

Підгрупа галію (Ga, In, Tl)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра неорганічної хімії

Електронна будова

- Підгрупа галію (Ga, In, Tl) $(n-1)d^{10}ns^2np^1$

	Ga	In	Tl
рік відкриття	1875	1863	1861
$r_{ат}, \text{Å}$	1.39	1.66	1.71
$T_{пл.}, ^\circ C$	29.8	157	304
$T_{кип.}, ^\circ C$	2247	2070	1487
ЕП	2	12	5
$I_1, \text{ев}$	6.00	5.78	6.10
твердість	1.5	1.2	1.2

Електронна будова

- Підгрупа Ga розміщується в Періодичній системі безпосередньо після d – елементів. d – стиснення відбивається на властивостях елементів. Крім того на властивостях Tl відбивається і f – стиснення.
- Атоми Ga, In, Tl значно більші атома B (0.91\AA). Вони в більшій мірі проявляють металічні властивості, в ряду Ga — In — Tl металічні властивості посилюються.
- Як і в раніше розглянутих групах p – елементів зі збільшенням Z участь s^2 – електронів в утворенні хімічних зв'язків зменшується (ефект інертної пари). Особливо інертна $6s^2$ ЕП. Тому для Tl характерний ступінь окиснення (+1), в той час як для решти елементів (+3).

Електронна будова

- В ряду Ga — In — Tl зростає роль d - і f - орбіталей в утворенні хімічних зв'язків. Це відбивається на значеннях КЧ. Ga, In — 6 (sp^3d^2-), 4 (sp^3); Tl крім 6 і 4 ще 7 (sp^3d^2f) і навіть 8.

Розповсюдженість в природі

- Належать до рідкісних елементів. Ga — $4 \cdot 10^{-4}\%$ мол., In — $2 \cdot 10^{-6}\%$ мол., Tl — $8 \cdot 10^{-7}\%$ мол..
- Розсіяні елементи. Самостійних мінералів не мають, входять до складу поліметалічних руд. Ga супутній Ge і Al, In — Zn, Tl — Zn, Cu, Fe.
- Мають по два стабільних ізотопи: Ga (69, 71), In (113, 115), Tl (203, 205)

Одержання простих речовин

- Ga, In і Tl одержують електролізом водних розчинів їх солей, або відновленням оксидів С, Н.
- Талій добувають із димового пилу, який утворюється при обпалюванні піриту, ZnS, CuS.

Застосування

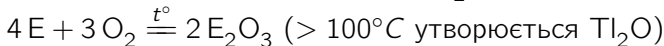
- Ga — у напівпровідниковій техніці (GaSb і інші).
- In для захисту інших металів від корозії.
- Tl — в сплавах (корозійно стійкі, низькі температури плавлення).

Фізичні властивості простих речовин

- Ga, In, Tl — легкоплавкі, сріблясто-білого кольору, м'яккі метали. Ga — легкий, In, Tl — важкі.
- У Tl дві алотропні модифікації: гексагональна і кубічна ($\rightleftharpoons 235^{\circ}\text{C}$).
- На відміну від інших блискучих металів In найбільш рівномірно відбиває світлові хвилі усіх довжин і тому застосовується для виготовлення дзеркал.
- Серед відомих речовин Ga має самий великий інтервал існування рідкого стану, що використовується як рідина для термометрів (схильність до переохолодження).

Хімічні властивості простих речовин

- Подібно до Al Ga і In на повітрі покриваються міцною оксидною плівкою. Tl окиснюється на повітрі повільно. При нагріванні Ga, In, Tl окиснюються O_2 і S (особливо Tl).



