ga_2O_3 представляет собой моноклинную решетку, где галлий имеет частично октаэдрическую координацию атомов. Оксид галлия (III) получают обезоживанием гидроксида галлия. Это вещество белого цвета с температурой плавления 1740°C и плотностью $6,48 \text{ Мг/см}^3$. Оксид галлия (I) образуется при нагревании металла в атмосфере оксида углерода или в результате восстановления оксида галлия (III).

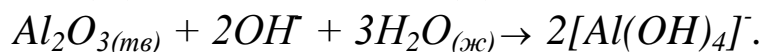
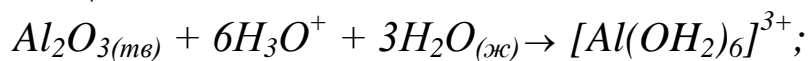
Оксиды индия (III) и таллия (III) кристаллизуются только в одной форме – кубической объемно-центрированной решетки с большой элементарной ячейкой. Каждый катион р-элемента имеет шесть

соседних атомов – ионов кислорода, но не по вершинам октаэдра, а по вершинам куба. Таким образом, оксиды Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 имеют структуру аналогичную структуре оксида алюминия.

Белый оксид галлия Ga_2O_3 и желтый оксид индия In_2O_3 получают взаимодействием простых веществ, а коричневый оксид таллия Tl_2O_3 – окислением Tl_2O озоном.

Плотная упаковка атомов в кристаллической структуре оксидов, а также сильное электростатическое притяжение между двухвалентными анионами – атомами кислорода и катионами p -элементов III группы делает оксиды очень твердыми, из которых самым твердым является корунд α - Al_2O_3 (табл.5). Они не растворимы в воде, проявляют амфотерные свойства. В ряду Al_2O_3 - Ga_2O_3 - In_2O_3 - Tl_2O_3 основные свойства увеличиваются, а кислотные свойства уменьшаются.

Амфотерный оксид алюминия, как и оксид галлия, реагирует как с кислотами, так и со щелочами:



В сильноокислом растворе алюминий присутствует в форме аквакомплекса $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, в сильнощелочном – в виде гидроксокомплекса $[Al(OH)_4]^-$.

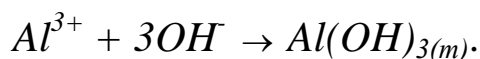
In_2O_3 практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в соляной кислоте, образуя индаты $[In(OH_2)_6]^{3+}$. При нагревании выше $800^\circ C$ диссоциирует, образуя оксид индия (I). Tl_2O_3 и его гидрат $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$ проявляют еще более слабо выраженные кислотные свойства, чем In_2O_3 . Свойства оксидов согласуются с изменением химической связи: от преимущественно ковалентной (B_2O_3) к ионно-ковалентной (Al_2O_3 - Ga_2O_3 - In_2O_3 - Tl_2O_3).

Al , Ga , Tl образуют смешанные оксиды с другими металлами. Оксид алюминия, содержащий следы ионов Cr^{3+} , образует драгоценный минерал – рубин; голубой сапфир (содержит ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+}). При получении синтетического рубина, голубого и белого сапфира используют только γ - корунд.

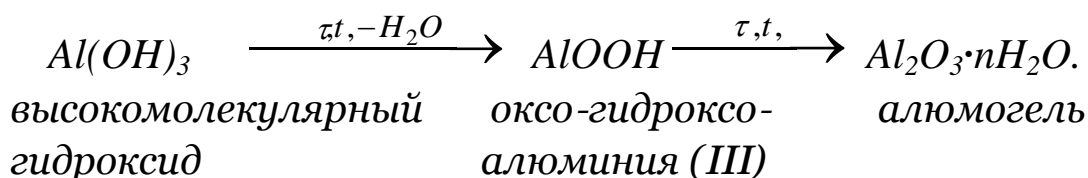
3.4. Гидроксосоединения Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III)

В ряду амфотерных гидроксидов $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ основные свойства возрастают. При изменении pH раствора происходит изменение состава вещества.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ представляет собой студенистый белый осадок, который получают действием разбавленных щелочей на соли алюминия (III):

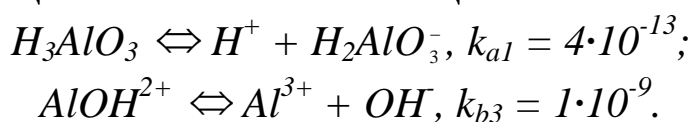


В зависимости от способа получения, времени и условий хранения возможно изменение структуры осадка. В свежееосажденном $Al(OH)_3$ преобладают OH^- -мостики, далее при потере молекул воды OH^- группы постепенно заменяются на атомы кислорода:

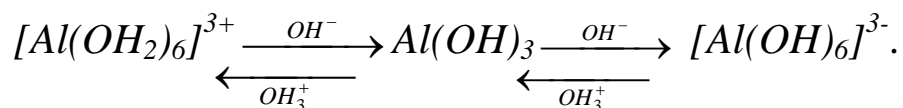


Среди гидроксосоединений алюмогель наименее химически активен, и, как и силикагель, используется в качестве адсорбента.

Амфотерный гидроксид алюминия проявляет более сильные основные свойства, а кислотные свойства выражены слабее, что подтверждают соответствующие константы ионизации:

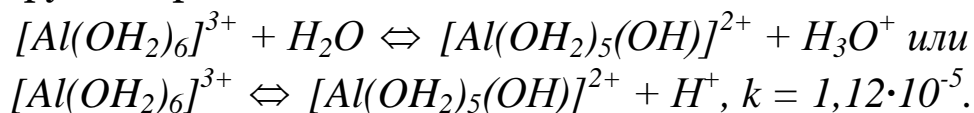


В целом амфотерные свойства гидроксида алюминия можно представить следующей схемой:

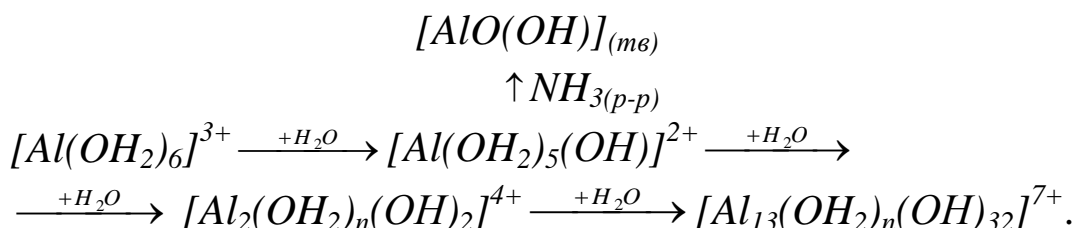


В кислой среде образуются преимущественно акваионы $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, в щелочных растворах – алюминаты различного состава в зависимости от pH: $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$ и различные полимерные анионы. При pH > 13 преобладают ионы $[AlO_2]^-$.

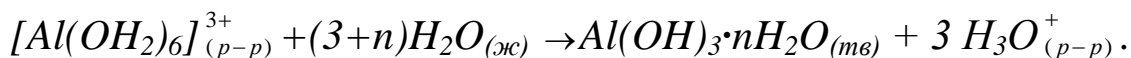
В водной среде соли Al^{3+} гидролизуются. Гидратированный ион Al^{3+} диссоциирует и проявляет свойства слабой кислоты:



Приводим схему превращений гидратированного иона Al^{3+} , иллюстрирующую образование им многочисленных соединений:



Необходимо заметить, что при $pH > 4$ гексаакваионы $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ осаждаются в виде гелеобразных гидратированных оксидов:

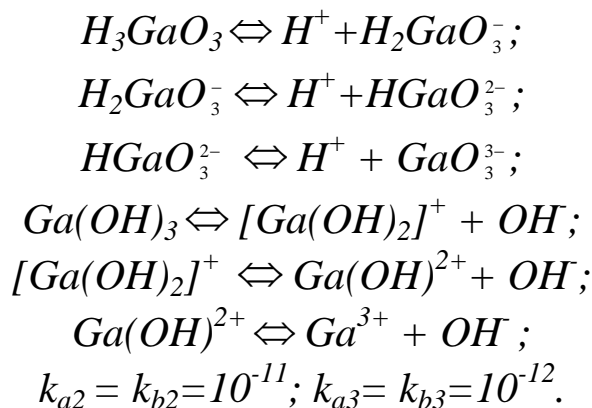


Они осаждаются в коллоидном состоянии, а затем медленно кристаллизуются с образованием устойчивых форм.

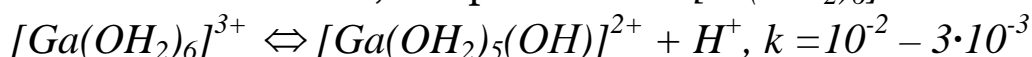
$Al(III)$ образует также целую серию полимерных катионов, мономерная единица которых представляет собой ион Al^{3+} с тетраэдрическим окружением из четырех атомов кислорода. Наиболее простой полимерный катион имеет формулу $[AlO_4(Al(OH)_2)_{12}]^{7+}$. Поликатионы алюминия используются для осаждения анионов типа F^- , которые загрязняют сточные воды алюминиевого производства.

Гидроксид алюминия имеет моноклинную слоистую структуру, при этом гидроксильные ионы OH^- образуют плотно упакованные гексагональные слои, октаэдрические пустоты в которых заполнены ионами Al^{3+} .

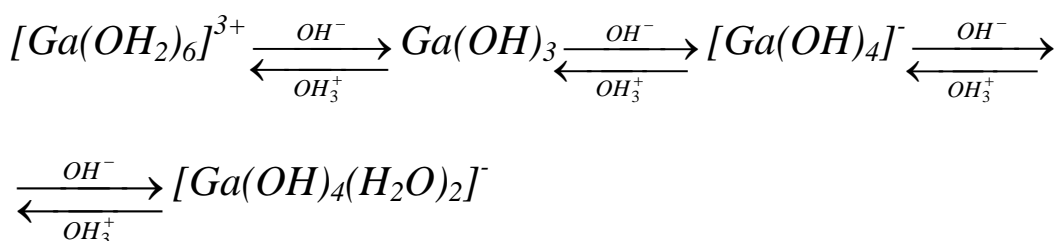
Гидроксид галлия $Ga(OH)_3$ – соединение белого цвета, основные и кислотные свойства которого практически одинаковы. Кислотные свойства гидроксида галлия $Ga(OH)_3$ выражены сильнее по сравнению с $Al(OH)_3$. Сравним ступенчатые константы ионизации $Ga(OH)_3$ как кислоты и основания:



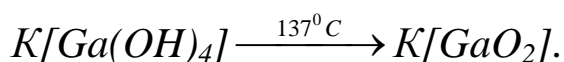
Реакция диссоциации (гидролиза) акваиона галлия(III) происходит в большей степени, по сравнению с $[Al(OH_2)_6]^{3+}$:



В общем виде образование акваиона Ga^{3+} и галлат-ионов представлены в виде схемы:

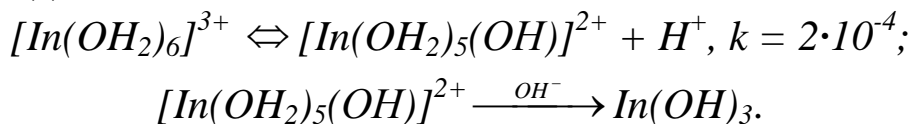


Интересно, что щелочные металлы (*Na*, *K*, *Li*) образуют галлаты тетраэдрической структуры

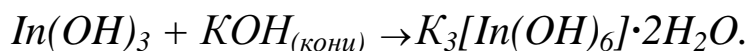


Щелочно-земельные металлы (*Ca*, *Sr*) образуют октаэдрические галлаты $M_3[Ga(OH)_6]$.

Кислотные свойства **гидроксида индия $In(OH)_3$** выражены слабее, чем $Al(OH)_3$. Основные свойства гидроксида индия (белого цвета) преобладают над кислотными



В кислых сульфатных растворах $[In(OH_2)_6]^{3+}$ образуются ионы $[InSO_4]^+$, $[In(SO_4)_2]^-$. При растворении гидроксида индия в концентрированных растворах щелочей можно получить индаты K^+ , Na^+



$In(OH)_3$ имеет кубическую структуру с бесконечной трехмерной сеткой – каркасом из октаэдров.

Для *p* - элементов III группы (кроме бора) характерно образование акваионов, о чем свидетельствуют теплоты гидратации:

	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
$\Delta H_{гидрат}, \text{ кДж/моль}$	-4694,5	-4702,8	-4163,0	-4117,0

Наиболее близкие значения $\Delta H_{гидрат}$ имеют катионы Al^{3+} и Ga^{3+} . Эти элементы близки по размерам радиусов атомов. Гидроксо- и оксо-соединения галлия по свойствам близки к соединениям алюминия и чаще всего имеют октаэдрическую конфигурацию.

Константы равновесия реакций диссоциации акваионов *p*-элементов III группы имеют следующие величины:

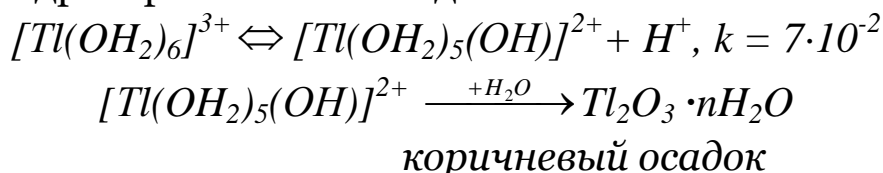
	$[Al(OH_2)_6]^{3+}$	$[Ga(OH_2)_6]^{3+}$	$[In(OH_2)_6]^{3+}$	$[Tl(OH_2)_6]^{3+}$
$k_{дисс}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-2}$

Для реакции $[Э(OH_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Э(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H^+$ константа ионизации имеет вид:

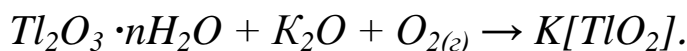
$$k_a = \frac{[Э(H_2O)_5(OH)^{2+}] \cdot [H^+]}{[Э(H_2O)_6^{3+}]}$$

Таким образом, реакция диссоциации (гидролиза) сильнее всего протекает для гидратированного иона $Tl(III)$.

Для **таллия (III)** процесс диссоциации акваиона сопровождается образованием гидратированного оксида:



В присутствии кислорода, не допускающего переход $Tl(III)$ в $Tl(I)$, можно получить таллаты щелочных металлов:



Для *p*-элементов III группы характерны и более сложные соединения: $[Al(OH_2)_2(OH)_4]^-$, $[Ga(H_2O)F_5]^{2-}$, $[InCl_7]^{4-}$, $[Tl(H_2O)_3Cl_3]$. Их соли слабых кислот – сульфиды, карбонаты, цианиды, ацетаты гидролизуются и не могут существовать в контакте с водой.

3.5. Соединения р-элементов III группы с водородом

3.5.1. Соединения водорода (-1), гидриды

Возможность образования гидридов элементами зависит от их природы. *Li, Be, B* – элементы второго; *Na, Mg, Al, Si* – элементы третьего периода образуют гидриды – соединения водорода в степени окисления (-1) (табл.6). По мере увеличения электроотрицательности элементов по периоду (${}_6C \rightarrow {}_9F$, ${}_{15}P \rightarrow {}_{17}Cl$) образуются соединения с водородом в степени окисления (+1). Щелочные и щелочно-земельные элементы образуют ионные гидриды. Р-элементы второго и третьего периодов с водородом образуют летучие молекулярные соединения, в результате полимеризации которых образуются нерастворимые полимеры гидридов.

Таблица 6

Соединения элементов 2 и 3 периодов периодической системы с водородом

Элемент 1 периода	${}_1H$						
ЭО	2,1						
Элементы 2 периода	${}_3Li$	${}_4Be$	${}_5B$	${}_6C$	${}_7N$	${}_8O$	${}_9F$
ЭО Гидриды	1,0 $Li \overset{-1}{H}$	1,5 $Be \overset{-1}{H}_2$	2,0 $B \overset{-1}{H}_3$	2,5 $C \overset{+1}{H}_4$	3,0 $H_3 \overset{-3}{N}$	3,5 $H_2 \overset{+1}{O}$	4,0 $H \overset{+1}{F}$
Элементы 3 периода	${}_{11}Na$	${}_{12}Mg$	${}_{13}Al$	${}_{14}Si$	${}_{15}P$	${}_{16}S$	${}_{17}Cl$
ЭО Гидриды	0,9 $Na \overset{-1}{H}$	1,2 $Mg \overset{-1}{H}_2$	1,5 $Al \overset{-1}{H}_3$	1,8 $Si \overset{-1}{H}_4$	2,1 $H_3 \overset{+1}{P}$	2,5 $H_2 \overset{+1}{S}$	3,0 $H \overset{+1}{Cl}$

Кристаллическая структура гидридов щелочных металлов подобна структуре хлорида натрия. При нагревании все ионные гидриды (кроме LiH , - $T_{пл}=680^{\circ}C$) разлагаются еще до достижения своей температуры плавления (табл. 7).

