

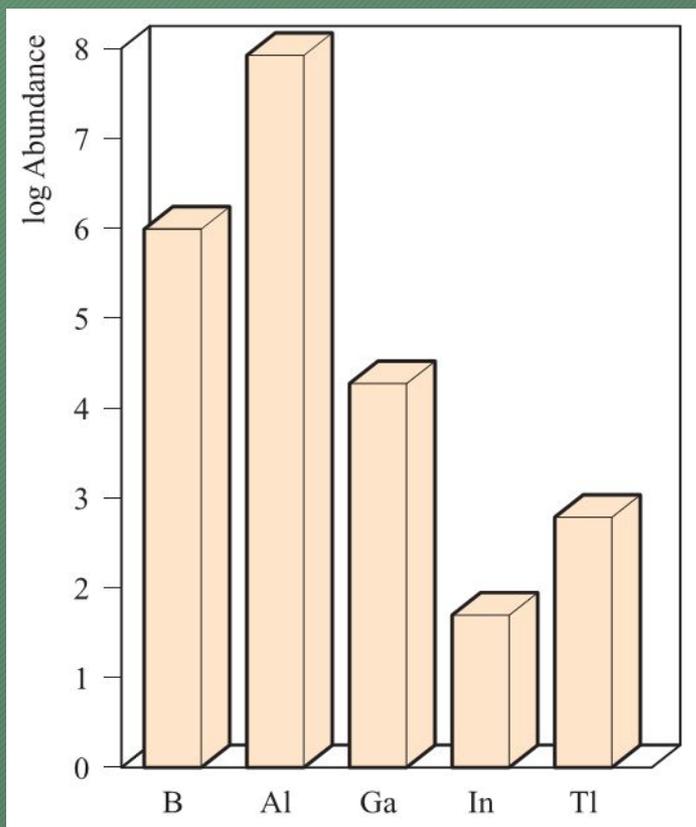
# ЭЛЕМЕНТЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП



## *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  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$



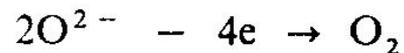
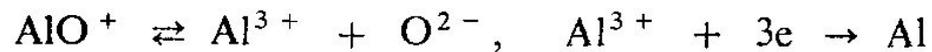
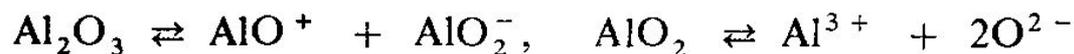
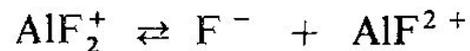
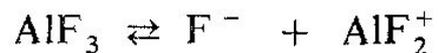
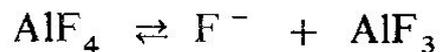
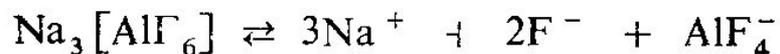
боксит  
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



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

# Получение

- электролитическое восстановление



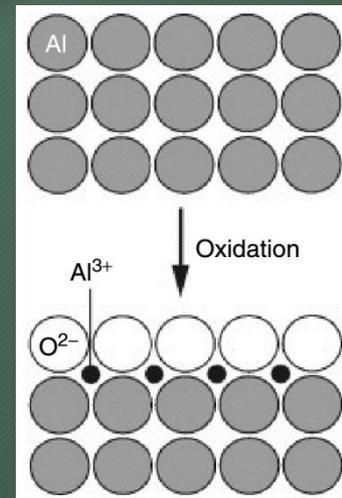
# Атомные и физические свойства

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 <sup>3</sup>	2,699	5,904	7,31	11,85
	-1,676	-0,529	-0,338	+1,26

