

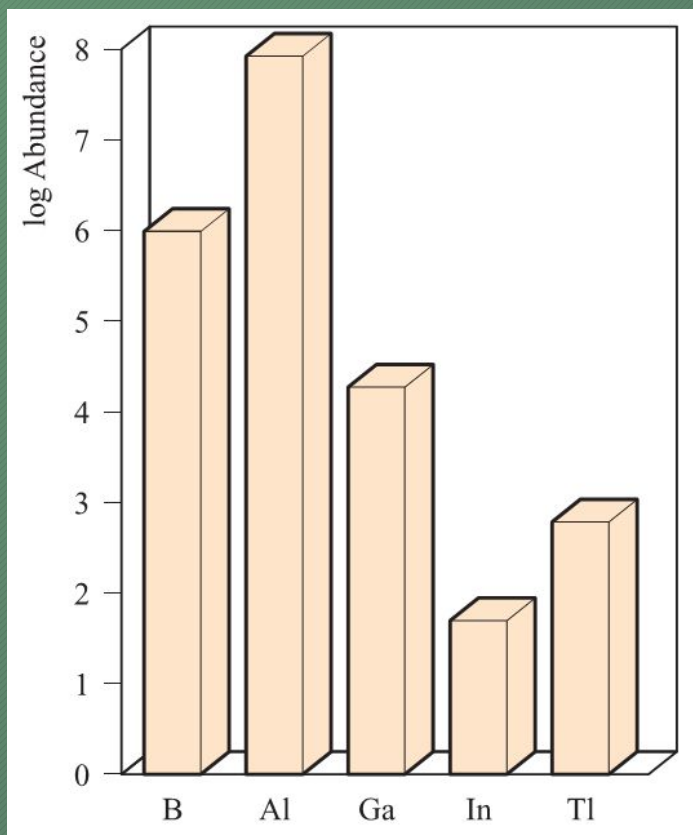
ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП



ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ

Селезнев Р. В.

Основные минералы



алунит
 $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$



корунд
 Al_2O_3



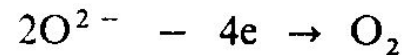
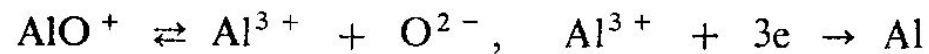
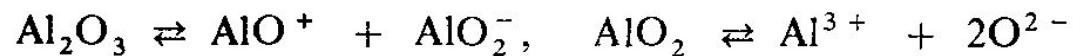
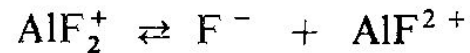
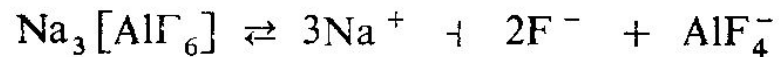
боксит
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



каолинит
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Получение

- электролитическое восстановление



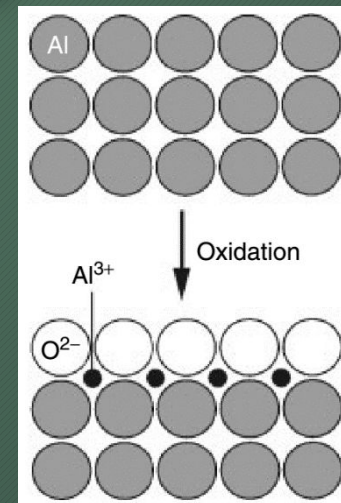
Атомные и физические свойства

Свойство	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$
Электроотрицательность	1,5	1,6	1,7	1,8
Атомный радиус, пм	143	135	167	170
Ионный радиус, пм (3+)	53,5	62,0	80,0	88,5
Температура плавления, °C	660,45	29,767	156,63	303,5
Температура кипения, °C	2520	2205	2073	1473
Плотность, г/см ³	2,699	5,904	7,31	11,85
	-1,676	-0,529	-0,338	+1,26

