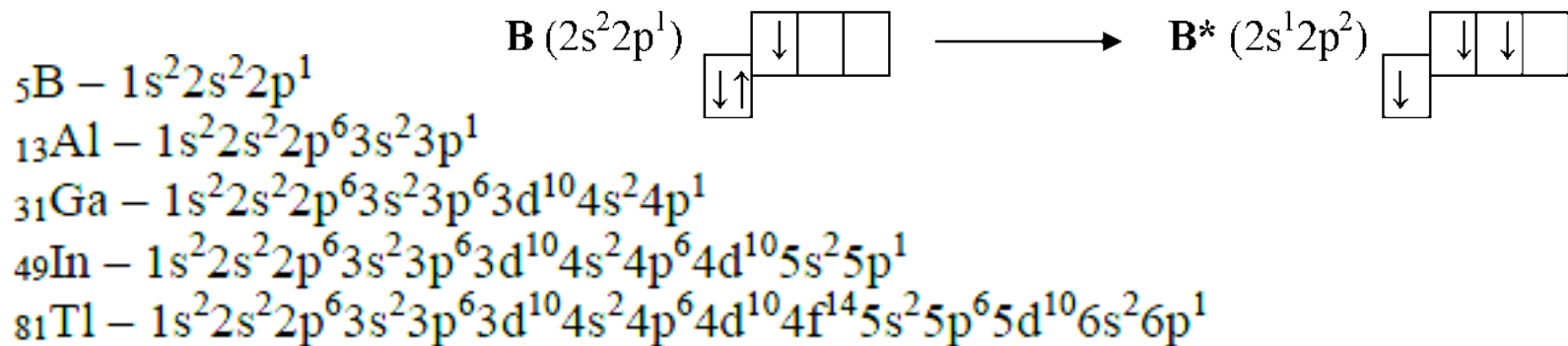


Елементи IIIA групи Періодичної системи.

Третя група Періодичної системи елементів складається з двох підгруп:

- А-підгрупи – Бор, Алюміній, Галій, Індій, Талій,
- В-підгрупи – Скандій, Ітрій, Лантан, Актиній.
- IIIA група містить неметали та метали.
- Елементи В-підгрупи III групи є металами.

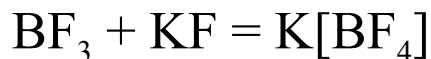
Електронна конфігурація атомів в не збудженому стані



Бор — єдиний неметал у IIIA групі. Алюміній, галій та індій мають амфотерні властивості. Талій — типовий метал. За багатьма характеристиками бор суттєво відрізняється від інших елементів IIIA групи, тому його хімічні властивості розглядають окремо.

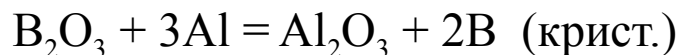
У сполуках бор утворює три (sp^2 –гібридизація) або чотири (sp^3 –гібридизація) ковалентні зв'язки.

Три зв'язки утворюються за обмінним механізмом, а четвертий зв'язок — за донорно–акцепторним механізмом за рахунок вільної p-орбіталі:

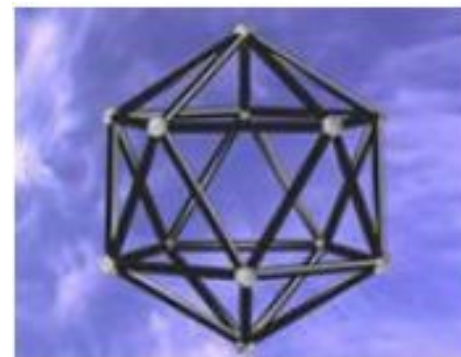


Бор може існувати у двох різних модифікаціях: кристалічній (схожий на метал) та аморфній. Обидві форми можна отримати дією активних металів на сполуки бору.

Кристалічна модифікація виходить при нагріванні оксиду бору з алюмінієм:



Атоми бору утворюють у цих структурах тривимірний каркас подібно до атомів карбону в алмазі. Цим пояснюється надзвичайно висока твердість кристалічного бору. Проте будова каркасу в структурах бору набагато складніша, ніж в алмазі. Кристалічний бор побудований з ікосаедрів – двадцятигранників, які утворюються з дванадцяти атомів бору.



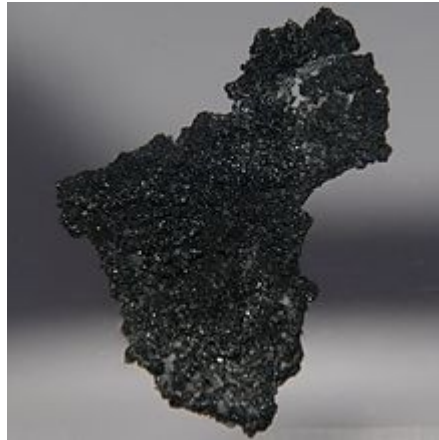
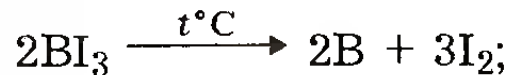
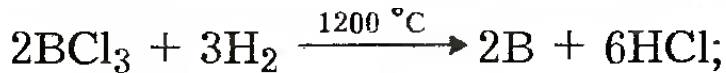
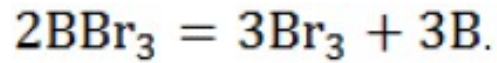
Оскільки на зовнішній оболонці атома бору перебуває всього 3 електрони, на кожний хімічний зв'язок у кристалічному борі припадає менше двох електронів. Відповідно до сучасних уявлень, у кристалах бору утворюється особливий тип ковалентного зв'язку — *багатоцентровий зв'язок з дефіцитом електронів*.

