

# Подгруппа алюминия

# Свойства простых веществ

	<b>B</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
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 <sup>3</sup>	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,  $d(\text{Ga-Ga}) = 247$  пм  
[+270+274+279 ( × 2)]

In –

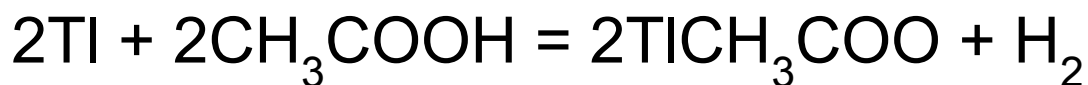
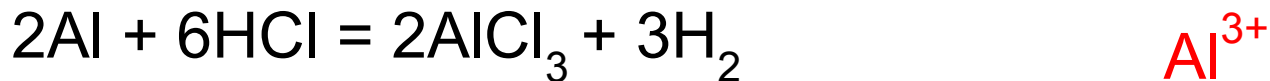
тетрагональная решетка,  
искажение структуры железа, к.ч.=12

Tl –

гексагональная структура типа магния, к.ч.=12

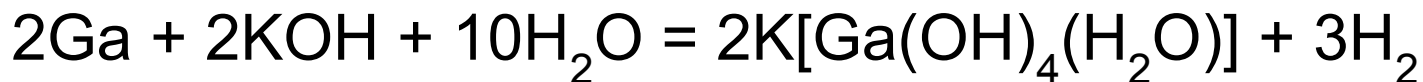
# Химические свойства Al, Ga, In, Tl

1. Все металлы растворимы в кислотах-неокислителях

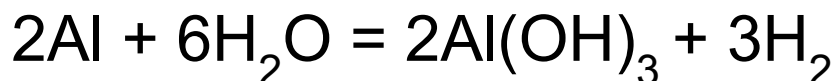


2. Только Al пассивируется концентрированной  $\text{HNO}_3$

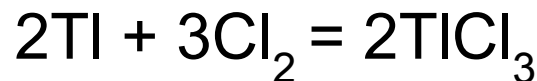
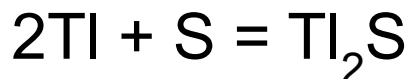
3. Al, Ga, In растворимы в щелочах



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

каолинит

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

Основной метод получения: криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$



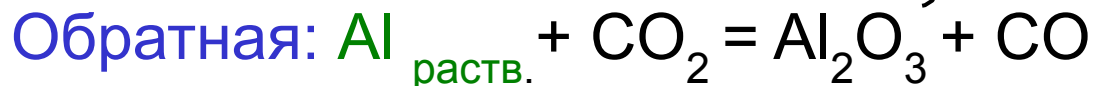
# Получение Al

Электролиз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$   
с графитовым электродом

