

第九章

非过渡 金属元素

无机化学

第九章 非过渡金属元素

✿ 9.1 碱金属和碱土金属

✿ 9.2 铝分族金属

✿ 9.3 锆分族金属

✿ 9.4 铋分族金属

✿ 9.5 铜族金属

✿ 9.6 锌族金属

无机化学

9.2 铝分族金属

★ 9.2.1 铝分族金属基本性质

★ 9.2.2 铝分族单质

★ 9.2.3 铝分族化合物

9.2.1 铝分族金属基本性质

高等院校教材



副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

Al、Ga、In、Tl均为银白色，是质软、轻而富有延展性的金属。铝分族金属的晶体化合物，只有少数为离子型的，大部分属共价型。从铝到铊，其化合物的共价性逐渐减弱，离子性逐渐增强。从Al到Tl，它们+III氧化态的稳定性依次减弱，而+I氧化态的稳定性则依次增强。

科学出版社

BACK

9.2.2 铝分族单质

21世纪高等院校教材

无机化学

王强 钟声亮 吴云影

1. 存在和冶炼



铝矾土矿



红宝石

铝的冶炼

从铝矾土矿出发提取和冶炼铝的步骤:

- ① 用碱溶液处理铝矾土矿或用碳酸钠焙烧铝矾土矿得到铝酸盐:



② 将铝酸盐溶液静置澄清除去不溶杂质后，向碱溶液中通入 CO_2 促使铝酸盐水解：



③ 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 过滤分离，干燥后煅烧，得到符合电解需要的纯净氧化铝。

④ 将 Al_2O_3 熔在冰晶石 Na_3AlF_6 (作助熔剂)中进行电解。电解约在1300K进行，阴极上得到液态的金属铝，定时放出，铸成铝锭。电解铝的纯度一般为98%~99%，杂质主要有Si、Fe和微量的镓Ga。



电
解
铝
厂

2. 单质性质

(1) 铝单质性质

21世纪高等院校教材

无机化学

性质	用途
密度小,质轻	与其它金属形成的各种轻质坚硬合金 广泛用于航空航天业
良好的导电性	用于代替部分铜制造电线,高压电缆, 发电机等电器设备
良好的延展性	铝箔大量用于电容器制造和商品包装。
铝是亲氧元素	广泛用作炊具,日用器具;在炼钢中作 为除氧剂
铝与氧反应放出大量热	在冶金工业中做还原剂制备其它金属 如Mn,Cr,V等
铝是两性金属,但遇冷,浓的 氧化性酸发生钝化	常用铝罐装运浓硫酸,浓硝酸等

问题

21世纪高等院校教材

9-24: 请根据下列热力学数据, 通过计算说明能否在高温下用金属钠(或钾)做还原剂从 Al_2O_3 中置换出单质Al.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

物质	Al_2O_3	Na	Na_2O	Al
$\Delta_f H^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1676	0	-414	0
$S^\ominus/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	50.9	51.2	75.06	28.3

9-25: 铝不溶于水, 能否溶于 NH_4Cl 或 Na_2CO_3 的溶液中, 为什么?



解：反应： $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Na} \rightleftharpoons 3\text{Na}_2\text{O} + 2\text{Al}$ 在298K时

$$\Delta_r H^\theta = 3 \times (-414) - (-1676) = 434 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\theta &= 3 \times 75.06 + 2 \times 28.3 - 50.9 - 6 \times 51.2 \\ &= -76.32 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

因反应吸热($\Delta_r H^\theta > 0$)并熵减($\Delta_r S^\theta < 0$),则无论在何种温度下,该反应都是非自发向右进行的,即高温下用金属钠(或钾)做还原剂不能从 Al_2O_3 中置换出单质Al.



解:铝不溶于水是因为表面包覆了一层致密的 Al_2O_3 膜而阻止了Al与水的反应. 如果将铝置于 NH_4Cl 或 Na_2CO_3 的溶液中,由于 Al_2O_3 膜显两性,可溶于显酸性的 NH_4Cl 或碱性的 Na_2CO_3 溶液中,导致保护膜被破坏,则铝可与水发生反应而最终溶于水.