Алюминий

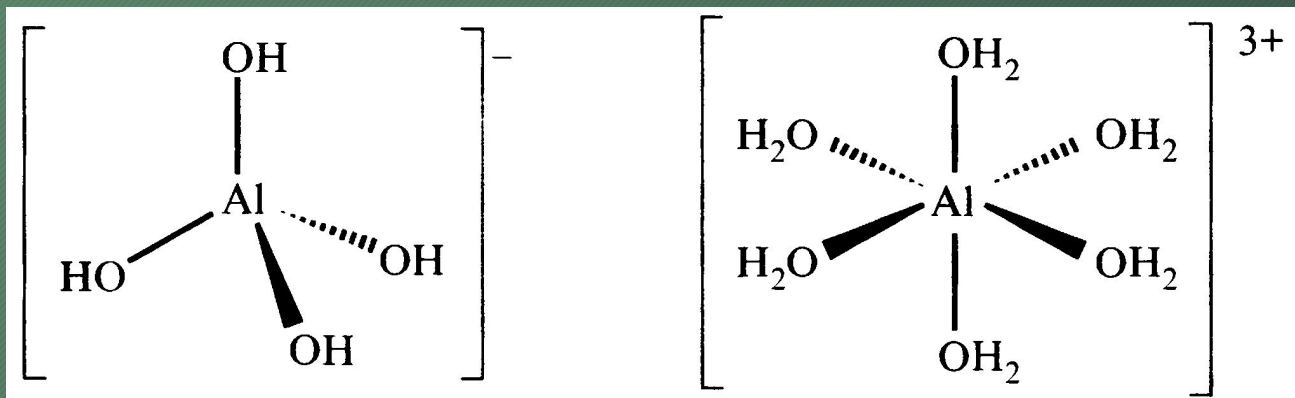


- устойчив к коррозии благодаря образованию прочной тонкой оксидной пленки
- после удаления пленки медленно реагирует с водой
- растворяется в разбавленных растворах минеральных кислот, но пассивируется концентрированной HNO_3
- растворяется в растворах и расплавах щелочей
- высокочистый алюминий совершенно пассивен к действию кислот



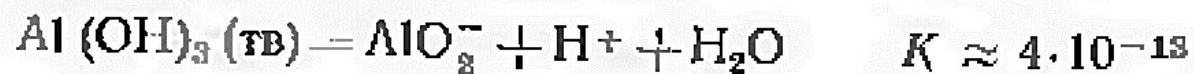
Оксиды и гидроксид алюминия

- α -форма (корунд) - очень твердое и неактивное вещество, при нагревании до 2000°C переходит в реакционноспособную γ -форму



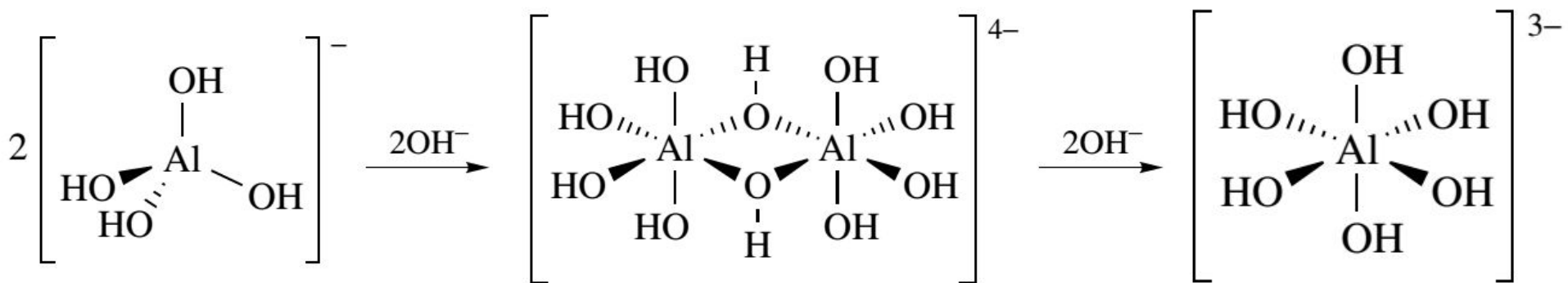
Оксиды и гидроксид алюминия

- имелись сведения о получении β-формы, но на самом деле она представляет собой $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
- гидроксид (α-форму, байерит) получают пропусканием CO_2 через щелочной раствор алюмината на холоду



- γ-форма (гиббсит) получается при выдерживании α-формы в водном растворе алюмината при 80°C
- при нагревании (1800°C) оксида алюминия (III) с кремнием образуется газообразный Al_2O

Алюминаты



- В-алюминат натрия ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) является твердым электролитом, обладая высокой ионной проводимостью
- другие алюминаты (например, NaAlO_2) используют при очистке воды, производстве бумаги, цеолитов, керамики и катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности

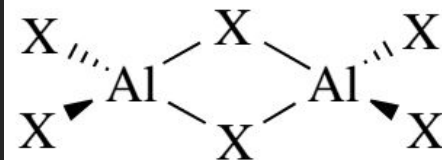
Галогениды алюминия

- моногалогениды получают при реакции тригалогенидов с алюминием при 1000°C в виде двухатомных короткоживущих структур

Compound(s)	AlF	AlCl	AlBr	AlI
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	-393	-188	-126	-46
$\Delta H_{\text{disprop}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	-105	-46	-50	-59
$d(\text{Al-X})$	165.4	213.0	-	-

- тригалогениды получают галогенированием металла или при взаимодействии гидрогалогенидов с оксидом или гидроксидом алюминия

Галогениды алюминия

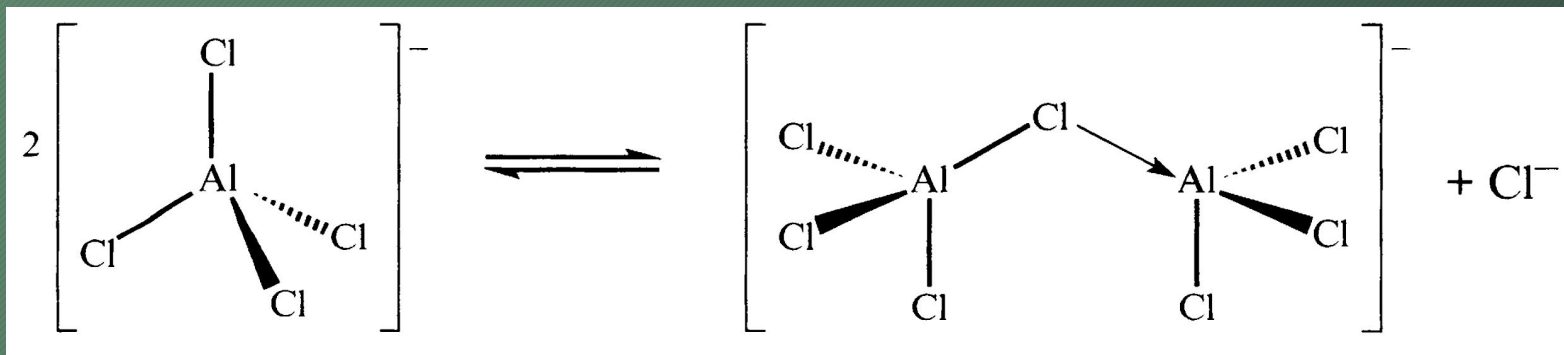
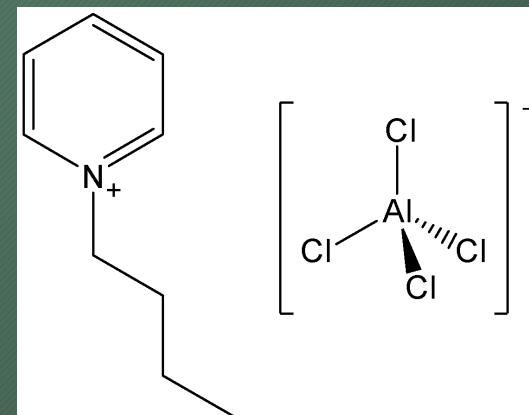


Properties	AlF ₃	AlCl ₃	AlBr ₃	AlI ₃
Mp (°C)	1290	192.4	97.8	189.4
Sublimation pt (1 atm/°C)	1272	180	256	382
ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	1498	707	527	310

- безводные галогениды нельзя получить дегидратацией солей из-за присутствия устойчивых катионов $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$
- хлорид алюминия димерен в газовой фазе, бромид и иодид димерны даже в твердом состоянии
- тригалогениды являются сильными кислотами Льюиса
- это свойство позволяет получать аддукты различного состава, например, $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{OEt}_2$, $\text{Br}_6\text{Al}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ и др.