Аморфну форму отримують взаємодією натрію з борною кислотою або за магній-термічним способом:

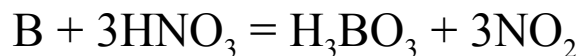


Аморфна форма бору настільки активна, що її зберігають в атмосфері інертного газу.

Бор (напівпровідниковий) високого ступеня чистоти отримують термічним розкладанням гідридів бору або галогенідів бору.

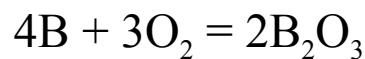


У кислотах бор за звичайної температури не розчиняється (навіть у киплячих флуоридній та хлоридній кислотах), але концентрована нітратна кислота, а також гаряча сульфатна кислота та царська горілка повільно окислюють його з утворенням борної кислоти H_3BO_3 .



У звичайних умовах кристалічний бор дуже інертний і реагує тільки з концентрованими окиснюючими реагентами.

Аморфний бор більш активний. За високих температур в інтервалі 673-973К він взаємодіє з киснем, хлором, сіркою:



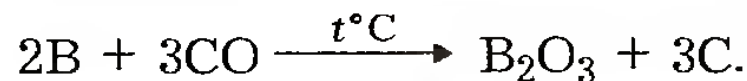
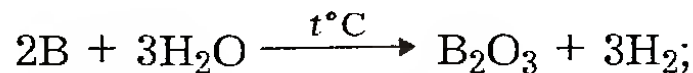
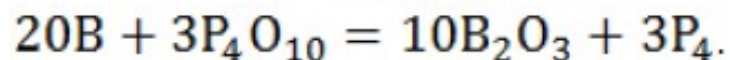
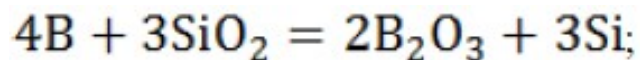
Вище 1173 К з азотом утворює нітрид BN - високоякісний матеріал для виготовлення вогнетривів, який за своїми властивостями нагадує графіт.

Кристалічний бор не реагує навіть з киплячими лугами.

Аморфний бор розчиняється у розчинах лугів з утворенням *метаборатів* металів:



Відновні властивості при високих температурах бор проявляє при взаємодії з оксидами (CO_2 , SiO_2 , P_2O_5 , H_2O):



Відновні властивості бору в цих реакціях зумовлені високою ентальпією утворення B_2O_3 .

При плавленні з металами бор виявляє окисні властивості, утворюючи *бориди*, які можуть бути стехіометричними (Na_3B , Mg_3B_2) та нестехіометричними (TaB_2 , CaB_6 , AlB_{12}) сполуками:

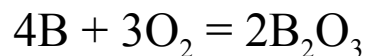


За своїми властивостями бориди нагадують силіциди, володіють твердістю, жаростійкістю, хімічною інертністю.

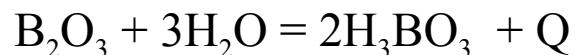
Бор, як і кремній, розчиняється у водних розчинах лугів з виділенням водню:



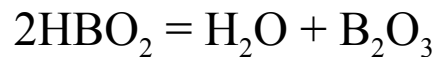
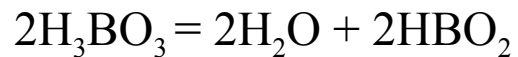
На повітрі за температури близько 973К бор згорає з утворенням B_2O_3



З водою оксид B_2O_3 реагує із сильним нагріванням. Продуктом взаємодії є борна кислота:

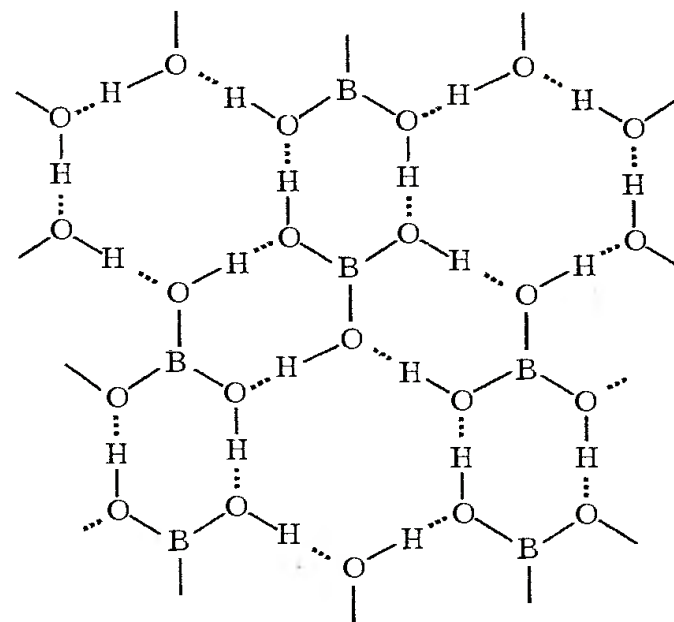
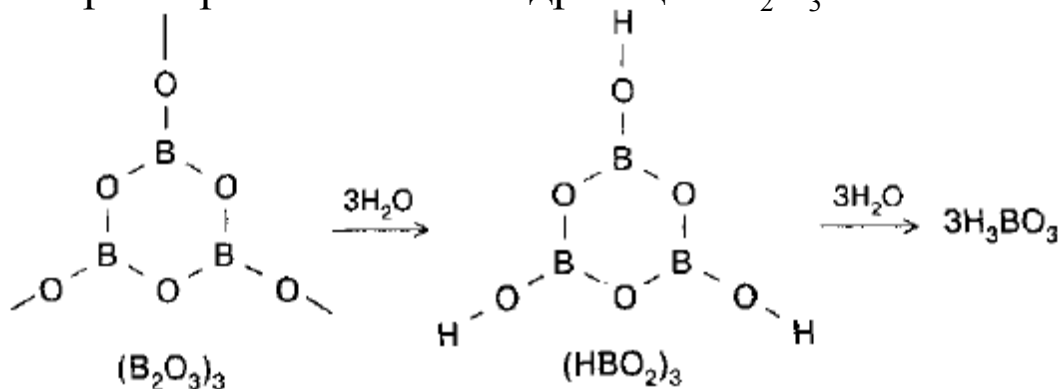