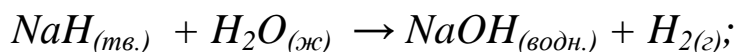
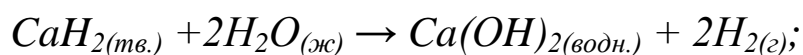
Таблица 7

**Температура разложения и энергия образования
ионных гидридов**

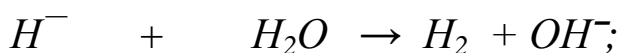
Гидрид ЭН	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$T_{разл}, ^{\circ}C$	865	430	420	395	365
$\Delta H_f^0, кДж/моль$	- 89,2	- 56,85	- 63,37	- 47,2	- 42,22

Плотность рассматриваемых гидридов выше плотности соответствующего металла, хотя водород является самым легким элементом. Гидриды получают пропусканием водорода над поверхностью нагретого металла. Например, MgH_2 получают из простых веществ при $570^{\circ}C$ и давлении 200 атм. В вакууме он устойчив до температуры $280^{\circ}C$.

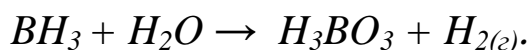
Ионные гидриды реагируют с холодной водой, образуя водород:



ионн.

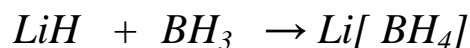


основание кислота
(акцептор (донор
протона) протона)



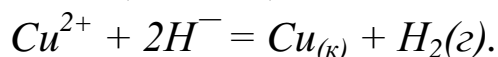
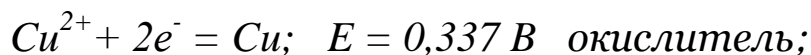
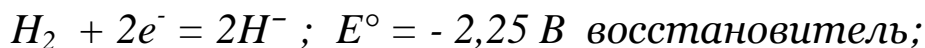
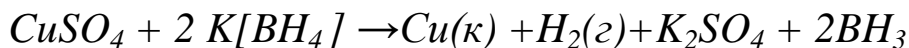
ковал.

Основные и кислотные гидриды реагируют с образованием комплексов



ионн. ковал. тетрагидридоборат
основ. кисл. лития

Ион H^- - один из самых сильных восстановителей. Электродный потенциал системы $1/2 H_2/H^-$ составляет $-2,25\text{ В}$.

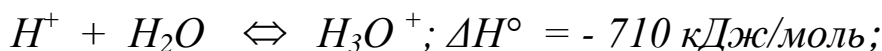


При электролизе расплава NaH также получается водород; в полевых условиях для получения водорода используют гидрид лития.

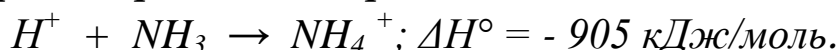
3.5.2. Соединения водорода (+1)

Все соединения H^+ являются ковалентными: газообразные – HCl , H_2S ; жидкие – H_2O , HF ; твердые – H_2SiO_3 .

Оксид водорода H_2O – жидкое соединение благодаря наличию межмолекулярной водородной связи. Ион H^+ , обладая малым размером, проникает в электронные оболочки молекул H_2O , NH_3 :

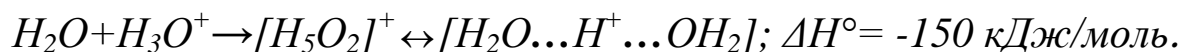


акцептор донор ион гидроксония



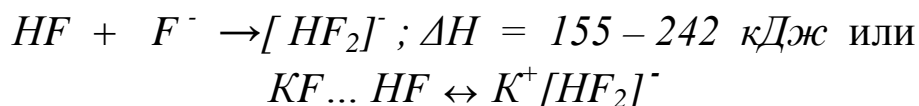
ион аммония

Ион H^+ представляет собой ядро атома водорода, лишенное электронных оболочек. Гидратированный катион водорода - катион оксония $H_3O^+ \cdot H_2O$ (при 20°C его состав $H_3O^+ \cdot 3H_2O$). При дальнейшем присоединении молекул воды возможно образование более сложных частиц:



Наличие водородной связи приводит к появлению упорядоченных структур, общему уменьшению энтропии системы, образованию структуры в жидкости. Это, в свою очередь, изменяет свойства H_2O : агрегатное состояние, температуру кипения и плавления.

Кроме межмолекулярной водородной связи существует и межатомная водородная связь, которая является причиной существования HF в жидком состоянии (в неводных средах):



Энергия межмолекулярной водородной связи 4 - 40 кДж/моль.

Например, вы покупаете в аптеке 3% раствор нашатырного спирта



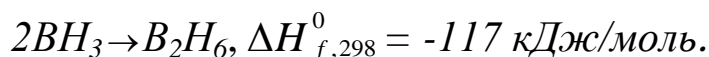
Для разрыва этой межмолекулярной связи достаточно тепла вашей руки.

3.5.3. Свойства соединений *p*-элементов III группы с водородом

Образование соединений с водородом возможно для всех *p*-элементов III группы. Поскольку водород является более электроотрицательным по отношению ко всем *p*-элементам III группы, их соединения с водородом простейшей формулы $ЭH_3$ относятся к гидридам:

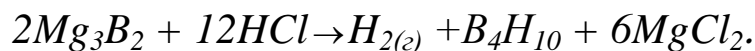
	BH_3	AlH_3	GaH_3	InH_3	TlH_3
$\Delta ЭО$	0,1	0,6	0,5	0,4	0,3

Гидриды *p* - элементов III группы образуются за счет ковалентной связи. Наименьшее различие в электроотрицательности имеют бор и водород, образующие целый ряд боранов общей формулы B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} . Простейший из них BH_3 при получении димеризуется

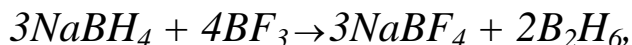


Благодаря увеличению радиуса атомов *Al*, *Ga*, *In*, *Tl* устойчивость гидридов в ряду $AlH_3 - GaH_3 - InH_3 - TlH_3$ резко уменьшается. Только бор образует высшие бораны – класс наиболее важных электронодефицитных соединений. Для индия известен полимерный гидрид $(InH_3)_n$ – порошок белого цвета, мономер которого InH_3 очень неустойчив. Для таллия гидриды не известны.

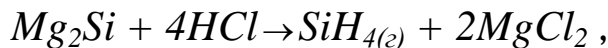
Гидриды бора. Бор не взаимодействует непосредственно с водородом, поэтому бораны получают косвенным путем. Например, их получают взаимодействием борида магния с разбавленными кислотами



Получение диборана B_2H_6 осуществляется по реакциям:



Для сравнения приведем реакцию получения силанов



которые крайне неустойчивые

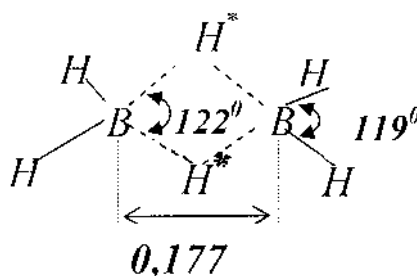
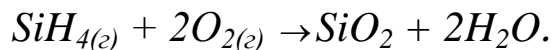


Рис. 4. Структура диборана B_2H_6

Диборан состоит из двух неправильных тетраэдров BH_4 , соединенных по ребру: атомы бора и четыре концевых атома водорода лежат в одной плоскости, в то время как два мостиковых атома водорода H^* лежат соответственно выше и ниже этой плоскости. Каждый фрагмент BH_2 образован обычными двухцентровыми, двухэлектронными σ $B-H$ связями в соответствии с теорией ВС. При этом каждый атом бора имеет еще как бы один свободный электрон. Поскольку различие в относительной электроотрицательности B и H небольшое, смещение электронов от атомов бора к атому водорода незначительное. Поэтому в молекуле B_2H_6 две мостиковые связи $B-H^*-B$ обеспечивают четыре электрона. По теории молекулярных орбиталей возникновение двух связей $B-H^*-B$ базируется на образовании трехцентровых двухэлектронных связей, что создает формальный дефицит электронов. Трехцентровое приближение требует формирования трех молекулярных орбиталей — связывающей, несвязывающей и разрыхляющей, из $1s$ - орбитали атома H^* и двух $2p$ - орбиталей атомов бора.

Диборан B_2H_6 – устойчивое соединение, в котором происходит координационное насыщение атома бора; является источником получения высших гидридов и других соединений бора:

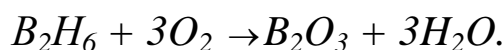
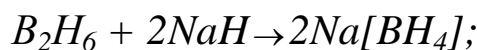
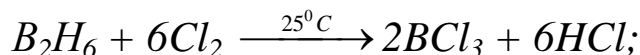
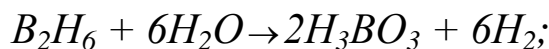


Таблица 8

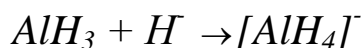
Некоторые сведения о высших гидридах бора

Соединение	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\Delta H_f^0, \text{кДж/моль}$
Диборан $B_2H_6(г)$	-165,6	-92,5	38,5
Тетраборан $B_4H_{10}(г)$	-120,0	18,0	-
Пентаборан $B_5H_9(ж)$	-47,6	48,6	-
Декаборан $B_{10}H_{14}(к)$	99,7	213,0	-

Бороводороды химически очень активны, большинство из них самовоспламеняются и сгорают с выделением очень большого количества тепла (для B_2H_6 - 2025 кДж/моль), что позволяет их использовать в качестве ракетного топлива. Нужно помнить, что многие бораны (как и силаны) имеют неприятный запах и очень ядовиты.

Структура более сложных боранов и их производных, имеющих структурные единицы B_6^- , B_5^- , B_4^- (кластерные соединения), может быть рассмотрена с точки зрения теории молекулярных орбиталей.

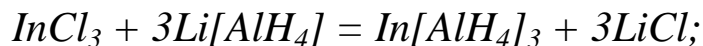
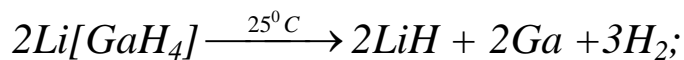
Гидриды алюминия. Простое вещество алюминий с водородом не взаимодействует. В газовой фазе при низком давлении существуют AlH_3 , Al_2H_6 . AlH_3 полимеризуется в $(AlH_3)_n$ – гигроскопический полимер (порошок белого цвета), который разлагается при 105°C. Больше применение находят гидридокомплексы, которые образуют алюминий и галлий



акцептор донор

Ионы $[AlH_4]^-$, $[GaH_4]^-$ по структуре подобны $[BH_4]^-$. Устойчивость в ряду гидридокомплексов $[BH_4]^-$, $[AlH_4]^-$, $[GaH_4]^-$ падает. Наибольшее применение получили: $Li[BH_4]$, $Li_3[AlH_6]$, $Li[GaH_4]$.

Гидрид галлия $Ga_2H_{6(ж)}$ имеет $T_{кип} = 139^\circ C$.



Гидридокомплексы алюминия $Li[AlH_4]$ применяются в органическом синтезе, $Al[BH_4]_3$ – как ракетное топливо.

Гидрид таллия. С водородом таллий реагирует в дуге постоянного тока между *Cu*-анодом и *Tl*-катодом при давлении водорода 0,4 МПа с образованием нестойкого гидроксида *TlH*.

3.6. Свойства галогенидов р-элементов III группы

Галогениды р-элементов III группы достаточно многообразны. Свойства галогенидов во многом зависят от природы образующих их химических элементов и типа химической связи Э-*Hal*. Некоторые свойства галогенидов р-элементов III группы представлены в табл.9.

Таблица 9

Свойства галогенидов р-элементов III группы

Фториды Э(III)	BF_3	AlF_3	GaF_3	InF_3	TlF_3
1	2	3	4	5	6
Структура	Тригональная (sp^2)	Бесконечно повторяющиеся ряды фтора и металла			
$\Delta \bar{E}_O$	2,0	2,53	2,18	2,51	2,56
Окраска	Бесцвет.	Бесцвет.	Бесцвет.	Бесцвет.	Зеленый
ΔH_f^0 , кДж/моль	-1138	-1510	-	-1029	-573
$T_{пл}$, °C	-127	1040	1000	1172	550 (разл.)
$T_{кип}$, °C	-100	1270	950 (возг.)	1200	-
Хлориды Э(III)	BCl_3	$AlCl_3$	$GaCl_3$	$InCl_3$	$TlCl_3$
Структура	Тригональная (sp^2)	Искаж. октаэдрич	Слоистая решетка с октаэдрически координированным атомом металла		
$\Delta \bar{E}_O$	1,0	1,53	1,18	1,51	1,56
ΔH_f^0 , кДж/моль	-426	-702	-523	-527	-352
$T_{пл}$, °C	-107	193 (разл.)	78	586(разл.)	40 (разл.)
$T_{кип}$, °C	13	180 (возг.)	215	546	-

Продолжение табл. 9

1	2	3	4	5	6
Соединения	$K[B\text{Cl}_4]_{(к)}$	$\text{Al}_2\text{Cl}_{6(з)}$	$\text{NH}_4[\text{GaCl}_4]$ $K[\text{Ga}_2\text{Cl}_7]$ Ga_2Cl_6	In_2Cl_6	-
Бромиды Э(III)	$B\text{Br}_3$	AlBr_3	GaBr_3	InBr_3	TlBr_3
$\Delta \text{ЭО}$	0,8	1,33	1,0	1,31	1,36
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-243	-514	-385	-418	-
$T_{пл}$, °C	-46	98	122	436	Неустойчив
$T_{кип}$, °C	90	255	279	372	-
Иодиды Э(III)	BI_3	AlI_3	GaI_3	InI_3	TlI_3
$\Delta \text{ЭО}$	0,5	1,03	0,68	1,0	1,06
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-38	-310	-213	-247	$\text{TlI}_3 \Leftrightarrow \text{Tl}[\text{I}_3]$ $\Leftrightarrow \text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^-$
$T_{пл}$, °C	43	191	212	210	-
$T_{кип}$, °C	210	386	346	Разлаг.	-

Проанализируем свойства галогенидов p -элементов III группы по данным, представленным в табл.9.

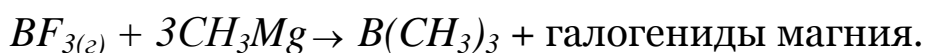
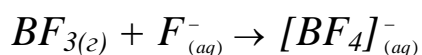
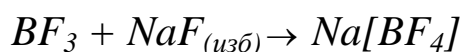
В целом устойчивость галогенидов ЭHal_3 p -элементов III группы в ряду $B\text{Hal}_3 - \text{AlHal}_3 - \text{GaHal}_3 - \text{InHal}_3 - \text{TlHal}_3$ уменьшается. Проявление вторично-периодических свойств галогенидов наблюдается по изменению $\Delta H_{f,298}^0$, температуры плавления соединений (особенно для фторидов, хлоридов этих элементов).

Все тригалогениды бора, кроме BI_3 , могут быть получены непосредственно взаимодействием простых веществ. Молекулы тригалогенидов бора имеют структуру плоского треугольника при sp^2 -гибридизации атомных орбиталей бора. По агрегатному состоянию - фторид и хлорид бора являются газообразными веществами, бромид бора – лету-

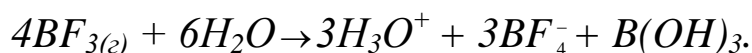
чей жидкостью, йодид бора – твердым веществом. Различие в электроотрицательности элементов, образующих галогениды бора, уменьшается в ряду $BF_3 - BCl_3 - BBr_3 - BI_3$, что приводит к усилению ковалентной связи в молекулах. Кроме этого, атомы галогенов участвуют в образовании π -связи со свободными $2p$ -орбиталями атома бора. Наиболее прочные π -связи образуются в трифториде бора. Поэтому в отличие от галогенидов других элементов этой же группы они являются мономерами в газообразном, жидком и твердом состояниях. Наиболее важным из галогенидов является трифторид бора. BF_3 обладает большой акцепторной способностью и сопротивляемостью к гидролизу по сравнению с BCl_3 , BBr_3 , что обуславливает его использование в качестве катализатора при получении различных органических соединений. Галогениды бора также служат исходными веществами при синтезе многих соединений бора с углеродом.

