

Подгруппа алюминия

Свойства простых веществ

	В	Al	Ga	In	Tl
Т.пл. (°C)	2092	660	30	157	303
Т.кип. (°C)	3660	2519	2204	2073	1473
$\Delta_{\text{ат}} H_{298}^0$ кДж/моль	560	330	286	243	182
$E(M^{3+}/M)$, В	-0.89	-1.68	-0.55	-0.34	+0.72
$E(M^{1+}/M)$, В			-0.8	-0.18	-0.34
d , г/см ³	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85

Строение простых веществ

Al –

плотнейшая кубическая решетка типа меди,
к.ч.=14

Ga –

сложная структура, $d(\text{Ga-Ga}) = 247 \text{ пм}$
 $[+270+274+279 (\times 2)]$

In –

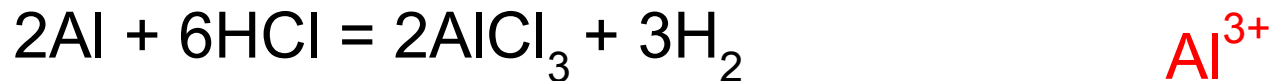
тетрагональная решетка,
искажение структуры железа, к.ч.=12

Tl –

гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

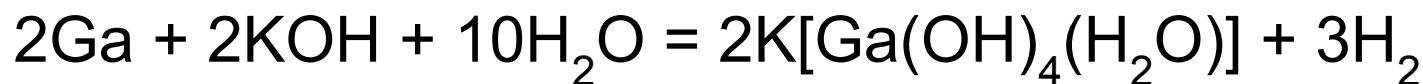
Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях

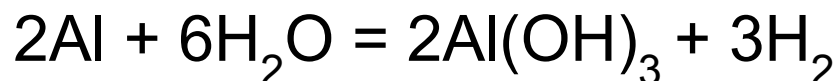


2. Только Al пассивируется концентрированной HNO_3

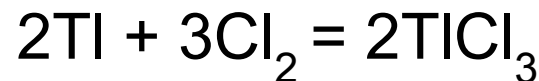
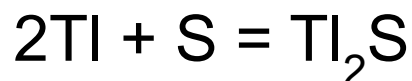
3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



4. Только Al реагирует с водой



5. Реагируют с неметаллами



Получение Al

Al – самый распространенный на Земле металл

8.5 массовых процентов в земной коре

Основные минералы:

бокситы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

корунд Al_2O_3

каолинит

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

Основной метод получения: криолит Na_3AlF_6

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6



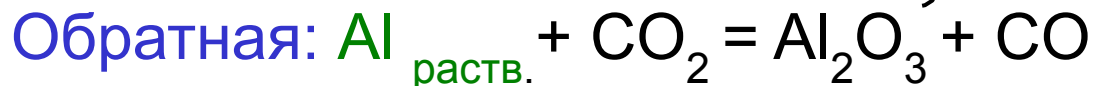
Получение Al

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6
с графитовым электродом

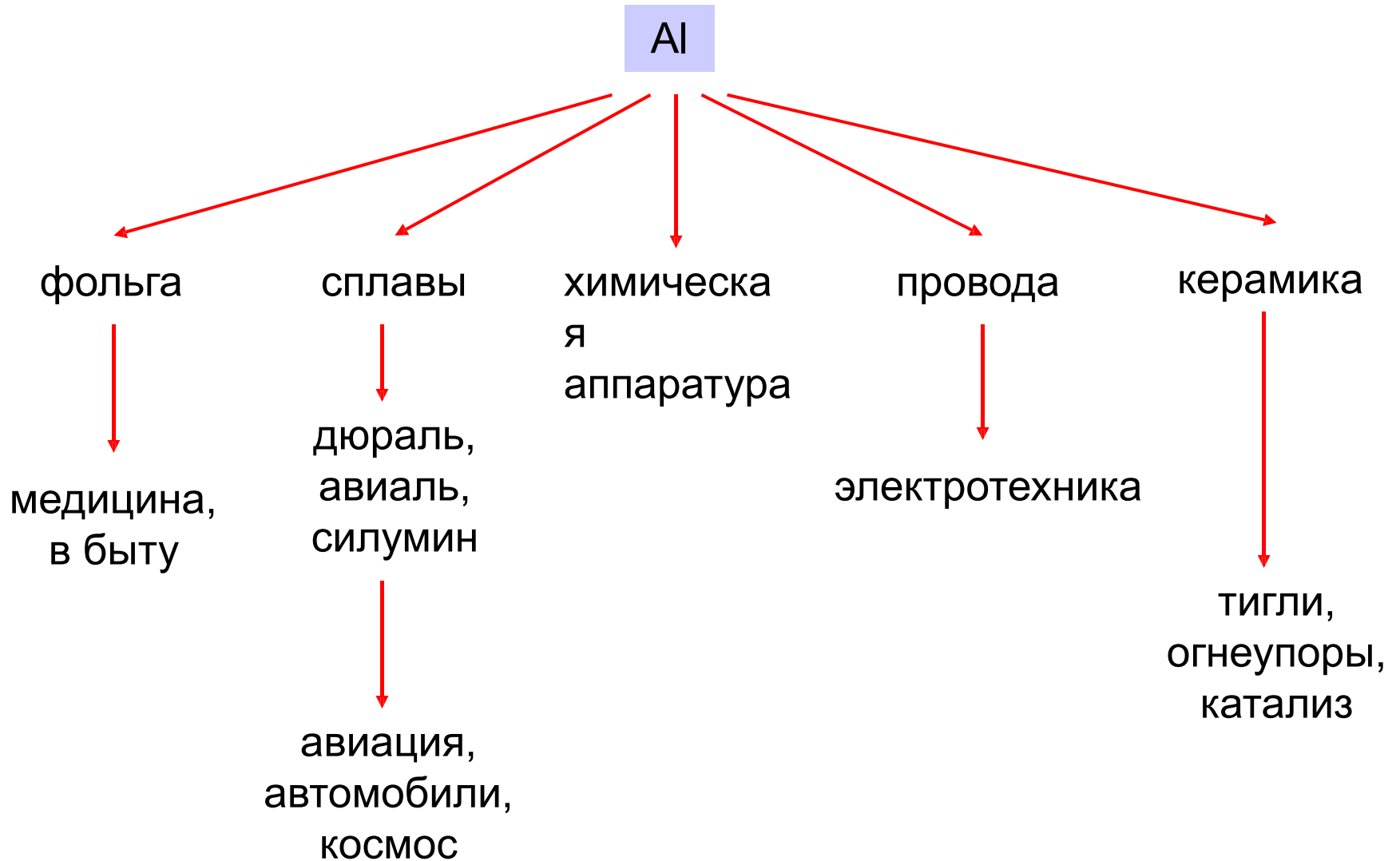
Основной катодный процесс: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$

Основной анодный процесс: $2\text{O}^{2-} - 4\text{e} + \text{C} = \text{CO}_2$

Химические реакции:



Применение AI



Получение и применение Ga, In, Tl

Ga, In, Tl своих значимых минералов не имеют

Ga, In – из отходов производства Al или Zn

Tl – сопутствует свинцу в сульфидных рудах

Ga, In, Tl получают электролизом водных растворов солей,
очищают переплавкой в инертной атмосфере

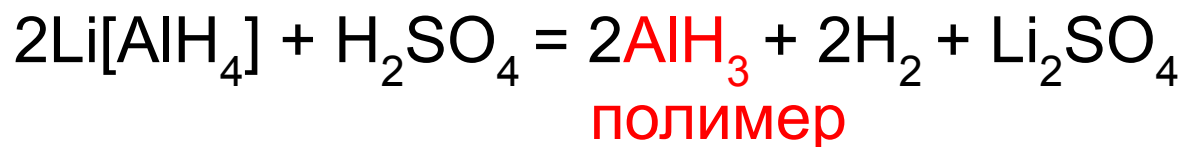
Ga, In применяют:

1. В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов
2. В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs

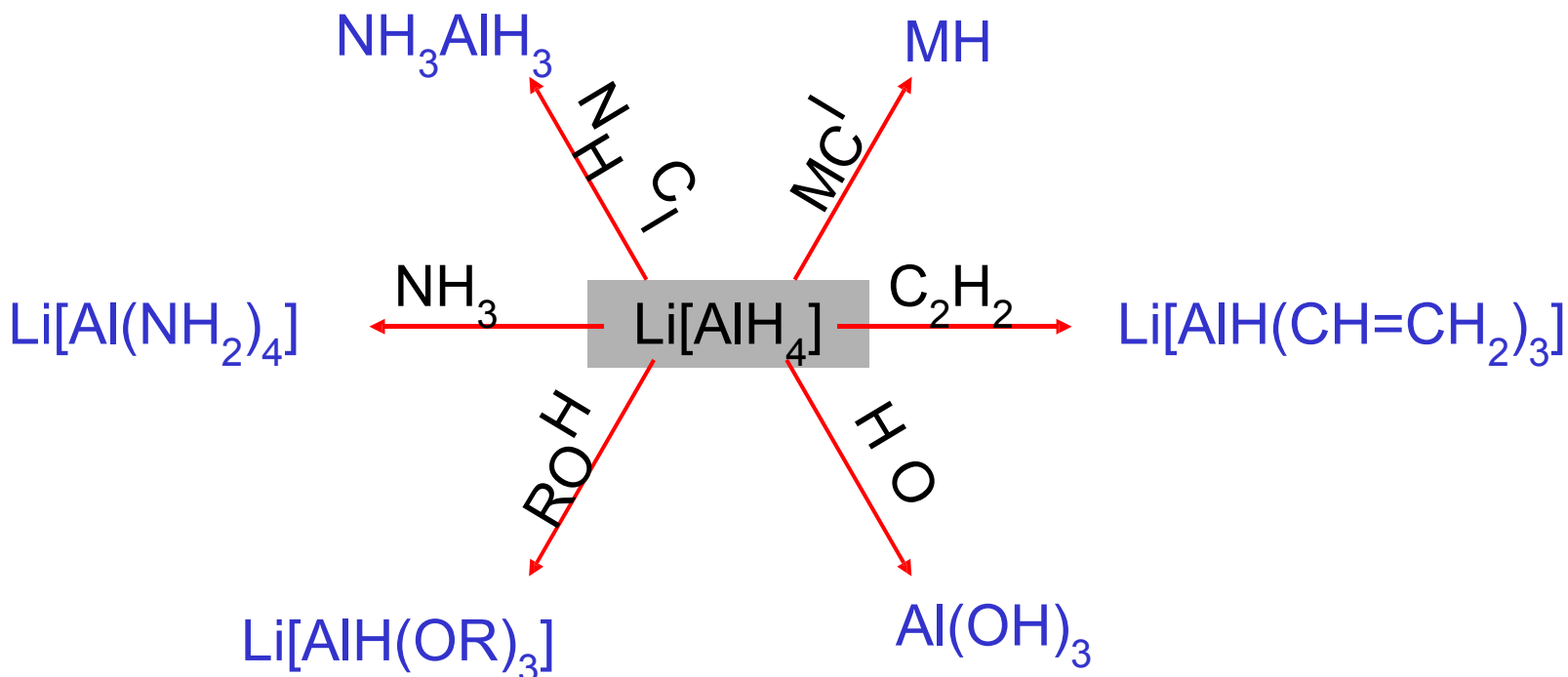
Tl практически не применяется ввиду высокой