Галогениды алюминия

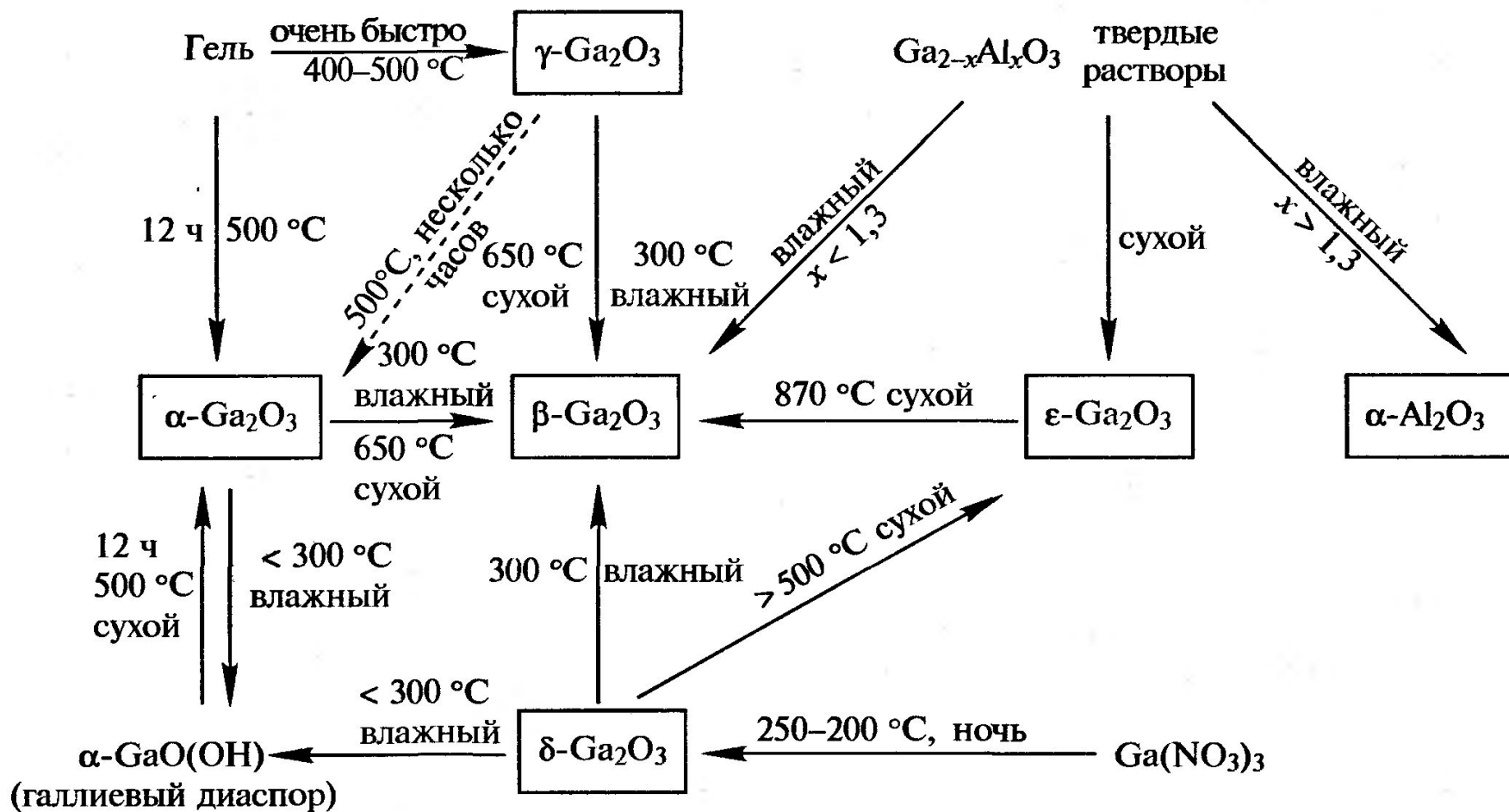
- в реакции хлорида N-бутилпиридиния с AlCl_3 при 25°C образуется электропроводящая жидкость
- такие ионные жидкости являются хорошими растворителями для множества соединений, хотя весьма чувствительны к воде



Галлий, индий, таллий

- мягкие серебристые, сравнительно реакционноспособные металлы, легко растворяющиеся в кислотах (кроме таллия)
- жидкий галлий хорошо смачивает стекло (образуя отличную зеркальную поверхность), фарфор и большинство других поверхностей (кроме кварца, графита и тефлона)
- индий и таллий не растворяются в растворах щелочей в отличие от галлия