Рассмотрим основные химические свойства тригалогенидов бора.

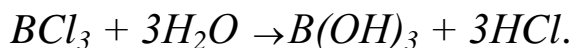
1. Проявление ими акцепторных свойств:



При пропускании небольшого количества BF_3 в воду, можно получить раствор борофтористоводородной кислоты, не выделенной в чистом виде



2. Протекание реакций гидролиза в ряду $BF_3 - BCl_3 - BBr_3 - BI_3$ усиливается. В отличие от других галогенидов трифторид бора в определенных условиях при взаимодействии с водой образует кристаллогидраты $BF_3 \cdot H_2O$ и $BF_3 \cdot 2H_2O$, которые имеют температуры плавления соответственно 10,18 и 6,36 °С. Трихлорид и трибромид бора дымят во влажном воздухе и полностью гидролизуются:



Трииодид бора взаимодействует с водой со взрывом.

В атмосфере фтора алюминий покрывается фторидом AlF_3 при комнатной температуре. Фторид алюминия, имея полимерную структуру и минимальную длину связи $Al - F$, не плавится, не растворим в воде, малолетуч. Остальные галогениды алюминия летучи, образуют димеры Al_2Hal_6 в газообразном состоянии. Структура димера – сдвоенный тет-

раэдр с общим ребром. Растворы галогенидов алюминия используют в качестве катализаторов в органических реакциях.

Бромиды, иодиды индия и галлия также образуют кристаллические структуры с димерными молекулами $\text{Э}_2\text{Cl}_6$. Межмолекулярные силы между димерами незначительны, поэтому они имеют низкие температуры плавления. Получены галогениды бора, содержащие связь B-B (B_2Hal_4). Тетраэдрический кластер B_4Cl_4 - светло - желтое твердое вещество. Соединения B_4Cl_4 и B_2Cl_4 не имеют аналогов среди боранов.

Таллий легко вступает в реакцию с галогенами. Хлорид таллия TlCl – белый кристаллический порошок, имеет г.ц.к. решетку типа NaCl , температура плавления 450°C , плотность 7 Мг/м^3 . Бромид таллия TlBr – светло-желтый порошок с г.ц.к. решеткой, температура плавления 560°C , плотность 7 Мг/м^3 . Йодид таллия – ярко-желтый кристаллический порошок, ниже 170°C имеет ромбическую решетку и плотность $7,29 \text{ Мг/м}^3$, а выше этой температуры – о.ц.к. решетку и плотность $7,45 \text{ Мг/м}^3$. Фторид таллия – бесцветные кристаллы, плотность $8,36 \text{ Мг/м}^3$, температура плавления 327°C , в отличие от других галогенидов таллия хорошо растворим в воде. Бромид и иодид таллия применяют в сцинтилляционных счетчиках для β - и γ -излучений как активатор щелочно-галогенных кристаллофосфоров. Монокристаллы твердого раствора бромида и иодида таллия, характеризующиеся широкой областью пропускания инфракрасного излучения, применяют для изготовления линз, призм и кювет оптических приборов, работающих в инфракрасной области спектра.

3.7. Свойства важнейших бинарных соединений р-элементов III группы

Р-элементы III группы кроме оксидов, галогенидов образуют бинарные карбиды, нитриды, фосфиды, сульфиды. Диборан B_2H_6 является исходным соединением для получения соединений бора с азотом, мышьяком, фосфором, кислородом, серой, углеродом.

Бор и алюминий образуют устойчивые карбиды, остальные р-элементы этой группы карбидов не образуют.

Карбид бора B_4C ($B_{12}C_3$) – черного цвета, имеет ромбоэдрическую структуру: структурные единицы – икосаэдры B_{12} и линейные группы C_3 ; $\Delta H_{f,298}^0 = -71$ кДж/моль, $T_{пл} = 2450^\circ\text{C}$, $T_{кип} > 3500^\circ\text{C}$, твердость равна 9,6.

Карбид алюминия Al_4C_3 – соединение коричневого цвета, ромбоэдрической структуры, в слоистой структуре его кристалла каждый атом алюминия окружен тетраэдрически четырьмя атомами углерода, углеродные атомы – шестью или пятью атомами алюминия; $\Delta H_{f,298}^0 = -209$ кДж/моль, $T_{пл} > 2000^\circ\text{C}$.

Нитриды образуют все р-элементы III группы за исключением таллия. Устойчивость нитридов понижается в ряду $BN_{(к)}$ - $AlN_{(к)}$ - $GaN_{(к)}$ - $InN_{(к)}$ вследствие уменьшения прочности ковалентной связи $\text{Э} - \text{N}$.

Таблица 10

Свойства нитридов р-элементов III группы

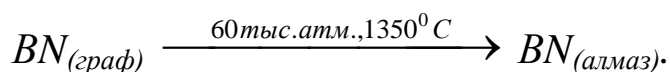
Свойства	BN	AlN	GaN	InN
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-252,8	-318,0	-	-
$T_{пл}$, $^\circ\text{C}$	>3000	2200	1500	-
Плотность ρ , $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	-	-	6,11	6,90

Нитрид бора - полимерное соединение, имеет две модификации – графито- и алмазоподобную.

Графитоподобная модификация (белый графит) имеет атомно-слоистую структуру типа графита и образуется при взаимодействии простых веществ. При образовании этой модификации бор образует три σ - связи за счет валентных электронов (sp^2 – гибридизация). Эта химическая связь стабилизируется за счет нелокализованной $\pi_p - \pi_p$ связи, образованной свободной $2p$ - орбиталью атома бора и неподеленной электронной парой связанного с ним атома азота. Возникающая «двое-связанность» увеличивает прочность химической связи и уменьшает межъядерное расстояние. Подобная «двое-связанность» наблюдается в

оксидах и сульфидах бора, которые также являются полимерными соединениями.

Графитоподобная модификация нитрида бора обладает полупроводниковыми свойствами ($\Delta E = 4,6$ эВ). Поскольку нитрид бора легко расслаивается на чешуйки, является огнеупорным материалом, используется в качестве смазочного материала. Подобно углероду, графитоподобная модификация нитрида бора может переходить в алмазоподобную



Модификация боразон (эльбор) $BN_{(алмаз)}$ имеет кристаллическую решетку типа алмаза при sp^3 - гибридизации атомных орбиталей бора и азота; обладает высокой твердостью, механической прочностью, диэлектрик. Нагревание $BN_{(алмаз)}$ в вакууме до 2700°C не влияет на его структуру, а на воздухе до 2000°C его поверхность слегка окисляется. Химическая устойчивость алмазоподобной модификации выше графитоподобной, что позволяет его использовать в качестве абразива в высокотемпературных процессах.

Поскольку химическая связь $B - N$ изоэлектронна связи $C - C$, то существует аналогия в структуре нитрида бора и углеводорода. Наиболее распространенная циклическая система в органической химии – структура бензола. В неорганической химии есть аналог бензола – боразин $B_3H_6N_3$ - бесцветная жидкость ($T_{\text{кип}} = 55^{\circ} \text{C}$, $T_{\text{пл}} = - 56^{\circ} \text{C}$) (рис. 5).

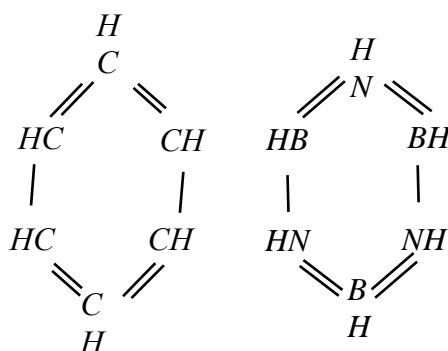
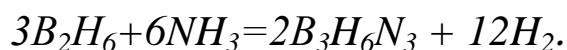


Рис. 5. Структурные формулы C_6H_6 и $B_3H_6N_3$

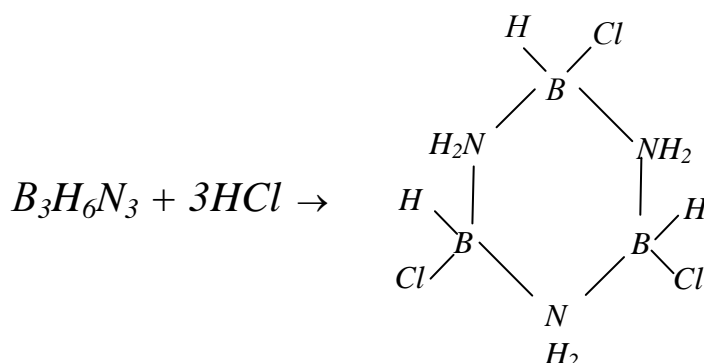
Впервые боразин был получен в 1926 г. нагреванием диборана B_2H_6 с аммиаком



По физическим данным боразин близок к бензолу, но по химическим свойствам существенно отличается.

Поскольку различие в электроотрицательности бора и азота достаточно велико, это приводит к большой электронной плотности на атомах азота, что приводит к ослаблению π -связывания в кольце.

Вследствие этого, полярные молекулы (типа HCl) атакуют двойную связь между азотом и бором и боразин легко вступает в реакции присоединения с HCl , Br_2 ,...



Значимость боразина заключается в том, что он дает начало борорганическим соединениям.

Алюминий также образует соединения аналогичное по структуре бензола – алазол $Al_3N_3H_6$, но оно менее устойчивое, по сравнению с однотипными соединениями бора.

В соединениях, образуемых p -элементами III и V групп типа АВ (табл. 11), атомы находятся в состоянии sp^3 -гибридизации – тетраэдрической координации друг относительно друга. Например, рассмотренный нитрид бора (элементы II периода), фосфид алюминия (элементы III периода), с аналогичной электронной конфигурацией взаимодействующих атомов.

Прочность ковалентной связи в этих соединениях (табл.11) уменьшается. Внешний вид также изменяется: BN похож на алмаз, AlP представляет собой желто - серую массу, другие соединения имеют окраску от темно - до светло - серого с металлическим блеском.

**Свойства соединений р-элементов III группы
с р-элементами V группы**

<i>Свойства</i>	<i>BN</i> <i>нитрид</i> <i>бора</i>	<i>AlP</i> <i>фосфид</i> <i>алюминия</i>	<i>GaAs</i> <i>арсенид</i> <i>галлия</i>	<i>InSb</i> <i>стибид</i> <i>индия</i>
$d_{э-х}$, нм	0,158	0,235	0,243	0,280
$E_{э-х}$, кДж/моль	-	210	150	134
$T_{пл}$, °C	3000	2000	1237	536
ΔE , эВ	4,60	3,00	1,53	0,27

Соединения, образуемые р-элементами III и V групп, применяются в качестве материала для выпрямителей переменного тока, ускорителей, фотоэлементов, датчиков термоэлектрических генераторов, что делает их конкурентоспособными с полупроводниковыми материалами германия и кремния. В настоящее время все большее применение находят кластерные соединения с высоким содержанием бора типа MB_6 и MB_{12} , где M – электроположительный металл (натрий, калий, кальций).

4. S- И P- ЭЛЕМЕНТЫ: ДИАГОНАЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ

В основе систематизации и обобщения огромного количества экспериментальных данных находятся основные закономерности, определяемые природой химических элементов, законами периодичности.

Периодический закон указывает на периодический характер зависимости свойств химических элементов от заряда ядра атомов (*основная периодичность*). Увеличение заряда ядра атома элемента на единицу происходит монотонно при переходе от элемента к элементу. Изменение же атомных и ионных радиусов элементов, их энергии ионизации, электроотрицательности элементов в периодах и группах периодической системы происходит немонотонно, что связано с проявлением внутренней, вторичной и диагональной периодичности.

В данной главе исследование строения внутренних электронных слоев атомов, энергетического различия валентных орбиталей, электроотрицательности элементов, позволило проанализировать *диагональную периодичность* в свойствах *s*-, *p*- элементов и их соединений.

Химические свойства элементов второго периода (*Li – F*) существенно отличаются от свойств аналогов по группе, но приближаются к свойствам более тяжелых элементов последующих периодов, расположенных по диагонали к ним.

Например, литий аномален среди щелочных металлов и в большей степени похож по химическим свойствам на магний. Диагональную периодичность не следует понимать как абсолютное сходство атомных, молекулярных, термодинамических и других свойств элементов. В настоящей работе рассмотрено диагональное сходство свойств *Li* и *Mg*, *Be* и *Al*, *B* и *Si*.

Существуют также диагонали амфотерности *Be – Al – Ge – Sb – Po*.

Диагональное сходство свойств элементов связано с *ионным потенциалом* – отношением заряда ядра к размерам атомов ($\Phi = Z^+/r$, нм⁻¹). Для одноатомных катионов *Li*⁺ - *Mg*²⁺, *Be*²⁺ - *Al*³⁺ ионные потенциалы (табл.12) имеют достаточно близкие значения.

Таблица 12

Ионные потенциалы одноатомных катионов

\mathcal{E}^+	$\Phi, \text{нм}^{-1}$	\mathcal{E}^{2+}	$\Phi, \text{нм}^{-1}$	\mathcal{E}^{3+}	$\Phi, \text{нм}^{-1}$
Li^+	17	Be^{2+}	64	B^{3+}	150
Na^+	10	Mg^{2+}	31	Al^{3+}	60
K^+	8	Ca^{2+}	20	Ga^{3+}	48

Элементы с диагональным сходством имеют близкие величины электроотрицательности. В табл. 13 нами приведены значения ЭО элементов по Полингу, поскольку его данные основаны на концепции образования химических связей.

Таблица 13

Электроотрицательность элементов

Группа								
Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
ЭО	0,98	1,57	2,01	2,55	3,04	3,44	3,98	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ЭО	0,93	1,31	1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
ЭО	0,82	1,0	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	3,0

Диагональное сходство свойств элементов отражается и в близких значениях их ионных радиусов (табл.14) при к. ч. = 4. Близость значений радиусов ионов приводит к тому, что часто изоморфными оказываются кристаллы с катионами элементов, расположенных по диагонали в периодической системе (Li^+ - Mg^{2+} , Na^+ - Ca^{2+} , Be^{2+} - Al^{3+}).

Таблица 14

Ионные радиусы, нм

	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}
$r, \text{ нм}$	0,073	0,041	0,025	0,029
	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
$r, \text{ нм}$	0,113	0,071	0,053	0,040

Вследствие увеличения заряда иона s -, p - элементов по периоду происходит значительное немонокотное уменьшение их радиусов.

Далее рассмотрим более детально проявление диагональной периодичности в свойствах s - s , s - p , p - p элементов.

4.1. Диагональная периодичность в свойствах s и s - элементов

Диагональная близость $Li - Mg$ - это практически близость образовавшихся ионов Li^+ и Mg^{2+} , несмотря на различие электронной конфигурации их атомов.

Таблица 15

Некоторые свойства Li , Mg и их ионов Li^+ , Mg^{2+}

Элемент	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Ион	$r_{ион}, \text{ нм}$ (к.ч. =6)	$r_{ион}, \text{ нм}$ (к.ч. =4)
${}_3Li \ 2s^1$	180,5	1317	Li^+	0,090	0,073
${}_{12}Mg \ 3s^2$	651,0	1107	Mg^{2+}	0,086	0,071

Свойства Li^+ и Mg^{2+} сходны в большей степени, чем свойства Li^+ и Na^+ . Связь $Li - H$ ($\Delta E_0 = 1,21$) является более ковалентной, чем $Na - H$ ($\Delta E_0 = 1,27$), поэтому гидрид лития термически устойчив ($T_{кип} = 680^\circ C$), а гидрид натрия разлагается ($T_{разл} = 430^\circ C$) на Na и H_2 .

Литий по свойствам аномален среди щелочных металлов; его соединения $LiOH$ и Li_2CO_3 подвергаются реакции термического разложения при температурах 450 и $735^\circ C$ соответственно. Большая поляризу-

ющая способность катиона Li^+ за счет меньшего его размера при таком же заряде иона вызывает дестабилизацию его соединений. Для сравнения, температуры разложения карбоната и гидроксида натрия составляют $T_{разл}Na_2CO_3 = 851^\circ C$, $T_{пл}NaOH = 318^\circ C$.

Растворимости солей лития и магния близки по значению. В отличие от остальных щелочных и щелочно-земельных металлов литий и магний непосредственно реагируют с азотом воздуха, образуя нитриды.