Соединения Al, Ga, In, Tl с водородом

1. Получение



2. Гидриды In, Tl неустойчивы



Тригалогениды Al, Ga, In, Tl



т.пл. 1290°C

к.ч. = 6



т.пл. 193°C

к.ч. = 6



т.пл. 98°C

к.ч. = 4



т.пл. 190°C

к.ч. = 4



т.пл. 1015°C

к.ч. = 6



т.пл. 78°C

к.ч. = 4



т.пл. 122°C

к.ч. = 4



т.пл. 215°C

к.ч. = 4



т.пл. 1170°C

к.ч. = 6



т.разл. 586°C

к.ч. = 6



т.разл. 420°C

к.ч. = 6



т.разл. 207°C

к.ч. = 4



т.пл. 550°C

к.ч. = 6



т.разл. 153°C

к.ч. = 6



—

к.ч. = 6



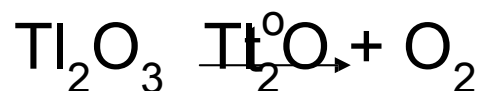
—

$\text{Tl(I}_3)$

Оксиды Al, Ga, In, Tl

	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Цвет Т.	белый	белый	желтый	коричневый
пл., °C	2045	1795	1900	716 (p)
К.ч.	6	6	6	6
$\Delta_f G_{298}$ кДж/моль	-1570	-996	-837	-318

1. Al_2O_3 , Ga_2O_3 имеют 2 модификации
2. In_2O_3 имеет собственный структурный тип
3. Tl_2O_3 разлагается при нагревании



Оксиды Al, Ga, In, Tl

4. Оксиды и гидроксиды алюминия

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд, $d=4.0 \text{ г/см}^3$

$2\text{AlO}(\text{OH}) = \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 400°C $d=3.5 \text{ г/см}^3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \neq \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{KOH}$

$\neq$ $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ диаспор

$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ гидрогиллит

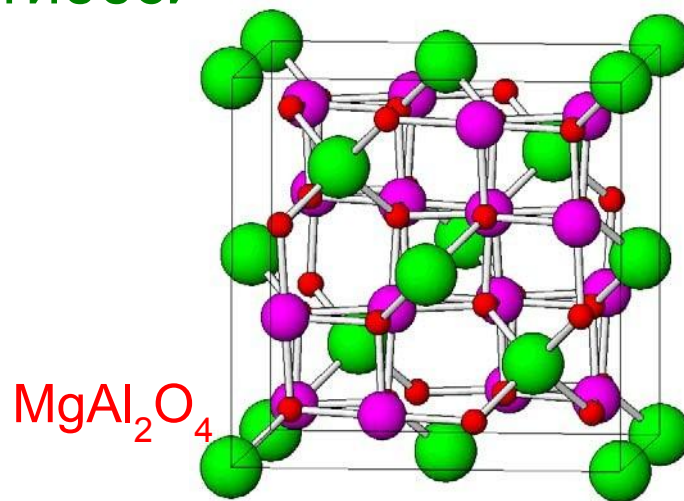
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ бёмит

$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ гиббсит

5. Al_2O_3 образует сложные оксиды:

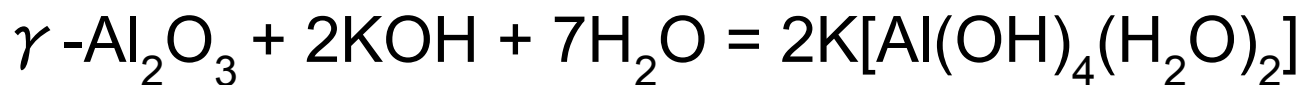
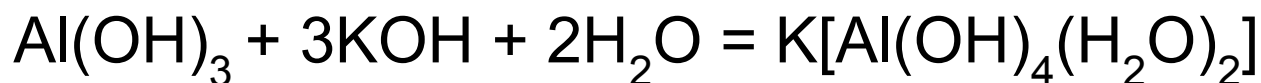
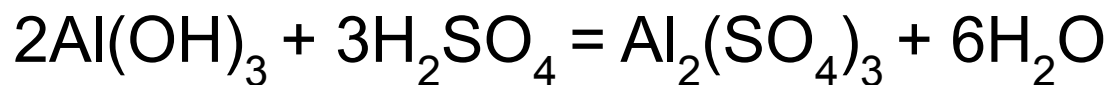
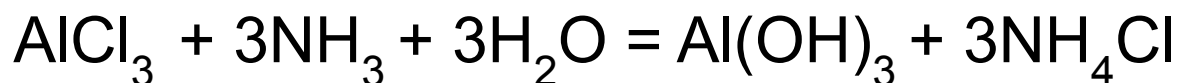
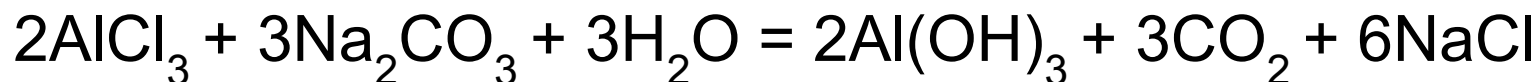
BeAl_2O_4 – хризоберилл,