(2) 镓、铟、铊单质性质

21世纪高等院校教材

镓是柔软的蓝白色金属,凝固点很低,它的沸点很高,是**凝固时体积膨胀**的少数几种金属之一[因固态的密度(5.91)比液态的密度(6.09)反而小].常温下干燥空气中稳定,溶于酸和碱中,微溶于汞。

铟是银白色,柔软的金属。铟常温下稳定。与冷的稀酸作用缓慢,易溶于浓热的无机酸和乙酸、草酸,与碱和水不反应。铟能与许多金属形成合金。

铊是白色，质柔软，无味无臭的金属。铊外表与锡相似，空气中其表层容易形成氧化物。室温下，铊能与空气中的氧作用，也能与卤素反应。铊不溶于碱，与盐酸的作用缓慢，但迅速溶于硝酸、稀硫酸中，生成可溶性盐。高温下，铊能与硫、硒、碲、磷反应。铊及其化合物对生物和人体有毒。

课外兴趣题：了解半导体材料导电的原理以及掺杂剂对其的影响。

知识扩展：了解超导材料的研究进展及应用。

问题

9-26:为什么镓的熔点很低而沸点很高?为什么镓成为违背"热胀冷缩"规律的几种金属之一?

解:这与金属镓的结构有关.因金属镓中除正常的金属键外,还存在 Ga_2 团, Ga-Ga 之间为共价键,因 Ga_2 团的存在,导致镓的熔点很低(在手中即可熔化).而成为蒸气时需破坏 Ga-Ga 共价键,消耗更多的能量,因此沸点很高.正由于金属镓原子间距离不同,固态的密度(5.91)比液态的密度(6.09)反而小,是凝固时体积膨胀的少数几种金属之一.

9.2.3 铝分族化合物

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 氧化物

(1) 铝氧化物

三种常见变体

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
名刚玉,熔点高,硬度大,不溶于水,酸和碱.可作高硬度,研磨及耐火材料.	具有离子传导能力,用于制作蓄电池.	稳定性比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稍差,可溶于酸和碱,具有良好的吸附能力和催化活性.

有些氧化铝晶体透明，因含有杂质而呈现鲜明颜色。

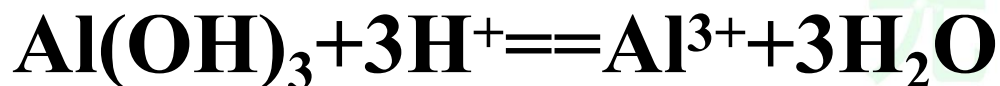
无机化学



红宝石 (Cr^{3+}) 蓝宝石 (Fe^{3+} , Cr^{3+}) 黄玉/黄晶 (Fe^{3+})

(2) 氢氧化铝

两性物质,其反应如下:



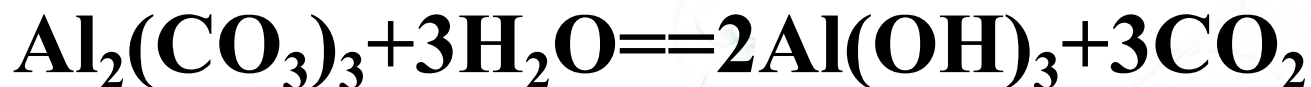
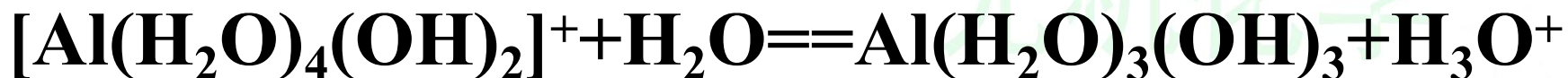
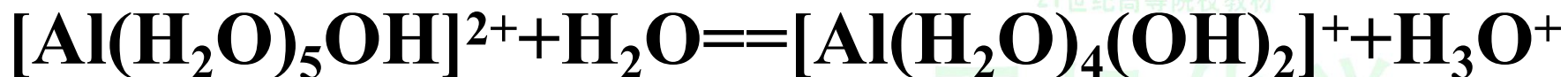
$\text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al(OH)}_4]^-$ (水溶液中不能写成 AlO_2^-)

Al(OH)_3 不溶于 NH_3 中,与 NH_3 不生成配合物。

(3) 铝盐和铝酸盐

A. 铝盐

铝盐的水溶液中均含有 $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$,它水解使溶液显酸性.而弱酸弱碱盐如 $\text{Al}_2\text{S}_3, \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 在水中完全水解.



