

1 镓,铟及其化合物

1.1 镓,铟的单质

1.1.1 镓单质

镓元素的发现与分布 镓即D. I. Mendeleev于1870年所预言的**类铝**,1875年由P. E. Lecoq de Boisbaudran用光谱仪发现.此元素是纪念法国(拉丁语为*Gallia*)而得名.Ga单质的物理性质和化学性质与Mendeleev预言的惊人地类似,成为元素周期律的有力证据.当de Boisbaudran宣布Ga的密度是 $4.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 而非预测的 $5.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,Mendeleev写信建议他重新测定Ga的密度.结果我们知道,Ga单质的密度事实上为 $5.904 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.Mendeleev的元素周期律获得了巨大的胜利.

尽管镓的丰度几乎是硼的两倍,但其分散的分布使得提炼变得困难.通常,它与相邻的Zn, Ge或同族的Al共生在一起,以前从焙烧闪锌矿ZnS等硫化物矿的烟道灰中收集,但现在作为铝工业的副产品而制得.中国巨大的铝工业规模使得中国的镓单质产量居世界第一,占世界总产量的80%以上.正因如此,面对以美国为首的西方国家对我国半导体产业的封锁,中国才能实施对镓锗的出口管制这一有力的反制措施¹².

镓单质的生产 在拜耳法中将铝土矿加工成氧化铝的过程中,镓会在氢氧化钠溶液中积累,这些镓可以通过多种方法提取,例如电解精炼法或离子交换树脂分离法.总之,这一过程将得到粗镓单质.如果需要更高纯度的镓用于半导体工业,那么则需要区域熔融技术提纯.

镓单质的物理性质 在标准状况下,Ga单质是质地柔软的银蓝色金属,在液态下则为银白色.

Ga单质具有相当低的熔点,仅为 29.8°C ,这意味着它可以放在你的手中而熔化³.Ga单质在凝固时会发生体积膨胀,因此最好不要储存在刚性容器中以免发生破裂.值得注意的是,它是具有最大液态范围的金属之一.与Hg不同,Ga在高温下具有低蒸气压.Ga的沸点为 2673 K ,比它在绝对标度上的熔点高8倍以上,这是任何元素的熔点和沸点之间的最大比值.因此,Ga单质可以被用于制造高温温度计.

Ga会扩散到金属的晶格脆化大部分金属,如扩散到铝锌合金和钢的边界里,使它们变得很脆.Ga很容易和其它金属形成合金.液态Ga会浸润玻璃,皮肤以及很多材料,使得它更难处理.涂在玻璃上的镓会形成一面明亮的镓镜.

镓单质的结构 与很多金属不同,Ga单质具有非常明显的各向异性.在这一正交晶系的单质中,最近的Ga-Ga距离为 244 pm ,而次近的Ga-Ga距离则为 270 pm .这表明晶体中存在配对的 $\{\text{Ga}_2\}$ 单元,它们交错排列形成了Ga单质.

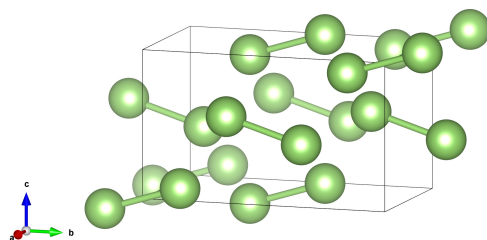


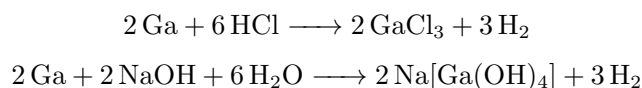
图 1: Ga单质的晶胞示意图

¹2023年7月3日,中国商务部与海关总署发布公告,自8月1日起对镓,锗相关物项实施出口管制.

²巧合的是,同年9月3日举行的第37届中国化学奥林匹克(初赛)的第一题就考察了镓的化合物的结构与性质.

³尽管Ga单质是无毒的,但此操作仍具有危险性,请勿擅自尝试.