MgAl_2O_4 – шпинель

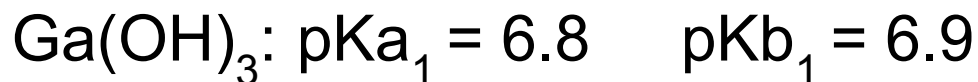


Оксиды Al, Ga, In, Tl

6. Амфотерность $\text{Al}(\text{OH})_3$



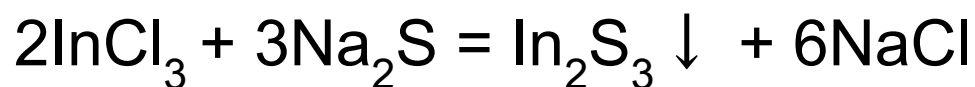
7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



“идеальная” амфотерность

Оксиды Al, Ga, In, Tl

8. $\text{In}(\text{OH})_3$ – более сильное основание, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$



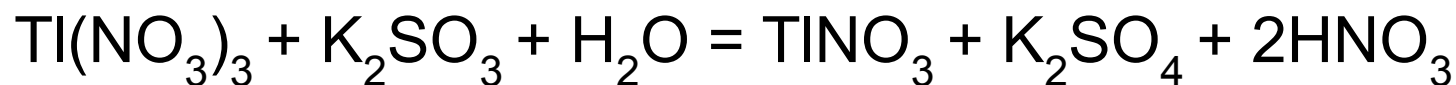
9. $\text{Tl}(\text{OH})_3$ крайне неустойчив



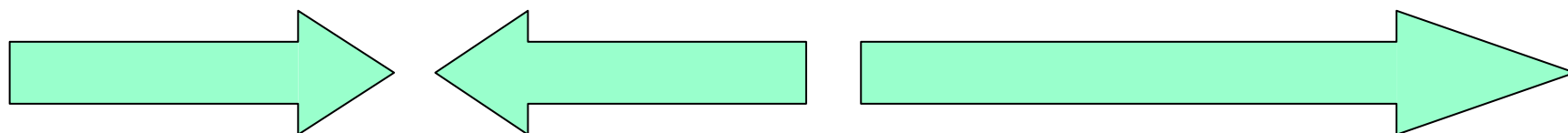
10. Только Tl_2O_3 – сильный окислитель



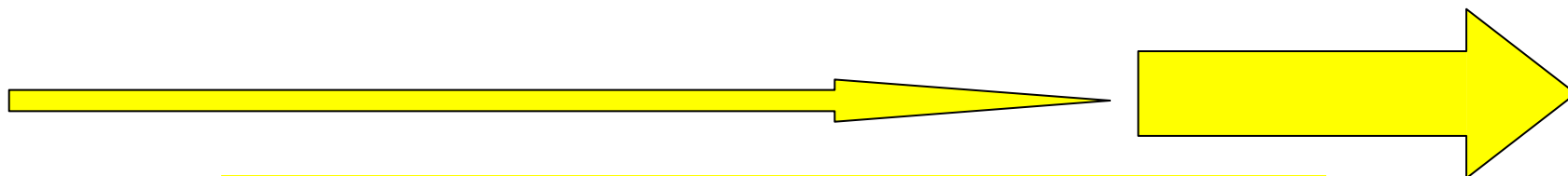
11. Соединения $\text{Tl}(\text{III})$ – сильные окислители в растворе