B. 铝酸盐

用金属铝或氧化铝或氢氧化铝与碱反应即生成铝酸盐。铝酸盐水解使溶液显碱性，水解反应式如下：



在这溶液中通入 CO_2 ,将促进水解进行而得到真正的氢氧化铝沉淀,工业上利用此反应从铝土矿制取纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 .

(4) 镓、铟、铊的氧化物

① 镓的氧化物:氧化镓 Ga_2O_3 有五种同分异构体. Ga_2O_3 是镓的氧化物中最稳定的.可作为半导体材料,在光电子器件方面有广阔的应用前景.

② 铟氧化物:铟的氧化物具有导电性,广泛地用于液晶显示器(LCD)、太阳能电池、微电子ITO导电膜玻璃、光电子和各种光学领域。

③ 铊氧化物:铊的氧化物有氧化亚铊 Tl_2O 和二氧化铊 Tl_2O_3 。

Tl_2O 暴露于空气中可逐渐氧化成 Tl_2O_3 。
 Tl_2O 溶于水生成氢氧化亚铊 $TlOH$ 。 Tl_2O 易溶于醇和酸，但不溶于盐酸，因为会生成 $TlCl$ 阻止反应进行。

Tl_2O_3 有强氧化性，常用作催化剂、高纯分析试剂等。二氧化铊有剧毒。

问题

9-27: 以下药品在医药上的用途是:

(1) NaCl (0.9%溶液)_____;

(2) KBr _____;

(3) BaSO_4 _____;

(4) ZnSO_4 _____;

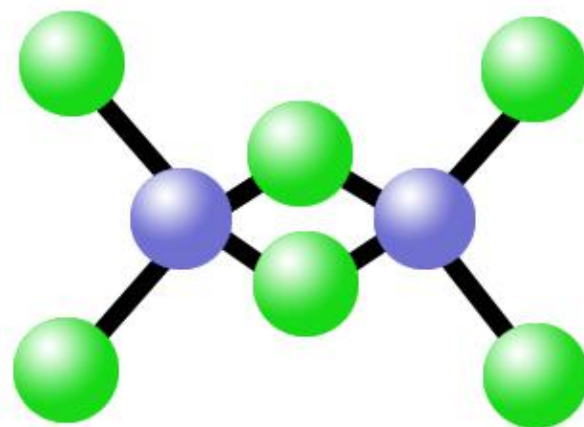
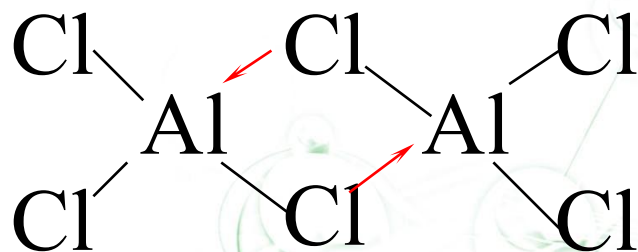
(5) $\text{Al}(\text{OH})_3$ _____。

解:(1)用作生理盐水,临床作为补液;(2)用作镇静剂;(3)用作钡餐造影,诊断胃肠道疾病;(4)用作治疗缺锌症;(5)胃舒平主要成分,治疗胃酸过多症。

2. 卤化物

(1) 铝卤化物

三氯化铝通常以双聚 Al_2Cl_6 形式存在。



Al_2Cl_6 溶于水立即解离为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 离子。三氯化铝也易溶于有机溶剂中。

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

问题

9-28: 解释为什么铝的卤化物中,仅 AlF_3 为离子型化合物,其余的均为共价化合物?为什么 AlX_3 (AlF_3 除外)在通常条件下是双聚分子而非单分子?