镓单质的化学性质与反应 同Al一样,Ga单质也是两性的:



镓酸盐溶液相比铝酸盐溶液更加容易形成.

1.1.2 铟单质

铟也是通过光谱仪发现的.1863年,F. Reich和H. T. Richter首次鉴定了In的存在,命名取自其火焰光谱中耀眼的靛蓝色谱线(拉丁语*indicum*).铟是亲硫元素,倾向于和大小相近的Zn结合在一起存在于闪锌矿中.目前工业上是从焙烧Zn,Pb的硫化物矿时所逸出的烟道灰中回收铟.

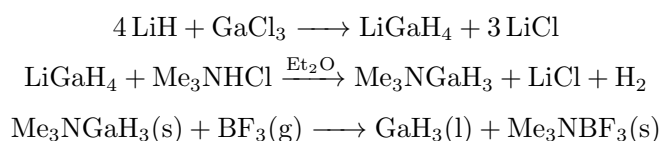
In单质是柔软的⁴具有耀眼光泽的银白色金属,弯曲时由于孪晶的破裂发出高声调的尖叫.In的熔点也不高,仅为156.6°C.In单质属于四方晶系,点阵形式为体心四方点阵.

In主要运用在半导体产业,低熔点金属合金如焊料.软金属高真空密封垫以及制造涂覆在玻璃上的透明氧化铟锡(ITO)导电膜.此外,由于In的中子吸收截面相当高,因此也被用作核反应堆的控制棒.

In单质不同于Al和Ga,它不溶于碱中,而只能溶于酸中.

1.2 镓,铟的氢化物及有关的配合物

GaH₃是粘稠的液体,熔点为-15°C,在室温下定量地分解为Ga单质和H₂.GaH₃可以由以下方法制备:



加合物Me₃NGaH₃是无色的晶状化合物,熔点为70.5°C.与Me₃NAIH₃相同,它也能再与一分子Me₃N反应生成三角双锥构型的(Me₃N)₂GaH₃.

GaCl₃与LiBH₄能反应得到GaH(BH₄)₂:



与Al₂B₄H₁₈不同的是,GaH(BH₄)₂并没有二聚,而是采取了与MeAl(BH₄)₂类似的四方锥结构.

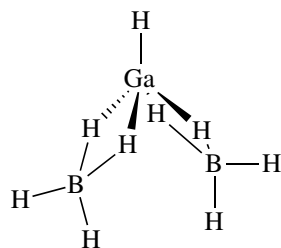


图 2: GaH(BH₄)₂的结构

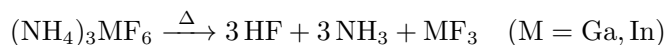
而In的氢化物InH₃似乎并不稳定,只有在配体对其配位时才能存在.

⁴铟是除去碱金属之外最柔软的金属.

1.3 镓,铟的卤化物及有关的配合物

1.3.1 镓,铟的三卤化物

GaF₃与InF₃ 和AlF₃类似,GaF₃和InF₃具有明显较高的熔点,沸点和较大的生成焓.它们最好由(NH₄)₃MF₆的热分解制备:



GaF₃和InF₃具有与AlF₃类似的结构,其中的Ga或In都是六配位.

GaCl₃与InCl₃ GaCl₃和InCl₃与AlCl₃具有相似的性质.例如,它们都形成二聚分子M₂Cl₆,都可以作为好的Lewis酸接受Lewis碱的配位.

同样地,[GaX₄]⁻和[InCl₄]⁻等四面体形的离子都是存在的,在醚溶液中就可以观测到.然而,由于H₂O的配位,后者在水溶液中形成[InCl₄(H₂O)₂]⁻等离子,使得其失去T_d对称性.

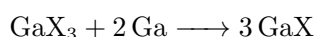
In^{III}还能形成[InCl₅]²⁻离子.在[NEt₄]₂[InCl₅]中,这一离子罕见的采取C_{4v}的四方锥构型.这和类似的主族元素的五配位化合物所常采取的三角双锥构型是不同的.应当说明的是,高周期主族元素更加容易出现此现象.三角双锥和四方锥在能量上没有很大差别,配体的位阻,电荷效应,以及晶体中的其它离子都能对具体采取的构型有影响⁵.