Сравнение кислот/гидроксидов В, Al, Ga, In, Tl



Увеличение силы оснований

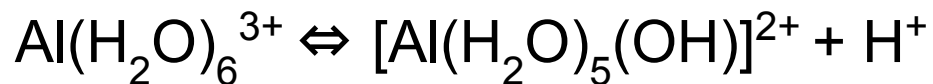


Усиление окислительной способности

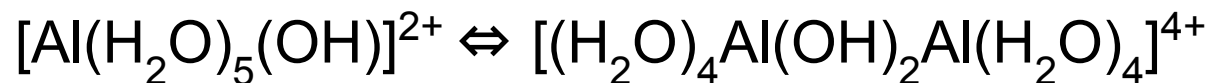
Немонотонность свойств

как следствие особенностей электронной конфигурации

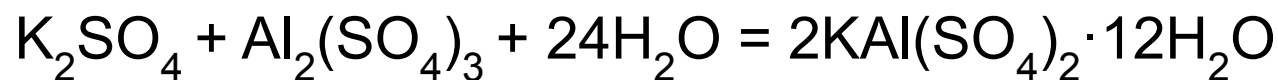
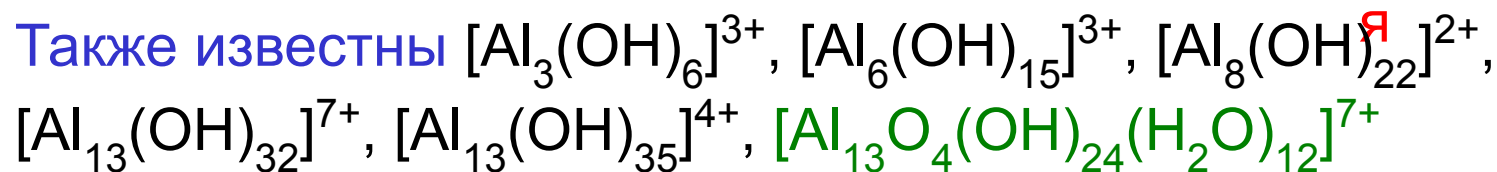
Аквакомплексы Al



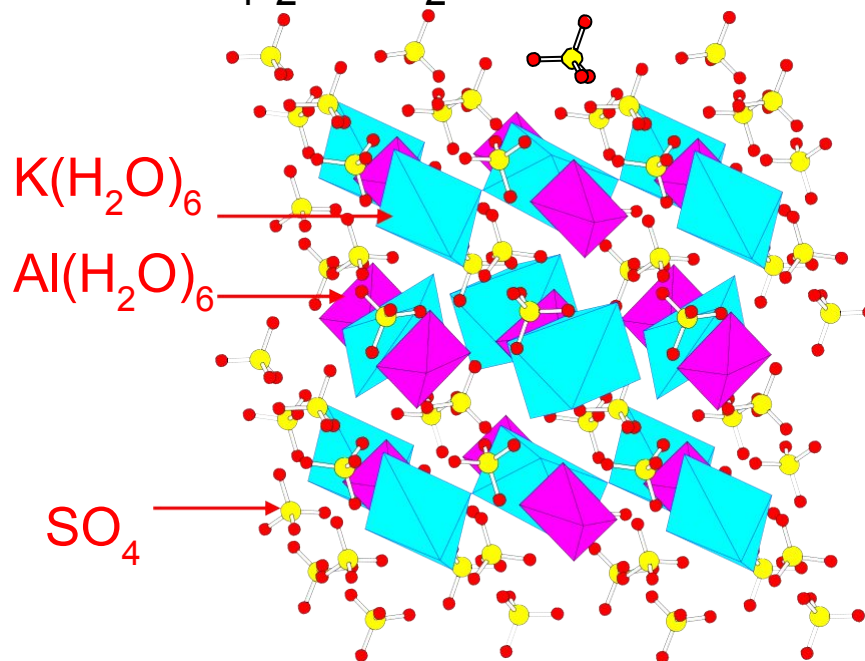
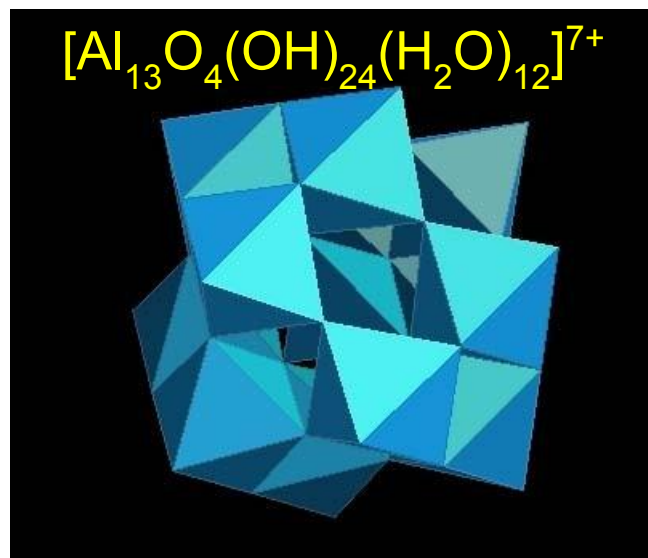
гидролиз