В зависимости от условий проведения эксперимента кристаллический литий может иметь объемно-центрированную кубическую или (как и магний) гексагональную плотную упаковку. Сплавы магния, содержащие до 10 % лития, имеют кубическую объемно-центрированную решетку и характеризуются высокими физическими свойствами. Содержание лития в сплаве облегчает процессы прессования и прокатки при обработке деталей, при этом данный сплав прочнее, а главное, легче самого магния.

4.2. Диагональная периодичность в свойствах s- и p- элементов

Рассмотрим проявление диагональной периодичности s- и p- элементов на примере $Be - Al$ (табл. 16).

Таблица 16

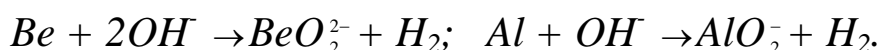
Некоторые свойства бериллия и алюминия и их ионов

Свойства	${}_4Be\ 2s^2$	${}_{13}Al\ 3s^2 3p^1$
ЭО	1,57	1,61
$E_{298}^0, В$	-1,85	-1,66
Ион	Be^{2+}	Al^{3+}
$\Phi = Z^+/r\ (нм^{-1})$	64	60

Анализ данных табл. 16 позволяет делать вывод о химической природе Be и Al : значения электроотрицательности элементов как и

значения окислительно-восстановительных потенциалов достаточно близки. Значения ионных потенциалов катионов Φ характеризуют поляризирующую способность и, как следствие, склонность этих элементов к гидролизу.

Бериллий, как и алюминий довольно устойчив к действию кислот вследствие образования на их поверхности инертной и непроницаемой пленки оксида. К тому же скорость их растворения в кислотах и щелочах зависит от способа получения и состояния поверхности металла. При растворении в щелочах они образуют оксо- и гидроксосоединения (соответственно бериллат и алюминат-ионы):



Растворы бериллатов и алюминатов содержат полимерные анионы типа $Be_2O_3^{2-}$, $Al_2O_4^{2-}$, а также гидратированные и связанные гидроксильными мостиками частицы.

Оксиды и гидроксиды бериллия и алюминия образованы за счет ионно-ковалентной связи (табл.17).

Таблица 17

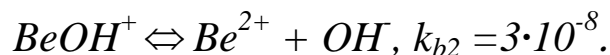
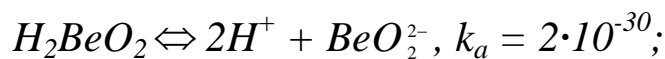
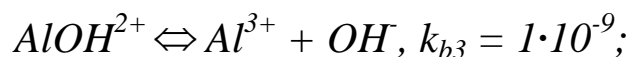
Свойства оксидов BeO и Al_2O_3

Свойства	BeO	Al_2O_3
$\Delta ЭО$	1,93	1,83
$T_{пл} \text{ } ^\circ C$	2530	2050

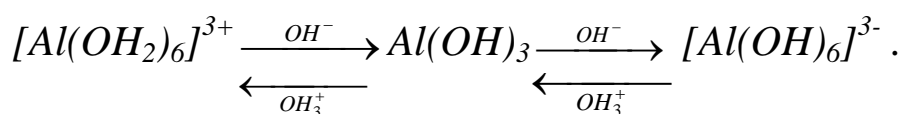
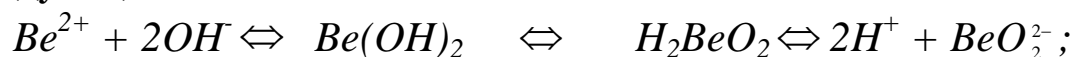
Для сравнения практически ионное соединение оксид натрия Na_2O имеет $\Delta ЭО = 2,51$; ковалентное соединение оксид водорода H_2O – величину $\Delta ЭО = 1,2$. Оксиды BeO и Al_2O_3 полиморфны, одна из форм которых является необычайно тугоплавкой.

BeO и Al_2O_3 обладают амфотерными свойствами. Именно амфотерность коррелирует со значительным вкладом ковалентной составляющей в образуемые элементом химические связи в оксиде. Гидроксид алюминия, как и гидроксид бериллия, являясь амфотерными соединениями, проявляют преимущественно основные свойства. Кислотные свойства гидроксидов алюминия и бериллия выражены слабее, что согласуется с соответствующими константами ионизации:

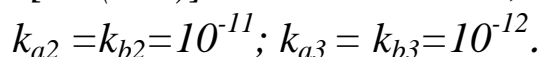
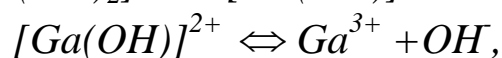
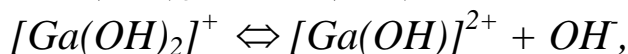
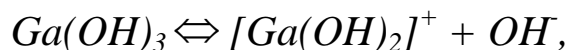
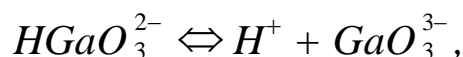
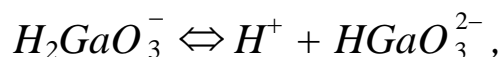




Гидроксиды $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ – полимерные соединения; в зависимости от условий осаждения могут существовать в различных формах, отличающиеся структурой и растворимостью в воде. В целом амфотерные свойства гидроксидов бериллия и алюминия можно представить следующей схемой:



В отличие от гидроксидов бериллия и алюминия, гидроксид галлия $Ga(OH)_3$ обладает идеальными амфотерными свойствами, основные и кислотные свойства которого практически одинаковы. Сравним ступенчатые константы ионизации $Ga(OH)_3$ как кислоты и основания.



4.3. Диагональная периодичность в свойствах **p**- и **p**- элементов

Рассмотрим проявление диагональной близости в свойствах бора и кремния (табл.18).

Таблица 18

Свойства бора и кремния

Элемент	ЭО	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	ΔE_{np-ns} , эВ
${}_5B\ 2s^2 2p^1$	2,01	2300	3700	4,6
${}_{14}Si\ 3s^2 3p^2$	1,90	1423	2680	5,3

Диагональную близость бора и кремния можно объяснить электронной структурой их атомов – это электронодефицитные элементы, склонные к взаимодействию с атомами других элементов так же, как и за счет небольшого различия в энергии их валентных орбиталей. Бор, в отличие от кремния, более склонен к π - связыванию при образовании соединений.

По размеру атома, электроотрицательности – это типичные неметаллы. Физические и химические свойства бора и его соседа по диагонали кремния проявляются в сродстве бора и кремния к кислороду и фтору, в образовании оксосоединений.

Таблица 19

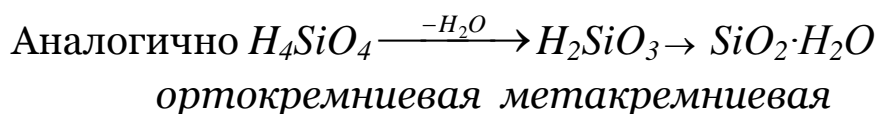
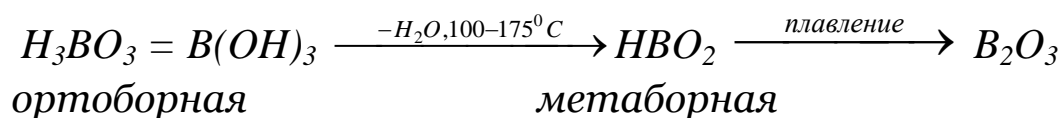
Свойства оксидов бора и кремния, радиусы ионов B^{3+} и Si^{4+}

Ион	r , нм (к. ч.=4)	r , нм (к. ч.=6)		
B^{3+}	0,025	0,041		
Si^{4+}	0,040	0,054		
Оксид	$\Delta ЭО$	ΔH , кДж/моль	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
B_2O_3	1,49	-1254,0	450	2250
SiO_2	1,76	-908,3	1727	2590

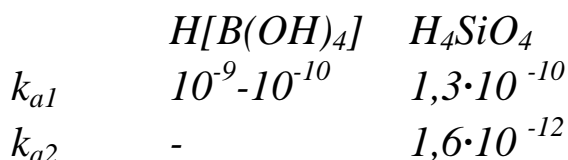
Оксид кремния SiO_2 так же, как и оксид бора B_2O_3 , полимерное соединение: каждый атом кремния связан ковалентными связями с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода с двумя атомами кремния, что приводит к образованию полимерного соединения $[SiO_4]_n$.

Оксиды бора и кремния имеют кислотный характер, ковалентно связаны и образуют трудно кристаллизующиеся стекла. Стекла получают при быстром охлаждении расплавов, когда скорость охлаждения превышает скорость кристаллизации. При добавлении B_2O_3 получают боросиликатные стекла, характеризующиеся меньшими коэффициентами теплового расширения. Боросиликатные стекла применяются для изготовления лабораторной посуды, трубопровода химических производств. Разновидность стекол кремния, бора с различными свойствами постоянно расширяется.

При нагревании, стоянии, изменении условий получения оксо- и гидросоединения бора и кремния они переходят из одной формы в другую:



Кислоты бора и кремния близки по своей силе:



Таким образом, химические свойства лития и магния близки по химической активности их взаимодействия с азотом воздуха, по растворимости их солей; бериллия и алюминия – по поляризующей способности, устойчивости их карбонатов, амфотерным свойствам гидроксидов; бора и кремния по разнообразию кислородосодержащих соединений, по свойствам их кислот и т. д.

5. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «БОР И АЛЮМИНИЙ»

Опыт 1. Получение оксида бора и его свойства.

Небольшое количество борной кислоты нагреть на плитке, а когда масса начнет вспучиваться, подцепить часть ее стеклянной палочкой и потянуть. Наблюдается ли стеклообразность полученного продукта? Проверить после охлаждения оксида его отношение к влаге воздуха, к воде, а также к хлороводородной кислоте и щелочи, добавляя по 3 капли реактива к небольшому количеству оксида. Сделать вывод о кислотно-основных его свойствах.

Опыт 2. Получение и свойства борной кислоты.

На предметном стекле к 1 капле насыщенного раствора буры добавить 1 каплю концентрированной серной кислоты, на этом же стекле те же капли поместить рядом и соединить их каплей воды. Рассмотреть форму образующихся кристаллов под микроскопом, сравнить их между собой, а также с формой кристаллов реактивной (товарной) борной кислоты. Сделать выводы.

Опыт 3. Кислотные свойства борной кислоты.

1. Определение pH. Приготовить 5-10 мл насыщенного раствора борной кислоты. Определить его значение pH, используя универсальную индикаторную бумагу и pH-метр. Дать объяснения полученным результатам.

2. Реакция с магнием. Отобрать 5 мл борной кислоты, полученной по пункту 1, и опустить в нее кусочек магниевой ленты. Что наблюдается и почему?

Опыт 4. Взаимодействие борной кислоты с угольной и хлороводородной кислотами.

1. Угольная кислота. На небольшое количество сухого карбоната натрия подействовать насыщенным раствором борной кислоты. Объяснить результат.

2. Хлороводородная кислота. Растертую смесь сухих борной кислоты и хлорида натрия нагреть в тигле на плитке (под тягой). Что происходит и почему?

Опыт 5. Свойства буры.

1. Гидролиз тетрабората натрия. В пробирке приготовить 2 мл раствора буры. С помощью универсальной индикаторной бумаги определить pH раствора. Написать уравнения ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что на первой ступени образуется ортоборная кислота и метаборат натрия, а на второй – ортоборная кислота и гидроксид натрия.

2. Сплавление с оксидом металла. Окисленную медную проволоку опустить в сухую буру и затем поместить в пламя спиртовки на 1-2 минуты. Повторить эту операцию несколько раз. Что наблюдается?

Опыт 6. Получение эфира ортоборной кислоты (качественная реакция на борную кислоту).

В фарфоровый тигель поместить несколько кристалликов ортоборной кислоты, 2-3 капли серной кислоты и 5-6 капель этилового спирта. Смесь растереть стеклянной палочкой и поджечь. Отметить окраску пламени. Написать уравнение взаимодействия этанола с ортоборной кислотой с образованием борноэтилового эфира $B(OC_2H_5)_3$. Какова роль серной кислоты в этой реакции? Сделать вывод об амфотерных свойствах ортоборной кислоты.

Опыт 7. Получение перлов буры.

1. Метабораты хрома, никеля, кобальта и некоторых других металлов имеют стеклообразную структуру и характерную окраску. Эти цветные стёкла называют перлами буры.

Раскаленной платиновой или стальной проволочкой с ушком коснуться поочередно кристалликов буры и соли кобальта. Нагреть полученную каплю расплава до получения однородной стекловидной массы. Охладить полученный перл и отметить окраску. Таким же способом получить перлы хрома, никеля, меди и железа. Описать опыт и наблюдения. Написать уравнения реакций: 1) обезвоживания буры; 2) её разложения на метаборат и оксид бора; 3) взаимодействия оксида бора с солями кобальта, хрома, никеля, меди и железа.

2. В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора тетрабората натрия и добавить по несколько капель растворов: в первую – нитрата серебра, во вторую – сульфата меди (II). Наблюдать выпадение осадков. Написать уравнения реакций, учитывая, что в первой пробирке образуется метаборат серебра, а во второй – гидроксометаборат меди (II). Почему во второй пробирке образовалась основная соль, а не средняя?

Опыт 8. Взаимодействие алюминия с простыми веществами.

А. Реакция с кислородом

1. Пластинку алюминия очистить наждачной бумагой. На свежую поверхность металла нанести каплю нитрата ртути(I) или хлорида ртути(II). (Осторожно, эти растворы ядовиты!) Наблюдать изменение внешнего вида пластинки под каплей. Почему оно происходит? Затем каплю стряхнуть в специальную банку, а пластинку, промокнув фильтровальной бумагой, оставить на воздухе. Наблюдать окисление алюминия и происходящее при этом разогревание пластинки. Каков вид продукта?

2. Порошок алюминия микродозами всыпать в пламя спиртовки. Что наблюдается и почему?

Б. Реакция с бромом. (Опыт проводить в вытяжном шкафу!) Поместить в пробирку, вставленную в стаканчик, маленький кусочек алюминия и прилить 6-7 капель брома. Что начинает происходить через несколько минут? Дать объяснения.

Опыт 9. Взаимодействие алюминия со сложными веществами.

1. Реакция с водой. Гранулу алюминия очистить наждачной бумагой и опустить в коническую пробирку с дистиллированной водой. Выделяется ли водород? Осторожно потереть поверхность алюминия стеклянной палочкой. Происходит ли выделение газа? Почему? Нагреть пробирку, отметить наблюдение.

Извлечь кусочек алюминия из пробирки, вытереть его досуха, положить на фильтровальную бумагу и смочить его поверхность одной каплей раствора соли ртути(I) или (II). Через 2-3 мин стряхнуть каплю в специальную банку, алюминий осушить фильтровальной бумагой и снова опустить в пробирку с водой. Что наблюдается?

2. Реакция с хлоридом аммония. В пробирку с 1-2 мл насыщенного раствора хлорида аммония опустить гранулу алюминия. Нагреть содержимое пробирки в пламени спиртовки. Объяснить наблюдения.

3. Восстановление перманганат-ионов. Небольшой кусочек алюминия облить в пробирке 1М H_2SO_4 и затем добавить немного разбавленного раствора KMnO_4 . Что наблюдается при обычных условиях и при нагревании?

4. В две пробирки поместите по кусочку алюминия и добавьте в одну из них 5-10 капель раствора сульфата меди (II), в другую – столько же раствора хлорида меди (II). В какой из пробирок идет реакция?

Опишите свои наблюдения и отметьте активизирующее действие хлорид-иона на разрушение защитной пленки оксида алюминия и выделение в результате этого меди из раствора. Составьте соответствующие уравнения реакций. Сделайте вывод о причинах различного взаимодействия алюминия с растворами солей.

5. В пробирку поместите кусочек алюминия и добавьте 5-10 капель 2 М раствора щелочи. Наблюдайте выделение газа. Составьте уравнение протекающей окислительно-восстановительной реакции.

Опыт 10. Взаимодействие алюминия с кислотами.

1. В три пробирки поместите по кусочку алюминия и добавьте по 5-10 капель: в первую пробирку - 2 М раствора хлороводородной кислоты, во вторую - 1 М раствора серной кислоты, в третью пробирку - 2 М раствора азотной кислоты. Во всех трех пробирках реакции проводите при нагревании. Отметьте выделение газа во всех пробирках. В какой из кислот реакция протекает более энергично? Составьте уравнения реакций взаимодействия алюминия с кислотами. Сделайте вывод о продуктах взаимодействия металлического алюминия с разбавленными кислотами.