Оксид бору зручніше одержувати прожарюванням ортоборної кислоти:



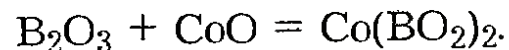
Спочатку утворюється метаборна кислота HBO_2 яка при подальшому нагріванні утворює оксид бору B_2O_3 .

При взаємодії B_2O_3 з водою відбувається реакція, зворотна прожарюванню ортоборної кислоти. Гідратацію B_2O_3 можна показати у вигляді схеми:

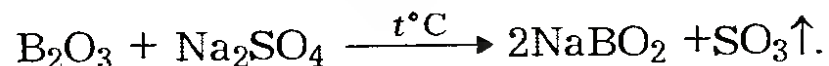


Атом бору зв'язаний з трьома атомами кисню в одній площині, окремі молекули сполучаються між собою водневими зв'язками і утворюють пласку сітку.

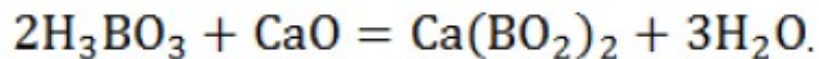
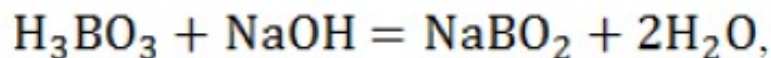
Виявляючи переважно кислотні властивості, борний ангідрид розчиняє оксиди металів і перетворюється на склоподібні метаборати, наприклад:



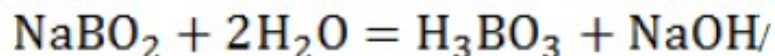
За високих температур борний ангідрид витісняє із солей більш легкі за цих умов кислотні оксиди:



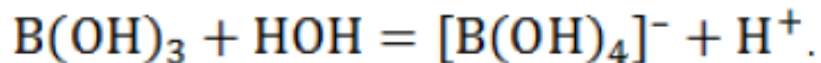
Безводні метаборати одержують сплавленням H_3BO_3 , з лугами чи оксидами металів:



Метаборати активних металів у воді гідролізуються з утворенням лужного середовища:

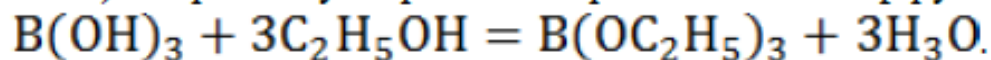


Ортоборна кислота H_3BO_3 в розчинах поводить себе як одноосновна кислота. На відміну від звичайних кислот, її властивості пояснюються не відщепленням протона H^+ , а приєднанням іона OH^- із молекул води:



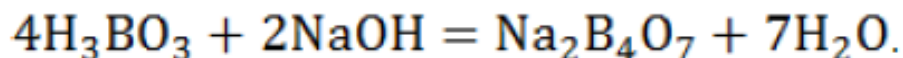
Додаткова гідроксильна група приєднується за донорно–акцепторним механізмом і надає більш стійкого стану атому бору.

За певних умов борна кислота може бути трьохосновною. Так, у присутності концентрованої сірчаної кислоти, як водовіднімаючого засобу, вона реагує з етиловим (метиловим) спиртом з утворенням борноетилового ефіру:



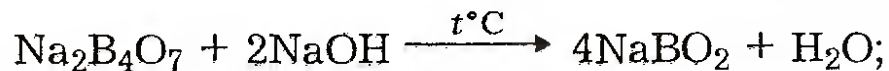
Пара утвореного ефіру горить блідо-зеленим полум'ям, за цією ознакою якісно виявляють борати.

При нейтралізації H_3BO_3 утворюються не ортоборати, які містять ортоборат-іон (BO_3^{3-}), а тетраборати, метаборати чи солі інших поліборних кислот:

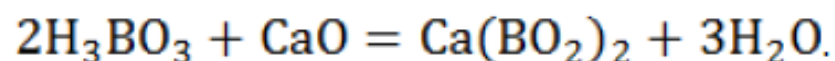
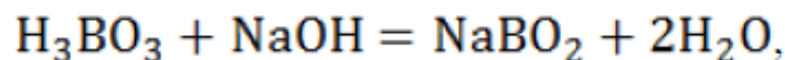


Неможливість утворення ортоборатів пояснюється дуже малою дисоціацією H_3BO_3 . У зв'язку з цим солі, які б могли при цьому утворитися, практично повністю гідролізуються.