димеризаци

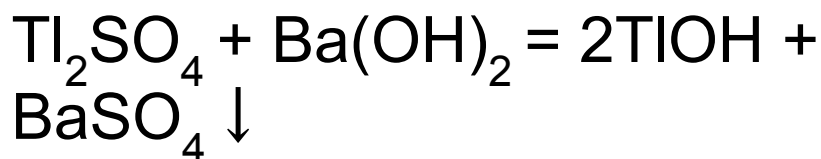
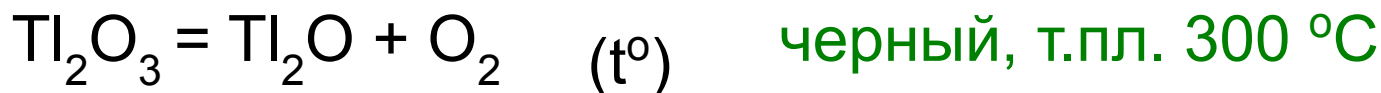


квасцы

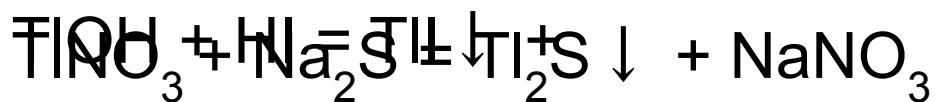
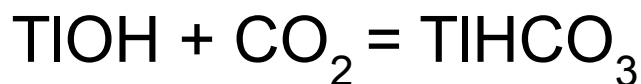


Соединения TI(I)