Оксиды галлия



Оксиды галлия

- оксид галлия (I) относительно стабилен, представляет собой темно-коричневый диамагнитный порошок
- он получается при нагревании оксида галлия (III) с галлием при 700°C , при реакции галлия с углекислым газом или диоксидом кремния
- выше 800°C диспропорционирует
- проявляет сильные восстановительные свойства

Гидроксид галлия, галлаты

- по свойствам очень похож на гидроксид алюминия



- при нагревании оксида галлия с оксидами металлов образуются галлаты разного состава $\text{M}^{\text{I}}\text{GaO}_2$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{O}_4$, $\text{M}^{\text{III}}\text{GaO}_3$

Галогениды галлия (III)

- фторид получают из других галогенидов или разложением $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$ или $[\text{GaF}_3(\text{NH}_3)_3]$ в отсутствие влаги
- по свойствам очень похож на фторид алюминия
- хлорид и бромид обычно получают прямым синтезом при горении металла в галогене
- иодид галлия получают кипячением галлия в растворе иода в сероуглероде

Галогениды галлия (III)

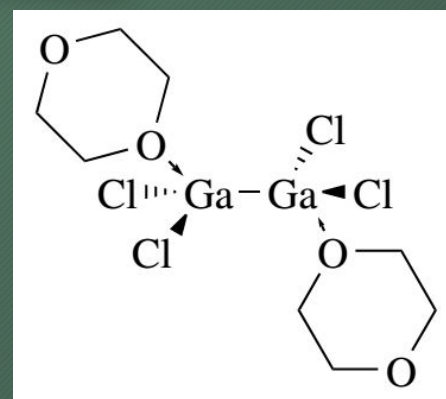
- бесцветные кристаллические гигроскопичные вещества

Property	GaCl ₃	GaBr ₃	GaI ₃
Mp (°C)	77.75 ± 0.05	122.3 ± 0.05	211.5 ± 0.1
Bp (°C)	201.2	279	346
Vapor pressure (mm Hg)	10.4 (at 78 °C)	4.7 (at 125 °C)	19.2 (at 215 °C)
Density (g cm ⁻³)	2.47	3.69	4.15
ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	523	386	255
ΔH_{dimer} (kJ mol ⁻¹)	87 (per Ga ₂ Cl ₆)	77 (per Ga ₂ Br ₆)	46 (per Ga ₂ I ₆)

- в твердом и жидком состояниях димерны
- кислоты Льюиса, образуют аддукты с электронодонорными молекулами (ТГФ, эфиры и т. д.)

Галогениды галлия (I) и (II)

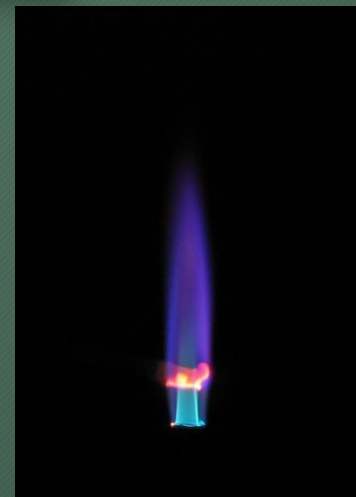
- известны все 4 галогенида GaX
- образуются при термическом разложении тригалогенидов
- при нагревании тригалогенидов с галлием образуются более стабильные частицы “GaX₂”
- дигалогениды растворимы в бензоле, взаимодействуют с донорными лигандами, образуя соединения со связью Ga(II)–Ga(II)
- в водных растворах являются хорошими восстановителями по отношению, например, к $[I_3]^-$, Br_2 , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(bpy)_3]^{3+}$



Оксиды индия



- существует 2 оксида индия
- трехвалентный оксид получается при сгорании индия на воздухе (фиол. пламя) или при разложении солей и гидроксида
- при температуре выше 1200°C диссоциирует с образованием черного In_2O
- In_2O можно получить при восстановлении In_2O_3 водородом при 400°C
- In_2O_3 (желтый) проявляет слабо амфотерные свойства в отличие от основного In_2O