2. В три пробирки поместите по кусочку алюминия и добавьте по 5-10 капель концентрированных кислот: в первую пробирку - хлороводородной кислоты, во вторую - серной, в третью пробирку - азотной. Отметьте, что только с хлороводородной кислотой реакция идет без нагревания, а для проведения реакции с концентрированными серной и азотной кислотами пробирки нужно нагреть. Составьте уравнения возможных реакций взаимодействия алюминия с кислотами. Сделайте

вывод о характере взаимодействия металлического алюминия с концентрированными кислотами-окислителями.

3. Активирование и пассивирование алюминия кислотами.

Проведите активирование алюминия хлороводородной кислотой. Для этого поместите в пробирку кусочек алюминия и добавьте 5-10 капель 2 М раствора соляной кислоты. Отметьте ваши наблюдения. Напишите уравнение реакции разрушения оксидной пленки алюминия хлороводородной кислотой.

Проведите пассивирование алюминия азотной кислотой. Для этого кусочек алюминиевой проволоки очистите наждачной бумагой, опустите в пробирку и прилейте 5-10 капель концентрированной азотной кислоты. Реагирует ли алюминий с концентрированной азотной кислотой на холоду?

Через 2-3 минуты вылейте кислоту из пробирки и осторожно, не встряхивая металл, промойте его водой, после чего внесите в пробирку 5-10 капель концентрированной хлороводородной кислоты. Реагирует ли алюминий с соляной кислотой?

Отметьте пассивирующее действие концентрированной азотной кислоты на алюминий. Составьте уравнение реакции пассивирования алюминия концентрированной азотной кислотой.

Сделайте вывод о причинах пассивирования алюминия концентрированной азотной кислотой и о возможности активировании алюминия.

Опыт 11. Получение и свойства гидроксида алюминия.

1. В две пробирки внесите по 4-5 капель раствора соли алюминия и по каплям добавляйте 2 М раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку добавьте избыток хлороводородной кислоты, в другую – избыток гидроксида натрия. Что происходит в обоих случаях? Составьте уравнения реакций и назовите полученные комплексные соединения.

2. Получение алюминиевого лака. К 3-4 каплям раствора хлорида алюминия (в пробирке) прибавлять по каплям аммиак до прекращения образования осадка.

Затем прилить 5-6 капель ализарина и нагреть содержимое пробирки до кипения. Что наблюдается? Почему?

Опыт 12. Исследование алюминий содержащих солей.

А. Гидролиз солей алюминия. В пробирку внесите 4-5 капель раствора сульфата алюминия и добавьте 2-3 капли раствора лакмуса. Отметьте изменение цвета раствора лакмуса, укажите причину этого изменения. С помощью универсальной индикаторной бумаги определите рН и сделайте вывод о характере среды раствора данной соли.

В другую пробирку внесите 3-4 капли раствора сульфата алюминия и столько же раствора сульфида аммония. Объясните ваши наблюдения. Образованием каких веществ в данной реакции обусловлен необратимый гидролиз? Составьте уравнения реакции необратимого гидролиза. Сделайте вывод о возможности существования водных растворов таких солей, как сульфид или карбонат алюминия.

Б. Получение алюмокалиевых квасцов. Налить в пробирку по 0,5 мл насыщенных растворов сульфатов алюминия и калия, хорошо перемешать стеклянной палочкой. Что наблюдается через 2-3 мин? Перенести каплю полученного раствора на предметное стекло и рассмотреть образование кристаллов под микроскопом.

В. Применение алюмокалиевых квасцов. Приготовить две узкие полоски белой хлопчатобумажной ткани. Одну из них оставить не обработанной, а другую опустить сначала в раствор квасцов, полученный в опыте б, затем в раствор карбоната натрия (выдерживая в каждом растворе примерно по 20 сек) и снять с нее излишки жидкости (промокнув фильтровальной бумагой).

Затем обе полоски ткани обработать раствором метилового оранжевого и высушить над плиткой. После чего выдержать их 4 мин в воде и сравнить окраску.

Опыт 13. Алюмотермия.

В небольшой бумажный кулек, высотой ≈ 6 см, насыпать хорошо перемешанные мелкодисперсные порошки алюминия (0,6 г) и прокаленного оксида железа(III) (0,2 г). Сделать в ней углубление, вставить в него магниевую или смоченную спиртом бумажную ленту и засыпать зажигательной смесью, которая получается смешением порошка алюминия (0,8 г) и мелкодисперсной соли нитрата калия (1,4 г) (нитрат калия нужно растирать в ступке отдельно от алюминия). Кулек поместить

в металлический сосуд с песком (под тягой!) и поджечь ленту с помощью длинной лучины. Объяснить наблюдения.

Опыт 14. Образование фтор-алюминатных комплексов в растворе.

В пробирку с водой внесите кристаллы AlF_3 . Объясните растворение AlF_3 при добавлении NaF . Напишите уравнение реакции получения фторалюминатного комплекса. Дайте название полученному комплексному соединению. Сделайте вывод о способности алюминия к комплексообразованию.

Опыт 15. Адсорбционные свойства гидроксида алюминия.

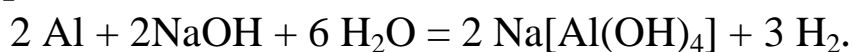
К раствору сульфата алюминия прилейте небольшое количество раствора гидроксида аммония до образования осадка. Осадок образовавшегося гидроксида алюминия отфильтруйте в другую пробирку через бумажный фильтр, осадок промойте водой и затем по каплям добавляйте раствор лакмуса. Отметьте цвет фильтрата. Сделайте вывод об адсорбционных свойствах гидроксида алюминия.

Опыт 16. Адсорбция лакмуса на гидроксиде алюминия.

Налейте в бокал раствор хлорида алюминия и добавьте к нему раствор лакмуса до появления интенсивно-красной окраски (в результате гидролиза соли среда становится кислой). Затем, добавляя раствор аммиака, осадите гидроксид алюминия. Вследствие повышения pH среды цвет лакмуса становится синим. Профильтруйте раствор. Поскольку гидроксид алюминия адсорбирует лакмус, находящийся в растворе, на фильтре останется осадок, окрашенный в синий цвет. Объясните наблюдаемое.

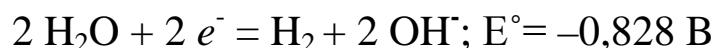
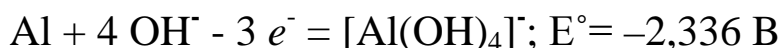
Опыт 17. Взаимодействие амальгамированного алюминия с водой.

Погрузите алюминиевую проволоку в пробирку с раствором 15-20%-ного гидроксида натрия и нагрейте на огне. Наблюдайте протекание бурной реакции, сопровождающейся выделением водорода и образованием гидроксокомплекса алюминия:



Взаимодействие алюминия в сильнощелочной среде с водой протекает в стандартных условиях самопроизвольно, поскольку значение

разности стандартных электрохимических потенциалов для полуреакций



больше нуля: $\Delta E^\circ = -0,828 - (-2,336) = 1,508 \text{ В}$.

Достаньте проволоку из раствора гидроксида натрия и опустите ее в стакан с водой для ополаскивания. После этого проволоку на некоторое время погрузите в раствор нитрата ртути(II) для амальгамирования (покрытия поверхности металла ртутью с образованием амальгамы алюминия).

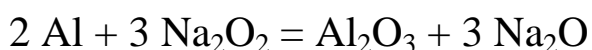
После появления на поверхности алюминия тонкого слоя амальгамы проволоку нужно вынуть щипцами из стакана с раствором нитрата ртути(II) и опустить ее в стакан с водой. Наблюдайте интенсивное выделение водорода:



Значение стандартного электрохимического потенциала E° для пары $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}$ равно $-1,538 \text{ В}$. Объясните наблюдаемое.

Опыт 18. Взаимодействие пероксида натрия с алюминием.

На керамическую пластинку при помощи шпателя насыпьте из бюксов в равных объемах пероксид натрия Na_2O_2 и алюминиевую пудру и осторожно перемешайте их, делая горку высотой 1–2 см с углублением на вершине. В углубление внесите 2–3 капли воды, наблюдайте воспламенение смеси через 5–10 секунд и сгорание со вспышкой:



Квасцы - кристаллогидраты двойных сульфатов. Алюмокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ применяются в медицине в качестве вяжущего средства и в виде карандашей для прижигания при трахоме и как кровоостанавливающее средство при порезах. Продукт присоединения полисульфида натрия (Na_2S_3) к алюмосиликату ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) - синяя краска ультрамарин, в быту - «синька» для белья.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Какие последовательные изменения претерпевает борная кислота H_3BO_3 при нагревании? Написать уравнения реакций.
2. Объяснить с позиций теории молекулярных орбиталей возможность существования молекул B_2 .
3. Объясните резкое изменение свойств при переходе от бора к алюминию? В чем и почему проявляется сходство бора с диагонально расположенным кремнием? Почему кремний – полупроводник, а алюминий – металл с высокой электропроводностью? Почему к галлию она резко снижается?
4. Почему алюминий растворяется в водном растворе хлорида аммония, но устойчив к концентрированной HNO_3 ?
5. Приведите реакции получения соединений бора и алюминия с водородом, их отношение к воде.
6. Объясните особенность химических связей в боранах. Можно ли образование димера B_2H_6 объяснить действием межмолекулярных водородных связей? Почему связь $\text{Э} - \text{H} - \text{Э}$, присутствующая в боранах, невозможна для углеводородов? В чем проявляется различие в структуре и свойствах водородных соединений алюминия и бора? Как их объяснить?
7. Объясните, одинаковые ли процессы будут наблюдаться при действии на водный раствор хлорида алюминия избытка щелочи и избытка аммиака? Почему?
8. Какая характеристика применима к полиборным кислотам: полимерные кислоты, конденсированные кислоты, изополикилоты, многоядерные комплексы?
9. Почему хлорид бора дымит на воздухе? Приведите примеры реакций, иллюстрирующие склонность атомов бора и алюминия к комплексообразованию.
10. Определите направление протекания процесса:
 $\text{AlF}_3(\text{г}) + 2\text{Al}(\text{т}) = 3\text{AlF}(\text{г})$, если $\Delta G^0(\text{AlF}) = -21$ кДж/моль, а $\Delta G^0(\text{AlF}_3) = -585,2$ кДж/моль. В каком направлении смещается равновесие данной реакции повышение температуры?

11. Какое соединение образуется при нейтрализации H_3BO_3 щелочью? Что образуется при обработке H_3BO_3 избытком щелочи? Написать уравнения реакций.
12. Сколько килограммов ортоборной кислоты H_3BO_3 и какой объем 25%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,25$) необходимо затратить для получения 1 т буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$?
13. Какие изменения претерпевает тетраборат натрия (бура) в водном растворе и при обработке соляной или серной кислотой? Написать уравнения реакций.
14. Почему B_2O_3 не реагирует с HCl , но хорошо растворим в водном растворе HF ? Написать уравнение реакции.
15. Написать уравнения гидролиза BCl_3 и BF_3 . Чем отличается гидролиз фторида бора от гидролиза его хлорида?
16. Фторид бора получают нагреванием B_2O_3 с CaF_2 и концентрированной H_2SO_4 . Написать уравнение реакции.
17. При взаимодействии боратов с концентрированной H_2SO_4 и CH_3OH освобождающаяся борная кислота образует борнометиловый эфир В $(\text{OCH}_3)_3$. Написать уравнение реакции.
18. При прокаливании буры образуется метаборат натрия и B_2O_3 . Последний, вступая в обменное взаимодействие с солями хрома, кобальта, марганца и некоторых других, образует окрашенные стеклообразные метабораты (перлы). Написать уравнения последовательных реакций и вывести суммарные уравнения:
 - а) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{MnSO}_4 \rightarrow \dots$
 - б) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \dots$
 - в) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \dots$
19. Пероксоборат натрия $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получается окислением смешанного раствора буры и едкого натра перекисью водорода. Вычислить расход реактивов — буры (в килограммах), объемы 30%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,33$) и 3%-ного раствора H_2O_2 ($\rho \approx 1$), требуемых для получения 1 т готового продукта, считая, что реактивы берутся в количествах, на 20% превышающих теоретически вычисленные.
20. Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ получается при обработке каолиновых глин серной кислотой. Сколько тонн глины, содержащей 15% Al_2O_3 , надо подвергнуть переработке для получения 1 т готового

- продукта, если при этом удастся извлечь из глины только 65% Al_2O_3 ? Каков теоретический расход серной кислоты на 1т готового продукта?
21. Написать уравнения реакций между алюминием и раствором NaOH с образованием в одном случае тетрагидроксоалюмината, а в другом — гексагидроксоалюмината натрия.
22. Что произойдет при постепенном прибавлении HCl к растворам обоих алюминатов и что — при обработке их избытком кислоты? Написать уравнения реакций.
23. При алюмотермическом восстановлении NaPO_3 в смеси с SiO_2 образуется фосфор. Написать уравнение реакции.
24. Как объяснить, что при одной и той же степени окисления бора и алюминия, равной 3, первый образует тетрафтороборат-ион, а второй — гексафтороалюминат-ион?
25. Что получится при взаимодействии фосфида алюминия: а) с водой, б) с H_2SO_4 и в) с NaOH ? Написать уравнения реакций.
26. Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ получают синтетическим путем при растворении $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соды в водном растворе HF . Написать уравнение реакции.
27. Как объяснить некоторое уменьшение основных и усиление кислотных свойств гидроокисей при переходе от $\text{Al}(\text{OH})_3$ к $\text{Ga}(\text{OH})_3$?
28. Сопоставить, не производя вычислений, степень гидролиза солей и pH их растворов а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$; б) NaAlO_2 и NaGaO_2 .
29. Написать уравнения реакций перехода нитрата галлия (III) в гексагидроксогаллат калия и превращения последнего в сульфат галлия (III).
30. Как меняется характер гидроокисей элементом подгруппы галлия?
31. Какие состояния окисления проявляют элементы подгруппы галлия в своих соединениях? Какое состояние окисления устойчиво для галлия и индия и какое для таллия?
32. Растворимость TlI составляет при температуре 20°C около $6 \cdot 10^{-3}$ г на 100 г воды. Вычислить приблизительное значение ПР этой соли.
33. Окислительно-восстановительный потенциал сопряженной пары $\text{Tl}^+ = \text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^-$ составляет 1,25 В. Может ли сульфат таллия (III) окислить: а) соляную кислоту, б) KI ? Написать уравнение реакции.

34. Закончить уравнение реакции $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} = \dots$ учитывая весьма малую растворимость сульфида таллия (I).
35. Соединения таллия (III) относительно более устойчивы в щелочной среде. Закончить уравнение реакции $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} + \text{Br}_2 = \dots$
36. Для получения бора обрабатывают при нагревании: а) натрием - тетрафтороборат(III) калия; б) магнием - триоксид дибора. Составьте уравнения реакций и расчетом подтвердите термодинамическую возможность их протекания в закрытой системе ($T = 298 \text{ K}$). Приведите уравнения реакций для других способов получения бора.
37. Возможен ли прямой синтез диборана из бора и диводорода в закрытой системе при 400 K ?
38. Определите тепловой эффект сгорания $6,05 \text{ л}$ (н.у.) диборана на воздухе (образуются только конденсированные фазы). Установите также, является ли эта реакция обратимой в закрытой системе при 298 K .
39. В некотором боране B_xH_y массовая доля бора равна $81,1\%$. Плотность пара этого борана по воздуху равна $1,84$ (состав воздуха в массовых долях, %: $\text{N}_2 - 78,09$; $\text{O}_2 - 20,95$; $\text{Ar} - 0,93$; $\text{CO}_2 - 0,03$). Определите химическую формулу борана.
40. Образец газообразного борана B_xH_y массой $0,553 \text{ г}$ создает в сосуде объемом $0,407 \text{ л}$ давление $6,67 \cdot 10^4 \text{ Па}$ при $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Определите химическую формулу борана.
41. Бор образует с хлором три соединения, в которых молярное отношение $\text{B} : \text{Cl}$ равно $1:1$, $1:2$ и $1:3$. Молярные массы этих соединений равны $185,06$; $163,43$ и $117,17 \text{ г/моль}$ соответственно. Установите химические формулы соединений, назовите их и найдите массовую долю (%) хлора в каждом из них.
42. Проводят полный гидролиз газообразного трихлорида бора ($0,204 \text{ л}$, н.у.). Осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и полученный раствор (фильтрат) разбавляют водой до 12 л . Определите pH конечного раствора ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Осадок растворяют в горячей воде и добавляют в пробирки, содержащие: а) фтороводородную кислоту; б) карбонат натрия. Составьте уравнения всех реакций и назовите продукты.