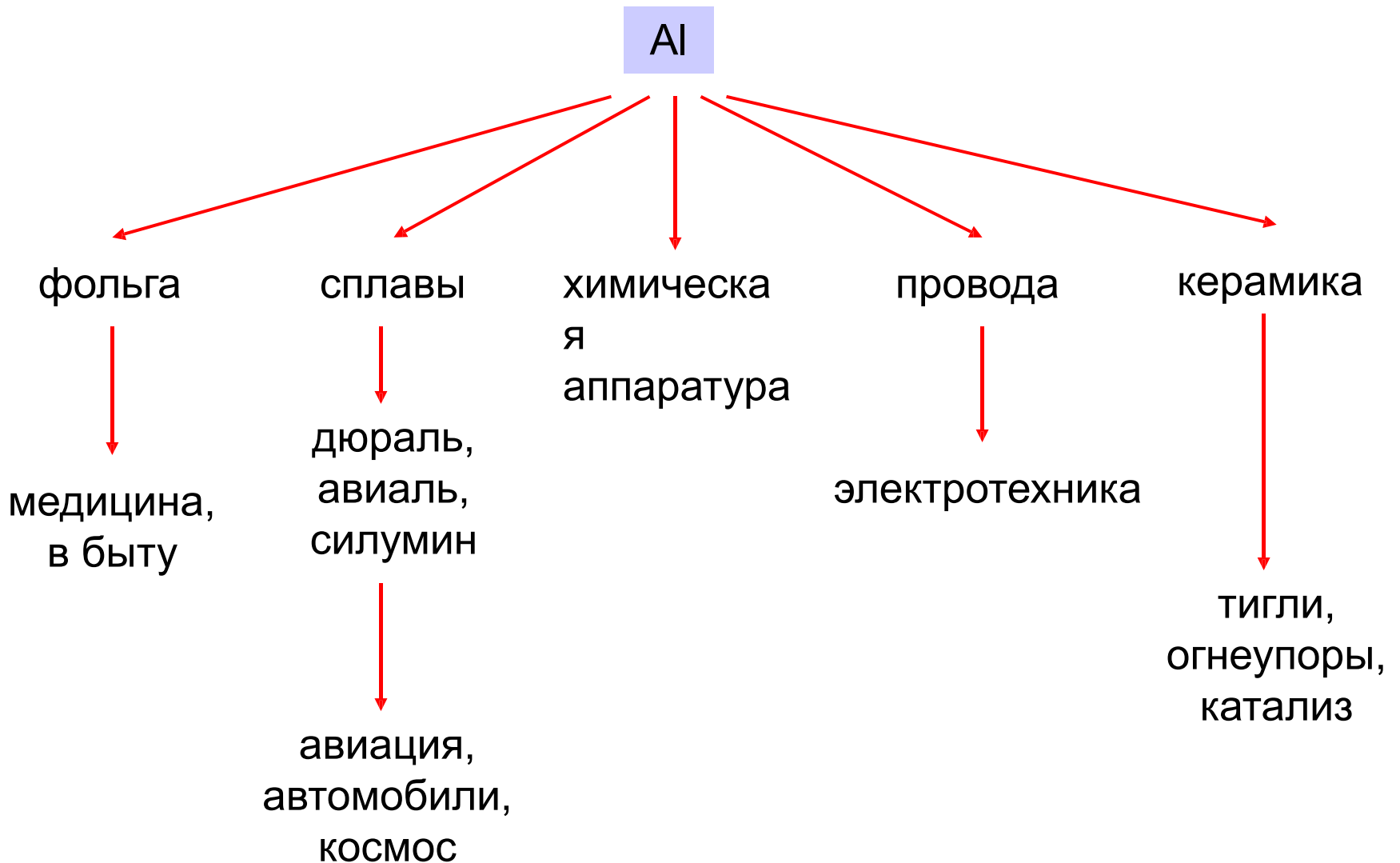
Основной катодный процесс:  $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$

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

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:

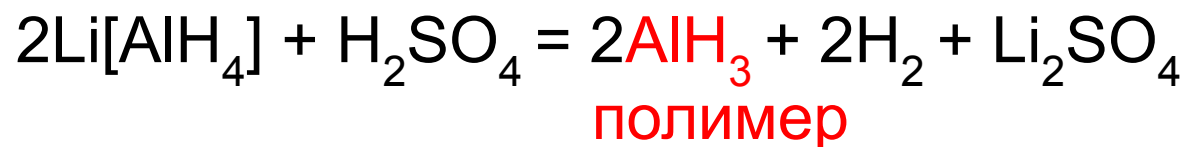
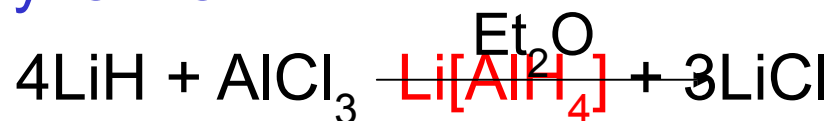
1. В качестве жидкой эвтектики или в составе легкоплавких сплавов
2. В полупроводниковой технике в виде GaN, GaP, GaAs, InP, InAs

