

ЭЛЕМЕНТЫ ЗА ГРУППЫ ПСЭ Д.И. Менделеева

Подгруппа бора — главная подгруппа III группы. К III группе относятся бор, алюминий, галлий, индий, таллий (главная подгруппа), а также скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды (побочная подгруппа).

На внешнем электронном уровне элементов главной подгруппы имеется по три электрона (s^2p^1). Они легко отдают эти электроны или образуют три неспаренных электрона за счет перехода одного электрона на p -уровень. Для бора и алюминия характерны соединения только со степенью окисления +3. У элементов подгруппы галлия (галлий, индий, таллий) на внешнем электронном уровне также находится по три электрона, образуя конфигурацию s^2p^1 , но они расположены после 18-электронного слоя. Поэтому в отличие от алюминия галлий обладает явно неметаллическими свойствами. Эти свойства в ряду Ga, In, Tl ослабевают, а металлические свойства усиливаются.

Электронное строение валентного слоя актиноидов во многом напоминает электронное строение валентного слоя лантаноидов. Все лантаноиды и актиноиды — типичные металлы.

Все элементы III группы обладают очень сильным сродством к кислороду, и образование их оксидов сопровождается выделением большого количества теплоты.

Элементы III группы находят самое разнообразное применение.

Открытие элементов.

Бор был открыт Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром в 1808 г. Содержание его в земной коре составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \%$.

Содержание галлия в земной коре составляет $1,9 \cdot 10^{-3} \%$. Он был предсказан Д. И. Менделеевым (экаалюминий) и открыт французским химиком Р. Э. Лекок де Буабодраном в 1875 г. Свойства галлия почти полностью совпали со свойствами экаалюминия, предсказанными Д. И. Менделеевым на основе периодического закона.

Индий был открыт Т. Рихтером и Ф. Райхом в 1863 г. Содержание его в земной коре составляет $2,5 \cdot 10^{-5} \%$. Добавка индия к сплавам меди увеличивает устойчивость последних к действию морской воды. Присадка этого металла к серебру увеличивает блеск серебра и препятствует его тускнению на воздухе. Индиевые покрытия предохраняют металлы от коррозии. Он входит в состав

некоторых сплавов, применяющихся в стоматологии, а также некоторых легкоплавких сплавов (сплав индия, висмута, свинца, олова и кадмия плавится при 47 °С). Соединения индия с различными неметаллами обладают полупроводниковыми свойствами.

Таллий был открыт У. Круксом в 1861 г. Содержание его в земной коре составляет 10-4 %. Сплав таллия (10 %) с оловом (20 %) и свинцом (70 %) обладает очень высокой кислотоупорностью, он выдерживает действие смеси серной, соляной и азотной кислот. Таллий повышает чувствительность фотоэлементов к инфракрасному излучению, исходящему от нагретых предметов. Соединения таллия весьма ядовиты и вызывают выпадение волос.

Галлий, индий и таллий относятся к рассеянным элементам. Содержание их в рудах, как правило, не превышает тысячных долей процент [3].

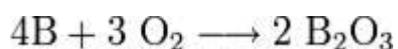
Химические свойства бора.

Твердый, хрупкий, блестяще-чёрный полуметалл.

Химически бор при обычных условиях довольно инертен взаимодействует активно лишь с фтором, причем кристаллический Бор менее активен, чем аморфный.

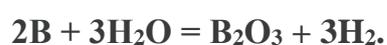


С повышением температуры активность бора возрастает и он соединяется с кислородом, серой, галогенами. При нагревании на воздухе до 700°С Бор горит красноватым пламенем, образуя борный ангидрид B_2O_3 - бесцветную стекловидную массу.



При нагревании выше 900 °С бор с азотом образует нитрид бора BN , при нагревании с углем -карбид бора B_4C_3 , с металлами - бориды.

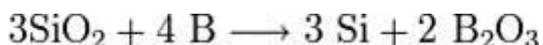
С водородом бор заметно не реагирует; его гидриды (бороводороды) получают косвенным путем. При температуре красного каления бор взаимодействует с водяным паром:



Бор реагирует только с горячей азотной, серной кислотой и в царской водкой, с образованием борной кислоты H_3BO_3 .

Медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием боратов.

При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства. Он способен, например, восстановить кремний или фосфор из их оксидов:



Данное свойство бора можно объяснить очень высокой прочностью химических связей в оксиде бора B_2O_3 .

Применение.

Бор (в виде волокон) служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов. Также бор часто используют в электронике для изменения типа проводимости кремния. Бор применяется в металлургии в качестве микролегирующего элемента, значительно повышающего прокаливаемость сталей.

Соединения бора.

Карбид бора применяется в компактном виде для изготовления газодинамических подшипников.

Пербораты / пероксобораты (содержат ион $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$) Технический продукт содержит до 10,4% «активного кислорода», на их основе производят отбеливатели, «не содержащие хлор» («персиль», «персоль» и др.).

Отдельно также стоит указать на то что сплавы бор-углерод-кремний обладают сверхвысокой твёрдостью и способны заменить любой шлифовальный материал (кроме нитрида углерода, алмаза, нитрида бора по микротвёрдости), а по стоимости и эффективности шлифования (экономической) превосходят все известные человечеству абразивные материалы.

Сплав бора с магнием (диборид магния MgB_2) обладает, на данный момент, рекордно высокой критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние среди сверхпроводников первого рода. Появление вышеуказанной статьи стимулировало большой рост работ по этой тематике.

Борная кислота (H_3BO_3) широко применяется в атомной энергетике в качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах типа ВВЭР (PWR) на «тепловых» («медленных») нейтронах. Благодаря своим нейтронно-физическим

характеристикам и возможности растворяться в воде, применение борной кислоты делает возможным плавное (не ступенчатое) регулирование мощности ядерного реактора путем изменения ее концентрации в теплоносителе - так называемое «борное регулирование».

Бороводороды и борорганические соединения

Ряд органических производных бора (бороводороды) являются чрезвычайно эффективными ракетными топливами (диборан(B_2H_4), пентаборан, тетраборан и др.), а некоторые полимерные соединения с водородом и углеродом являются чрезвычайно стойкими к химическим воздействиям и высоким температурам, например широко известный пластик Карборан-22.

Биологическая роль

Бор — важный микроэлемент, необходимый для нормальной жизнедеятельности растений. Недостаток бора останавливает их развитие, вызывает у культурных растений различные болезни. В основе этого лежат нарушения окислительных и энергетических процессов в тканях, снижение биосинтеза необходимых веществ. При дефиците бора в почве в сельском хозяйстве применяют борные микроудобрения (борная кислота, бура и другие), повышающие урожай, улучшающие качество продукции и предотвращающие ряд заболеваний растений.

Роль бора в животном организме не выяснена. В мышечной ткани человека содержится $(0,33—1) \cdot 10^{-4}$ бора, в костной ткани $(1,1—3,3) \cdot 10^{-4}$ %, в крови — 0,13 мг/л. Ежедневно с пищей человек получает 1—3 мг бора. Токсичная доза — 4 г.

Один из редких типов дистрофии роговицы связан с геном, кодирующим белок-транспортер, предположительно регулирующий внутриклеточную концентрацию бора.

Химические свойства алюминия

Простое вещество алюминий — лёгкий, парамагнитный металл серебристо-белого цвета, легко поддающийся формовке, литью, механической обработке. Алюминий обладает высокой тепло- и электропроводностью, стойкостью к коррозии за счёт быстрого образования прочных оксидных плёнок, защищающих поверхность от дальнейшего взаимодействия.

Получение

Современный метод получения был разработан независимо американцем Чарльзом Холлом и французом Полем Эру в 1886 году. Он заключается в растворении оксида алюминия Al_2O_3 в расплаве криолита Na_3AlF_6 с последующим электролизом с использованием расходуемых коксовых или графитовых электродов. Такой метод получения требует больших затрат электроэнергии, и поэтому оказался востребован только в XX веке.

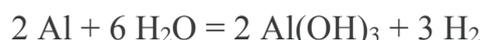
Для производства 1000 кг чернового алюминия требуется 1920 кг глинозёма, 65 кг криолита, 35 кг фторида алюминия, 600 кг анодной массы и 17 тыс. кВт·ч электроэнергии постоянного тока.^[2]

Алюминий — очень активный металл. В ряду напряжений он стоит после щелочных и щелочноземельных металлов. Однако на воздухе он довольно устойчив, так как его поверхность покрывается очень плотной пленкой оксида, предохраняющей металл от контакта с воздухом. Если с алюминиевой проволоки снять защитную оксидную пленку, то алюминий начнет энергично взаимодействовать с кислородом и водяными парами воздуха, превращаясь в рыхлую массу — гидроксид алюминия:

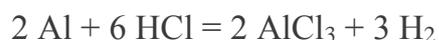


Эта реакция сопровождается выделением теплоты.

Очищенный от защитной оксидной пленки алюминий взаимодействует с водой с выделением водорода:



Алюминий хорошо растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах:

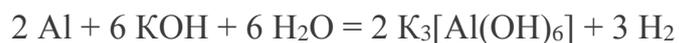


Разбавленная азотная кислота на холоду пассивирует алюминий, но при нагревании алюминий растворяется в ней с выделением монооксида азота, диоксида азота, свободного азота или аммиака, например:

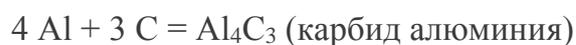
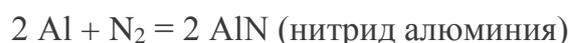
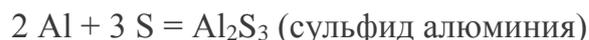


Концентрированная азотная кислота пассивирует алюминий.

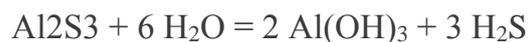
Так как оксид и гидроксид алюминия обладают амфотерными свойствами, алюминий легко растворяется в водных растворах всех щелочей, кроме гидроксида аммония:



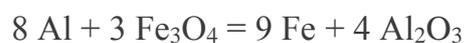
Порошкообразный алюминий легко взаимодействует с галогенами, кислородом и всеми неметаллами. Для начала реакций необходимо нагревание, затем они протекают очень интенсивно и сопровождаются выделением большого количества теплоты:



Сульфид алюминия может существовать только в твердом виде. В водных растворах он подвергается полному гидролизу с образованием гидроксида алюминия и сероводорода:



Алюминий легко отнимает кислород и галогены у оксидов и солей других металлов. Реакция сопровождается выделением большого количества теплоты:



Процесс восстановления металлов из их оксидов алюминием называется алюмотермией. Алюмотермией пользуются при получении некоторых редких металлов, которые образуют прочную связь с кислородом (ниобий, тантал, молибден, вольфрам и др.), а также для сваривания рельсов. Если с помощью специального запала поджечь смесь мелкого порошка алюминия и магнитного железняка Fe_3O_4 (термит), то реакция протекает самопроизвольно с разогреванием смеси до 3500°C . Железо при такой температуре находится в расплавленном состоянии.

Применение.

Гидроксид алюминия обладает свойствами поглощать различные вещества, поэтому его применяют при очистке воды.

Сравнительно высокие прочностные характеристики, хорошую тепло- и электропроводность, технологичность, высокую коррозионную стойкость.

Совокупность этих свойств позволяет отнести алюминий к числу важнейших технических материалов.

Применяется в авиации, судостроение, машиностроение, нефте- газовой промышленности, строительстве.

Алюминий – это микроэлемент. Содержание в организме: $1 \cdot 10^{-5}\%$ в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, входит в структуру оболочек нервных клеток головного мозга человека. Принимает участие в построении эпителиальной и соединительной тканей, в процессе регенерации костной ткани, в обмене фосфора.

В медицине применяются:

1. Алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, обладают вяжущим, прижигающим и кровоостанавливающим действием.
2. Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, обладает адсорбирующим и обволакивающим действием, понижает кислотность желудочного сока, входит в состав препарата «Альмагель».

Сравнительная характеристика кислородсодержащих соединений.

Оксиды			Гидроксиды		
Формула	Характер	Отношение к воде	Формула	Характер	Отношение к воде
B_2O_3	кислотный	хорошо растворимый	H_3BO_3 $H[B(OH)_4]$	слабая кислота 1-основная	хорошо растворимая
Al_2O_3	амфотерный	не растворимый	$Al(OH)_3$ H_3AlO_3 $HAIO_2$ $H[Al(OH)_4]$	амфотерный	не растворимый
Ga_2O_3	амфотерный	не растворимый	$Ga(OH)_3$ H_3GaO_3 $HGaO_2$	амфотерный (идеальный амфолит)	не растворимый
In_2O_3	основный со слабыми признаками амфотерности	не растворимый	$In(OH)_3$	амфотерный (основные свойства преобладают)	не растворимый
Tl_2O	основный	растворимый	$Tl(OH)$	основание (подобен щелочам)	хорошо растворимый