# Алюминий

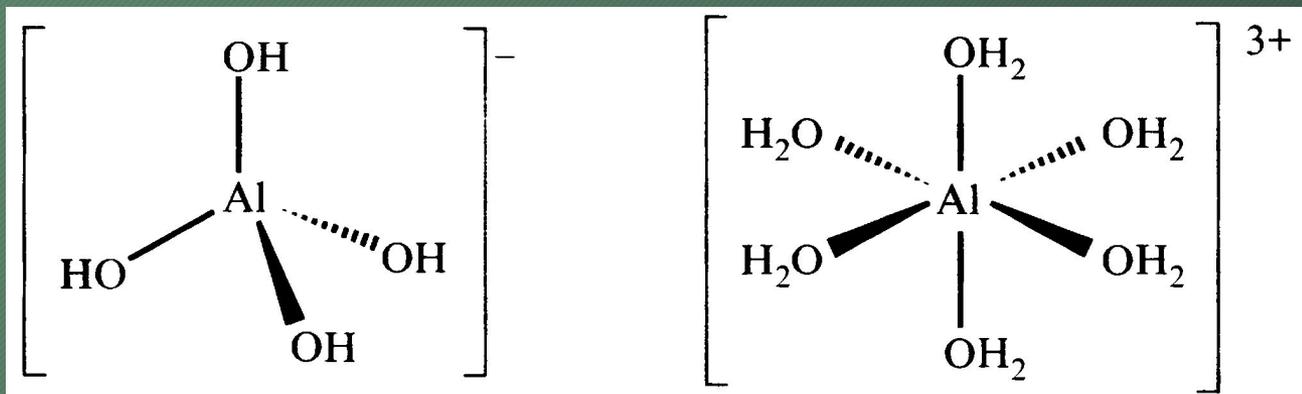


- устойчив к коррозии благодаря образованию прочной тонкой оксидной пленки
- после удаления пленки медленно реагирует с водой
- растворяется в разбавленных растворах минеральных кислот, но пассивируется концентрированной  $\text{HNO}_3$
- растворяется в растворах и расплавах щелочей
- высокочистый алюминий совершенно пассивен к действию кислот



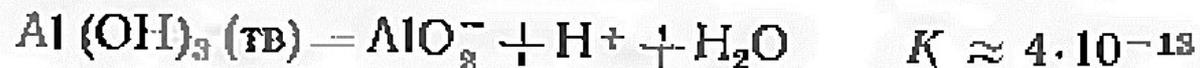
# Оксиды и гидроксид алюминия

- $\alpha$ -форма (корунд) - очень твердое и неактивное вещество, при нагревании до  $2000^\circ\text{C}$  переходит в реакционноспособную  $\gamma$ -форму



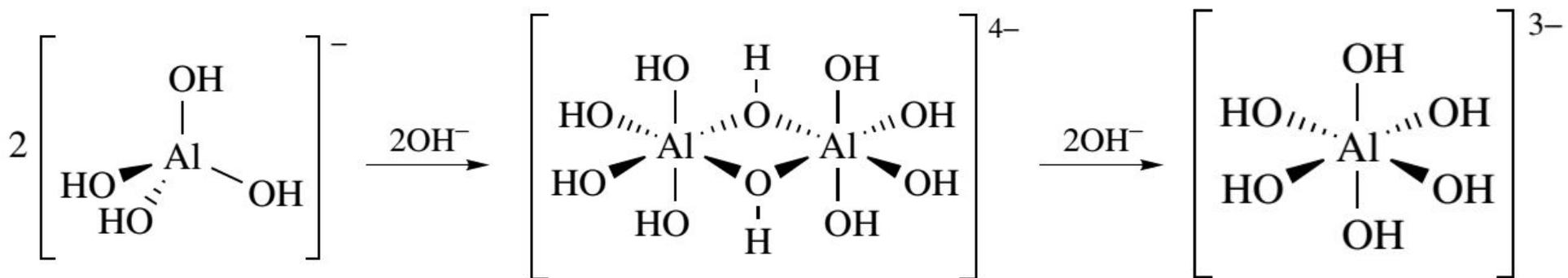
# Оксиды и гидроксид алюминия

- 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  $\text{CO}_2$  через щелочной раствор алюмината на холоду