Tl практически не применяется ввиду высокой

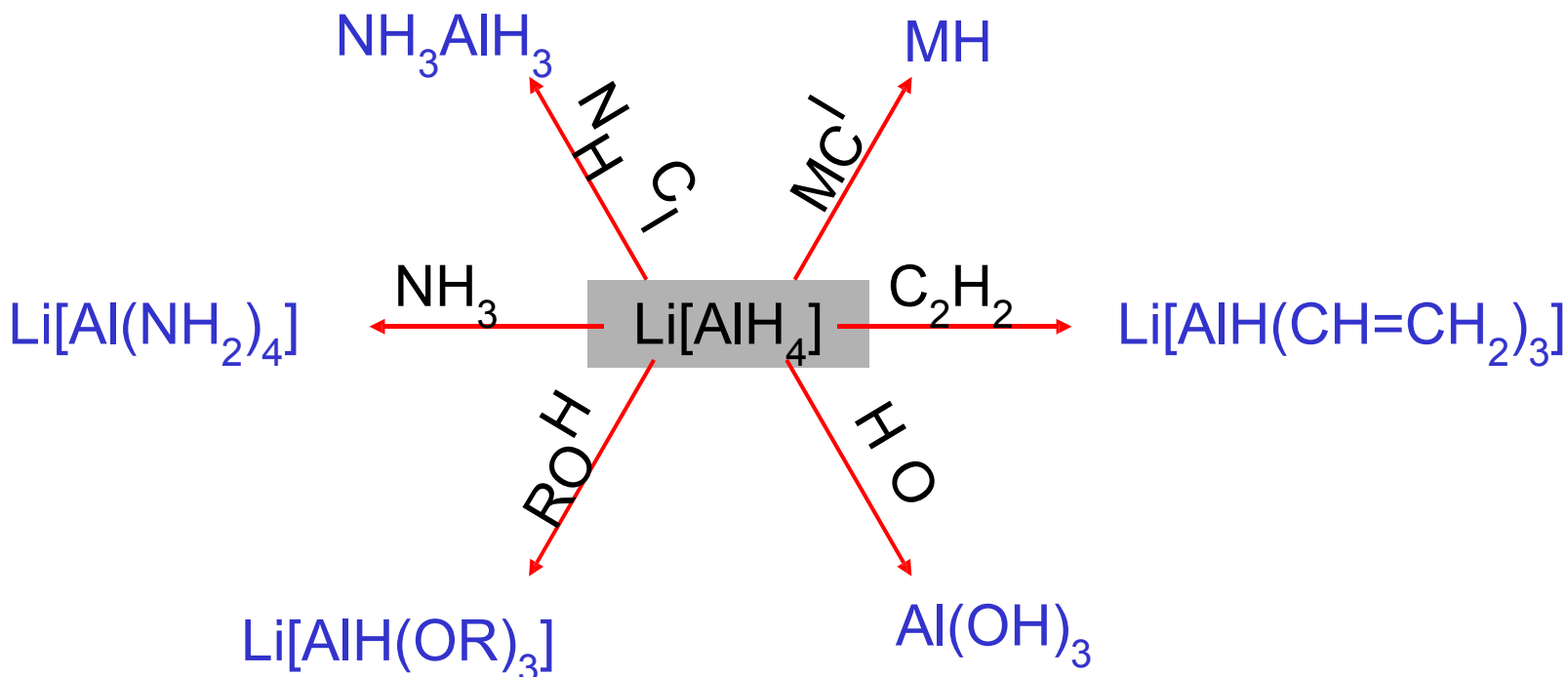


# Соединения Al, Ga, In, Tl с водородом

## 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



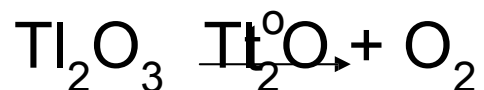
—

$\text{Tl(I}_3)$

# Оксиды Al, Ga, In, Tl

	$Al_2O_3$	$Ga_2O_3$	$In_2O_3$	$Tl_2O_3$
Цвет Т.	белый	белый	желтый	коричневый
пл., °С	2045	1795	1900	716 (р)
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

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

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

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

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

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

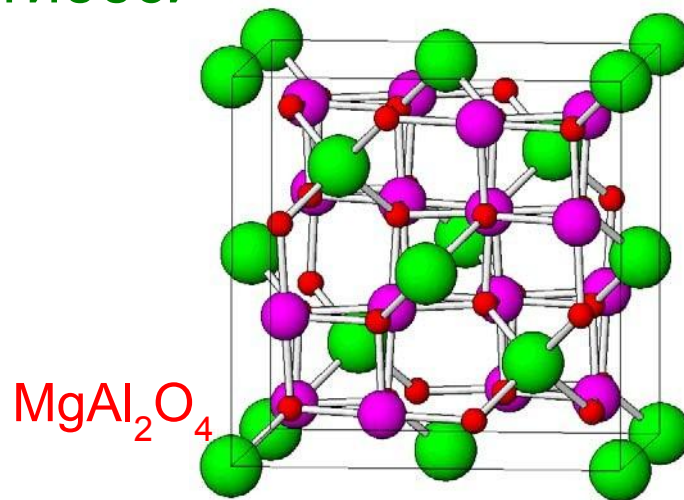
$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  бёмит

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

5.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образует сложные оксиды:

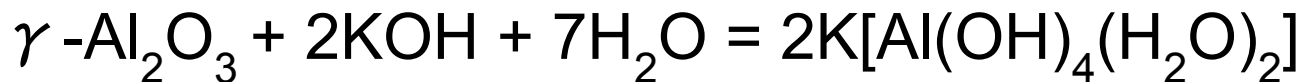
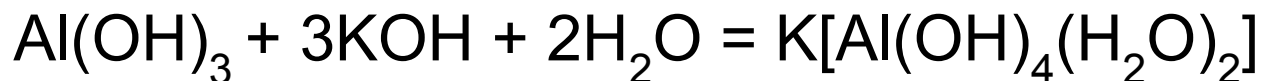
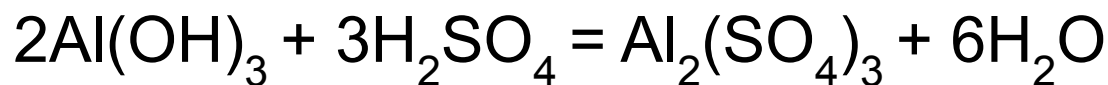
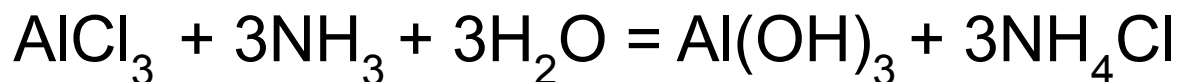
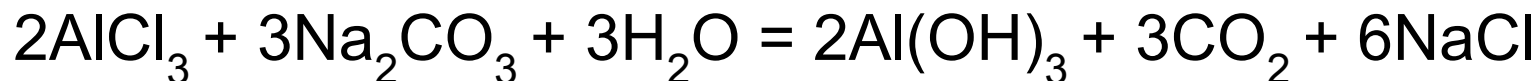
$\text{BeAl}_2\text{O}_4$  — хризоберилл,

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  — шпинель

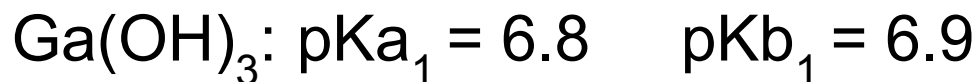


## Оксиды Al, Ga, In, Tl

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



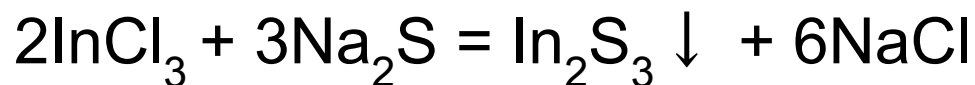
### 7. Гидроксиды Ga аналогичны по строению и свойствам гидроксидам Al



“идеальная” амфотерность

## Оксиды Al, Ga, In, Tl

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



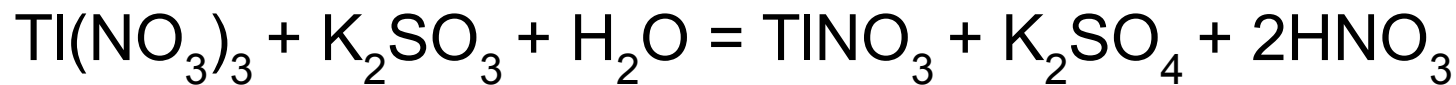
9.  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  крайне неустойчив



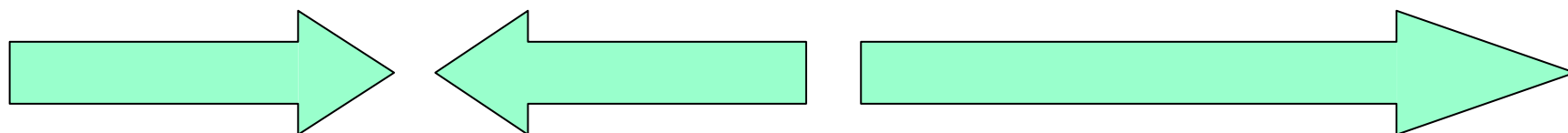
10. Только  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  – сильный окислитель



