

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ III И IV ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Учебное пособие

Составители:
И.Я. Миттова,
Е.В. Томина,
Б.В. Сладкопевцев

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие является продолжением первой части, в которой были рассмотрены Периодический закон как основа неорганической химии и химия элементов первых двух групп Периодической системы (Миттова И.Я. [и др.] «Периодический закон как основа химической систематики. Химия элементов I и II групп Периодической системы», ИПЦ ВГУ, 2009 г.). Во второй части рассматривается химия элементов III и IV групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Основная цель издания данного пособия заключается в необходимости помочь студенту выделить из огромного количества материала, накопленного к настоящему моменту неорганической химией, самые необходимые моменты, которые в первую очередь нужно учесть при изучении соответствующего курса. Кроме того, при написании пособия ставилась цель учесть последние достижения науки в области неорганической химии и вместе с тем сделать изучаемый студентами материал более доступным.

Являясь второй частью цикла пособий по курсу «Неорганическая химия», данное издание в целом сохраняет структуру и последовательность изложения материала, касающегося химии элементов. Описание начинается с общей характеристики группы, рассмотрения электронного строения атомов, возможных степеней окисления, общих закономерностей и особенностей свойств элементов группы. Далее даётся общая характеристика простых веществ, способов их получения и химических свойств, в отдельных подразделах рассматриваются свойства соединений элементов группы (оксидов, гидроксидов, бинарных соединений, солей и комплексных соединений). Особое внимание уделено применению химических элементов и их соединений в качестве разнообразных современных материалов.

Чтобы помочь студентам и сделать изучение материала более наглядным, в пособии приведено большое количество рисунков, схем, структурных формул и таблиц.

В данном пособии в целом отображено состояние современной неорганической химии, при написании использованы современные литературные источники [1, 2], список которых приведён в конце пособия. Иллюстративный материал большей частью взят из учебника «Неорганическая химия» (под ред. Ю.Д. Третьякова, М. : Academia, 2004). Для иллюстрации структур некоторых веществ были использованы Интернет-ресурсы (например, ресурс www.3dchem.com).

Построенное на основе мультимедийного курса лекций по дисциплине «Неорганическая химия», настоящее издание в первую очередь предназначено для студентов-первокурсников химического факультета, однако оно может быть полезным и для студентов старших курсов.

Из рисунка видно, что ожидаемое уменьшение энергии ионизации при переходе от бора к алюминию не сопровождается дальнейшим уменьшением при переходе к галлию, что является результатом *d*-сжатия атомов. Подобным образом уменьшение энергии ионизации при переходе от галлия к индию сопровождается её увеличением при переходе к таллию, в чём проявляется влияние лантанидной контракции. Однако подобные нарушения монотонности не наблюдаются в В-группе.

Свойства элементов IIIA-группы

Основные физические свойства элементов IIIA-группы представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные физические свойства элементов IIIA-группы [2]

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Заряд ядра Z	5	13	31	49	81
Электронная конфигурация в основном состоянии	[He]2s ² 2p ¹	[Ne]3s ² 3p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
Атомный радиус, нм	0,083	0,143	0,122	0,163	0,170
Энергия ионизации, кДж/моль:					
I_1	801	577	579	558	589
I_2	2427	1817	1979	1821	1971
I_3	3660	2745	2963	2704	2878
Ионный радиус M^{3+} , нм	(0,027)	0,054	0,061	0,080	0,089
Электроотрицательность:					
по Полингу,	2,04	1,61	1,81	1,78	2,04
по Оллреду-Рохову	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44

Нахождение в природе

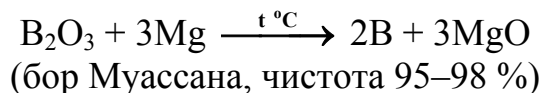
Бор: содержание $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ масс. %. В природе находится в виде кислородных соединений, боратов и боросиликатов. Основные природные соединения: борная кислота H_3BO_3 , бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. **Алюминий:** содержание $\sim 8,3$ масс. % (по распространённости в земной коре занимает 3-е место). Основные природные соединения алюминия: алюмосиликаты, бокситы $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, корунд $\alpha-Al_2O_3$, криолит $Na_3[AlF_6]$, шпинель $Mg[Al_2O_4]$. Из элементов подгруппы галлия самый распространенный **галлий** ($4,6 \cdot 10^{-4}$ масс. %). **Индий** ($2 \cdot 10^{-6}$ масс. %) и **таллий** ($8 \cdot 10^{-7}$ масс. %) – редкие эле-

менты. **Галлий** сопутствует алюминию в бокситах, а **таллий** – калию в алюмосиликатах.

Способы получения

Бор

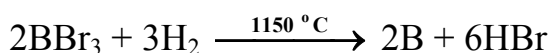
1. Восстановление металлами при высокой температуре:



Используют и другие электроположительные элементы (например, Li, Na, K, Be, Ca, Al, Fe), однако продукт обычно получается в аморфном состоянии и загрязнён тугоплавкими примесями (например, боридами металлов). Крупнокристаллический бор (96 %) получают восстановлением BCl_3 цинком в проточном реакторе при 900 °С.

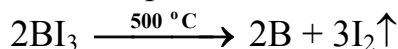
2. Электролитическое восстановление расплавленных боратов или тетрафтороборатов, например KBF_4 , KCl/KF при 800 °С. Метод даёт порошкообразный бор 95 %-ной чистоты.