- γ-форма (гиббсит) получается при выдерживании α-формы в водном растворе алюмината при  $80^\circ\text{C}$
- при нагревании ( $1800^\circ\text{C}$ ) оксида алюминия (III) с кремнием образуется газообразный  $\text{Al}_2\text{O}$

# Алюминаты



- В-алюминат натрия ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) является твердым электролитом, обладая высокой ионной проводимостью
- другие алюминаты (например,  $\text{NaAlO}_2$ ) используют при очистке воды, производстве бумаги, цеолитов, керамики и катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности

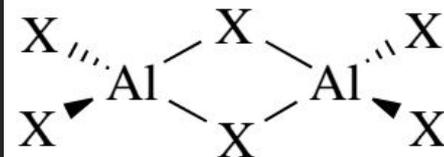
# Галогениды алюминия

- моногалогениды получают при реакции тригалогенидов с алюминием при  $1000^{\circ}\text{C}$  в виде двухатомных короткоживущих структур

Compound(s)	AlF	AlCl	AlBr	AlI
$\Delta H_f^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-393	-188	-126	-46
$\Delta H_{\text{disprop}}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-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

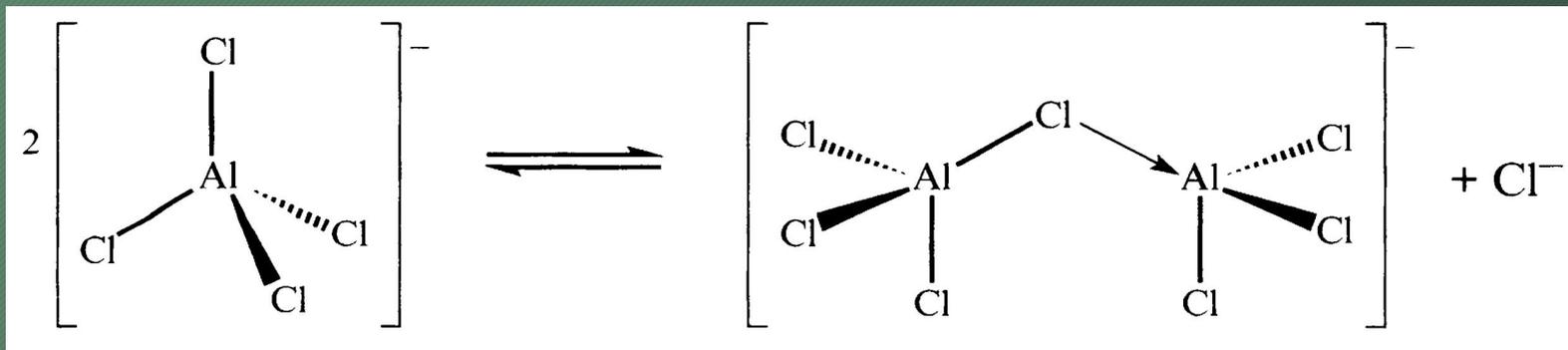
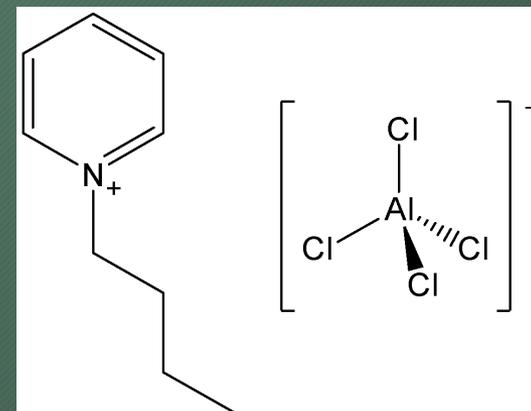


Properties	AlF <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	AlI <sub>3</sub>
Mp (°C)	1290	192.4	97.8	189.4
Sublimation pt (1 atm/°C)	1272	180	256	382
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	1498	707	527	310