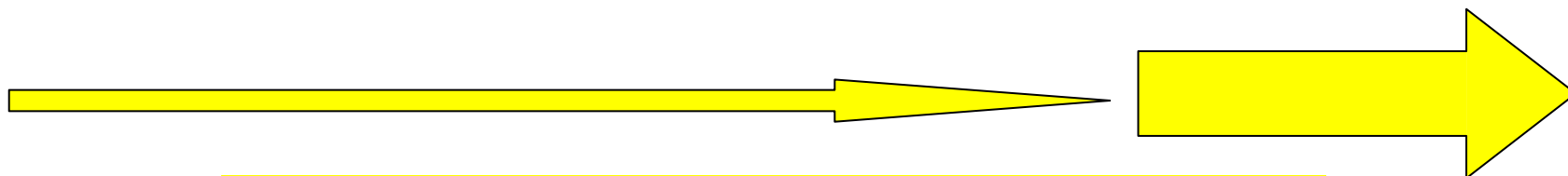
11. Соединения  $\text{Tl}(\text{III})$  – сильные окислители в растворе



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



Увеличение силы оснований

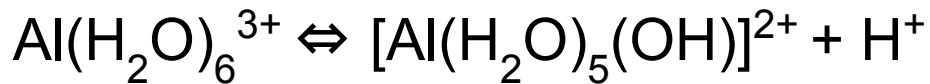


Усиление окислительной способности

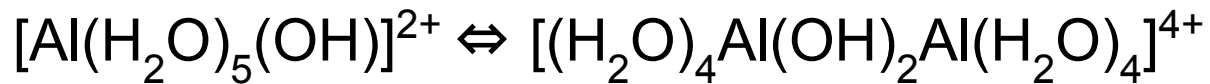
Немонотонность свойств

как следствие особенностей электронной конфигурации

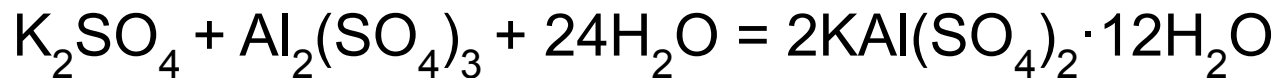
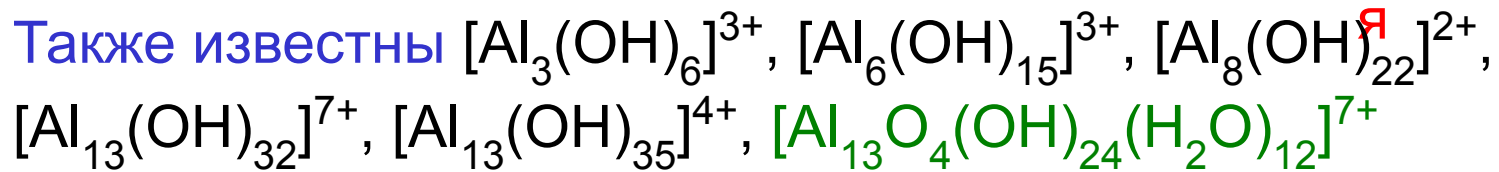
# Аквакомплексы Al