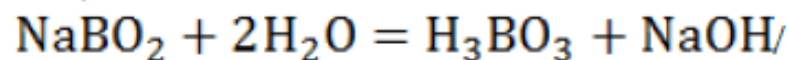
Солі поліборних кислот $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ містять надлишковий кислотний оксид B_2O_3 , тому при нагріванні такі солі можуть взаємодіяти з оксидами, лугами або солями летких кислот:



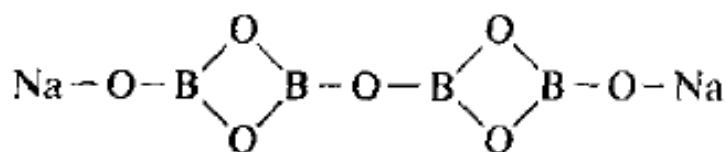
Безводні метаборати одержують сплавленням H_3BO_3 , з лугами чи оксидами металів:



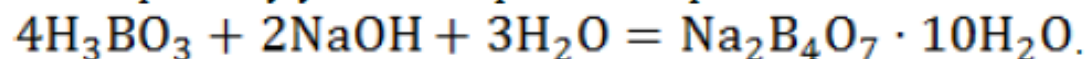
Метаборати активних металів у воді гідролізуються з утворенням лужного середовища:



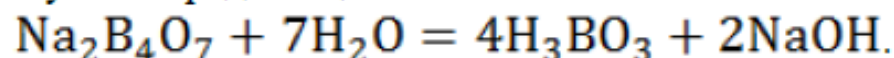
Тетраборна кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ у вільному стані невідома. Її солі — тетраборати — добре відомі, оскільки зустрічаються в природі. Найбільш поширена натрієва сіль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — тетраборат натрію (бура). Будова тетраборату натрію наведена нижче:



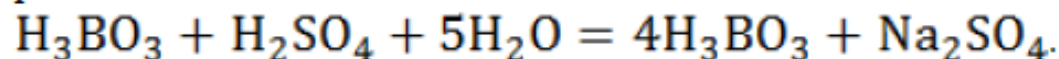
Буру одержують нейтралізацією ортоборної кислоти гідроксидом натрію. Вона виділяється з розчину у вигляді кристалогідратів:



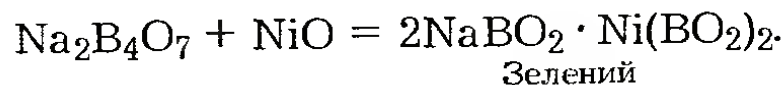
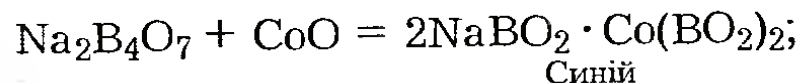
Тетраборати лужних металів розчинні у воді. Внаслідок гідролізу їх розчини мають сильне лужне середовище:



При підкисленні водних розчинів тетраборату натрію утворюються білі лусочки ортоборної кислоти:



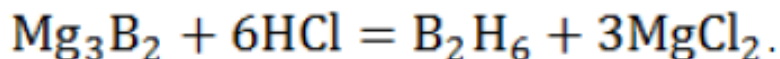
Внаслідок прожарювання бути із оксидами деяких металів утворюються забарвлені подвійні високомолекулярні *поліметаборати*:



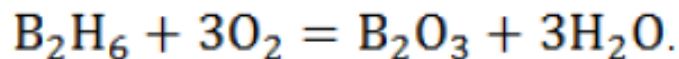
Гідриди бору

Бор утворює ряд молекулярних гідридів, які називають боранами. Найпростіший бороводень BH_3 — боран — у звичайних умовах не існує і димеризується у диборан B_2H_6 . Диборан — газ, інші гідриди — рідкі чи тверді речовини, з характерним неприємним запахом, дуже токсичні. За способом добування і властивостями борани дещо нагадують силани.

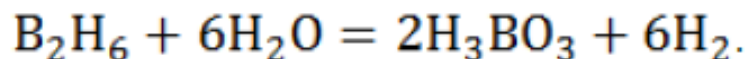
Бор безпосередньо не взаємодіє з воднем, тому його гідриди одержують непрямими методами. Наприклад, при дії хлоридної кислоти на борид магнію утворюється найпростіший бороводень B_2H_6 :



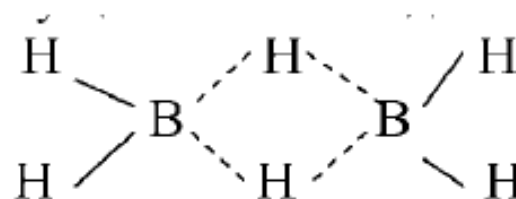
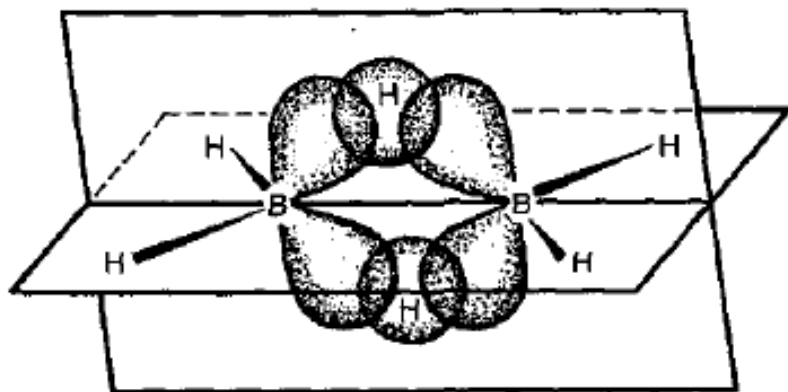
Диборан самозаймається і згоряє на повітрі з утворенням B_2O_3 і H_2O :