解:因 Al^{3+} 的离子势大,对 X^- 阴离子的极化作用强,使得 Al^{3+} 离子与 X^- 之间的离子键向共价键转化,最终导致 AlX_3 成为共价化合物.而 F^- 离子变形性小, Al^{3+} 与 F^- 之间极化作用小,则 AlF_3 仍为离子型化合物.由于 AlX_3 为缺电子分子,中心 Al 原子最外层未满足8电子稳定结构,通过形成双聚分子可弥补其缺电子性,使分子稳定.

碱式氯化铝,硫酸铝和明矾

21世纪高等院校教材

碱式氯化铝是一种高效净水剂.它的组成式为 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$, $1 \leq n \leq 5, m \leq 10$, 是一种多羟基多核配合物,通过羟基架桥而聚合.

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

无水硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为白色粉末.硫酸铝易与 K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ 和 Ag^+ 等的硫酸盐结合形成矾,其通式为 $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M表示一价金属离子).

硫酸铝钾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 叫做铝钾矾,俗称明矾,广泛使用的净水剂(絮凝剂),但是处理水的效果不及碱式氯化铝好. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和明矾还用作媒染剂.

问题

9-29: 比较 Al_2Cl_6 与 B_2H_6 在结构上的异同点.

答案

9-30: 能否用加热脱水的方法由 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制取无水 AlCl_3 ? 为什么? 如何制备无水 AlCl_3 ?

答案



解:相同点:均为双聚分子,均有桥键存在;

不同点: Al_2Cl_6 中的氯桥键是由两个Al原子的2条 sp^3 杂化轨道与Cl原子的2条3p轨道重叠而成的三中心四电子键,该键的张力较小,比 B_2H_6 更稳定.而 B_2H_6 中的硼氢桥键是由两个B原子的2条 sp^3 杂化轨道与H原子的1条1s轨道重叠而成的三中心二电子键,此键的张力很大,容易断裂,所以不稳定.



解:不能.因不能得到 AlCl_3 而是 AlOCl .



正确的方法是:(1)在通干燥 HCl 气体的气氛下加热 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体.

(2)用熔融的 Al 与 Cl_2 反应来制取无水 AlCl_3 或用通 Cl_2 于 Al_2O_3 和炭的混合物中的方法来制取.



(2) 镓卤化物: 在三卤化镓中,除 GaF_3 是离子型,其他均为共价型化合物.它们在气态时都是二聚体,与 AlCl_3 很相似. Ga_2O_3 与氟气反应生成 GaF_3 ;溶于50%的 HF 中得到产物 $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;与过量两倍的 NH_4Cl 在 250°C 熔融下也生成氯化镓.

(3) 铟卤化物: 铟与镓相同,三卤化物除氟化物是离子型,其他为共价性,在气态时都是二聚体.

(4) 铊卤化物:因铊离子半径与银相似,所以它们的1价卤化物性质很相似。 TlCl 为白色絮状沉淀,与 AgCl 相同,曝光立即变黑。 TlF 易溶于水,而 TlCl 、 TlBr 、 TlI 都难溶于水.铊的+3价卤化物只有三氟化物和三氯化物,这是因为 Br^- 和 I^- 能够将 Tl^{3+} 还原为 Tl^+ 。

3. 硫化物

21世纪高等院校教材

镓和铟的三价硫化物稳定，铊的三价硫化物不稳定。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

Ga_2S_3 为黄色固体，可由单质直接制得，它的性质与 Al_2S_3 相似。

In_2S_3 不溶于水。三价铟盐溶液通入硫化氢气体可得到黄色硫化铟沉淀物。 In_2S_3 溶于碱金属硫化或碱金属氢氧化物溶液，生成硫铟酸盐。

问题

21世纪高等院校教材

9-31: 在水溶液中能否形成 Tl_2S_3 化合物,为什么?

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

解: 不能。因 Tl^{3+} 为强氧化剂, S^{2-} 为还原剂, 二者相遇会立即发生下列反应:

