

Алюміній


проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

26 лютого 2011 р.

Електронна будова атома Al

- Алюміній ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) 
3s 3p 3d
- Подібність до В і різниця (передзовнішній шар, вакантні d -орбіталі).
- Ступені окиснення +3, +1, КЧ = 6, $4 sp^3 d^2$ -, sp^3 -гібридизація
- Al — типовий амфотерний елемент, для нього характерні не лише аніонні, але і катіонні комплекси.

Розповсюдженість алюмінію у природі

- Розповсюдженість у природі: 6.6% мол. (O, H, Si, ^{27}Al). Алюмосилікати. Як і Si в sp^3 –гібридному стані.
- Алюмосилікати — силікати, в яких частина тетраедрів SiO_4 частково замінена на тетраедри AlO_4 .
Основою структури ряду алюмосилікатів є $\text{SiO}_2(\text{Si}_4\text{O}_8)$. Часткове заміщення Si^{4+} на Al^{3+} створює надлишковий негативний заряд $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ і т. інше. Цей заряд компенсується яким–небудь катіоном.
- Польові шпати: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — ортоклаз, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — альбіт, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ — анортит.

Розповсюдженість алюмінію у природі

- Слюда: $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ — мусковіт.
- Мінерал нефелін: $(Na, K)_2[Al_2Si_2O_8]$.
- Каолін: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
- Боксит: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$
- Криоліт: $Na_3[AlF_6]$
- Цеоліти: $M_xE_yO_{2y} \cdot nH_2O$, де M – Ca, Na, рідше Ba, Sr, K;
E – Al, Si в змінному співвідношенні.

Розповсюдженість алюмінію у природі

- В кристалах цеолітів є пустоти (катіони компенсують заряд $(-)$ H_2O).

Кремне- і алюмокисневі тетраедри об'єднуються в полієдри (кубооктаедри).

Кубооктаедри сполучені $-\text{O}-$ містками. Цеоліти здатні обмінювати молекули H_2O на інші молекули. Особливо важливим є обмін одних катіонів на інші.

- Катіоніти. Каталізатори (з впровадженням d - елементів). Молекулярні сита ($4 - 13\text{\AA}$).
- Штучні цеоліти — пермутити.

Одержання алюмінію

- Одержання Al: Al одержують із бокситу. Останній очищують розчиненням в NaOH і переосадженням під дією CO₂.

Потім Al₂O₃ розчиняють при 800–1000°C в розтопленому Na₃[AlF₆] і плав піддають електролізу:

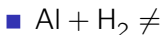
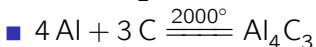
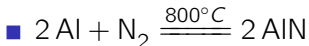
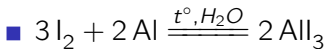
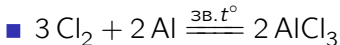
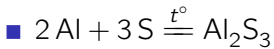
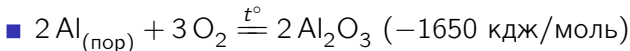


$K(-) 3 \text{AlO}^+ + 3 \bar{e} = \text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ електроди із графіта.

$A(+)$ $2 \text{AlO}_2^- - 2 \bar{e} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}$

Фізичні та хімічні властивості простої речовини

- Властивості простої речовини: Al — міцний метал, сіро-білого кольору (ГЦКГ), з високими ЕПр і теплопровідністю.
- Хімічно активний, уже за звичайних умов покривається міцною щільною тонкою (10^{-5} мм.) плівкою Al_2O_3 , що означає його високу корозійну стійкість.



Фізичні та хімічні властивості простої речовини

- Алюмінотермія (висока спорідненість до O). Терміт (75% Al, 25% Fe₃O₄)
- В хімічному відношенні Al — амфотерний елемент, розчиняється і в кислотах і в розчинах лугів:
$$2\text{Al} + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{H}_2\uparrow$$
$$2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^- = 2[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\uparrow$$
- Якщо зняти захисну дію оксидної плівки, то Al реагує і з H₂O. Внаслідок утворення захисної плівки Al не реагує з розбавленою HNO₃, з концентр. H₂SO₄ і HNO₃ на холоді.