Він легко гідролізується водою з утворенням борної кислоти і молекулярного водню:

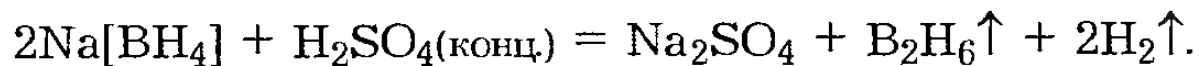
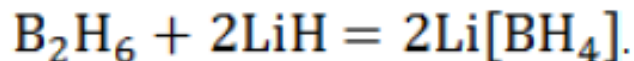


Геометрична структура B_2H_6 така: дві групи BH_2 розташовані в одній площині. Два атоми гідрогену розміщені над та пі цією площиною і утворюють так звані “місткові” зв'язки.



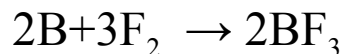
Для утворення звичайних хімічних зв'язків необхідно як мінімум два електрони. Тобто в утворенні восьми зв'язків в молекулі B_2H_6 мають приймати участь 16 електронів. Насправді в молекулі диборану лише 12 електронів (по одному електрону від шести атомів гідрогену + по три електрони від двох атомів бору). Для пояснення механізму утворення зв'язків B-H-B використовують уявлення про двохелектронні трицентрові зв'язки.

Борани є вихідними речовинами для одержання інших бороводневих сполук. У середовищі ефіру B_2H_6 реагує з гідридом літію, утворюючи борогідрид:

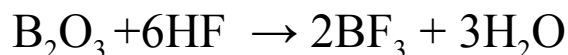


Галогеніди бору

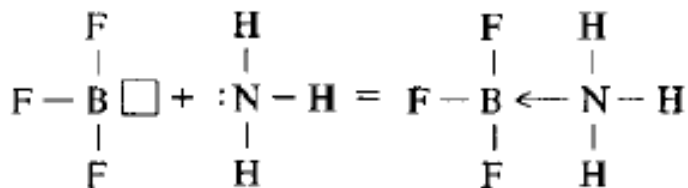
Взаємодія бору з фтором:



Взаємодія оксиду фтору з фторводнем:

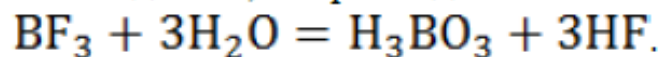


При кімнатній температурі з фтором і при нагріванні з іншими галогенами бор утворює галогеніди загальної формули $BHal_3$. У галогенідах бору атомні орбіталі бору знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Завдяки наявності вакантної $2p$ -орбіталі у атома бору його галогеніди здатні виступати в ролі акцептора електронної пари:

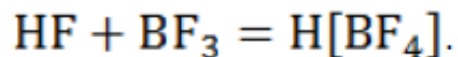


Донорами неподіленої електронної пари можуть бути не лише аміак, а й молекули води, спиртів, ефірів. У продуктах приєднання координаційне число бору дорівнює 4, а атомні орбіталі бору знаходяться у стані sp^3 -гібридизації.

Галогеніди бору активно взаємодіють з водою з утворенням двох кислот — борної та галогеноводневої, наприклад:

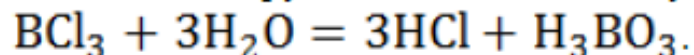


Фторид водню, який виділяється внаслідок гідролізу з BF_3 , утворює міцний комплекс $[\text{BF}_4]^-$ — тетрафтороборат(III) – іон:



Фтороборна кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$. існує лише у розчинах. Це дуже сильна кислота (сильніша за H_2SO_4 і HNO_3).

Галогеніди бору димлять на вологому повітрі через гідроліз:



Властивості алюмінію

Електронна формула атома алюмінію у незбудженому стані $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

У порівнянні з бором атомний радіус алюмінію більший, а енергія іонізації менша, тому металічні властивості з переходом до алюмінію зростають. На відміну від неметалу бору алюміній є амфотерним елементом. Так, металічний алюміній, його оксид та гідроксид розчиняються як у кислотах, так і в лугах.

Алюміній являється найпоширенішим елементом з металів. Крім алюмосилікатів, в природі зустрічається у вигляді

$KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3$ (Алуніт), $Na_3[AlF_6]$ (кріоліт), $Mg[Al_2O_4]$ (шпінель),

а також у вигляді гідратних форм. Перш за все корунд $\alpha-Al_2O_3$

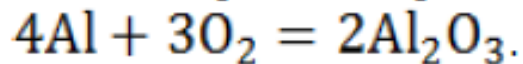
В залежності від вмісту домішок корунд має різноманітне забарвлення:

Безколірний лейкосапфір, блакитний – сапфір, червоний - рубін.