其它三卤化物 显然可以预见的是,Ga,In的三溴化物和三碘化物相比前面的MF₃和MBr₃没有那么稳定.尽管如此,它们也是存在的,并且性质与MCl₃相似.

1.3.2 镓,铟的低卤化物

一卤化物

一卤化物的制备 通常,采取Ga还原GaX₃的方式即可制得GaX:



当然,由于GaX的不稳定性,制得的GaX通常都是不纯的.另一种方法是将过量的Ga单质与卤素单质(除了氟单质之外)反应,不过这似乎与前面的方法没有本质上的区别.

对于In而言,除了InF应采取In与InF₃的反应得到外,其它InX可以通过Hg₂X₂与In单质的反应得到:



GaF和InF 同AlF一样,这两种物质是不稳定的气体,容易发生歧化.这也许是因为MF₃的晶格能相当大以至于非常稳定的缘故.

GaI 有必要把这个神奇的物质单独拿出来讨论,不仅是因为第37届中国化学奥林匹克(初赛)的传奇第一题所创飞的众多选手,也是因为它相比GaF等类似物要稳定一些,也表现出了奇特的性质.

将液态Ga与I₂在甲苯中超声处理,即可得到淡绿色的不溶性粉末GaI.这种成分复杂的物质具有两种可能的结构,一种是[Ga₂][Ga]⁺[GaI₄]⁻,另一种是[Ga₂][Ga]₂⁺[Ga₂I₆]²⁻.考虑到Ga单质中存在的{Ga₂}单元,提出这种结构是相当合理的.这两种阴离子的结构分别如下:

⁵事实上,在[PPh₂Cl₂]₂[InCl₅]里,[InCl₅]²⁻又变回了三角双锥构型.



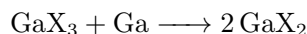
图 3: GaI中可能存在的阴离子

GaCl和GaBr 似乎没什么可说的.它们的稳定性介于GaF和GaI之间.通常,它们在溶液中是亚稳态的,一旦温度稍高就会发生歧化.GaCl,GaBr和GaI经常被用于制备Ga的团簇和金属有机化合物.

In的低卤化物 In的低卤化物的性质应当与Ga的类似物相似.

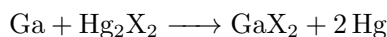
二卤化物

二卤化物的制备 将Ga单质与等量的 GaX_3 (其中 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)混合加热即可得到 GaX_2 :



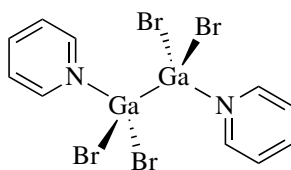
同样的方法也可以制得 InCl_2 .

当然,用化学计量的 Hg_2X_2 与Ga单质反应亦可得到 GaX_2 .

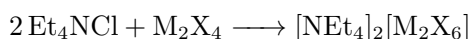


二卤化物的性质 事实上, MX_2^6 是成分为 $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4]$ 的稳定的离子化合物.像 B_2X_4 那样形成M-M键对这些元素毕竟还是太弱,不如采取混合价态.将MX与 AlX_3 等Lewis酸反应也可以得到类似成分的 $[\text{M}]^+[\text{AlX}_4]^-$ 等物质. GaX_2 本身也可以和各种配体反应生成 $[\text{GaL}_4]^+[\text{GaX}_4]^-$ 这样的物质.

低卤化物的衍生物 在各种 MX_2 的衍生物中,就普遍地存在含M-M键的 G_2X_4 结构单元,这些化合物中的M不再是混合价态的,而是均为+2价.例如, $\text{Ga}_2\text{Br}_4\text{py}_2$ 的结构如下所示:

图 4: $\text{Ga}_2\text{Br}_4\text{py}_2$ 的结构

此外,用 X^- 的盐处理 MX_2 即可得到 $[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$ 的盐:



它们的结构与前面提到的 $[\text{Ga}_2\text{I}_6]^{2-}$ 是相似的,这里就不再重绘了.

1.4 镓,铟的氧化物和氢氧化物

对于镓,铟的氧化物和氢氧化物的研究则少得多.大体而言,它们与Al一样能形成 M_2O_3 , $\text{M}(\text{OH})_3$ 和 $\text{MO}(\text{OH})$ 等化合物,并且相互之间可以通过加热等方式互相转化.主要的区别在于Ga的氧化物和氢氧化物是两性的,而In的类似物则是碱性的.

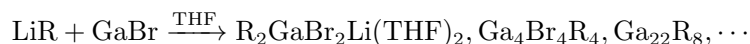
⁶这里 $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.在不引起歧义的情况下,下同.

1.5 镓,铟的金属有机化合物及簇合物

我们在前面提到,GaBr和GaI可以作为各种簇合物⁷和金属有机化合物的合成前体.

1.5.1 低价卤化物的簇合物

将Li[Si(TMS)₃](记为LiR)加入GaBr的THF溶液中,即可得到一系列复杂的物质:



前两者的结构如下所示.



图 5: GaBr与LiSi(TMS)₃反应的部分产物

而Ga₂₂R₈的结构更是抽象.它由中心的{Ga₁₄}核以及外部的八个GaR取代基组成.内部的{Ga₁₄}核的结构如下:

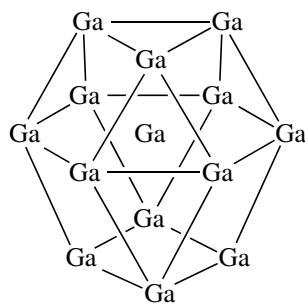


图 6: Ga₂₂R₈中的{Ga₁₃}核的结构

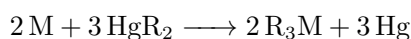
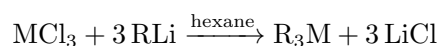
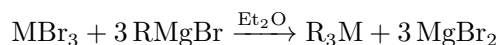
每个四边形面都对应一个GaR基团的配位.

1.6 金属有机化合物

自1980年以来,人们对Ga,In的金属有机化合物产生了兴趣,主要是因为它们可用作GaAs和InP等半导体材料的前体.

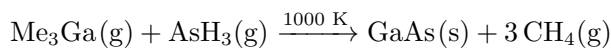
1.6.1 三价金属有机化合物

三烷基镓或铟R₃M可以通过卤化物和Grignard试剂,烷基锂试剂或单质与烷基汞试剂的反应来制备:



三芳基镓或铟Ar₃M的制备也是类似的.这些化合物可以用于气相沉积法制备半导体材料薄膜,例如:

⁷有关Ga和Al的更多簇合物可以参考H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4125-4163, <https://doi.org/10.1021/cr900375g>.



三烷基或三芳基Ga, In,在溶液和气相中均为单体,这与 BR_3 和 BAr_3 类似,其中的金属中心为平面三角形的配位构型.不过在固体中,总能观察到分子间的C-M相互作用,例如在 Me_3In 中存在的四聚体单元 $[\text{Me}_3\text{In}]_4$.与炔基Al配合物类似的二聚体 $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{C}\equiv\text{CPh})]_2$ 也是存在的.