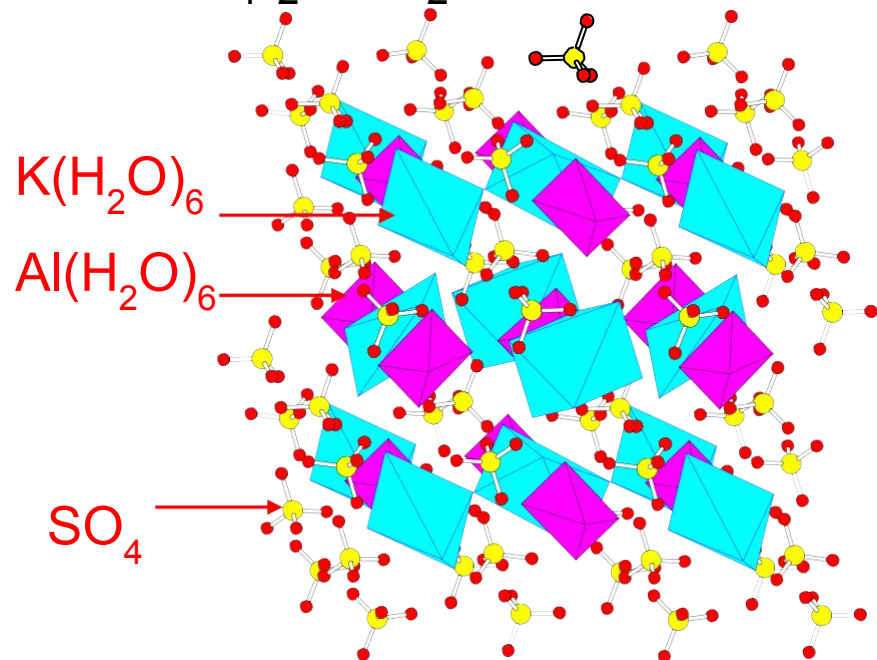
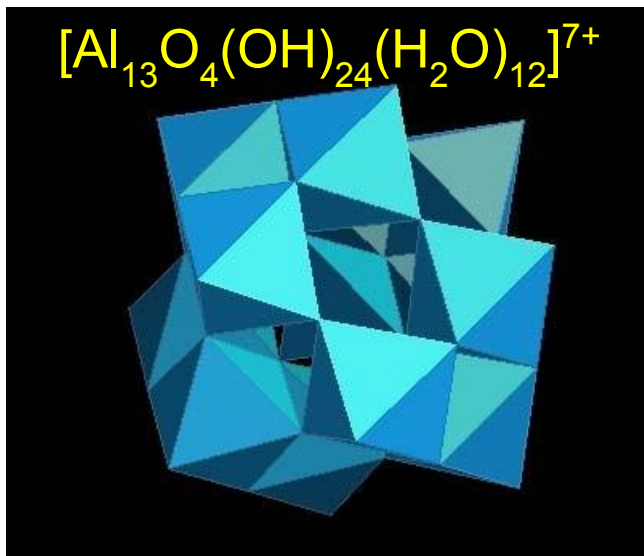
гидролиз



димеризации



квасцы

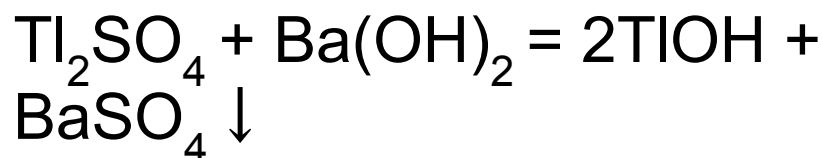
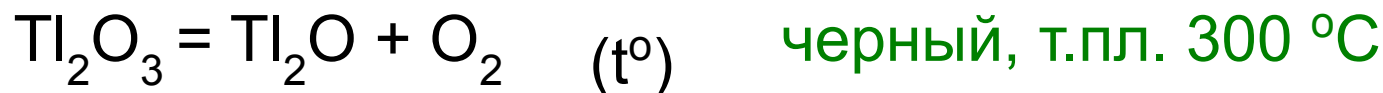


$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

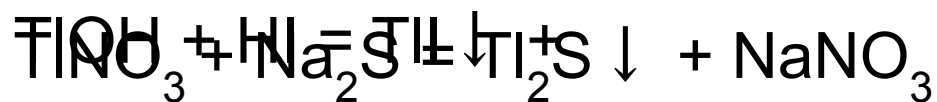
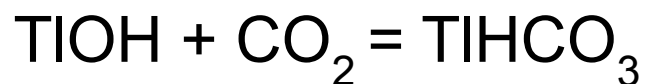


# Соединения Тl(I)

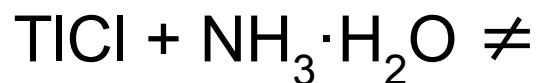
1. Оксид и гидроксид Тl(I) устойчивы



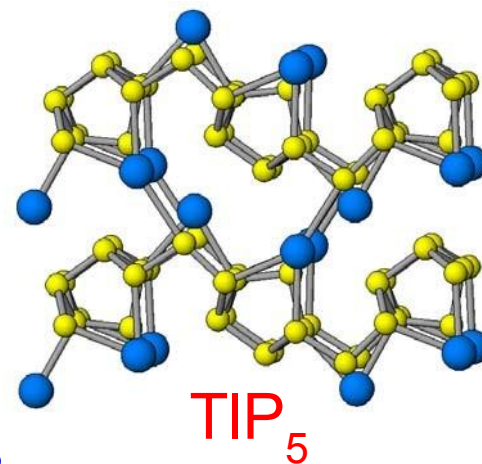
2. ТlOH – сильное основание



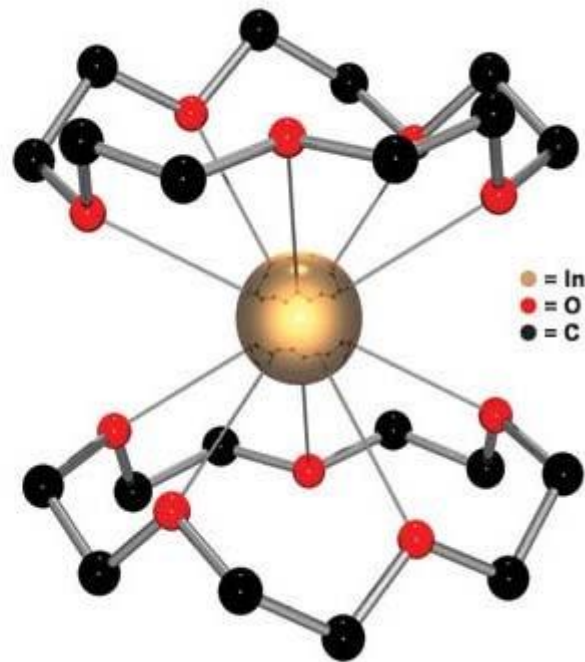
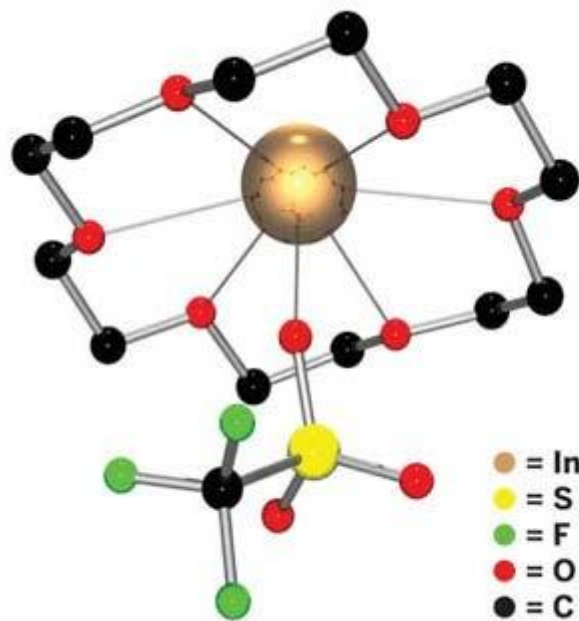
3. Тl(I) не образует устойчивых комплексов



4. Тl(I) окисляется в щелочной среде



# Стабилизация In(I)



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

<b>AlN</b> вюртцит 5.9 эВ	<b>AlP</b> сфалерит 2.4 эВ	<b>AlAs</b> сфалерит 2.1 эВ	<b>AlSb</b> сфалерит 1.5 эВ
<b>GaN</b> вюртцит 3.5 эВ	<b>GaP</b> сфалерит 2.2 эВ	<b>GaAs</b> сфалерит 1.4 эВ	<b>GaSb</b> сфалерит 0.4 эВ
<b>InN</b> вюртцит 2.1 эВ	<b>InP</b> сфалерит 1.4 эВ	<b>InAs</b> сфалерит 0.4 эВ	<b>InSb</b> 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 Al – Ga – In – Tl уменьшается устойчивость оксоанионов, увеличивается устойчивость катионов.
5. Вниз по группе увеличивается ионность оксидов и галогенидов. Tl(+1) образует ионные галогениды аналогично щелочным металлам.
6. Только таллий проявляет сильные окислительные свойства в высшей степени окисления. Для него характерна степень