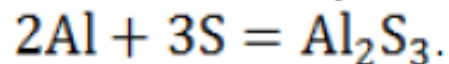
Червоний рубін забарвлений домішками сполук $Cr(III)$, синій сапфір — домішками $Ti(IV)$ і $Fe(III)$ — коштовне каміння.

Хімічні властивості

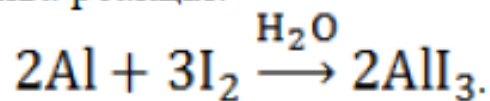
На повітрі алюміній вкривається дуже міцною тонкою плівкою Al_2O_3 (приблизно 10~6см). Це пояснює його стійкість за звичайних умов до дії кисню, води і багатьох інших реагентів. При прожарюванні дрібнодисперсного порошкоподібного алюмінію він енергійно згоряє на повітрі:



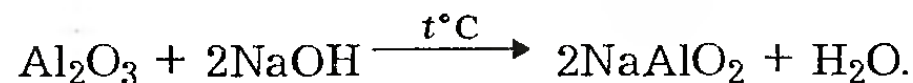
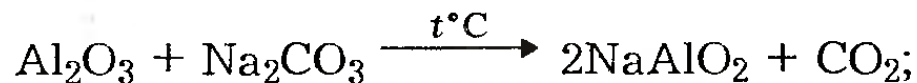
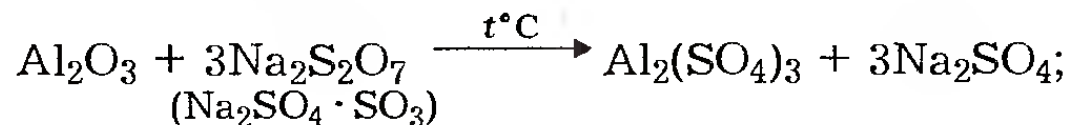
Аналогічно відбувається його взаємодія з сіркою:



З галогенами, за винятком йоду, алюміній взаємодіє при кімнатній температурі. При змочуванні водою (каталізатор) суміші подрібнених алюмінію та йоду відбувається бурхлива реакція:

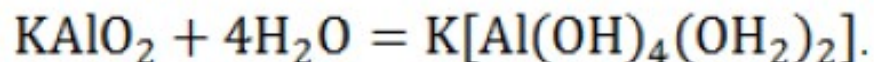
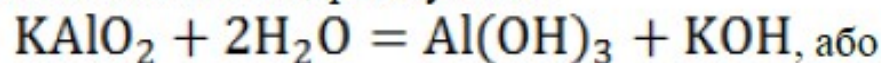


При сплавленні з лугами, піросульфідом натрію чи содою утворюється розчинна сполука:

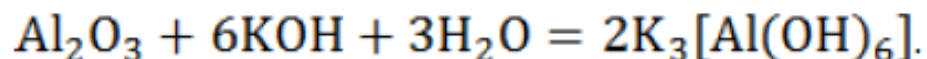
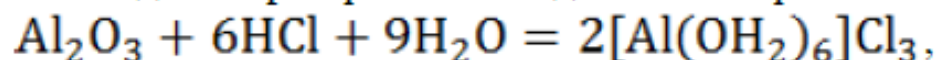


Мета-алюмінат натрію

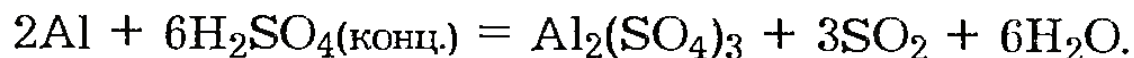
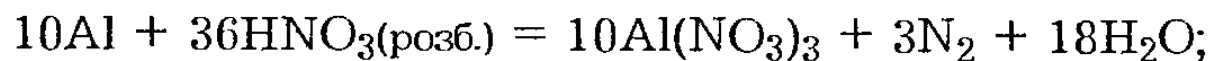
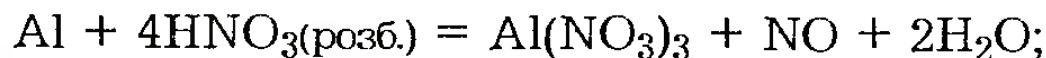
Утворений метаалюмінат натрію добре розчиняється у воді, при цьому він практично повністю гідролізується:



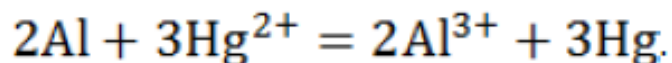
Внаслідок амфотерності оксид алюмінію розчиняється у кислотах і розчинах лугів:



Під час нагрівання алюміній легко розчиняється в розбавлених розчинах та в концентрованих азотній і сірчаній кислотах:



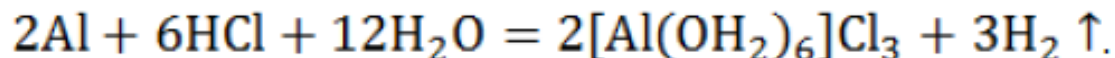
За звичайних умов алюміній не взаємодіє з водою. Оксидну плівку з поверхні алюмінію можна зняти двома шляхами: механічним і амальгуванням. Оскільки ртуть має здатність розчиняти в собі алюміній з утворенням речовини темно-сірого кольору — амальгами, то цілісність оксидної плівки можна порушити дією металічної ртуті чи нанесенням на алюмінієву поверхню розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. При цьому відбувається «витиснення» металічної ртуті з розчину $\text{Hg}(\text{II})$:



Внаслідок втрати захисної плівки алюміній активно взаємодіє з водою з утворенням гідроксиду алюмінію та виділенням бульбашок водню:

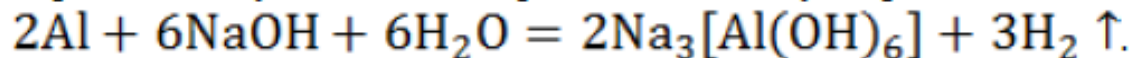


У зв'язку з тим, що алюміній має амфотерні властивості, він легко розчиняється у розчинах кислот:



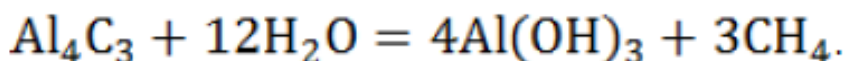
У водному розчині алюміній завжди утворює гідратований іон $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, в якому він має координаційне число 6.

У розчинах лугів алюміній розчиняється з утворенням гексагідроксокомплексів:



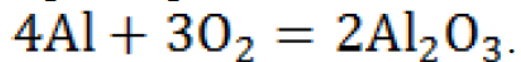
Оскільки на поверхні металічного алюмінію існує міцна захисна плівка Al_2O_3 , алюміній не взаємодіє з концентрованими азотною і сірчаною кислотами.

Нагріванням алюмінію з вуглецем в електричній печі (~2273 K) одержують карбід Al_4C_3 , який взаємодіє з водою з утворенням гідроксиду алюмінію і метану:



Властивості оксиду алюмінію

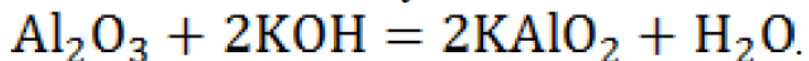
При нагріванні алюміній енергійно взаємодіє з киснем:



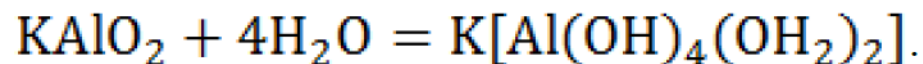
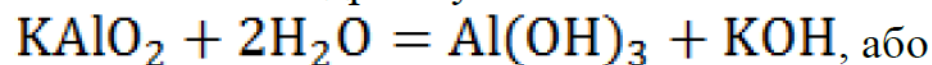
Оксид алюмінію існує у вигляді двох модифікацій: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Частіше зустрічається α -форма Al_2O_3 — корунд. Інколи у природі трапляється корунд, у структурі якого присутні інші елементи, що надають йому певного забарвлення. Червоний рубін забарвлений домішками сполук Cr(III) , синій сапфір — домішками Ti(IV) і Fe(III) — коштовне каміння.

Корунд за твердістю поступається лише алмазу, карборунду (SiC), ельбору (BN), його використовують як абразивний матеріал у вигляді корундових кругів та наждаку. α -форма Al_2O_3 хімічно досить стійка сполука, не взаємодіє з водою і кислотами. γ -форму Al_2O_3 одержують дегідратацією водного оксиду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ за температури $\sim 723\text{ K}$. γ -форма легко поглинає воду і розчиняється в кислотах. У розчинний стан її можна перевести сплавленням з лугами:

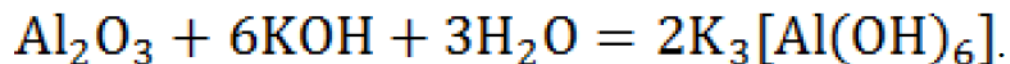
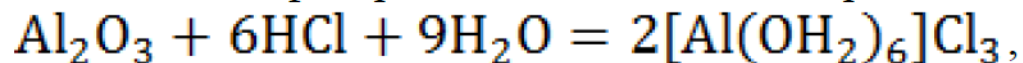


Утворений метаалюмінат натрію добре розчиняється у воді, при цьому він практично повністю гідролізується:



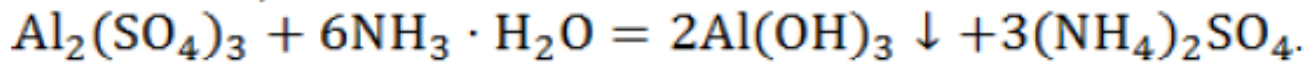
При дегідратації свіжоприготованого гідроксиду алюмінію утворюється $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — алюмогель. Це пориста речовина, яка не розчиняється у воді і не набрякає, використовується у техніці як адсорбент.

Внаслідок амфотерності оксид алюмінію розчиняється у кислотах і розчинах лугів:

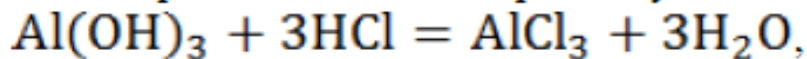


Гідроксид алюмінію

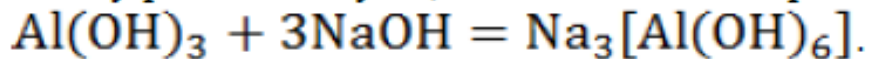
Оскільки оксид алюмінію не розчиняється у воді, $\text{Al}(\text{OH})_3$ одержують не прямим методом, а взаємодією розчинних солей $\text{Al}(\text{III})$ з аміаком (луги для цього не використовують у зв'язку з можливістю розчинення $\text{Al}(\text{OH})_3$ з утворенням гідросокомплексів):