3. Восстановление летучих соединений водородом на нагретой танталовой проволоке:



Используют для получения килограммовых количеств бора. Это наиболее эффективный метод получения бора высокой чистоты (более 99,9 %). Кристалличность улучшается с увеличением температуры.

4) Термическое разложение гидридов и галогенидов бора:



Алюминий

Боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют под давлением в горячем растворе NaOH . Из образовавшегося $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ получают $\text{Al}(\text{OH})_3$, обезвоживают, растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , затем эвтектический расплав подвергают электролизу (способ Байера).

Галлий, индий, таллий

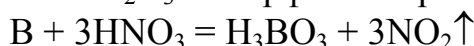
Выделяют электролитически из обогащенных растворов их солей, полученных как побочные продукты при переработке алюминиевых, индиевых и свинцовых руд.

Физические свойства

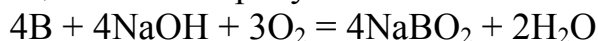
Структура бора близка к ковалентной атомной, основу которой составляют группировки B_{12} (икосаэдры), по-разному упакованные в кристалле. $\alpha\text{-B}_{12}$ – икосаэдрические группировки расположены по принципу плотнейшей шаровой упаковки. Для Al характерна кубическая плотная упаковка. Структура Ga – рыхлая, для металлического галлия характерно наличие ассоциатов Ga_2 , $t_{\text{кин}}$ высока, похож на I_2 . Область жидкого состояния 30 – 2204 °С, при плавлении плотность растёт. In и Tl имеют кубические и гексагональные структуры соответственно, плотные упаковки.

1.2. Химия бора и его соединений

Кристаллический бор химически инертен, с кислородом взаимодействует при 750 °С с образованием B_2O_3 . Аморфный бор более активен:



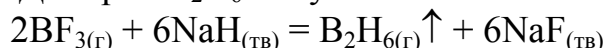
Бор реагирует со щелочами в присутствии окислителя:



При высоких температурах бор реагирует с большинством простых веществ, кроме H_2 , Ge, Te, инертных газов и Hg.

Бораны

Гидриды бора (бораны) представляют собой необычный класс неорганических соединений, по составу они сходны с углеводородами. Известны бораны насыщенного (предельного) ряда B_nH_{2n+2} и ненасыщенного (непредельного) ряда B_nH_{2n} . Моноборан BH_3 неустойчив, в индивидуальном состоянии не выделен. Диборан B_2H_6 получают по схеме:



Бораны – электронодефицитные соединения. Здесь реализуется трёхцентровая двухэлектронная связь $B - H - B$ (рис. 2):

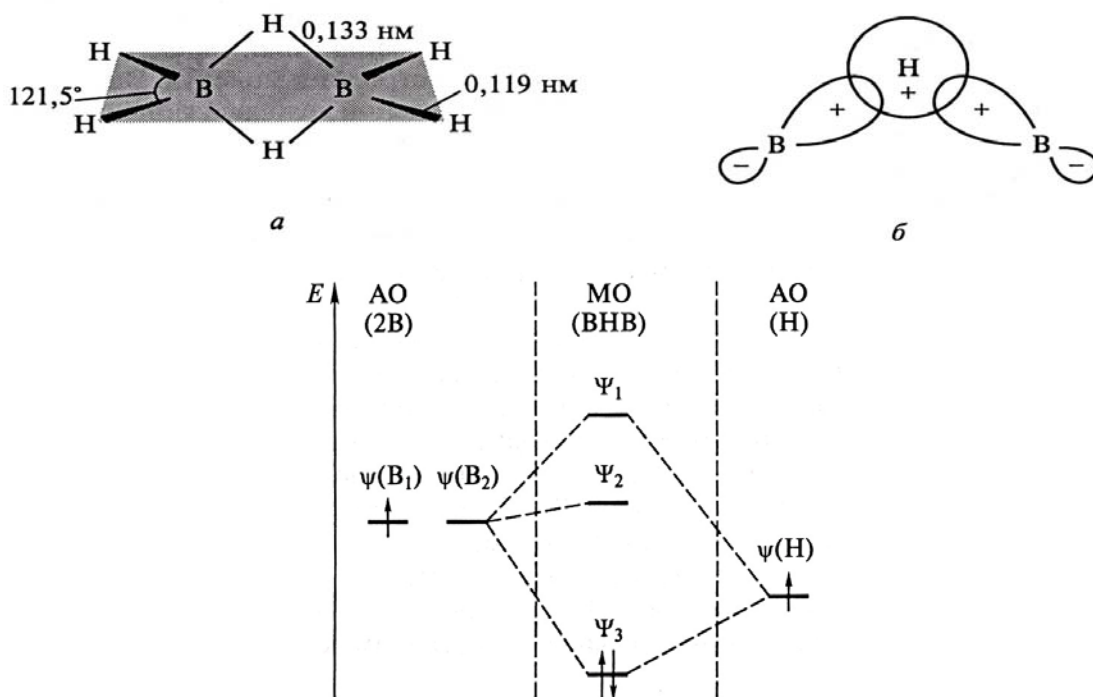


Рис. 2. Строение молекулы B_2H_6 (а) и образование (б, в) трехцентровой двухэлектронной связывающей молекулярной орбитали ψ_3 из гибридных орбиталей $\psi(B_1) + \psi(B_2)$ двух атомов B_1 и B_2 [2]

Проявлением электронодефицитности боранов является их склонность к реакциям присоединения, примером может служить синтез боргидридных комплексов (или тетрагидридоборатов) – боргидридов натрия $Na[BH_4]$, алюминия $Al[BH_4]_3$ и других элементов-металлов.