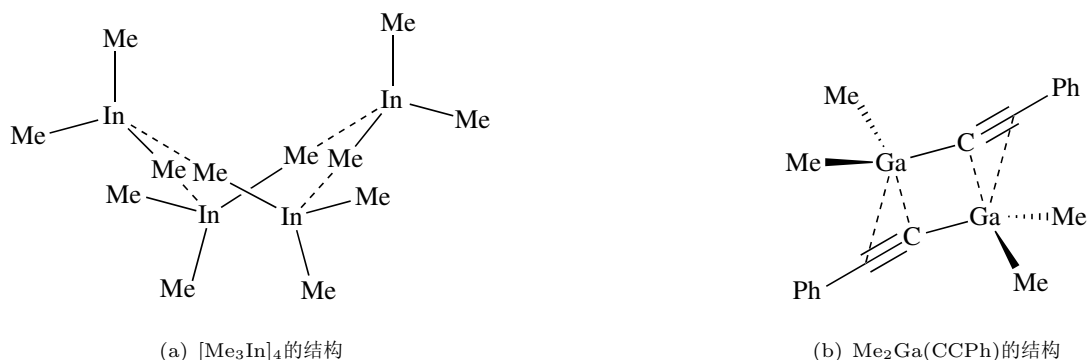


图 7: 部分烷基镓/铟化合物的结构

不难想见,这些化合物也容易接受配位.一个特殊的例子是 $\text{GaN}(\text{C}_3\text{H}_6)_3$,其中的五元环限制了Ga形成四面体的配位构型,因此其中的Ga与三个C事实上是共平面的.

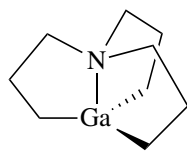


图 8: $\text{GaN}(\text{C}_3\text{H}_6)_3$ 的结构

1.6.2 低价金属有机化合物

使用大位阻的R基团(例如 $\text{CH}(\text{TMS})_2$, Dipp等)可以制得含有M-M键的 M_2R_4 .使用更大位阻的R基团则可以得到GaR的单体和二聚体.



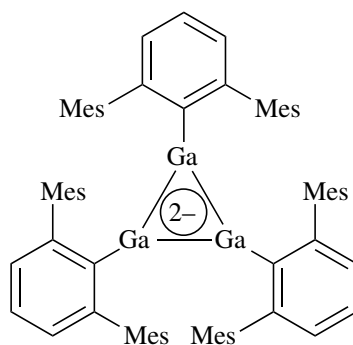
图 9: GaR及二聚体中R的结构

Ga_2R_2 可以进一步被Na单质还原为 $\text{Na}_2[\text{Ga}_2\text{R}_2]$,其中的Ga-Ga键进一步缩短,并且和其等电子体 $\text{RGe}\equiv\text{GeR}$ 一样具有折线形结构.

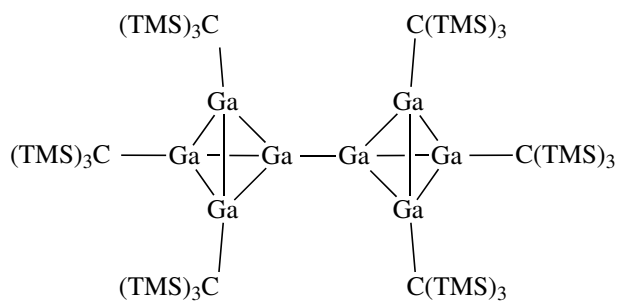
传统的价键理论应当可以将上面两种物质解释为 $\text{RGa}=\text{GaR}$ 和 $[\text{RGa}\equiv\text{GaR}]^{2-}$,后者因为键级更大而键长更短.然而,高周期元素的 π 键并不容易形成,已经有很多研究表明后者中较短的Ga-Ga距离是因为Ga-Na-Ga静电作用所致.

1.6.3 有机镓簇合物

用Na单质还原 $(2,6-\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{GaCl}_2$ 即可得到环状的负离子 $[(2,6-\text{Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Ga}_3]^{2-}$,这一负离子是一个 2π 电子的芳香体系.

图 10: $[(2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Ga}_3]^{2-}$ 的结构

前面已经说过,我们经常用GaBr制备各种含Ga的有机团簇.例如,在195 K下将GaBr与 $\text{LiC}(\text{TMS})_3$ 在甲苯中反应的产物之一为 $\text{Ga}_8(\text{C}(\text{TMS})_3)_6$,其结构为两个相连的 $\{\text{Ga}_4\}$ 四面体:

图 11: $\text{Ga}_8(\text{C}(\text{TMS})_3)_6$ 的结构