Застосування алюмінію

- Застосування Al: Займає одне із І-их місць серед металів.
- Виготовляють хімічну апаратуру, електричний дріт, конденсатори, фольгу (харчова і фармацевтична промисловість).
- Легкі сплави: дюралюміній (94% Al, 4% Cu, по 0.5% Mn, Fe, Mg, Si), силумін (85 – 90% Al, 10 – 14% Si, 0.1% Na). Застосовують в автомобіле-, судно-, літакобудуванні.
- Сплави Al з *d*- елементами — алюмініди — жаростійкі.

Сполуки алюмінію (+3)

Оксид і гідроксид

- Сполуки Al(+3): Бінарні сполуки Al в звичайних умовах полімерні (тверді, білі речовини).
- Al_2O_3 : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (9 модифікацій).
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — кубічна ґратка, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — стійка при високих температурах, ромбоедрична ґратка.

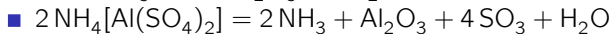
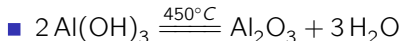
В природі зустрічається у вигляді мінерала — корунда, її можна одержати із $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{>1000^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл.}} = 2030^\circ\text{C}$).

- Рубін (Cr, червоний), сапфір (Ti, Fe, синій). Штучні рубіни і сапфіри.

Сполуки алюмінію (+3)

Оксид і гідроксид

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ одержують із:



- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — тверда і міцна сполука, стійка до дії H_2O , кислот, при кип'ятінні взаємодіє з лугами.
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — легко поглинає вологу і розчиняється в кислотах.
- Al_2O_3 — який утворюється на поверхні металу має дефектну кристалічну ґратку NaCl, в якій кожного 3-го атома Al не вистачає $\text{O}=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$.

Сполуки алюмінію (+3)

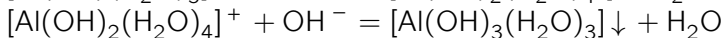
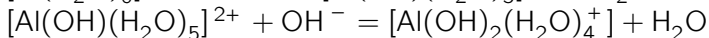
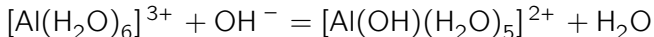
Оксид і гідроксид

- Велика міцність зв'язку $-Al-O-Al-$ визначає і властивості: корунд дуже твердий, тугоплавкий ($2030^{\circ}C$) матеріал.
- За твердістю поступається лише алмазу, карборунду і ельбору.
- Абразивний матеріал, лазери, корундові круги, наждак, рубін в точних механізмах і т. інше.
- Алунд (Al_2O_3) одержують із бокситу.

Сполуки алюмінію (+3)

Оксид і гідроксид

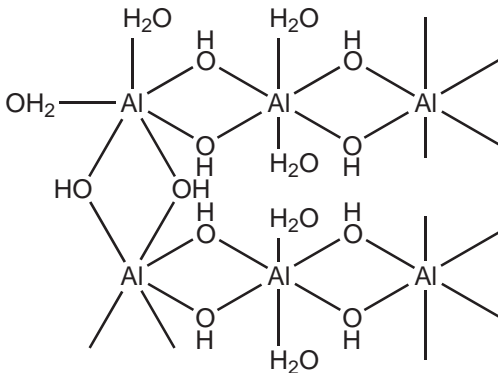
- $\text{Al}(\text{OH})_3$: природний гідроксид (гідраргіліт, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) має пошарову кристалічну структуру, шари складаються із октаєдрів $\text{Al}(\text{OH})_6$, між шарами утворюється Н-зв'язок.
- Склад і структура осаду, який одержують за обмінними реакціями по схемі $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ суттєво залежить від умов одержання і зберігання.
- Схема реакції не розкриває всієї складності механізму його одержання. Одержання можна представити слідуючими рівняннями:



Сполуки алюмінію (+3)

Оксид і гідроксид

- Одночасно відбувається полімеризація з утворенням багатоядерних комплексів і в кінцевому результаті — випадіння осаду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — змінного складу за водою:



Сполуки алюмінію (+3)

Оксид і гідроксид

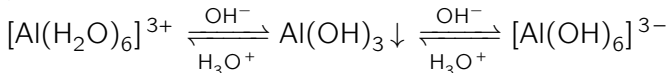
- При стоянні осад втрачає воду, перетворюється в $\text{Al}(\text{OH})_3$ і втрачає свою активність — старіє.
- При прокалюванні гідроксопохідні перетворюються в оксопохідні (в оксолові) і в кінцевому результаті в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Проміжні продукти активні (олові похідні) і неактивні (оксолові).
- Алюмогель — адсорбент.