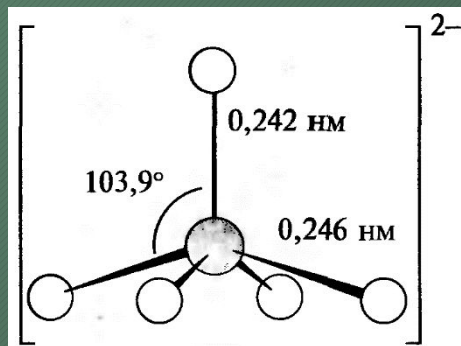
Гидроксид индия

- получается в виде желеобразного осадка из растворов солей In^{3+}
- плохо растворяется в воде и аммиаке, но хорошо в кислотах и щелочах (образуя тетра- и октаэдрические комплексы)

Галогениды индия (III)

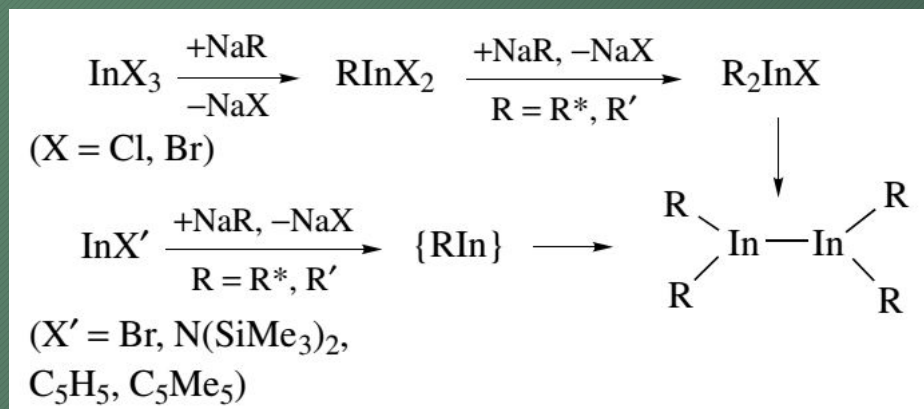


- легко получают при растворении металла в кислотах
- безводные фторид и хлорид (б/цв.) получают пропуская галоген над смесью оксида с углем
- бромид и иодид (желтые) получают прямым синтезом
- все галогениды очень гигроскопичны
- кислоты Льюиса, образуют аддукты, например, $\text{InCl}_3(\text{TГФ})_2$
- $[\text{NEt}_4]_2[\text{InCl}_5]$



Соединения индия (I) и (II)

- In^+ можно получить при реакции амальгамы индия с трифлатом серебра в сухом ацетонитриле без доступа кислорода при комнатной температуре
- при нагревании тригалогенидов с металлом образуются аналогичные галлию соединения
- двухвалентные соединения обычно димерны



Оксиды и гидроксиды таллия



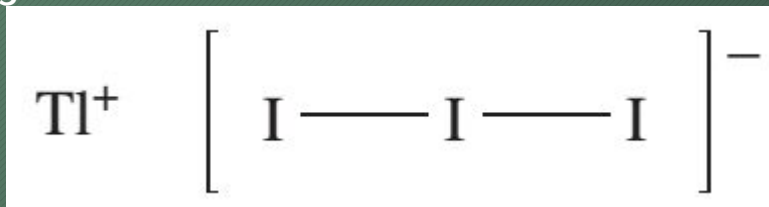
- известно 2 оксида Tl_2O (черный) и Tl_2O_3 (темно-коричневый)
- Tl_2O образуется при разложении гидроксида или карбоната таллия (I)
- Tl_2O гигроскопичен и хорошо растворяется в воде, образуя гидроксид (желтый)
- при нагревании оксида на воздухе образуется Tl_2O_3
- также получается при окислении Tl^+ пероксидом водорода или хлором
- Tl_2O_3 нерастворим в воде, но растворим в кислотах

Оксиды и гидроксиды таллия

- оксид таллия (III) проявляет окислительные свойства
- гидроксид таллия (III) получается в виде гидрата оксида при окислении Tl^+ в щелочной среде
- при нагревании оксида таллия (III) с оксидами или карбонатами ЦМ в токе кислорода получают таллаты

Галогениды таллия (I)

- известны все 4 галогенида
- похожи на галогениды серебра (восприимчивы к свету)
- при добавлении небольших количеств галогенидов таллия к растворам галогенидов ЦМ наблюдается голубая люминесценция
- связь в галогенидах имеет ионный характер, что сказывается на их растворимости в воде
- соединение TlI_3 – иодид таллия (I)