Білий драглистий осад гідроксиду алюмінію розчиняється як у кислотах

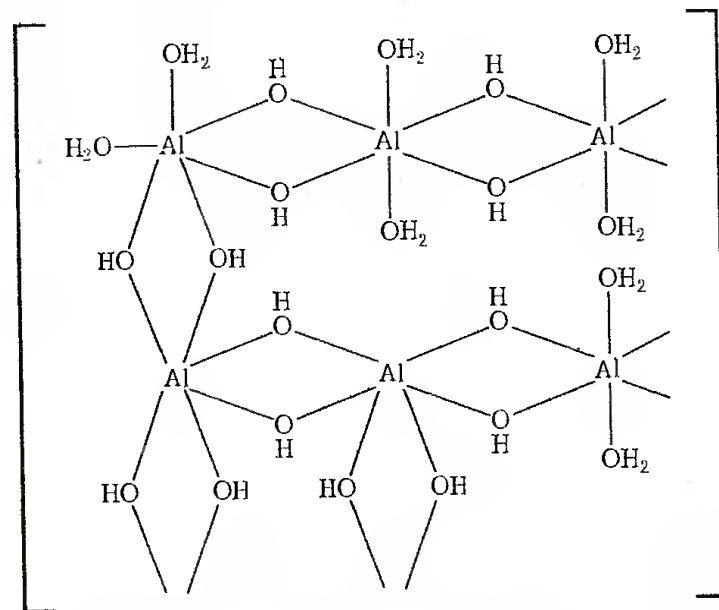


так і у розчинах лугів, що дозволяє говорити про його амфотерність



У гідроксиді алюмінію основні та кислотні властивості виражені приблизно однаково.

Під час зберігання відбувається “старіння” осаду гідроксиду алюмінію, що викликається процесами оксоляції, коли поступово олові містки $-\text{OH}$ замінюються на оксоліві $-\text{O}-$. Крім того, відбувається подовження і сполучення ланцюгів між собою, внаслідок чого збільшується розмір часток:

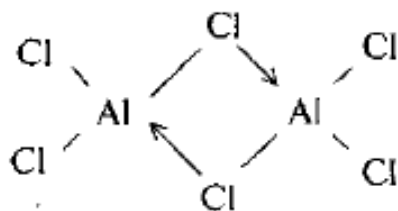


Галогеніди алюмінію

За звичайних умов галогеніди алюмінію AlHal_3 це безбарвні кристалічні речовини. Хлорид, бромід, йодиди алюмінію добре розчиняються у воді, фторид алюмінію практично не розчинний.

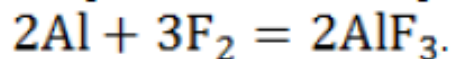
У пароподібному стані та в деяких органічних розчинниках AlCl_3 знаходиться у вигляді димеру Al_2Cl_6 . Прості молекули AlCl_3 , існують лише за високої температури та утворюються після термічної дисоціації Al_2Cl_6 за температури 973 К.

Будова димерної молекули Al_2Cl_6 пояснюється наявністю місткових зв'язків:

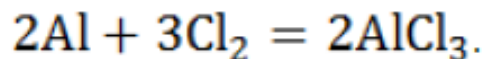


Три зв'язки атом алюмінію утворює за обмінним механізмом за рахунок своїх трьох електронів, які знаходяться на sp^3 -гібридизованих атомних орбіталях і p -електронів трьох атомів хлору. Четвертий зв'язок утворюється за донорно-акцептерним механізмом. Акцептором електронної пари є p -орбіталь алюмінію, а донором — атом хлору.

Фторид алюмінію одержують синтезом з елементів:

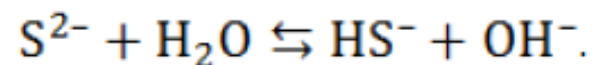
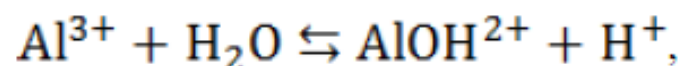


Безводний AlCl_3 можна одержати нагріванням алюмінію в струмі хлору чи газоподібного HCl :



Бромід і йодид алюмінію синтезують із елементів при нагріванні.

Солі Al(III) , які утворені слабкими кислотами, підлягають такому сильному гідролізу, що у гідратованому стані існувати не можуть (наприклад, Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$). Внаслідок гідролізу за катіоном і аніоном процес перебігає до кінця, тому одержати сульфід алюмінію змішуванням розчинів AlCl_3 і Na_2S неможливо. У водних розчинах кожного з цих реагентів, взятих окремо, відбувається гідроліз за I ступенем, внаслідок якого у випадку AlCl_3 виникає кисле середовище, а у випадку Na_2S — лужне:



При змішуванні цих розчинів, внаслідок реакції нейтралізації, зменшується концентрація іонів водню та гідроксид-іонів і, згідно з принципом Ле-Шательє, рівновага гідролізу зміщується праворуч. Таким чином, AlCl_3 і Na_2S у водному розчині взаємно підсилюють гідроліз один одного, він перебігає до кінця, не утворюючи Al_2S_3 :



Аналогічно відбувається взаємне підсилення гідролізу при змішуванні розчинів солей Al(III) з розчинами карбонатів лужних металів:

