

Общая и неорганическая химия
ЛЕКЦИИ

Лекция 13. **Бор и подгруппа алюминия (Al, Ga, In, Tl).**

Свойства простых веществ [1,2]					
	B	Al	Ga	In	Tl
Температура плавления, °C	2300	660	30	156	303
Температура кипения, °C	2550	2467	2227	2047	1457
Радиус атома, пм (10^{-12} м)	88	143	122	163	170
Радиус иона Э^{3+} , пм	23	57	62	92	105

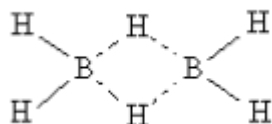
Бор – типичный неметалл

Элементарный бор существует в кристаллической и аморфной формах. Кристаллический бор – полупроводник; с повышением температуры его электропроводность возрастает, в отличие от металлов.

Бор образует с водородом ряд летучих соединений – боранов, при комнатной температуре диборан B_2H_6 и тетраборан B_4H_{10} газообразны, более тяжелые – жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе.

У боранов очень высокая теплота сгорания (у B_2H_6 выделяется 2025 кДж/моль, а у C_2H_6 – всего лишь 1425 кДж/моль). Поэтому все они и их производные испытаны в качестве ракетных топлив. Основные препятствия для такого применения – самовоспламеняемость и очень высокая токсичность.

Уникальная особенность строения боранов – многоцентровые связи. Водород в них формально двухвалентный, а бор в пента- и декаборане – пятивалентный, хотя у него, как элемента второго периода, есть только 4 орбитали (1s и 3p).



Структурная формула диборана

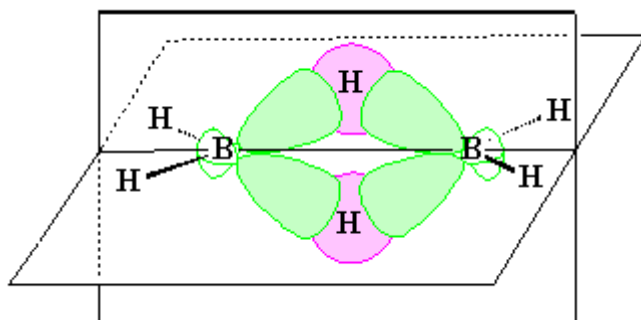
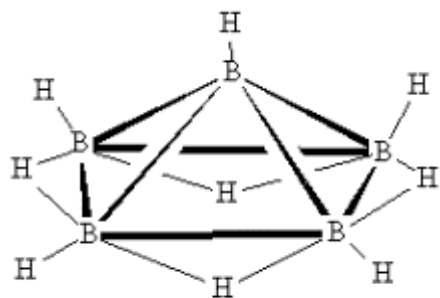
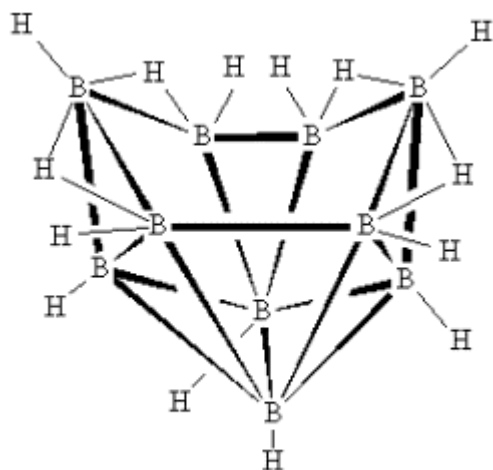


Схема распределения электронов по орбиталям в трехцентровых связях диборана [3]



пентаборан B_5H_9



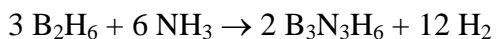
декаборан $B_{10}H_{14}$

Структурные формулы из статьи М.М.Левецкого и Д.А.Леменовского

Соединения бора с азотом (1:1) оказываются аналогами углерода. Вещество состава BN (нитрид бора) существует в двух модификациях: “белый графит” и “боразон” или “эльбор”, по твердости равный алмазу. Совершенно одинаковы и соответствующие кристаллические решетки веществ, только у нитрида бора каждые два атома углерода заменены парой атомов азота и бора.

Боразон сохраняет свою твердость при температуре до $2000^{\circ}C$, алмаз на воздухе сгорает при $800^{\circ}C$.

Особенно интересными оказались свойства соединения $B_3N_3H_6$ (температура плавления -56° , кипения $+55^{\circ}C$). Вещество, названное боразолом, – электронный и химический аналог бензола.



Соединения бора и азота, изоэлектронные углеводородам

Углеводород	Боразотное соединение
CH_3-CH_3	BH_3-NH_3
$CH_2=CH_2$	$BH_2=NH_2$
$CH\equiv CH$	$BH\equiv NH$
C_6H_6	$B_3N_3H_6$

В 1963 г. синтезирован карборан $C_2H_2B_{10}H_{10}$ – вещество со структурой почти правильного икосаэдра (многогранник с 20-ю треугольными гранями) [4].

Гидроксид бора (борная кислота) в воде проявляет свойства слабой кислоты ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$), причем не из-за отщепления протонов, а благодаря присоединению гидроксида:



Демонстрация: растворение борного ангидрида в горячей воде с индикатором

Борная кислота легко образует эфиры со спиртами, причем с диолами – даже в водных растворах.

Демонстрация: получение и горение триметилового эфира борной кислоты

Наиболее широко применяется натриевая соль – бура (декагидрат тетрабората натрия):



Для бора характерны также соединения с мостиковыми пероксидными связями, например пероксоборат $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В его кристаллах есть анионы: $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$. Технический продукт содержит до 10,4% “активного кислорода”, определяемого, как и в перексиде водорода. На основе пероксоборатов производят отбеливатели, “не содержащие хлор”, типа “персиль”, “персоль” и др.

Алюминий

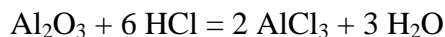
Промышленный способ получения алюминия электролизом расплава разработан в 1886 г. независимо американцем Ч.М.Холлом (1863-1914) и французом П.Эру (1863-1914) (совпадение дат – не опечатка!) [5].

Металлический алюминий используют для тонких отражающих покрытий (оптические зеркала, теплоизолирующие полимерные пленки), в пленочных и электролитических конденсаторах, в качестве важнейшего компонента твердых ракетных топлив (до 20%), для электрических проводов, как конструкционный материал, прежде всего в авиации.

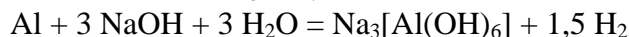
Работающий на околоземной орбите телескоп-рефлектор “Хаббл” массой более 12 т использует главное стеклянное зеркало диаметром 2,4 м, покрытое слоем алюминия толщиной $7 \cdot 10^{-6}$ см (70 нм), с защитным слоем фторида магния толщиной 25 нм [6].

Металлический индий также используют для производства зеркал.

На воздухе алюминий быстро покрывается пленкой оксида толщиной 10^{-5} мм, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Однако в кислых и щелочных водных растворах, не содержащих кислорода, алюминий реагирует с водой как весьма активный металл. Кислота или щелочь нужна в начале процесса для растворения оксидной пленки:



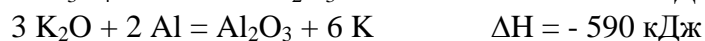
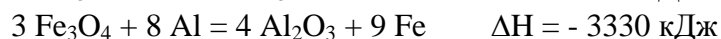
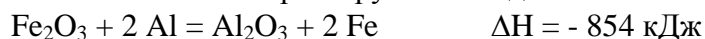
Далее алюминий реагирует с кислотой и щелочью как амфотерный металл и с водой – как активный металл (стандартный потенциал -1,66 В):



Эту особенность нужно учитывать при использовании алюминия для получения водорода – обычно реакция начинается не сразу, но не прекращается и при

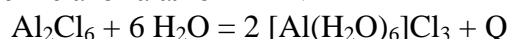
израсходовании кислоты или щелочи в растворе, реакционный сосуд разогревается, жидкость вспенивается из-за образования объемистого осадка гидроксида.

Благодаря высокой энтальпии образования оксида Al_2O_3 (-1676 кДж/моль) металлический алюминий реагирует с оксидами многих металлов, например:



Методом алюмотермии производят хром, ванадий, марганец, другие металлы.

В органической химии широко используют в качестве катализаторов галогениды алюминия. Это легколетучие (кроме фторида) соединения (хлорид алюминия возгоняется уже при $180^{\circ}C$), бурно реагирующие с водой, поскольку заменяется окружение атома алюминия:



В парах и органических растворителях хлориды, бромиды и иодиды алюминия существуют в виде димеров с мостиковыми галогенами (см. выше диборан).

Одно из распространенных соединений алюминия – боксит $Al(OH)_3$. Растворимость его является функцией pH. При значениях $pH < 4,5$ в растворе преобладают ионы Al^{3+} , при $pH 5-6$ в растворе преобладают ионы $Al(OH)_2^+$, при $pH > 7$ в растворе преобладают ионы $Al(OH)_4^-$.

рН осаждения гидроксида алюминия из водного раствора [7]

3,3	Начало осаждения из 1 М раствора
4,0	Начало осаждения из 0,01 М раствора
5,2	Практически полное осаждение (концентрация $< 10^{-5}$ М)
7,8	Начало растворения осадка
10,8	Полное растворение осадка

Концентрация алюминия в поверхностных природных водах обычно колеблется в пределах 10^{-2} - 10^{-1} мг/дм³, в некоторых кислых водах иногда достигает нескольких граммов в 1 дм³.

Ионы алюминия обладают токсичностью по отношению ко многим видам водных живых организмов и человеку.

Галлий – один из элементов, подтвердивших правоту Д.И.Менделеева, оставившего в своей таблице пустые клетки для пока неоткрытых элементов:

	Экаалюминий	Галлий
	Д.И.Менделеев, 1869	Л.деБуабодран, 1875
Атомный вес	около 68	69,7
Удельный вес	около 6	5,9
Температура плавления	ниже $100^{\circ}C$	$29,7^{\circ}C$
Атомный объем	11,5	11,8
Соединения	$EaCl_3, Ea_2O_3 \dots$	$GaCl_3, Ga_2O_3 \dots$

В настоящее время широко применяется в электронике (светодиоды и др.) в виде арсенида галлия.

Галогениды таллия используются в качестве оптических материалов в инфракрасной спектроскопии (KRS-5, оранжевые кристаллы состава 42% мольн. TlBr-58% TlI), в приборах ночного видения и т.п.

Содержание в живом организме и биологическое действие

Человеческий организм “не уважает” элементы IIIА группы: концентрация бора и алюминия в человеке не превышает $10^{-5}\%$, а галлия, индия и таллия – еще меньше. При этом алюминий – самый распространенный металл в земной коре (8,13% по массе).

Алюминий способствует эпителизации кожи и костных тканей, активизирует ряд пищеварительных ферментов. В ферментативных процессах Al^{3+} может замещать Mg^{2+} и Ca^{2+} . Избыток алюминия тормозит синтез гемоглобина.

Суточная потребность в алюминии взрослого человека 30-50 мг. Общее содержание алюминия в суточном смешанном рационе составляет 80 мг. В повседневной жизни мы получаем его в основном из хлебопродуктов.

Чай может содержать алюминия от 20 до 200 раз больше, чем вода, на которой он приготовлен. К источникам алюминия относятся вода, атмосферный воздух, лекарственные препараты, алюминиевая посуда (есть данные, что после термической обработки в такой посуде содержание алюминия в пище возрастает), дезодоранты и пр. С водой поступает не более 5 - 8% от суммарно поступающего в организм человека количества алюминия. Совместный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил величину переносимого суточного потребления (ПСП) на уровне 1 мг/кг веса. То есть суточное потребление алюминия взрослым человеком может достигать 60-90 мг, хотя на практике редко превышает 35-49 мг и сильно зависит от индивидуальных особенностей организма и режима питания [8].

Токсические свойства соединений бора [9]			
	B_2O_3	H_3BO_3	B_2H_6
Температура кипения, $^{\circ}C$	1860		-93
ПДК (8 часов в сутки), mg/m^3	5	10	0,1
Раздражение глаз и носа, mg/m^3	150	4	2
Смертельно за 1 - 3 часа, mg/m^3	700	15 г*	18

*Разовая доза для взрослого

Токсические свойства металлов IIIА группы [10]			
	Al	In	TlBr**
Температура кипения, $^{\circ}C$	2348	2000	815
ПДК (8 часов в сутки), mg/m^3	2	0,1	0,01
Смертельно, mg/m^3	>50*		35 мг/кг

*У рабочих с повышенной чувствительностью при производстве пиротехнической алюминиевой пудры в течение года.

** Другие соединения таллия имеют близкие физиологические свойства.

ПДК алюминия составляет $0,5 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсикологический) [11].

Потенциальная опасность алюминия для здоровья

Метаболизм алюминия у человека изучен недостаточно, однако известно, что неорганический алюминий плохо всасывается и большая часть его выводится с мочой. Алюминий обладает низкой токсичностью для лабораторных животных. Тем не менее, отдельные исследования показывают, что токсичность алюминия проявляется во влиянии на обмен веществ, в особенности минеральный, на функцию нервной системы, в способности действовать непосредственно на клетки – их размножение и рост. Избыток солей алюминия снижает задержку кальция в организме, уменьшает адсорбцию фосфора, одновременно в 10-20 раз увеличивается содержание алюминия в костях, печени, семенниках, мозге и в параситовидной железе. К важнейшим клиническим проявлениям нейротоксического действия относят *нарушение двигательной активности, судороги, снижение или потерю памяти, психопатические реакции*. В некоторых исследованиях алюминий связывают с поражениями мозга, характерными для болезни Альцгеймера (в волосах больных наблюдается повышенное содержание алюминия). Однако имеющиеся на данный момент у Всемирной Организации Здравоохранения эпидемиологические и физиологические данные не подтверждают гипотезу о причинной роли алюминия в развитии болезни Альцгеймера. Поэтому ВОЗ не устанавливает величины концентрации алюминия по медицинским показателям, но в то же время наличие в питьевой воде до 0.2 мг/л алюминия обеспечивает компромисс между практикой применения солей алюминия в качестве коагулянтов и органолептическими параметрами питьевой воды.

Грамм алюминия убивает... [12, 13, 14]

Экологи отмечают, что **производство алюминия** относится к первому классу опасности. Заметим, что производство алюминия неизменно сопровождается токсическими выбросами. Так, глинозем как основное сырье для производства алюминия при продолжительном контакте с пылью поражает дыхательные пути, что приводит к опасным изменениям в легких. И содержание глинозема в рабочей зоне алюминиевых производств отмечается на уровне 6 мг/м³, при том что безопасный уровень воздействия в атмосферном воздухе (ОБУВ) должен быть не более 0,01 мг/м³.

Криолит, также насыщающий воздух вблизи алюминиевых заводов до 1 мг/м³, при попадании в организм человека ухудшает состав крови, а при систематическом воздействии может вызвать заболевания костей и зубов. Норма криолита в воздухе в населенных пунктах должна быть 0,3 мг/м³. Особо токсичен фторид алюминия и фторид натрия. Эти вещества поражают центральную нервную систему, являясь протоплазмным ядом, вызывая тошноту и более тяжелые отравления. При норме в 0,03 мг/м³ и 0,01 мг/м³ эти опасные компоненты производства насыщают окрестности в 1 мг/м³. А дифторид кальция и фторид лития безвозвратно ухудшают состав крови, негативно влияя на белковые вещества в организме.

В местностях, которые уже отягощены алюминиевым производством, население практически не имеет возможности рождения здоровых детей. Более того, младенцы часто появляются с серьезными патологическими изменениями в организме и даже уродствами. Единственным способом спасти россиян от размещения иностранных алюминиевых заводов - не пустить их на российскую землю. Кроме того, экономисты считают, что поступления в регион мизерно малы по сравнению с тем, что получают владельцы производства алюминия

Флюороз

При профессиональном флюорозе (у рабочих алюминиево-магниевого производства, имеющих контакт с криолитом Na₃[AlF₆] и окисью алюминия, а также

при изготовлении фторсодержащих минеральных удобрений), эмаль не меняется, но системные проявления флюороза имеются. На биохимическом уровне повышенное содержание фтора влияет на многие биохимические процессы. Фтор взаимодействует с кальцием, магнием, марганцем, железом и другими металлами. Кроме того, он оказывает угнетающее действие на ферменты, что вносит нарушения в обмен веществ; фтор способен замещать йод в таких неорганических соединениях или изменять их свойства.

Специфическое действие фтора на ферменты объясняется взаимодействием его с Ca, Mn, Fe, Mg, входящими в состав ферментов, а также с фосфопротеинами.

Фтор способен снижать гликолиз в связи с торможением фермента эналазы, что приводит к задержке обмена углеводов на уровне образования 2-фосфорнопировиноградной кислоты. Это объясняется тем, что фтор вступает во взаимодействие с магнием с образованием магний фторфосфата.

Обмен липидов блокируется фтором на этапе окисления жирных кислот. Тормозит фтор и аденозинтрифосфатазу, обуславливающую расщепление АТФ с образованием неорганического фосфата.

Влияние фтора на холинэстеразу, фермент, гидролизующий ацетилхолин на холин и уксусную кислоту, опосредуется взаимодействием фтора с Mg, Mn, Ca, Ba, которые активируют этот фермент. При этом повышается уровень ацетилхолина в синаптической щели холинергических нейронов, что приводит к повышению чувствительности как скелетных мышц, так и гладкой мускулатуры кишечника и желез к ацетилхолину.

Фтор нарушает и процессы кальцификации. Известно, что процесс кальцификации состоит из двух этапов. На первом этапе происходит гидролиз фосфорнокислого эфира щелочной фосфатазой с образованием фосфорной кислоты. На втором - фосфорная кислота взаимодействует с кальцием с образованием трикальцийфосфата, который выпадает в осадок и откладывается. Фтор тормозит вторую реакцию, что приводит к компенсаторному увеличению действия щелочной фосфатазы и образованию экзостозов и пр.

Кроме того, фтор угнетает *in vitro* липазы, птисалин, панкреатическую амилазу, диастазу, уреазу, некоторые протеолитические ферменты, сычужный фермент, каталазу, пероксидазу, карбоксилазу, сукциндегидрогеназу, цитохром С. К числу немногих ферментов, активируемых фтором, принадлежит мальтаза.

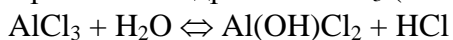
Из ферментов, инактивируемых фтором, привлекает внимание дезоксирибонуклеаза, осуществляющая ферментативное расщепление ДНК на тетрауклеотиды. Этот фермент, играющий, возможно, роль в процессе роста злокачественных опухолей, активируется магнием и также подавляется фтором.

В некоторых случаях показано, что фтор способен активировать адренэргические влияния. Но в отношении нервной системы при хроническом флюорозе преобладает раздражение парасимпатических отделов нервной системы, о чем свидетельствует гипогликемия у рабочих фтор производств и у больных с тяжелым эндемическим флюорозом, а также ваготонические симптомы со стороны сердечно-сосудистой системы (брадикардия, гипотония) и морфологические изменения состава крови (лейкопения, лимфоцитоз).

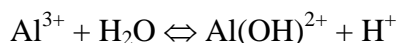
Дополнение 1 к лекции 13

Расчет pH 0,1 М раствора хлорида алюминия.

Уравнение гидролиза $AlCl_3$ (1 степень):



В ионном виде:



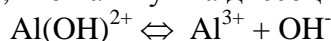
Допустим, мы не знаем, что $K_{\text{гидр(I)}} = 1.12 \cdot 10^{-5}$ [15]

Для нахождения pH нам нужно знать концентрацию $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$; при этом для вычислений можно пользоваться только справочными данными и исходной концентрацией соли.

Достаточно ли первой ступени? Это выясним в ходе расчетов.

Константа ионизации (в справочниках есть только по 3-й ступени) [16]: $K_{\text{Al(III)}} = 1,4 \cdot 10^{-9}$

Видно, что нам нужна диссоциация $\text{Al}(\text{OH})_3$ как раз по третьей ступени:



$$K_{\text{Al(III)}} = ([\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-])/([\text{Al}(\text{OH})^{2+}])$$

Можно записать константу гидролиза:

$$K_{\text{гидр(I)}} = ([\text{Al}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+])/[\text{Al}^{3+}]$$

Вода в это выражение не входит, как и в случае ионного произведения воды K_w .