- 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

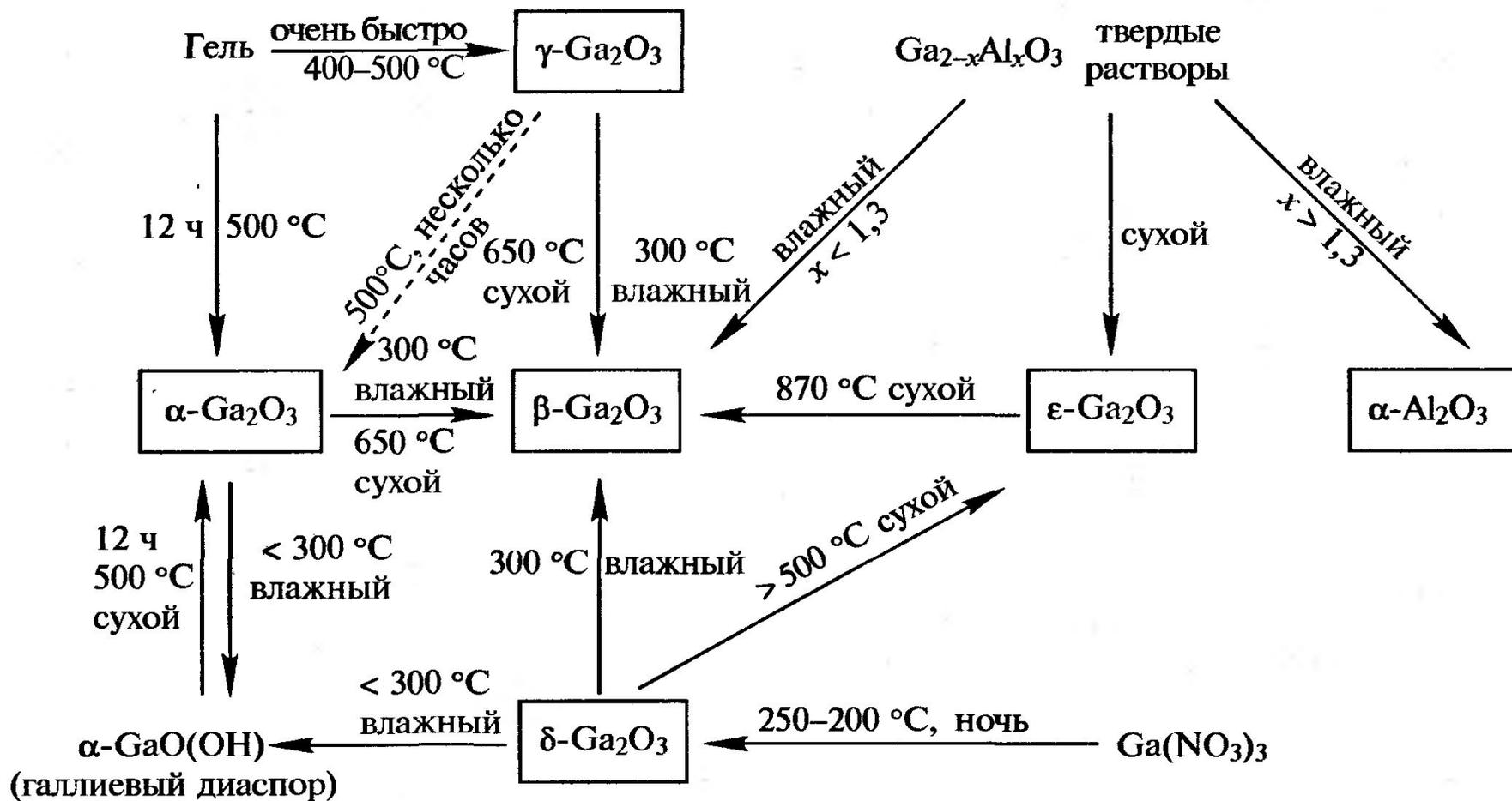
- в реакции хлорида N-бутилпиридиния с  $\text{AlCl}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  образуется электропроводящая жидкость
- такие ионные жидкости являются хорошими растворителями для множества соединений, хотя весьма чувствительны к воде



# 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

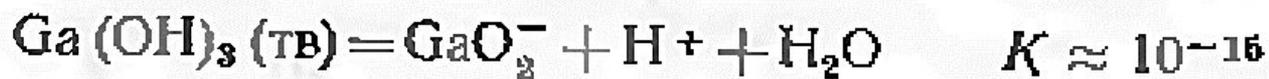


# Оксиды галлия

- оксид галлия (I) относительно стабилен, представляет собой темно-коричневый диамагнитный порошок
- он получается при нагревании оксида галлия (III) с галлием при  $700^{\circ}\text{C}$ , при реакции галлия с углекислым газом или диоксидом кремния
- выше  $800^{\circ}\text{C}$  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)

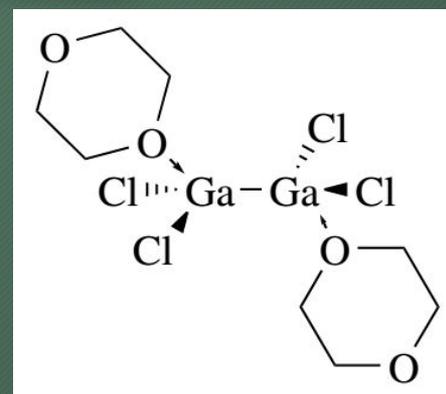
- бесцветные кристаллические гигроскопичные вещества

Property	GaCl <sub>3</sub>	GaBr <sub>3</sub>	GaI <sub>3</sub>
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 <sup>-3</sup> )	2.47	3.69	4.15
$\Delta H^\circ_f$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	523	386	255
$\Delta H_{\text{dimer}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	87 (per Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	77 (per Ga <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> )	46 (per Ga <sub>2</sub> I <sub>6</sub> )

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

# Галогениды галлия (I) и (II)

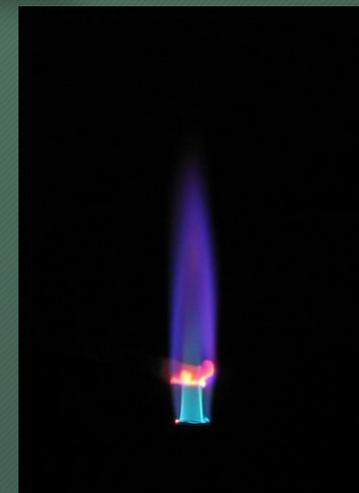
- известны все 4 галогенида GaX
- образуются при термическом разложении тригалогенидов
- при нагревании тригалогенидов с галлием образуются более стабильные частицы “GaX<sub>2</sub>”
- дигалогениды растворимы в бензоле, взаимодействуют с донорными лигандами, образуя соединения со связью Ga(II)–Ga(II)
- 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  $1200^{\circ}\text{C}$  диссоциирует с образованием черного  $\text{In}_2\text{O}$
- $\text{In}_2\text{O}$  можно получить при восстановлении  $\text{In}_2\text{O}_3$  водородом при  $400^{\circ}\text{C}$
- $\text{In}_2\text{O}_3$  (желтый) проявляет слабо амфотерные свойства в отличие от основного  $\text{In}_2\text{O}$