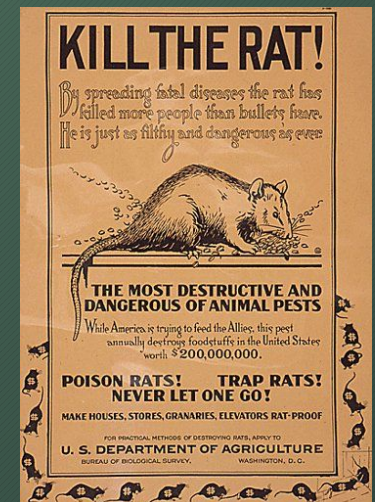
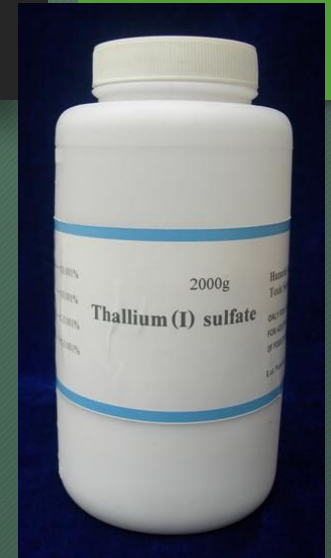


Галогениды таллия (III)

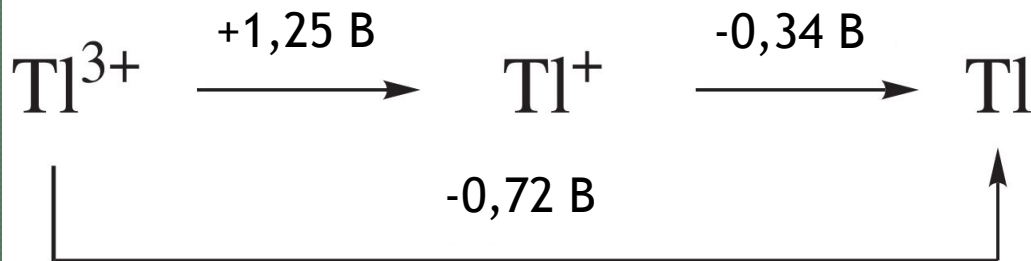
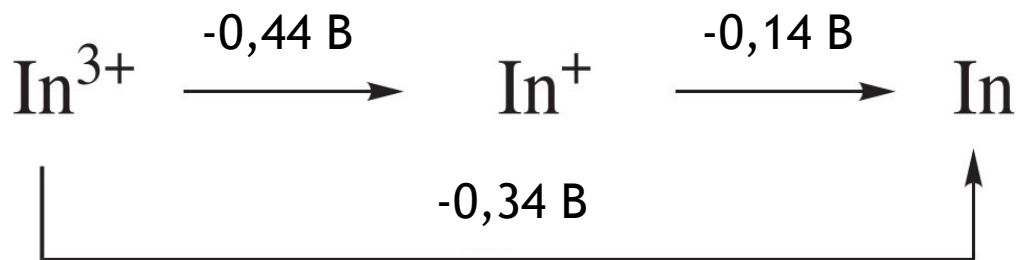
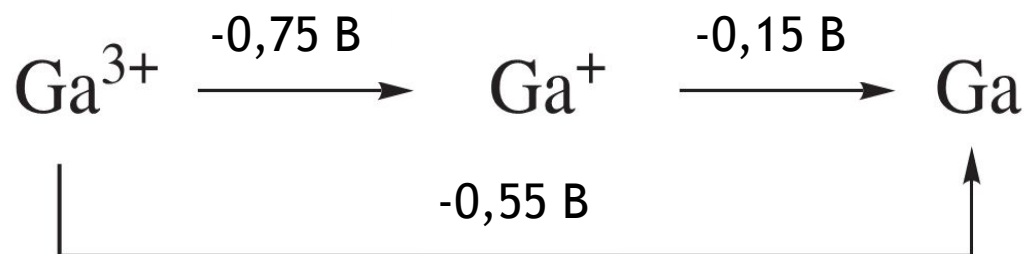
- известны 3 нестабильных галогенида
- Tl^{3+} сильно гидролизуется
- трифторид получают фторированием Tl_2O_3 фтором, трифторидом брома или тетрафторидом серы при $300^\circ C$
- трихлорид и трибромид получают окислением моногалогенидов соответствующим галогеном
- из водных растворов кристаллизуются тетрагидраты
- безводные галогениды не получают термической дегидратацией