Считая, что все протоны появились в результате гидролиза, а концентрация соли при этом практически не изменилась (слабый гидролиз), можем записать:

$$K_{\text{гидр(I)}} = ([\text{H}^+]^2)/[\text{AlCl}_3]$$

Вот только у нас нет самой $K_{\text{гидр(I)}}$!!! Ее надо выразить через нечто доступное.

Используем прием из алгебры – умножаем и делим $K_{\text{гидр(I)}}$ на $[\text{OH}^-]$:

$$K_{\text{гидр(I)}} = ([\text{Al}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+][\text{OH}^-])/([\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-])$$

У нас получается, что $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$, а $([\text{Al}(\text{OH})^{2+}])/([\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]) = 1/K_{\text{Al(III)}}$.

Тогда $K_{\text{гидр(I)}} = K_w / K_{\text{Al(III)}}$

В результате получаем:

$$K_{\text{гидр(I)}} = ([\text{H}^+]^2)/[\text{AlCl}_3] = K_w / K_{\text{Al(III)}} ;$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{[(K_w / K_{\text{Al(III)}}) ([\text{AlCl}_3])] = \sqrt{[(10^{-14}/1,4 \cdot 10^{-9}) \cdot 0,1]} = \sqrt{0,7 \cdot 10^{-6}} = 0,85 \cdot 10^{-3} \approx 10^{-3}$$

Тогда **pH = 3**

Из расчетной формулы для $[\text{H}^+]$ видно, что, чем меньше константа ионизации основания (она в знаменателе), тем более кислый получится раствор.

Библиография к лекции 13

1. . См. также в Интернет: http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch2_8-4.html
2. . Здесь и далее использованы данные: Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
3. . Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Выдающиеся соединения органической химии. Карборан Интернет: http://advsoft.1september.ru/him/1999/no44_1.htm
4. . Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Выдающиеся соединения органической химии. Карборан Интернет: http://www.1september.ru/ru/him/99/no44_1.htm
5. . Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. – М.: Аванта+, 2000. – 640 с., с.202-203
6. . Интернет: http://hubble.stsci.edu/sci.d.tech/nuts_.and._bolts/optics/
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М, 1989, стр. 297
8. . Интернет: <http://www.water.ru/param/aluminium.shtml>
9. . Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
10. . Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
11. . Интернет: <http://www.aquafilter.ru/norma31.html>
12. Ленинградской области уже не грозят алюминиевые дожди <http://www.antikiller.info/28815>
13. Факел алюминиевого счастья <http://www.bellona.no/ru/international/ecopravo/35772.html>
14. Флюороз http://www.medicus.ru/mprofilactics/pats/?cont=article&art_id=4091
15. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия – М., 1988, стр. 433
16. Практикум по общей химии М, МГУ (2005)

-
- ¹. См. также в Интернет: http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch2_8-4.html
 - ². Здесь и далее использованы данные: Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
 - ³. Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Выдающиеся соединения органической химии. Карборан
Интернет: http://advsoft.1september.ru/him/1999/no44_1.htm
 - ⁴. Левицкий М.М., Леменовский Д.А. Выдающиеся соединения органической химии. Карборан
Интернет: http://www.1september.ru/ru/him/99/no44_1.htm
 - ⁵. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. – М.: Аванта+, 2000. – 640 с., с.202-203
 - ⁶. Интернет: http://hubble.stsci.edu/sci.d.tech/nuts_and_bolts/optics/
 - ⁷ Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М, 1989, стр. 297
 - ⁸. Интернет: <http://www.water.ru/param/aluminium.shtml>
 - ⁹. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3.
Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
 - ¹⁰. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3.
Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.
 - ¹¹. Интернет: <http://www.aquafilter.ru/norma31.html>
 - ¹² Ленинградской области уже не грозят алюминиевые дожди <http://www.antikiller.info/28815>
 - ¹³ Факел алюминиевого счастья <http://www.bellona.no/ru/international/ecopravo/35772.html>
 - ¹⁴ Флюороз http://www.medicus.ru/mprofilactics/pats/?cont=article&art_id=4091
 - ¹⁵. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия – М., 1988, стр. 433
 - ¹⁶ Практикум по общей химии (2005)