Сполуки алюмінію (+3)

Оксид і гідроксид

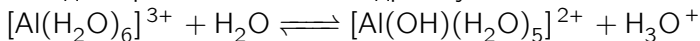
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ — типова амфотерна речовина: свіжоосаджений розчиняється в розчинах кислот і лугів.

При цьому високомолекулярний гідроксид розрушується і утворюються або катіонні або аніонні комплекси:

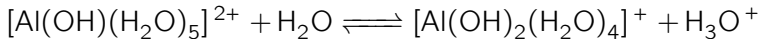


- Із кислих розчинів виділяються кристалогідрати: $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (M^+)

- У водних розчинах солі Al гідролізуються:



- продукти можуть полімеризуватися



Сполуки алюмінію (+3)

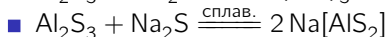
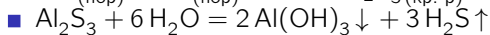
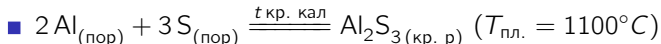
Оксид і гідроксид

- Внаслідок гідролізу не можливо одержати у водних розчинах Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CN})_3$ і т. інше.
- Гідроксоалюмінати у воді гідролізуються:
$$\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3 \text{H}_2\text{O} = [\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \downarrow + 3 \text{KOH}$$
- Із лужних розчинів при кристалізації виділяються гідроксопохідні: $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ і т. інше.

Сполуки алюмінію (+3)

Сульфід і галогеніди Al

■ Al_2S_3 :

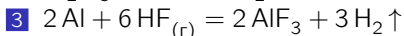
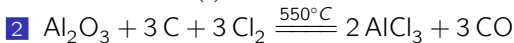
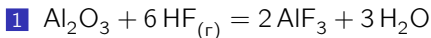


Аналогічно для Se та Te використовують для одержання H_2E

Сполуки алюмінію (+3)

Сульфід і галогеніди Al

- Галогеніди: AlHal_3 — безбарвні, кристалічні речовини. Можна одержати шляхом безпосередньої взаємодії простих речовин:

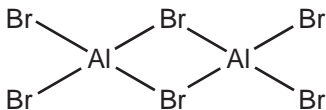


- Відомі усі 4-ри галогеніди Al.
- Фторид Al має високу $T_{\text{пл.}}$, решта — низькі $T_{\text{пл.}}$. Фторид не розчиняється у H_2O , хімічно менш активний, має координаційну ґратку.

Сполуки алюмінію (+3)

Сульфід і галогеніди Al

- AlCl_3 , AlBr_3 і AlI_3 — леткі, гігроскопічні на повітрі, добре розчиняються у H_2O і в органічних розчинниках.
- AlCl_3 — має пошарову структуру, а AlBr_3 і AlI_3 — молекулярну у вигляді димерів

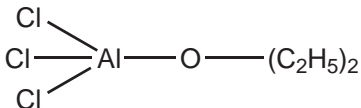


- Три зв'язки утворюються за обмінним механізмом, а 4-ий — за донорно-акцепторним.
Прості молекули (мономери) існують лише при високих температурах.
- Галогеніди гідролізуються, гідроліз не повний і зворотній.

Сполуки алюмінію (+3)

Сульфід і галогеніди Al

- Тригаліди (крім AlF_3) подібно до BHal_3 — сильні акцептори ЕП (H_2O , NH_3 , PCl_5 , POCl і т. інше).



- З основними галогенідами утворюють галогеноалюмінати типу: $\text{M}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{M}_2[\text{AlF}_5]$, $\text{M}[\text{AlHal}_4]$. Найбільш стійкий $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ — криоліт.
- Фтороалюмінати у H_2O розчиняються погано.

Сполуки алюмінію (+3)

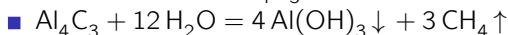
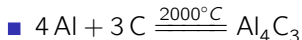
Сульфід і галогеніди Al

- Застосування: добування F_2 , Al, емалей, скла — $Na_3[AlF_6]$, $AlCl_3$ — каталізатор в органічному синтезі, хлоруючий агент.
- Іони $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[AlI_4]^-$ — легко гідролізуються:
 $AlCl_4^- + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)Cl_2 + HCl + Cl^-$