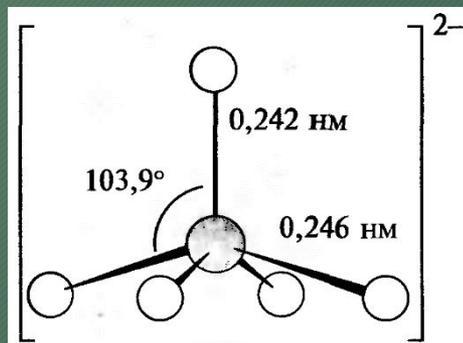
# Гидроксид индия

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

# Галогениды индия (III)

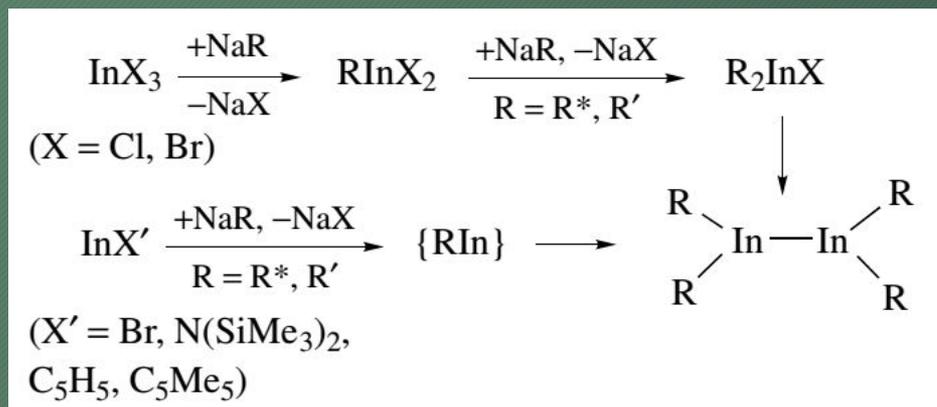


- легко получают при растворении металла в кислотах
- безводные фторид и хлорид (б/цв.) получают пропуская галоген над смесью оксида с углем
- бромид и иодид (желтые) получают прямым синтезом
- все галогениды очень гигроскопичны
- кислоты Льюиса, образуют аддукты, например,  $\text{InCl}_3(\text{TГФ})_2$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



# Соединения индия (I) и (II)

- $\text{In}^+$  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



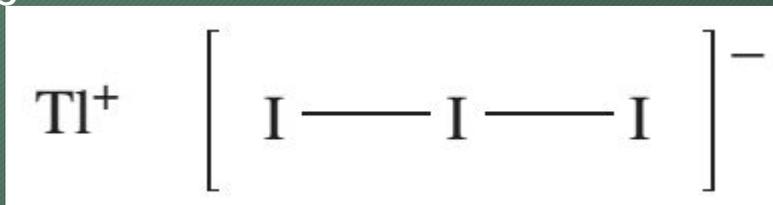
- известно 2 оксида  $Tl_2O$  (черный) и  $Tl_2O_3$  (темно-коричневый)
- $Tl_2O$  образуется при разложении гидроксида или карбоната таллия (I)
- $Tl_2O$  гигроскопичен и хорошо растворяется в воде, образуя гидроксид (желтый)
- при нагревании оксида на воздухе образуется  $Tl_2O_3$
- также получается 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)

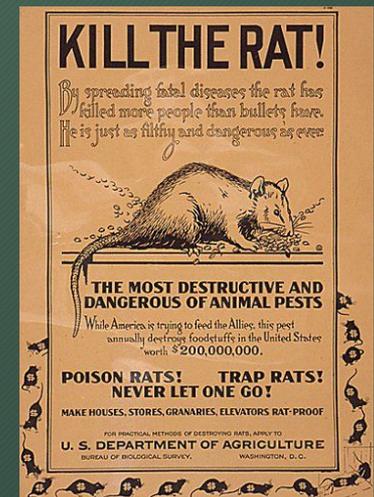
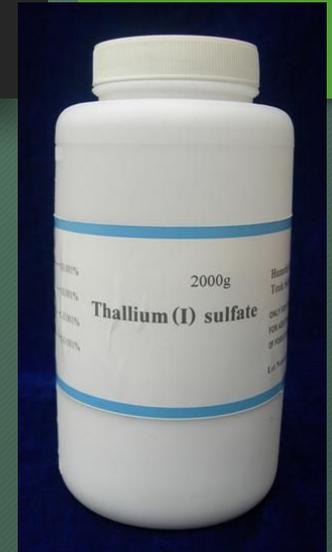