Токсичность соединений таллия

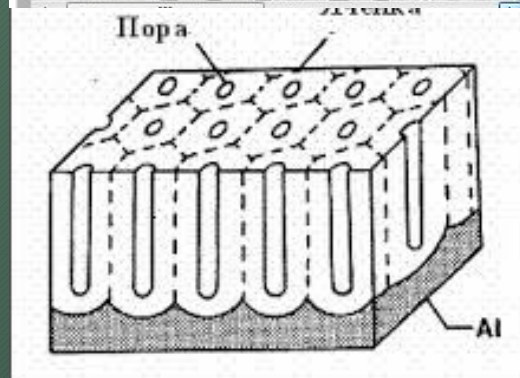
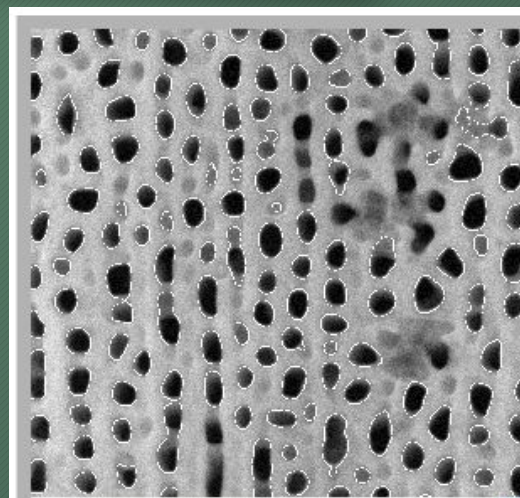
- замещает калий в биохимических процессах
- летальная доза лежит в пределах 10-50 мг/кг
- NO таллий - кумулятивный яд
- через 1-5 дней появляется повышенная секреция, парастезия конечностей, выпадение волос, неконтролируемые мышечные движения, судороги, бред, кома
- лучший антидот $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$



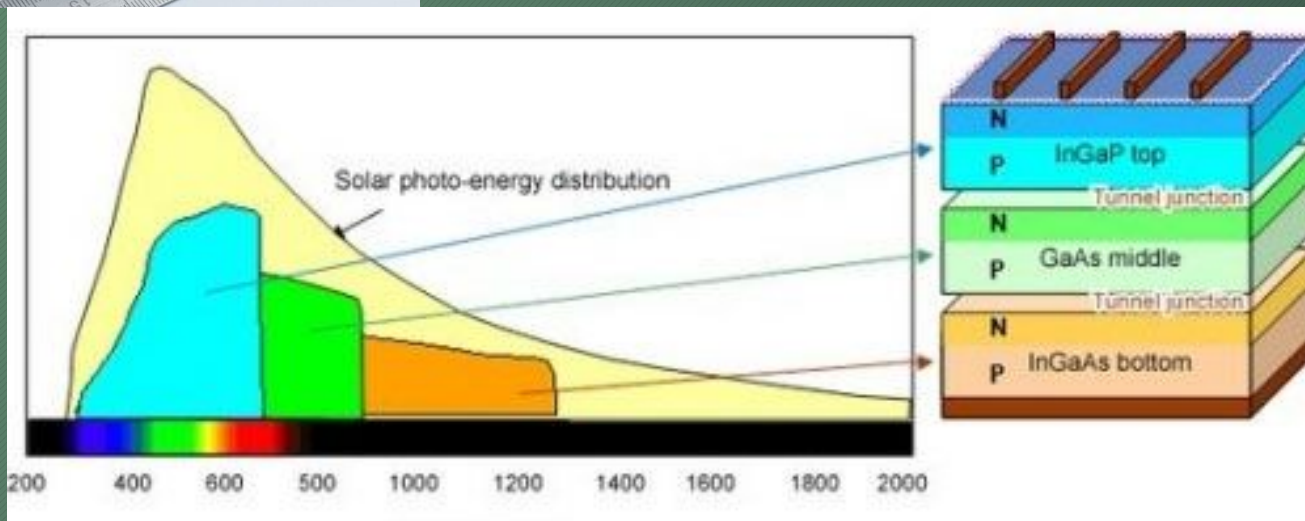
Диаграммы Латимера



Применение



Применение



Применение