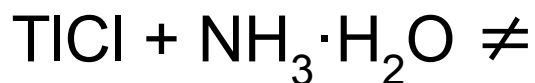
1. Оксид и гидроксид TI(I) устойчивы



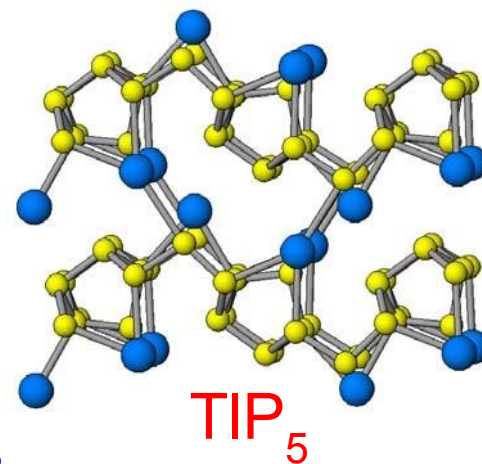
2. TIOH – сильное основание



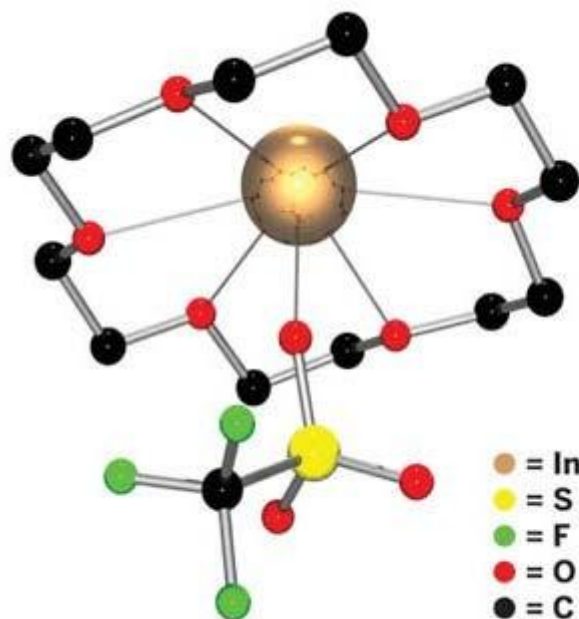
3. TI(I) не образует устойчивых комплексов



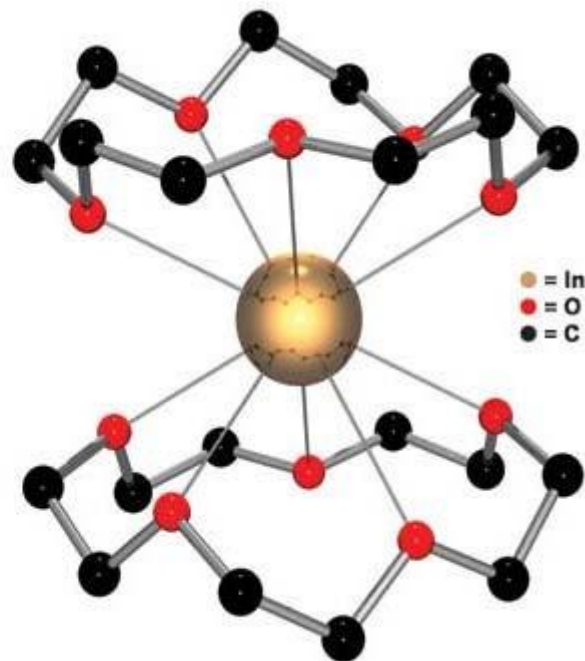
4. TI(I) окисляется в щелочной среде



Стабилизация In(I)



$\text{In}(\text{OSO}_2\text{CF}_3) \cdot$
 $[18]\text{crown-6}$



$\{\text{In} \cdot$
 $2[15]\text{crown-5}\}^+$

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$

AlN вюртцит 5.9 эВ	AlP сфалерит 2.4 эВ	AlAs сфалерит 2.1 эВ	AlSb сфалерит 1.5 эВ
GaN вюртцит 3.5 эВ	GaP сфалерит 2.2 эВ	GaAs сфалерит 1.4 эВ	GaSb сфалерит 0.4 эВ
InN вюртцит 2.1 эВ	InP сфалерит 1.4 эВ	InAs сфалерит 0.4 эВ	InSb сфалерит 0.2 эВ

Общие закономерности

1. В группе усиливается «металлический» характер элементов. Все элементы, кроме бора – металлы. Химия бора существенно отличается от химии остальных элементов группы.
2. Бор образует большое число полиморфных модификаций.
3. Для всех элементов не характерно образование кратных связей. Бор образует электрон-дефицитные производные.
4. Вниз по группе уменьшается кислотность оксидов. Только бор образует кислородные кислоты. В ряду $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$ уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
5. Вниз по группе увеличивается ионность оксидов и галогенидов. $\text{Tl}(+1)$ образует ионные галогениды аналогично щелочным металлам.
6. Только таллий проявляет сильные окислительные свойства в высшей степени окисления. Для него характерна степень