# Галогениды таллия (III)

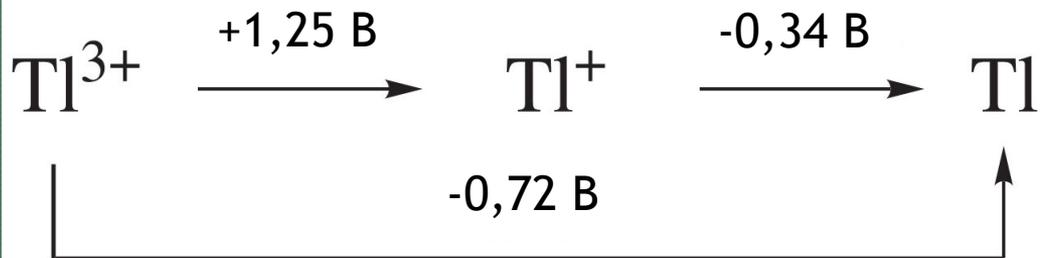
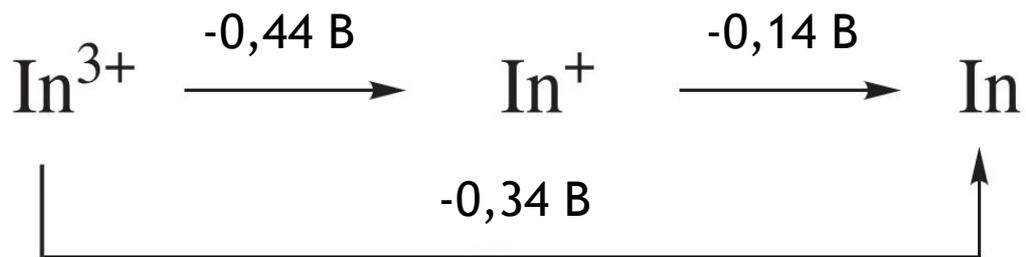
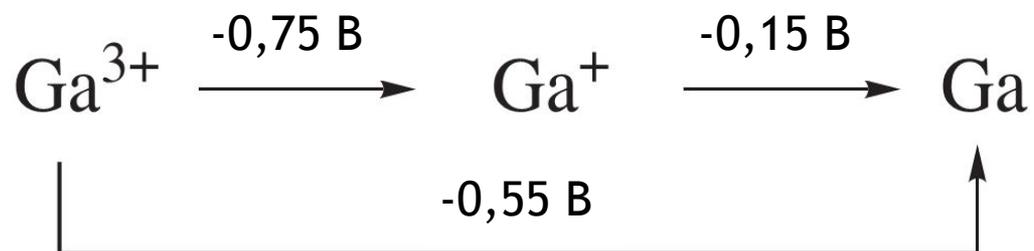
- известны 3 нестабильных галогенида
- $Tl^{3+}$  сильно гидролизуется
- трифторид получают фторированием  $Tl_2O_3$  фтором, трифторидом брома или тетрафторидом серы при  $300^\circ C$
- трихлорид и трибромид получают окислением моногалогенидов соответствующим галогеном
- из водных растворов кристаллизуются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