43. Определите pH (25 °C) водного раствора, приготовленного из 0,185 г гидроксида бора в мерной колбе объемом 200 мл.
44. Какой из минералов экономически выгоднее перевозить из карьера на завод: кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тинкалкони́т $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или тинкал $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$? Ответ подтвердите расчетом.
45. Рассчитайте число валентных электронов, содержащихся в 7,5 см³ твердого алюминия при комнатной температуре.
46. Составьте уравнения следующих реакций:
- | | |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} =$ | $\text{Al} + \text{Na}_3\text{PO}_4(\text{конц.}) =$ |
| $\text{Al} + \text{H}_3\text{O}^+ =$ | $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{оч. разб.}) =$ |
| $\text{Al} + \text{OH}^-(\text{конц.}) =$ | $\text{Al} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) =$ |
| $\text{Al} + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{конц.}) =$ | $\text{Al} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + t =$ |
47. При кипячении в воде смеси нитрата калия, гидроксида калия и порошкообразного алюминия выделяется газ, который собирают и открывают в нем присутствие двух веществ (какими способами?). В составе какого соединения алюминий остается в растворе? Как это обнаружить? Напишите уравнения всех реакций.
48. Проводится электролиз расплава смеси гидрида натрия, хлорида магния и фторида алюминия. Составьте уравнения электрохимических реакций на катоде и на аноде.
49. Взаимодействие 21,47 г алюминия с избытком графита при 1500 °C приводит к образованию трикарбида тетраалюминия. Покажите расчетом, что эта реакция термодинамически выгодна в закрытой системе. Определите объем (л, н.у.) газа, выделяющегося при гидролизе указанного продукта, если практический выход газа составляет 80%.
50. Сульфид алюминия получают прямым синтезом из алюминия и серы (условия?), так как из водного раствора он не образуется. Почему? Ответ подтвердите расчетом, который должен показать необратимость реакции между этим веществом и водой.
51. Известно, что при обычных условиях хлорид алюминия существует в виде димера Al_2Cl_6 , а при высоких температурах — в виде мономера AlCl_3 . Сравните геометрическое строение мономера и димера. Составьте развернутую молекулярную формулу димера и его название. Укажите химическую причину, по которой реакция $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{г})} \rightarrow 2\text{AlCl}_{3(\text{г})}$ в закрытой системе протекает в заметной степени

- только при нагревании и найдите температуру $^{\circ}\text{C}$ равновесности реакции.
52. Опишите все процессы, протекающие при внесении твердого AlCl_3 в воду и последующем доведении pH до 13.
53. Минерал криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, природные запасы которого на Земле уже исчерпаны, синтезируют на заводах совместным взаимодействием гидроксида алюминия и карбоната натрия с концентрированной фтороводородной кислотой. Составьте уравнение реакции. Укажите цель использования криолита при получении алюминия электролизом из Al_2O_3 .
54. Определите число катионов и анионов в кристалле минерала криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ объемом 0,0025 см³ при комнатной температуре. Для реакции $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т}) + 3\text{CO}(\text{г}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{л}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$ установите расчетом, можно ли использовать ее при 800K для получения: а) алюминия; б) оксида алюминия. Какое вещество — монооксид углерода или алюминий — является более сильным восстановителем?
55. При 1870 $^{\circ}\text{C}$ навеска оксида алюминия массой 75,82 г полностью реагирует с избытком графита и диазота, образуя монооксид углерода и моноксид азота. Покажите расчетом, что эта реакция термодинамически выгодна в закрытой системе. Определите объем (л, н.у.) газа и массу (г) осадка, образующихся при необратимой (почему?) реакции моноксида азота с горячей водой.
56. Определите массовую долю (%) оксида алюминия, «содержащегося» в минерале нефелин $\text{K}_{0,22}\text{Na}_{0,78}(\text{AlSiO}_4)$, если в последнем имеется 15% примесей.
57. Почему водный раствор сульфата алюминия имеет $\text{pH} < 7$? При одновременном добавлении к нему растворов KIO_3 ($\text{pH} = 7$) и KI ($\text{pH} = 7$) в мольном отношении $\text{KIO}_3:\text{KI} = 1:5$ образуется осадок, после промывания которого раствором тиосульфата натрия получают твердый гидроксид алюминия. Объясните результаты опыта. Необходимо ли указанное промывание осадка, если отношение $\text{KIO}_3:\text{KI}$ было бы $1:n$, где $n > 8$? Дайте обоснованный ответ.
58. К 100 мл 0,15М раствора сульфата алюминия добавляют 0,15М раствор гидроксида бария до прекращения образования осадка. Определите объем раствора гидроксида бария, затраченного на реакцию, и массу осадка.

59. К осадку гидроксида алюминия добавляют водный раствор гидроксида натрия. Наблюдают химическое растворение осадка, который выпадает снова при насыщении образовавшегося раствора газообразным диоксидом серы. Объясните результаты опыта.
60. В три пробирки, содержащие раствор сульфата алюминия, добавляют по каплям соответственно эквимольные растворы гидроксида натрия, гидрата аммиака, а также гидрата аммиака с большим избытком хлорида аммония. В какой пробирке осадок гидроксида алюминия появится в первую очередь? Выпадут ли осадки во всех пробирках?
61. Определите при 25 °С значения рН, при которых закончится выпадение осадка гидроксида алюминия: а) при подщелачивании раствора сульфата алюминия; б) при подкислении раствора тетрагидроксодиакваалюмината(III) натрия.
62. Рассчитайте значения наименьшей растворимости (моль/л) гидроксида алюминия в кислотной и щелочной областях рН при 25 °С.
63. Рассчитайте рН, при котором осаждение гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия станет достаточно полным, т.е. растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$ будет меньше, чем $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (при 25 °С).
64. Для осветления питьевой воды к ней добавляют сульфат алюминия. Образуется гидроксид алюминия, студнеобразные хлопья которого хорошо сорбируют взвешенные в воде частицы. Установите остаточную концентрацию катионов алюминия в воде с рН 6,55 при 25 °С.
65. Составьте уравнения полуреакций восстановления алюминия(III) в кислотной и щелочной средах. Сравните стандартные потенциалы этих процессов. Почему на практике алюминий не взаимодействует с водой, но реагирует с катионами оксония?
66. Проводят перекристаллизацию $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ из насыщенного раствора (80 °С/20 °С). Необходимо получить 25 г очищенного реактива. Рассчитайте объем воды и массу кристаллогидрата, взятых для перекристаллизации.
67. Рассчитайте мольную долю (%) каждого изотопа в природных элементах Ga, In и Tl, если относительные атомные массы изотопов ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{113}In , ^{115}In , ^{203}Tl , ^{205}Tl равны соответственно 68,9257; 70,9249; 112,9041; 114,9039; 202,9723; 204,9744.

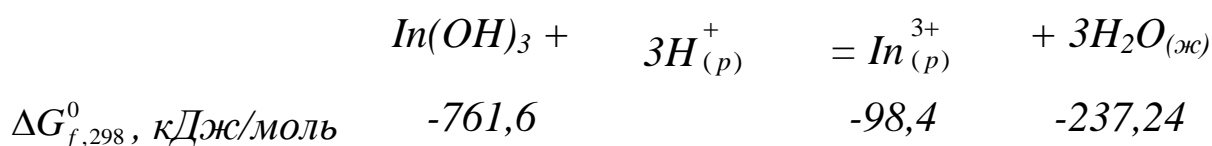
68. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса (кДж) для реакции при 298 К $MCl_3(т) + 2M(т) = 3MCl(т)$, где М — In, Tl. Сделайте вывод об относительной устойчивости степеней окисления (I) и (III) для обоих элементов.
69. В пробирках находятся 0,01М растворы NaF, NaCl и NaBr. В каждую пробирку добавляют равный объем 0,01М раствора нитрата таллия(I). В каких пробирках выпадут осадки? В какой пробирке количество осадка (моль) будет наибольшим?
70. Определите, не прибегая к расчету, одинаковой или разной будет растворимость (моль/л) солей каждой пары при некоторой температуре, если они имеют одинаковые значения ПР: а) Tl_2SO_4 и $TlNCS$; б) TlN_3 и $TlCl$; в) $TlBr$ и Tl_2SO_3S . Ответ поясните.
71. Назовите следующие вещества: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$; $[Al(H_2O)_4(OH)_2]Cl$; $InSO_4(OH) \cdot 2H_2O$; $[K(H_2O)_6][Ga(H_2O)_6](SO_4)_2$; $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$; $KTl(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $Na_3[AlF_6]$; $K[Ga_2Cl_7]$.
72. Чем объяснить сходство в структуре и физических свойствах боразола и бензола?
73. Дописать реакции:
- | | |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| (1) $B_2H_6 + Cl_2 \rightarrow$ | (12) $B_2O_3 + Mg \rightarrow$ |
| (2) $BF_3 + NH_3 \rightarrow$ | (13) $Al_2(CO_3)_3 + H_2O \rightarrow$ |
| (3) $BF_3 + H_2O \rightarrow$ | (14) $AlCl_3 + H_2O \rightarrow$ |
| (4) $BCl_3 + H_2O \rightarrow$ | (15) $AlF_3 + NaF(недост.) \rightarrow$ |
| (5) $B + AuCl_3 + H_2O \rightarrow$ | $AlF_3 + NaF(избыток) \rightarrow$ |
| (6) $B_4H_{10} + KMnO_4 \rightarrow$ | (16) $(AlH_3)_x + H_2O \rightarrow$ |
| (7) $K[BF_4] + Na \rightarrow$ | (17) $Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow$ |
| (8) $Al + KMnO_4 + HCl \rightarrow$ | (18) $H_3BO_3 + H_2O \rightarrow$ |
| (9) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow$ | (19) Как получить Al_2S_3 ? |
| (10) $AlCl_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$ | (20) $Al + HNO_3(конц.) \rightarrow$ |
| (21) $Al + HNO_3(разб.) \rightarrow$ | |

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ

Задание 1

1. Составьте электронные конфигурации атома алюминия и иона алюминия(III). Сравните электронную структуру иона с электронной оболочкой инертных газов.

2. Вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по схеме:



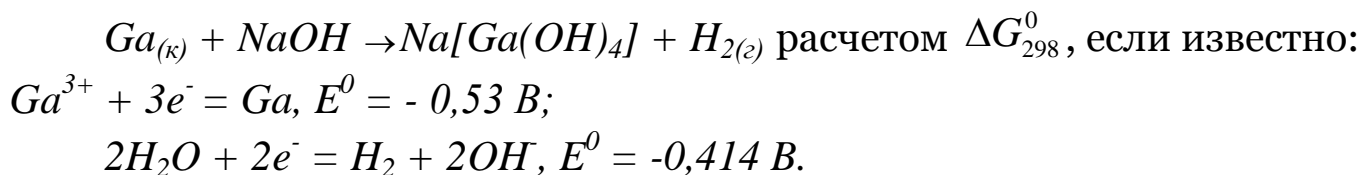
Какими кислотно-основными свойствами обладает $\text{In}(\text{OH})_3$?

3. Составьте уравнения образования HBO_2 и H_3BO_3 при гидратации B_2O_3 .

4. Сравните уравнения реакций гидролиза AlCl_3 и BCl_3 .

5. Приведите примеры реакций взаимодействия алюминия с растворами азотной кислоты различной концентрации.

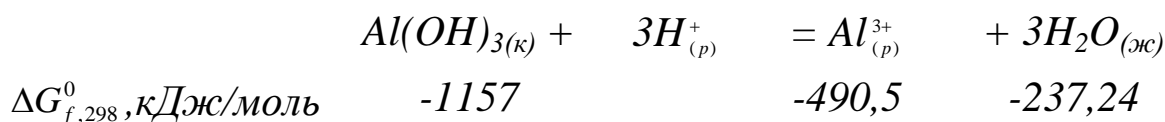
6. Подтвердите возможность протекания реакции



Задание 2

1. Составьте и сравните электронные конфигурации атомов индия и таллия. Какие устойчивые степени окисления проявляют элементы индий и таллий в соединениях?

2. Вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по схеме:



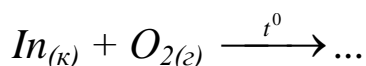
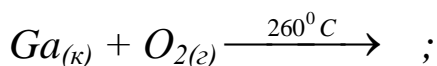
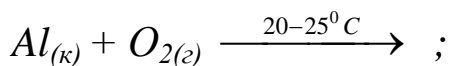
Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3. Приведите уравнения реакций получения гидроксида галлия (III) и объясните его кислотно-основные свойства.

4. Сравните растворимость солей Tl_2S и $TlCl$, если известно:
 $PP_{Tl_2S} = 5 \cdot 10^{-21}$; $PP_{TlCl} = 1,7 \cdot 10^{-4}$.

5. Что представляют собой окрашенные «перлы» буры? Приведите примеры их получения.

6. Закончите уравнения реакций:

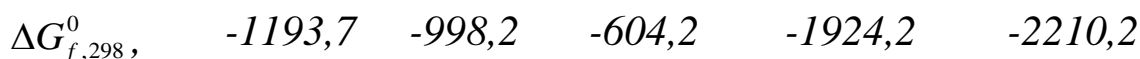
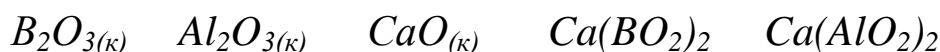


Задание 3

1. Постройте график зависимости первой энергии ионизации атомов р-элементов III группы от их порядкового номера. Объясните ход кривой, используя следующие данные:

Элемент	$_5B$	$_{13}Al$	$_{31}Ga$	$_{49}In$	$_{81}Tl$
E_1 , эВ	8,30	5,98	6,00	5,79	6,11
r , нм	0,078	0,131	0,126	0,138	0,132

2. Вычислите ΔG_{298}^0 процессов взаимодействия $Al_2O_{3(к)}$ и $B_2O_{3(к)}$ с $CaO_{(к)}$ и сравните их кислотно-основные свойства, если известно:



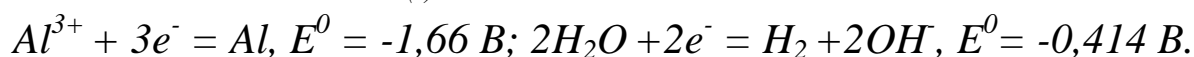
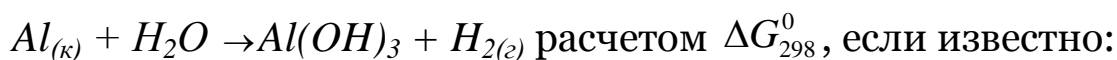
кДж/моль

3. Обоснуйте кислотно-основные свойства бинарных соединений LiH , BeH_2 , BH_3 реакциями гидролиза и комплексообразования.

4. Опишите свойства ортоборной кислоты, приведите выражение константы ее ионизации.

5. Составьте уравнения реакций отношения бора к кислотам и щелочам.

6. Подтвердите возможность протекания реакции



Задание 4

1. Составьте электронные конфигурации атомов бора и алюминия. Почему первая энергия ионизации атома алюминия (5,98 эВ) меньше, чем атома бора (8,30 эВ)?

2. Вычислите ΔG_{298}^0 процессов взаимодействия $Al_2O_{3(к)}$ с $CaO_{(к)}$ и $SO_{3(к)}$ и объясните возможность протекания этих процессов, если известно:

	$Al_2O_{3(к)}$	$SO_{3(к)}$	$CaO_{(к)}$	$Ca(AlO_2)_{2(к)}$	$Al_2(SO_4)_{3(к)}$
$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-1582	-368,98	-604,2	-2210,2	-3101

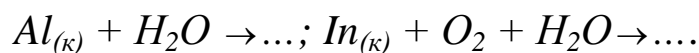
3. Обоснуйте кислотно-основные свойства соединений $NaCl$, $AlCl_3$, BCl_3 реакциями гидролиза и комплексообразования.

4. Объясните различие энтропии веществ:

	$In_{(г)}$	$In_{(к)}$	$[In(OH_2)_6]_{(р)}^{3+}$
S_{298}^0 , Дж/(К·моль)	173,7	57,82	-253,7

5. Приведите примеры реакций взаимодействия алюминия с растворами кислот различной концентрации.

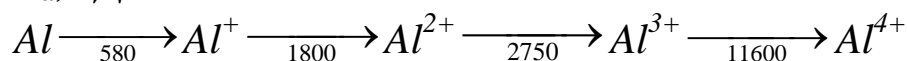
6. Закончите уравнения реакций:



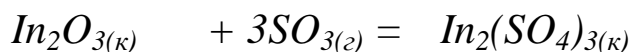
Задание 5

1. Составьте электронную конфигурацию атома алюминия. Объясните немонотонное изменение энергии ионизации его атома:

E_u , кДж/моль:



2. Рассчитайте ΔH^0 реакции по стандартным энтальпиям образования $\Delta H_{f,298}^0$, участвующих в реакции веществ:



$$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль} \quad -925,9 \quad -396,1 \quad -2725,5$$

3. Сравните растворимость солей Tl_2S и $TlCl$, если известно: $PP_{Tl_2S} = 5,0 \cdot 10^{-21}$; $PP_{Tl_2SO_4} = 4 \cdot 10^{-3}$.

4. Составьте реакции термического разложения веществ:

а) $Na_2B_4O_7$, б) $Co(NO_3)_2$ и $Na_2B_4O_7$.

5. Объясните характер изменения кислотно-основных свойств в ряду $Ga(OH)_3 - In(OH)_3 - Tl(OH)_3$.

6. Подтвердите возможность взаимодействия индия с разбавленной серной кислотой; приведите уравнение реакции, если известно: $In^{3+} + 3e^- = In$, $E^0 = -0,34 \text{ В}$; $2H^+ + 2e^- = H_2$, $E^0 = 0,00 \text{ В}$.

Задание 6

1. Объясните, почему для таллия в его соединениях более характерна степень окисления +1, а для индия +3? Для ответа на вопрос составьте электронные конфигурации атомов и воспользуйтесь данными ΔE_{np-ns} (различие в энергии валентных np - и ns -орбиталей):

	$r, \text{нм}$	$\Delta E_{np-ns}, \text{эВ}$
$_{49}In$	0,138	5,2
$_{81}Tl$	0,132	7,0

2. Объясните характер изменения $\Delta H_{f,298}^0$ и температуры плавления в ряду галогенидов бора:

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
$\Delta H_{f,298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-1138,0	-426,1	-243,0	-38,0
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	-127	-107	-46	43

3. Приведите выражение константы ионизации борной кислоты H_3BO_3 ($K_a = 7,1 \cdot 10^{-10}$).

4. Составьте и сравните уравнения реакций взаимодействия алюминия с серной кислотой различной концентрации.

5. Обоснуйте кислотно-основные свойства соединений KCl , BCl_3 , $AlCl_3$ реакциями гидролиза и комплексообразования.

6. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции:
 $CuSO_4 + K[BH_4] \rightarrow \dots$ Объясните появление осадка меди, если известно:
 $Cu^{2+} + 2e^- = Cu_{(к)}, E^0 = 0,337 \text{ В};$
 $H_2 + 2e^- = 2H, E^0 = -2,251 \text{ В}.$

Задание 7

1. Используя диаграммы молекулярных орбиталей, определите число неспаренных электронов в молекулах:

а) BN ; б) B_2 .

2. Объясните изменение энтропии в ряду $B_{(к)} - Al_{(к)} - Ga_{(к)}$:

	$B_{(к)}$	$Al_{(к)}$	$Ga_{(к)}$
$S_{298}^0, \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	5,86	28,35	41,40

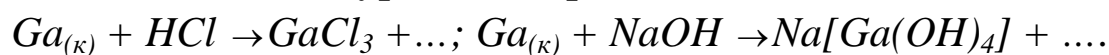
3. Какие координационные числа характерны для соединений бора (III) и алюминия (III)? Сравните строение $AlBr_3$ и BBr_3 , Al_2Br_6 .

4. Объясните изменение растворимости в ряду $Al(OH)_3 - Ga(OH)_3 - In(OH)_3 - Tl(OH)_3$, если известно:

	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$
ПР	$6 \cdot 10^{-32}$	$2 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{-45}$

5. Обоснуйте кислотно-основные свойства соединений KF , AlF_3 , BF_3 реакциями гидролиза и комплексообразования.

6. Закончите уравнения реакций:



Задание 8

1. Объясните изменение энергии ионизации атомов р-элементов III группы:

	${}_5B$	${}_{13}Al$	${}_{31}Ga$	${}_{49}In$	${}_{81}Tl$
$\sum_{i=1}^3 E_i, \text{ эВ}$	71,37	53,24	57,03	52,48	56,13

Для ответа используйте электронные конфигурации атомов р-элементов.

2. Объясните изменение энтропии в ряду $Ga_{(к)} - In_{(к)} - Tl_{(к)}$, если известно:

	$Ga_{(к)}$	$In_{(к)}$	$Tl_{(к)}$
$S_{,298}^0, Дж/(К \cdot моль)$	41,40	57,82	64,18

3. Рассчитайте тепловой эффект реакции по стандартным энтальпиям образования $\Delta H_{f,298}^0$, участвующих в реакции веществ:

	$BF_{3(г)}$	$F_{(p)}^-$	$BF_{4(p)}^-$
$\Delta H_{f,298}^0, кДж/моль$	-1137	-331,7	-1572,6

4. Обоснуйте кислотно-основные свойства $B(OH)_3$ и $Al(OH)_3$.

5. Составьте уравнения реакций отношения алюминия к кислотам и щелочам.

6. Подтвердите возможность протекания реакции

$In_{(к)} + O_{2(г)} + H_2O \rightarrow In(OH)_3_{(тв)}$ расчетом ΔG_{298}^0 , если известно:

$In^{3+} + 3e^- = In, E^0 = -0,342 В$;

$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-, E^0 = 0,401 В$.

Задание 9

1. С помощью ТВС опишите строение молекулы BH_3 и молекулярного иона $[BH_4]^-$. Приведите процесс перехода $BH_3 \rightarrow [BH_4]^-$. Почему молекула BH_3 в отличие от BF_3 неустойчива?

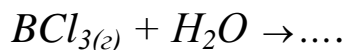
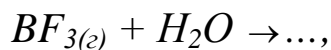
2. Объясните характер изменения $\Delta H_{f,298}^0$ и температуры плавления в ряду $AlF_3 - AlCl_3 - AlBr_3 - AlI_3$:

	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
$\Delta H_{f,298}^0, кДж/моль$	-1510	-702	-514	-310
$T_{пл}, ^\circ C$	1040	193	98	191

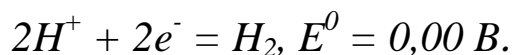
3. Составьте выражение константы химического равновесия реакции: $[In(OH_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons [In(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H^+$; $k = 2 \cdot 10^{-4}$.

4. Объясните возможность существования в водных растворах Al_2S_3 .

5. Завершите и сравните уравнения реакций:



6. Составьте уравнение реакции взаимодействия галлия с соляной кислотой, если известно:



Задание 10

1. Сравните строение AlF_3 и $AlCl_3$, принимая во внимание, что координационное число $Al(III)$ равно 6. Объясните резкое различие в их температурах плавления:

$$T_{пл}(AlF_3) = 1290^\circ C, T_{пл}(AlCl_3) = 193^\circ C.$$

2. Объясните характер изменения ΔH_{298}^0 в ряду $InF_3 - InCl_3 - InBr_3 - InI_3$:

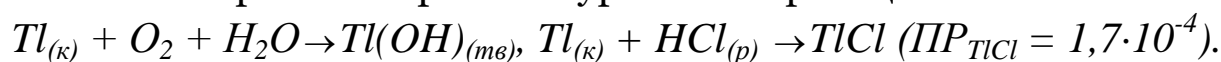
	InF_3	$InCl_3$	$InBr_3$	InI_3
$\Delta H_{f,298}^0, \text{кДж/моль}$	-1029	-527	-418	-247
$T_{пл}, ^\circ C$	1172	586	436	210

3. Объясните изменение кислотно-основных свойств в ряду $Al(OH)_3 - Ga(OH)_3 - In(OH)_3 - Tl(OH)_3$.

4. Составьте уравнения гидролиза $BF_{3(г)}$ и $BCl_{3(г)}$. В чем отличие в продуктах гидролиза этих соединений?

5. Составьте выражение константы химического равновесия реакции $[Ga(OH_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Ga(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H^+$, $k = 10^{-2} \div 10^{-3}$.

6. Завершите и сравните уравнения реакций:



Задание 11

1. С помощью ТВС объясните строение и механизм образования молекулы BF_3 и комплексного иона BF_4^- .

2. Объясните изменение энтропии веществ:

	$Na_{(к)}$	$B_{(к)}$	$Al_{(к)}$
$S_{298}^0, Дж/(K \cdot моль)$	51,0	5,86	28,35

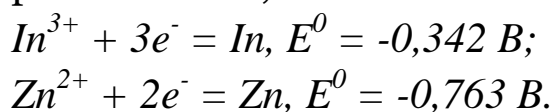
3. Можно ли применять алюминий для восстановления магния из его оксида, если известно:

	$2Al_{(к)} +$	$3MgO_{(к)} \rightarrow$	$Al_2O_{3(к)} +$	$3Mg_{(к)}$
$\Delta G_{f,298}^0, кДж/моль$		-569,6	-1582	

4. Объясните особенности ионизации борной кислоты в водных растворах и составьте выражение константы ее ионизации.

5. Объясните образование «перлов» буры при нагревании до плавления $Na_2B_4O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$.

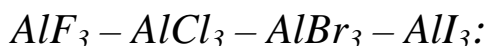
6. Можно ли получить индий восстановлением цинком из растворов его солей, если известно:



Задание 12

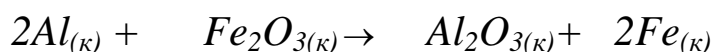
1. Какие из перечисленных соединений (NaH , BeH_2 , AlH_3 , HF) и почему относятся к производным водорода со степенью окисления +1 и -1? Приведите их названия и объясните различия в их свойствах.

2. Объясните характер изменения энтропии в ряду



	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
$S_{298}^0, Дж/(K \cdot моль)$	66,48	109,3	180,2	189,5

3. Можно ли применять алюминий для восстановления железа из его оксида, если известно:

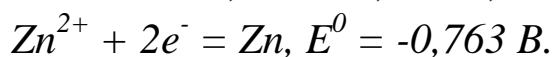
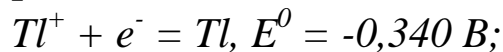


$$\Delta G_{f,298}^0, \text{ кДж/моль} \quad -740,3 \quad -1582$$

4. Составьте выражение константы химического равновесия реакции: $[Tl(OH_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Tl(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H^+$, $k = 7 \cdot 10^{-2}$.

5. Приведите примеры реакций отношения бора к кислотам и щелочам.

6. Можно ли получить таллий восстановлением цинком из растворов его соединений, если известно:



Задание 13

1. Опишите строение молекул BF_3 и BCl_3 . Каков порядок связи в этих соединениях?

2. Объясните изменение энтропии в ряду $AlF_3 - AlCl_3 - AlBr_3 - AlI_3$:

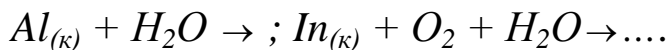
	AlF_3	$AlCl_3$	$AlBr_3$	AlI_3
$S_{298}^0, \text{ Дж/(К·моль)}$	66,48	109,3	180,2	189,5

3. Объясните характер изменения кислотно-основных свойств в ряду $Ga(OH)_3 - In(OH)_3 - Tl(OH)_3$.

4. Составьте и сравните уравнения реакций гидролиза $AlCl_3$ и Al_2S_3 .

5. Объясните получение метаборатов при взаимодействии раствора бору и растворов солей: а) Ca^{2+} ; б) Pb^{2+} .

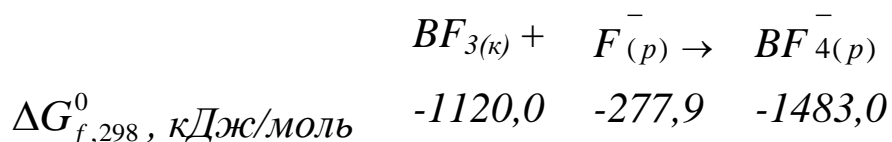
6. Завершите и сравните уравнения реакций:



Задание 14

1. Сравните строение молекул $AlCl_3$ и BCl_3 . Составьте уравнения реакций их взаимодействия с KCl , PCl_5 .

2. Вычислите ΔG_{298}^0 реакции образования $BF_4^-(p)$:



3. Сравните кислотно-основные свойства $B(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Приведите выражение константы ионизации борной кислоты.

4. Объясните возможность существования в водных растворах $Al_2(CO_3)_3$.

5. Приведите пример получения тетрабората натрия из ортоборной кислоты.

6. Завершите и сравните уравнения реакций:



Задание 15

1. На основе теории молекулярных орбиталей рассмотрите электронную конфигурацию молекулы B_2 . Объясните изменение порядка связи и энергии диссоциации двухатомных молекул (D_0) в ряду $B_2 - C_2 - N_2$:

	B_2	C_2	N_2
$D_0, \text{ кДж/моль}$	276,0	602,0	945,3

2. Определите изменение энтропии в реакции:

$$Al_2O_{3(к)} + 3SO_{3(г)} = Al_2(SO_4)_{3(к)}$$

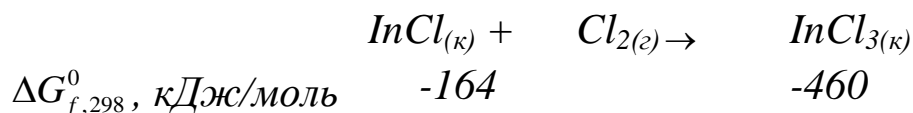
	$Al_2O_{3(к)}$	$3SO_{3(г)}$	$Al_2(SO_4)_{3(к)}$
$S_{298}^0, \text{ Дж/(K·моль)}$	50,92	256,4	239,2

3. Составьте уравнения реакций гидролиза BF_3 , PF_3 , KF .

4. Составьте выражение константы химического равновесия реакции $[In(OH_2)_6]^{3+} \rightleftharpoons [In(OH_2)_5(OH)]^{2+} + H^+$, $k = 2 \cdot 10^{-4}$.

5. Приведите уравнения реакций получения ортоборной, метаборной кислот.

6. Подтвердите расчетом ΔG_{298}^0 возможность протекания реакции



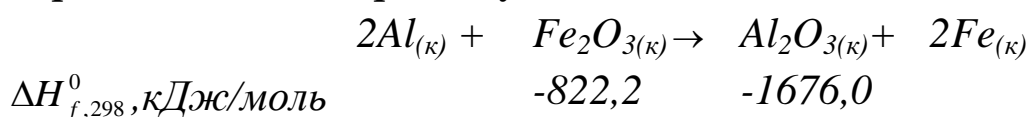
Задание 16

1. На основе теории молекулярных орбиталей определите какими изменениями длины и порядка связей сопровождаются процессы ионизации: а) $B_2 \rightarrow B_2^+ + e^-$; б) $B_2 + e^- \rightarrow B_2^-$?

2. Объясните изменение энтропии веществ:

	$B_{(к)}$	$Al_{(к)}$	$Tl_{(к)}$
$S_{298}^0, Дж/(К \cdot моль)$	5,86	28,35	64,18

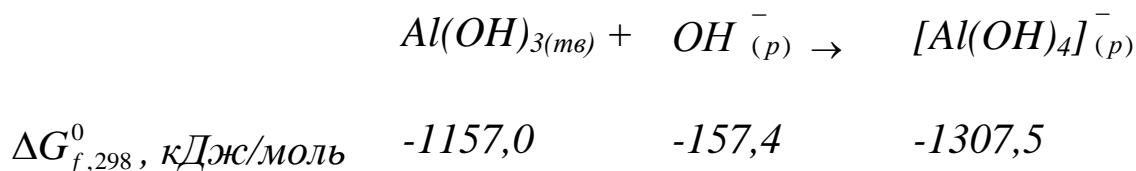
3. Пользуясь теплотами образования $\Delta H_{f,298}^0$, рассчитайте тепловой эффект реакции в стандартных условиях:



4. Приведите примеры реакций отношения алюминия к кислотам и щелочам.

5. Приведите выражение константы ионизации борной кислоты ($K_a = 7,1 \cdot 10^{-10}$).

6. Объясните возможность протекания реакции расчетом ΔG_{298}^0 :



Библиографический список

1. Хьюи, Дж. Неорганическая химия/ Дж. Хьюи.- Структура вещества и реакционная способность. -М.: Химия, 1987. – 700 с.
2. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия: в 2 т./ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.-М.: Мир, 1969. – 2 т.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия/Н. С. Ахметов.- М.: Высш. шк., 2001. – 744 с.
4. Ахметов, Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии/ Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина.- М.: Высш. шк., 1998. – 303 с.
5. Спицын, В. И. Неорганическая химия/ В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко. - Т.1. -М.: МГУ, 1991. – 475 с.
6. Зайцев, О. С. Химия. Современный краткий курс/ О.С. Зайцев.- М.: НЦ ЭНАС, 2001. – 416 с.
7. Зайцев О. С. Задачи, упражнения и вопросы по химии / О. С. Зайцев.- М.: Химия, 1996. – 432 с.
8. Некрасов, Б. В. Основы общей химии: в 2 т./Б. В. Некрасов.- М.: Химия, 1973. – 2 т.
9. Щукарев, С. А. Неорганическая химия: в 2 т. /С. А. Щукарев.-М.: Высш. шк., 1974. – 2 т.
10. Мельников, В. П. Дополнительные виды Периодичности в периодической системе Д. И. Менделеева/ В. П. Мельников, И. С. Дмитриев.- М.: Наука, 1988. – 94 с.
11. Хабердитц, В. Структура материи и химическая связь/ В. Хабердитц.- М.: Мир, 1974. – 296 с.
12. Гиллеспи, Р. Геометрия молекул/Р. Гиллеспи.- М.: Мир, 1975. – 278 с.
13. Браун, Т. Химия – в центре наук: в 2 т./ Т. Браун, Г. Ю. Лемей.- М.: Мир, 1983.-2 т.
14. Краснов, К. С. Молекулы и химическая связь/К. С. Краснов.- М.: Высш. шк., 1984. – 295 с.
15. Карапетянц, М. Х. Общая и неорганическая химия/ М. Х. Карапетянц, С. И. Дракин. - М.: Химия, 1981. – 632 с.
16. Полторац, О. М. Физико-химические основы неорганической химии/ О. М. Полторац, Л. М. Ковба Л. М. - М.: МГУ, 1984.- 288 с.

17. Турова, Н. Я. Справочные таблицы по неорганической химии/ Н. Я. Турова.- Л.: Химия, 1977. – 114 с.
18. Степин, Б. Д. Неорганическая химия/ Б. Д. Степин, А. А. Цветков.- М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
19. Коровин, Н. В. Общая химия/Н. В. Коровин.- М.: Высш. шк., 2002. -558 с.
20. Глинка, Н. Л. Общая химия/ Н. Л. Глинка.- Л.: Химия, 1983. –704 с.
21. Годовиков, А. А. Периодическая система Д. И. Менделеева и силовые характеристики элементов/А. А. Годовиков.- Новосибирск: Наука, 1981. – 94 с.
22. Химия и периодическая таблица/ К. Сайто, и др. - М.: Мир, 1982. – 320 с.
23. Мелешина, А. М. Курс квантовой механики для химиков/ А. М. Мелешина.- М.: Высш. шк., 1980. – 214 с.
24. Дикерсон, Р. Основные законы химии: в т.2/ Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. - М.: Мир, 1982. – 620 с.
25. Хаускрофт, К., Современный курс общей химии: в 2 т./ К. Хаускрофт, Э. Констебл.- М.: Мир, 2002.-2т.
26. Фримантл, М. Химия в действии: в 2 т./ М. Фримантл.- М.: Мир, 1998.-2т.

Приложения

Приложение 1

Фундаментальные физико-химические постоянные

Постоянная	Обозначение	Числовое значение
Атомная единица массы	а.е.м.	$1 \text{ а.е.м.} = 1,660565 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Объем моля идеального газа (1 атм, 0°C)	V_m	$22,41383 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$
Число Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Элементарный заряд электрона	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Фарадея	$F = e N_A$	$9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Планка	h $\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Скорость света в вакууме	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Масса электрона	m_e	$9,109340 \cdot 10^{-28} \text{ г} =$ $= 5,4858026 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.}$
Масса протона	m_p	$1,672614 \cdot 10^{-24} \text{ г} =$ $= 1,007276470 \text{ а.е.м.}$
Масса атома водорода	$m(^1\text{H})$	$1,007825036 \text{ а.е.м.}$
Энергетический эквива- лент а.е.м.		$1,492443 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} =$ $= 931,5016 \text{ МэВ}$
Энергия покоя электро- на	$m_e c^2$	$0,5110034 \text{ МэВ}$
Энергия покоя протона	$m_p c^2$	$938,2796 \text{ МэВ}$

Приложение 2

Стандартные электродные потенциалы систем в водных растворах

Элемент	Уравнение процесса	$E^0, В$
1	2	3
<i>p</i>-элементы VII группы		
Фтор	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87
	$OF_2 + 2H^+ + 4e^- = 2F^- + H_2O$	2,1
	$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF_{(p)}$	3,06
Хлор	$2ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl_2 + 4OH^-$	0,40
	$ClO_4^- + 4H_2O + 8e^- = Cl^- + 8OH^-$	0,56
	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	0,63
	$ClO^- + 2H_2O + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	1,189
	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,359
	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O$	1,38
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	1,451
Бром	$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 3OH^-$	0,76
	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,065
	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	1,44
	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$	1,52
	$2BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- = BrO_3^- + H_2O$	1,88
Йод	$2IO_3^- + 6H_2O + 10e^- = I_2 + 12OH^-$	0,21
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	0,25
	$2IO^- + 2H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	0,49
	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,536
<i>p</i>-элементы VI группы		
Кислород	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,229
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,401
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,770
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	0,880

1	2	3
	$H_2O_2 - 2e^- = O_2 + 2H^+$	0,690
	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,070
	$O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	1,240
Сера	$S + 2e^- = S^{2-}$	-0,480
	$S + 2H^+ + 2e^- = H_2S$	0,140
	$SO_{2(p)} + 4H^+ + 4e^- = S + 2H_2O$	0,450
	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,400
	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,120
	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,580
	$2H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$	0,450
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	0,170
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	0,360
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	0,310
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,930
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e^- = S^{2-} + 8OH^-$	-0,680
	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	-0,220
	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,080
	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- = 2H_2SO_3$	0,570
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$	2,010
Селен	$Se + 2e^- = Se^{2-}$	-0,780
	$Se + 2H^+ + 2e^- = H_2Se$	-0,400
	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Se + 6OH^-$	-0,370
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 2e^- = Se + 3H_2O$	-0,740
	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O$	1,150
Теллур	$Te + 2e^- = Te^{2-}$	-0,920
	$Te + 2H^+ + 2e^- = H_2Te$	-0,690
	$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Te + 6OH^-$	-0,570
	$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + H_2O$	0,890
	$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- = TeO_2 + 4H_2O$	1,020

1	2	3
p-элементы V группы		
Азот	$N_2 + 8H^+ + 6e^- = 2NH_4^+$	0,26
	$N_2 + 8H_2O + 6e^- = 2NH_4OH + 6OH^-$	-0,74
	$N_2 + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$N_2 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_4OH + 2OH^-$	-3,04
	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	0,98
	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- = 2HNO_2$	1,07
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6e^- = N_2 + 4H_2O$	1,44
	$2NO_2^- + 4H_2O + 6e^- = N_2 + 8OH^-$	0,41
	$HNO_2 + 7H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O$	0,86
	$NO_2^- + 6H_2O + 6e^- = NH_4OH + 7OH^-$	-0,15
	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = NO_2^- + H_2O$	0,94
	$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	0,98
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,96
Фосфор	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	-1,12
	$P + 3H_2O + 3e^- = PH_3 + 3OH^-$	-0,89
	$H_3PO_4 + 4H^+ + 4e^- = H_3PO_2 + 2H_2O$	-0,39
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P + 4H_2O$	-0,38
Мышьяк	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0,559
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = AsO_2^- + 4OH^-$	-0,71
Сурьма	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Sb + 4OH^-$	-0,675
	$SbO^+ + 2H^+ + 2e^- = Sb + H_2O$	0,212
	$SbO_2^- + 4H^+ + 3e^- = Sb + 2H_2O$	0,446
	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e^- = 2SbO^+ + 3H_2O$	0,58
Висмут	$Bi(OH)_3 + 3e^- = Bi + 3OH^-$	-0,46
p – элементы IV группы		
Углерод	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- = CO + H_2O$	-0,120
	$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = C + 3H_2O$	0,475
	$C_{(графит)} + 4H^+ + 4e^- = CH_{4(g)}$	0,132

1	2	3
Кремний	$SiO_3^{2-} + 3 H_2O + 4e^- = Si + 6OH$	-1,700
	$SiF_6^{2-} + 4e^- = Si + 6F^-$	-1,200
	$SiO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = Si + 3H_2O$	-0,455
	$Si + 4H^+ + 4e^- = SiH_{4(z)}$	0,102
Германий	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 2e^- = Ge^{2+} + 3H_2O$	-0,363
	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Ge + 3H_2O$	-0,130
	$Ge^{2+} + 2e^- = Ge$	0,000
	$GeO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ge + 2H_2O$	-0,150
Водород	$H^+ + e^- = 1/2H_2$	0,000
	$H^+ + e^- = 1/2H_2 (pH=7)$	-0,413
	$H_2O + e^- = 1/2H_2 + OH^- (pH=14)$	-0,826
Олово	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
	$Sn^{4+} + 4e^- = Sn$	0,010
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,151
	$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- = Sn + 2H_2O$	-0,106
	$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- = HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O$	-0,900
	$Sn F_6^{2-} + 4e^- = Sn + 6F^-$	-0,250
Свинец	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
	$Pb^{4+} + 4e^- = Pb$	0,840
	$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	1,800
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,449
	$PbO_3^{2-} + H_2O + 2e^- = PbO_2^{2-} + 2 OH^-$	0,200
	$PbO_2 + 2H_2O + 2e^- = Pb + 4 OH^-$	0,250
р-элементы III группы		
Бор	$BF_4^- + 3e^- = B + 4F^-$	-1,040
	$BO_3^{3-} + 6H^+ + 3e^- = B + H_2O$	-0,165
	$B^{3+} + 3e^- = B$	-0,870
Алюминий	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	-2,350
	$AlF_6^{3-} + 3e^- = Al + 6F^-$	-2,070

Окончание прил. 2

1	2	3
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,663
Галлий	$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	-0,560
Индий	$In^{3+} + 3e^- = In$	-0,342
	$In(OH)^{3+} + 3e^- = In + 3OH^-$	-1,000
Таллий	$Tl^{3+} + 3e^- = Tl$	-0,720
	$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	1,252
	$Tl^+ + e^- = Tl$	-0,340

Приложение 3

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G_{f,298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0, \text{Дж/(К·моль)}$
1	2	3	4
$Al_{(г)}$	326,3	288,7	164,4
$Al_{(к)}$	0	0	28,35
$Al_{(р)}^{3+}$	-530,0	-490,5	-301,0
$AlBr_{3(к)}$	-513,4	-490,6	180,2
$Al_4C_{3(к)}$	-209,0	-196,0	88,95
$AlCl_{3(к)}$	-704,2	-628,6	109,3
$AlCl_3 \cdot 6 H_2O_{(к)}$	-2693,4	-2262,8	318,2
$AlF_{3(к)}$	-1510,0	-1432,0	66,48
$AlF_6^{3-}_{(р)}$	-2519,2	-2276,4	24,0
$AlH_{3(к)}$	-11,4	46,4	30,0
$AlI_{3(к)}$	-308,0	-304,0	189,5
$AlN_{(к)}$	-318,0	-287,4	20,2
$Al(OH)_{3(к)}$	-1315,0	-1157,0	70,1
$Al(OH)_4^{-}_{(р)}$	-1507,5	-1307,5	89,7
$Al_2O_{3(к)}$	-1676,0	-1582,0	50,92
$AlSb_{(к)}$	-96,2	-	69,03
$Al_2S_{3(к)}$	-723,4	-492,5	96,0
$Al_2(SO_4)_{3(к)}$	-3442,2	-3101,0	239,2
$B_{(г)}$	544,0	517,6	163,3
$B_{(к)}$	0	0	5,8
$BBr_{3(к)}$	-	-237,5	228,5
$BCl_{3(ж)}$	-427,1	-387,2	206,0
$BF_{3(г)}$	-1137,0	-1120,0	254,37
$BF_4^{-}_{(р)}$	-1572,6	-1483,0	176,4
$B_2H_{6(г)}$	38,5	89,6	232,0
$BN_{(к)}$	-252,8	-226,8	14,8
$B(OH)_4^{-}_{(р)}$	-1345,0	-1153,7	101,1
$B_2O_{3(ам)}$	-1254,0	-1193,7	80,8

Окончание прил. 3

1	2	3	4
$HBO_{2(\kappa)}$	-795,0	-736,1	240,2
$H_3BO_{3(\kappa)}$	-1094,0	-968,8	77,74
$B_2S_{3(\kappa)}$	-252,0	-238,1	106,3
$Ga_{(2)}$	271,7	233,2	-
$Ga_{(\kappa)}$	0	0	41,1
$Ga_{(p)}^{3+}$	-215,8	-161,78	-327,7
$GaCl_{3(\kappa)}$	-524,7	-492,8	133,4
$GaF_{3(\kappa)}$	-	-941,4	83,7
$Ga_2O_{3(\kappa)}$	-1089,0	-998,2	-
$Ga(OH)_{3(\kappa)}$	-1014,6	-831,78	84,9
$Ga(OH)_{6(p)}^{3-}$	-	-1431,0	-
$Ga_2S_{3(\kappa)}$	-569,0	-	-
$GaSb_{(\kappa)}$	-41,5	-38,2	80,8
$In_{(2)}$	-	203,5	173,7
$In_{(\kappa)}$	0	0	57,82
$In_{(p)}^{3+}$	-182,4	-98,4	-253,7
$InCl_{(\kappa)}$	-186,2	-164,0	95,0
$InCl_{3(\kappa)}$	-537,2	-460,0	138,0
$In_2O_{3(\kappa)}$	-925,9	-831,9	107,9
$In(OH)_{3(\kappa)}$	-760,0	-761,6	106,7
$In_2(SO_4)_{3(\kappa)}$	-2725,5	-2385,7	302,1+
$Tl_{(\kappa)}$	0	0	64,18
$TlBr_{(\kappa)}$	-172,7	-167,4	122,6
$TlCl_{(\kappa)}$	-204,1	-185,0	111,5
$TlF_{(\kappa)}$	-327,0	-306,2	95,69
$Tl_2O_{(\kappa)}$	-167,4	-153,1	161,1
$Tl_2O_{3(\kappa)}$	-390,4	-321,4	148,1
$Tl(OH)_{(\kappa)}$	-233,5	-190,6	255,2
$Tl(OH)_3_{(\kappa)}$	-516,6	-	102,1

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
1.ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ.....	6
2.ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ	12
2.1. Общая характеристика свойств простых веществ р-элементов III группы	12
2.2. Химические свойства простых веществ р-элементов III группы	17
3.СОЕДИНЕНИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ.....	21
3.1. Общая характеристика оксо- и гидроксо- соединений р-элементов III группы.....	21
3.2. Оксид бора (III) и борные кислоты.....	23
3.3. Оксиды Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III)	28
3.4. Гидроксо-соединения Al(III), Ga(III), In(III), Tl(III).....	30
3.5. Соединения р-элементов III группы с водородом.....	34
3.6. Свойства галогенидов р-элементов III группы	41
3.7. Свойства важнейших бинарных соединений р-элементов III группы	44
4. S- И Р- ЭЛЕМЕНТЫ: ДИАГОНАЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ	49
4.1. Диагональная периодичность в свойствах s- и s- элементов	51
4.2. Диагональная периодичность в свойствах s- и р- элементов.....	52
4.3. Диагональная периодичность в свойствах р- и р- элементов	55
5. Лабораторная работа «БОР И АЛЮМИНИЙ».....	57
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	65
ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ	73
Библиографический список	84
Приложения	86

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Динара Исаевна Куликова

СВОЙСТВА Р-ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ
И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ответственный за выпуск доц. Т. Е. Бусыгина

Подписано в печать 11.04.2017

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

5,8 усл. печ. л.

6,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68