- $2E + 3Cl_2(Br_2) \xrightarrow{\text{зв. } t^\circ} 2ECl_3(Br_3), \quad 2E + 3I_2 \xrightarrow{t^\circ} 2EI_3$
- $2Tl + 2H_2O = 2TlOH + H_2$
- $E + H_2 \neq, \quad Ga, In + H_2O \neq$

Хімічні властивості простих речовин

- Ga, In, Tl розміщені в ряду активності до H. Ga і In розчиняються в кислотах. Однак Tl розчиняється в HCl і H₂SO₄ погано, так як на його поверхні утворюються важкорозчинні сполуки TlCl↓, Tl₂SO₄↓.
- Tl окиснюється HNO₃:
$$6 \text{Tl} + 16 \text{HNO}_3 = 3 \text{TlNO}_3 + 3 \text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 4 \text{NO} + 8 \text{H}_2\text{O}$$
- Галій подібно до Al розчиняється в лугах:
$$2 \text{Ga} + 6 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6] + 3 \text{H}_2 \uparrow$$
- In і Tl у відсутності окисників до лугів стійкі:
$$4 \text{In} + 4 \text{NaOH} + 3 \text{O}_2 = 4 \text{NaInO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Хімічні властивості простих речовин

- Ga і його аналоги легко сплавляються з багатьма металами. При цьому часто утворюються евтектичні суміші з низькими $T_{пл.}$.
Наприклад, сплав : 90% Ga – 8% Sn – 2% Zn — $T_{пл.} = 19^{\circ}C$

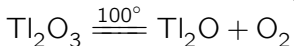
Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Подібно до Al(III) для Ga(III), In(III) і Tl(III) найбільш характерними є КЧ = 6, 4.

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Оксиди та гідроксиди

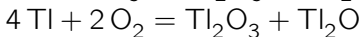
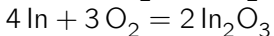
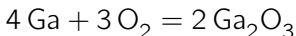
- Кисневмісні сполуки Ga дуже близькі до кисневмісних сполук Al. Відомі високо (α -Ga₂O₃, білий колір) і низько (γ -Ga₂O₃, білий колір) температурна модифікації. За структурою вони аналогічні модифікаціям Al. GaOOH, Ga(OH)₃.
- In — утворює жовтий In₂O₃, який існує лише в одній формі і In(OH)₃
- У Tl — також одна кристалічна форма Tl₂O₃ (темно – коричневого кольору):



Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Оксиди та гідроксиди

- При дії NaOH на солі Tl(III) утворюється Tl(OH)₃, в той час як у випадку Al, Ga і In першим продуктом є основні солі.
- Ga₂O₃ і In₂O₃ можна одержати безпосередньо із простих речовин:

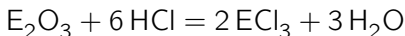


Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Оксиди та гідроксиди

- Tl_2O_3 можна одержати не прямим шляхом із сполук Tl або окисненням озоном Tl_2O :
$$2 Tl_2O + 2 O_3 = 2 Tl_2O_3 + O_2$$
- Оксиди E_2O_3 у H_2O практично не розчинні.
- В ряду $Ga_2O_3 - In_2O_3 - Tl_2O_3$ зростає розчинність в кислотах, що свідчить про посилення основних властивостей.

Про це свідчать і зміни ΔG_p^0 : $Ga_2O_3 - (+71 \text{ кдж/моль})$,
 $In_2O_3 - (-25 \text{ кдж/моль})$, $Tl_2O_3 - (-199 \text{ кдж/моль})$.



Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

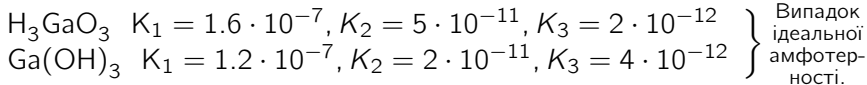
Оксиди та гідроксиди

- Ga_2O_3 і In_2O_3 розчиняються в розчинах лугів:
$$\text{E}_2\text{O}_3 + 6 \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Na}_3[\text{E}(\text{OH})_6]$$

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Оксиди та гідроксиди

- Гідроксиди ($E(\text{OH})_3$) нерозчинні у H_2O студенисті осадки невизначеного складу відповідно білого, білого і червонокоричнювого кольору. Одержують аналогічно $\text{Al}(\text{OH})_3$.

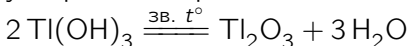


- У $\text{In}(\text{OH})_3$ основні властивості переважають над кислотними, у $\text{Tl}(\text{OH})_3$ кислотні властивості практично не проявляються.

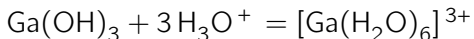
Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Оксиди та гідроксиди

- В ряду $\text{Ga}(\text{OH})_3 - \text{In}(\text{OH})_3 - \text{Tl}(\text{OH})_3$ відбувається посилення основних властивостей і послаблення кислотних. В цьому ряду зростає легкість відщеплення води: $\text{Ga}(\text{OH})_3$ відщеплює воду лише при сильному прокалюванні, а Tl_2O_3 утворюється при стоянні:



- При розчиненні $\text{E}(\text{OH})_3$ і E_2O_3 в кислотах утворюються аквакомплекси:



У зв'язку з цим із кислих розчинів завжди виділяються кристалогідрати: $\text{EAl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KE}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (галуни).

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

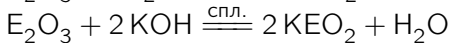
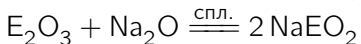
Оксиди та гідроксиди

- Солі E^{3+} гідролізуються, гідроліз протікає аналогічно до солей Al(III).
Внаслідок гідролізу неможливо одержати у водних розчинах солі слабких кислот: сульфіді, карбонати, ціаніди, ацетати і т. інше.
- При розчиненні $E(OH)_3$ і E_2O_3 в лугах утворюються відповідно гідроксогалат- і гідроксоіндат- іони:
$$In(OH)_3 + 3KOH = K_3In(OH)_6$$
- Із лужних розчинів при кристалізації виділяються гідроксопохідні зі складом $M[E(OH)_4]$, $M_3[E(OH)_6]$

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Оксиди та гідроксиди

- При сплавленні оксидів з основними оксидами або з лугами утворюються оксополуки типу $K[EO_2]$:



- Гідроксо- і оксо- похідні Ga і In за стабільністю, розчинністю і характером гідролізу близькі до алюмінатів.

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Галогеніди

- Тригалогеніди: $E\text{Hal}_3$ подібні до AlHal_3 . Наприклад, EF_3 як і AlF_3 мають координаційну ґратку, тугоплавкі. ECl_3 мають пошарову ґратку, а EBr_3 , EI_3 — молекулярну ґратку, складену із димерів E_2Hal_6
 $\text{TlI}_3 \longrightarrow \text{Tl(I)}$
- Інші галогеніди Tl(III) також нестійкі. Отже вони легкоплавкі і леткі.
В ряду $\text{EF}_3 \text{ — ECl}_3 \text{ — EBr}_3 \text{ — EI}_3$ падає стійкість.
- У H_2O розчиняються з виділенням тепла. В парі і в органічних розчинниках знаходяться у вигляді димерів E_2Hal_6 .

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

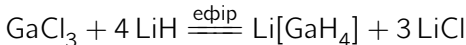
Галогеніди

- При взаємодії з основними галогенідами утворюють КС типу $M_3[EHal_6]$, $MEHal_4$:
 $3KHal + EHal_3 = K_3[EHal_6]$
- Для Ga, як і для Al, найбільш характерні фторокомплекси. На противагу Al In і Ta утворюють стабільні КС з Cl^- : $InCl_6^{3-}$, $TlCl_6^{3-}$ і з Br^- : $InBr_6^{3-}$, $TlBr_6^{3-}$.
- В ряду $BF_3 - AlF_3 - GaF_3 - InF_3 - TlF_3$ падає стійкість.

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Гідриди

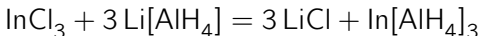
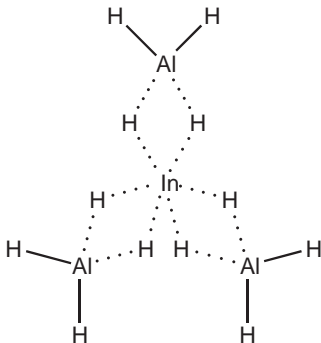
- Гідриди: $(\text{GaH}_3)_n$, $(\text{InH}_3)_n$ подібно до $(\text{AlH}_3)_n$ — полімерні.
- Відомі також гідридогалати $\text{Li}[\text{GaH}_4]$, $\text{Tl}[\text{GaH}_4]$. Їх одержують в неводних розчинах:



Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Гідриди

- Прикладом змішаного гідриду алюмінію–індію є гідридоалюмінат індію



Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Гідриди

- В ряду BH_4^- — AlH_4^- — GaH_4^- стійкість падає
- $2 \text{LiGaH}_4 \xrightarrow{25^\circ\text{C}} 2 \text{LiH} + 2 \text{Ca} + 3 \text{H}_2$ повільно розкладається при 25°C . Він є більш м'якким відновником, чим $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.
- BH_4^- — доволі стійкий по відношенню до H_2O , в той час як AlH_4^- і GaH_4^- енергійно, нерідко з вибухом, реагують з H_2O .

$$\text{EH}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_2 + \text{E}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$$
- Сполуки Tl(III) — сильні окисники:

$$\text{Tl}^{3+} + 2 \text{Tl} = 3 \text{Tl}^+$$

$$\text{TlBr}_3 = \text{TlBr} + \text{Br}_2$$

$$\text{TlBr} + \text{TlBr}_3 = \text{Tl}[\text{TlBr}_4]$$

Сполуки елементів підгрупи Ga (+3)

Сполуки типу $A^{III}B^V$

- Подібно до B і Al Ga і In утворюють з p -елементами 15 групи сполуки типу $A^{III}B^V$ (A^{III} — p -елемент 13-ої групи, B^V — p -елемент 15-ої групи).

Ці сполуки ізоелектронні відповідним простим речовинам p -елементів 14 групи. У більшості із них атоми знаходяться в sp^3 -гібридному стані.

Однаковий характер гібридизації валентних орбіталей атомів визначає далеко ідучу аналогію між простими речовинами 14 групи і сполуками $A^{III}B^V$:

GaAs — Ge, InSb — α -Sn, AlP — Si $d_{AB} = d_{E-E}$,
 $E_{AB} = E_{E-E}$

BN — алмаз

- Напівпровідники, тверді речовини і т. інше.

Сполуки елементів підгрупи Ga (+1)

Сполуки Ga, In, Tl (+1):

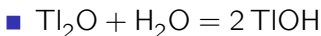
- Для Tl досконало стабільним є стан однозарядного іона. У водних розчинах він значно стійкіший, чим Tl (III).
Сполуки Ga(I) і In(I) — нестійкі і є сильними відновниками.
- Іон Tl^+ має $r_{\text{іон}} = 1.44\text{Å}$, близький до радіусів іонів K^+ , Rb^+ , Ag^+ . Тому його властивості нагадують властивості останніх. КЧ = 6 або 8.
- Tl_2O — утворюється при окисненні Tl киснем при високих t° . При розчиненні Tl в кислотах утворюється Tl^+ .
 $TlOH$ — термічно нестійкий $\xrightarrow{100^\circ} Tl_2O$ (чорний колір).
 Tl_2O і $TlOH$ легко розчиняються у H_2O , утворюючи лужне середовище, розчин поглинає CO_2 .

Сполуки елементів підгрупи Ga (+1)

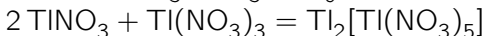
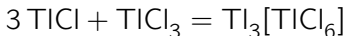
- ТІОН (жовтий колір) більш слабка основа, чим КОН. AgОН також нестійкий.
- Більшість солей Tl^+ гірше розчиняється у H_2O , чим солі лужних металів.
- Розчини Tl^+ — отруйні, викликають випадіння волосся.
- $3 Ga^+ (In^+) = 2 Ga(In) + Ga^{3+} (In^{3+})$ (Tl^+ не диспропорціонує)
- TIF має структуру NaCl; TlCl, TlBr, TlI — CsCl (нерозчинні у H_2O)
- Tl_2S (чорний) не розчиняється у H_2O .
- AgF — розчиняється у воді (як і TlF).

Сполуки елементів підгрупи Ga (+1)

За хімічною природою сполуки Tl(I) — основні, або не гідролізуються, або гідролізуються, створюючи лужне середовище:



- В реакціях комплексоутворення Tl^+ переходить звичайно в зовнішню сферу:



- Сполуки Tl(I) сильними окисниками окиснюються до Tl(III).

Сполуки елементів підгрупи Ga (+1)

- Сполуки Ga^+ , In^+ , Tl^+ — отруйні.
- $TlCl$ — нагадує $AgCl$, чорніє на світлі, але не рочиняється в NH_3 .
- TlX_2^- , TlX_4^{3-}