# Токсичность соединений таллия

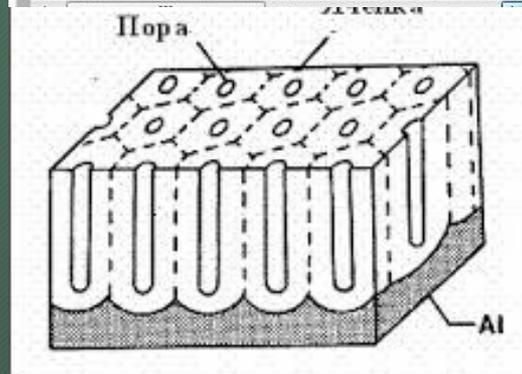
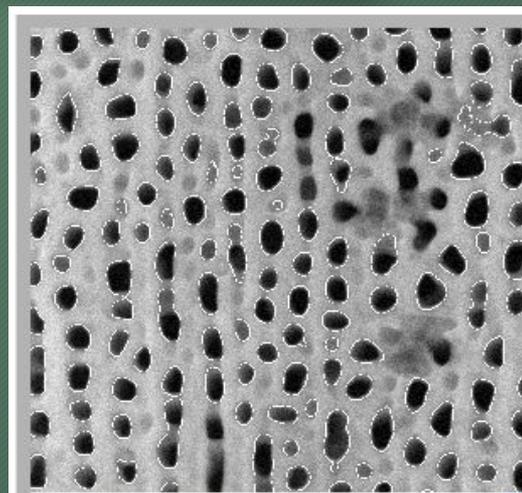
- замещает калий в биохимических процессах
- летальная доза лежит в пределах 10-50 мг/кг
- NO таллий - кумулятивный яд
- через 1-5 дней появляется повышенная секреция, парастезия конечностей, выпадение волос, неконтролируемые мышечные движения, судороги, бред, кома
- лучший антидот  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$



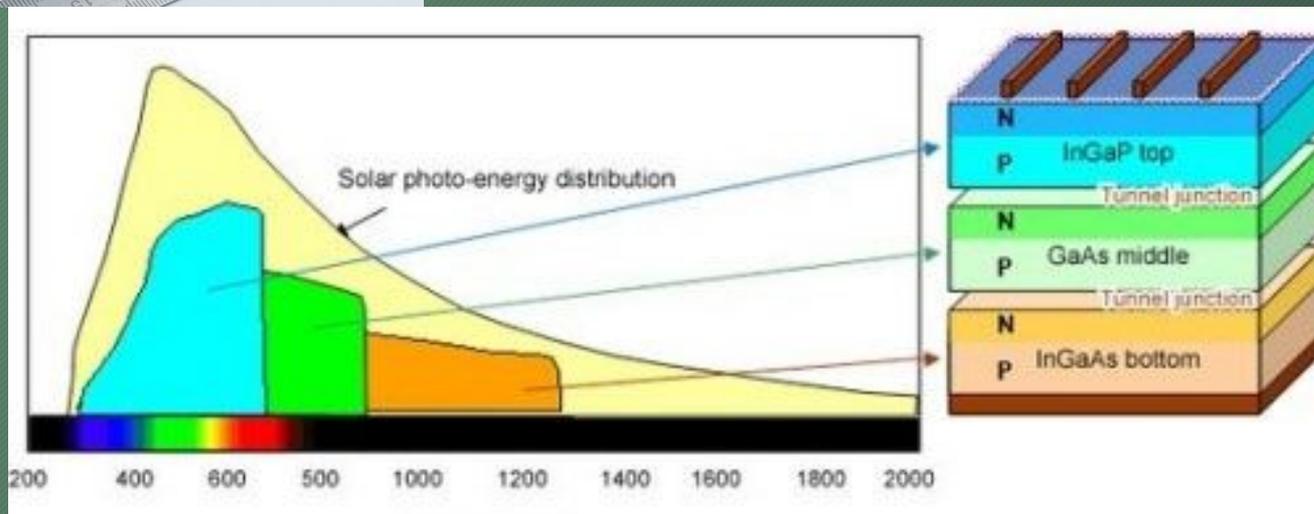
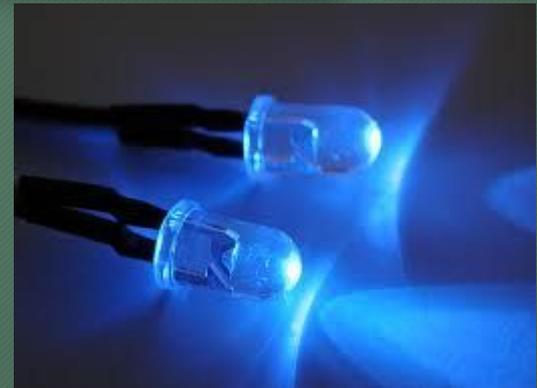
# Диаграммы Латимера



# Применение



# Применение



# Применение