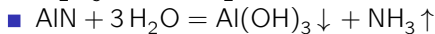
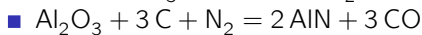
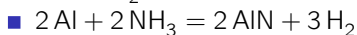
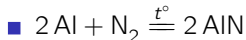
Сполуки алюмінію (+3)

Сполуки Al з карбомом, нітрогеном та гідрогеном

■ Al_4C_3 :



■ AlN:

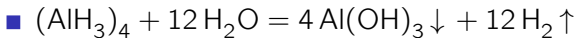
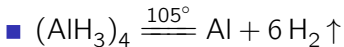
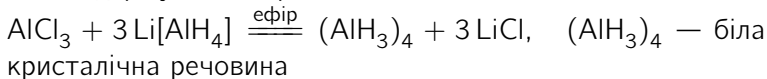


■ Сполуки Al с гідрогеном: Алюміній утворює полімерний гідрид $(AlH_3)_n$ — алан. При низькому тискові у газовій фазі можуть існувати AlH_3 , Al_2H_6 .

Сполуки алюмінію (+3)

Сполуки Al з карбоном, нітрогеном та гідрогеном

- Алан одержують непрямим шляхом:



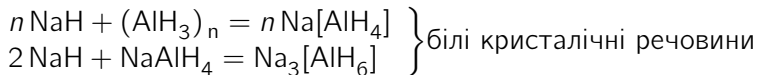
- Подібно до гідридів В алан — сполука з дефіцитом електронів.

- Припускається, що алан має сітчасту будову. Це полімер з Н— зв'язками.

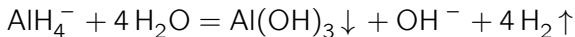
Сполуки алюмінію (+3)

Сполуки Al з карбоном, нітрогеном та гідрогеном

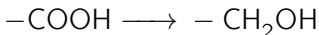
- При взаємодії $(\text{AlH}_3)_n$ з основними гідридами утворюються гідридоалюмінати:



- На відміну від сполук В, вони бурхливо розкладаються водою:



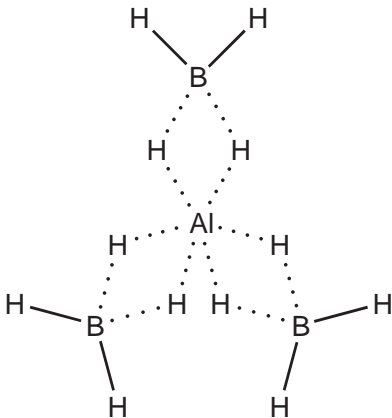
- Гідридоалюмінати — сильні відновники. Вони використовуються в органічному і неорганічному синтезі:



Сполуки алюмінію (+3)

Сполуки Al з карбомом, нітрогеном та гідрогеном

- Прикладом змішаного гідриду бору–алюмінію розглянемо гідридоборат алюмінію $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ $T_{\text{пл.}} = -64.5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 44.5^\circ\text{C}$



Сполуки алюмінію (+3)

Сполуки Al з карбомом, нітрогеном та гідрогеном

- Це сполука також з дефіцитом електронів. В ній Al з B зв'язується через атоми H двома 3-х центровими зв'язками.
- Одержання $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$:
$$3 \text{NaBH}_4 + \text{AlCl}_3 \xrightarrow{\text{ефір}} 3 \text{NaCl} + \text{Al}(\text{BH}_4)_3$$
- $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 + 12 \text{H}_2$
- $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ — надзвичайно реакційно здатна сполука. Використовується як ракетне паливо.
- Огляд показує, що в порівнянні з B у Al ознаки металічного елемента помітно посилюються.
На відміну від кислотних у B для Al характерні амфотерні властивості.

Сполуки алюмінію (+1)

- Сполуки Al(+1): За звичайних умов існування не доказано. При анодному окисненні Al в умовах високої густини струму виникають іони Al^+ і Al^{2+} , але вони не довговічні.
- Спектроскопічними методами доказано існування при високих температурах іона Al^+
 $AlCl_{3(г)} + 2 Al_{(ТВ)} = 3 AlCl_{(г)}$
- При $t > 1000^\circ$ існують газоподібні Al_2O і AlO .
- $2 Al_{техн.} + AlF_{3(розж.)} = 3 AlF$
 $3 AlF \xrightarrow{охол.} 2 Al_{чист.} + AlF_3$
Цю реакцію використовують для одержання чистого Al (99.99999 %).

Будова
○○○○○

Проста речовина
○○○

Сполуки
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○