

HLINÍK, GALLIUM, INDIUM A THALLIUM – Al, Ga, In, Tl

- tvoří třetí hlavní skupinu periodického systému (s polokovem borem)
- **3A** – Al, B
- **3B** – Ga, In, Tl
- valenční sféry atomů všech čtyř prvků vykazují v základním stavu **elektronovou konfiguraci $ns^2 np^1$** => to je hlavní příčinou jejich společných chemických vlastností

Odlišnosti v chemickém chování Al X Ga, In, Tl

- pod valenční sférou Al ($3ns^2 3np^1$) se vyskytuje elektronová konfigurace vzácného plynu neonu
- zatímco bezprostředně pod valenční sférou Ga, In a Tl se nachází soubor pěti plně obsazených orbitalů $(n-1)d$
- u Ga, In a Tl se projevuje efekt inertního elektronového páru a jejich chemie je charakterizována výskytem dvou oxidačních stavů I a III

Vazebné možnosti Al

- valenční sféra hliníku ($3ns^2 3np^1$) se do tvorby jeho vazeb zapojuje jako celek – všemi třemi elektrony => ve sloučeninách **jediný stabilní oxidační stav III**
- **vazby polární** s převažujícím podílem **kovalentnosti**
- pouze u vazby s neelektronegativnějšími nekovy, F a do jisté míry O, se iontovost vazby pohybuje okolo 50%
- koordinace na atomu hliníku:
 - **tetraedrická** – hybridizace sp^3 , koordinační číslo 4
 - **oktaedrická** – hybridizace sp^3d^2 , koordinační číslo 6, na vazbách se podílejí prázdné 3d orbitály
 - **trigonálně pyramidální** – hybridizace sp^3d , koordinační číslo 5, u přechodně se tvořících částic, prázdné 3d orbitály
- ve výjimečných případech je možný ox. stav I → $3s^3$ elektrony elektrony zůstávají lokalizovány na atomu kovu a na vazbě se podílí jediný elektron $3p^1$

Vazebné možnosti Ga, In, Tl

- valenční sféra ($ns^2 np^1$) vykazuje v některých případech odolnost proti odštěpení elektronů ns^2 => jejich neúčast na vazbě => na vazbě se podílí jen elektron np^1 – efekt inertního elektronového páru => ox. stav I
- **ox. stav I málo stabilní u In a velmi stabilní u Tl**
- čím těžší je atom kovu, tím ochotněji se takto stabilizuje
- účast všech tří elektronů $ns^2 np^1$ => ox. stav III
- **ox. stav III velmi stabilní u Ga a In**
- vazby kov-kov → jeden atom v ox. stavu I a druhý atom v ox. stavu III

Chemické vlastnosti Ga, In, Tl

- snadno tavitelné kovy
- Ga s bodem tání 30°C → snadno se podchlazuje => za laboratorní teploty často kapalné
- vyskytují se rozptýleně a vzácně
- mají po 2 izotopech
- jsou ušlechtilější než hliník
- In je slabě radioaktivní: ^{115}In s poločasem rozpadu $6 \cdot 10^{14}$ let
- plamen barví: Ga – fialově, In – modře, Tl – zeleně
- nízké hodnoty první ionizační energie (stabilní oxidační stav +I především u Tl)
- sloučeniny Ga^{III} podobné sloučeninám Al^{III}
- prvek je elektropozitivnější v nižším oxidačním stavu než ve vyšším
- $\text{Ga}^{\text{I}}, \text{In}^{\text{I}}, \text{Tl}^{\text{I}}$ zásaditější než $\text{Ga}^{\text{III}}, \text{In}^{\text{III}}, \text{Tl}^{\text{III}}$
- v kyselinách se rozpouštějí obdobně jako Al
- Ga se rozpouští v O hydroxidů alk. kovů (In a Tl této reakci nepodléhají)
 $2\text{Ga} + 2\text{NaOH} + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + 3\text{H}_2$
- **Ga a In na vzduchu stálé**
- Tl se vzdušnou vlhkostí za přítomnosti kyslíku oxiduje na velmi bazický TlOH
- s nekovy reagují za zvýšené teploty (nejreaktivnější Tl)
- rozpustné sloučeniny thallia jsou velmi jedovaté

Chemické vlastnosti Al

- technicky významný kov, mechanické vlastnosti lze výrazně zlepšovat legováním
- **poměrně elektropozitivní** -> měl by reagovat s H₂O a vzdušnou vlhkostí, ale reakci brání vrstva oxidu na povrchu Al
- práškový Al hoří po zapálení oslnivým plamenem na oxid
- poměrně snadná reakce s ostatními nekovy (někdy při vyšších teplotách – AlCl₃, Al₂S₃, AlN, Al₄C₃)
- elementární kov je schopný vyredukovat kovy z oxidů => **aluminotermie**
- **rozpuští se v neoxidujících kyselinách a hydroxidech alkalických kovů za vývoje vodíku**
 $2Al + 6HCl + 12H_2O \rightarrow 2AlCl_3 \cdot 6H_2O + 3H_2$
 $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$
- **pasivace s oxidující kyselinou**

Sloučeniny Al, Ga, In, Tl

- oxid a hydroxid hlinitý amfoterní látky
- kationty Al³⁺, Ga³⁺ a In³⁺ ve vodném Ø stálé jen v hydratované formě a pouze tehdy, je-li prostředí silně kyselé
- při vzrůstu pH probíhá hydrolytická reakce kationtů -> odštěpování protonů => vznik hydroxo-komplexů -> eliminace vody => částečně hydratovaný hydroxid Me(OH)₃
- alkalické prostředí -> hydroxidy se rozpouští na hydroxohlinitany, hydroxogallitany a hydroxoinditany
- sloučeniny Ga^I a In^I jsou ve vodných Ø zcela nestálé
- oxid a hydroxid thallný jsou silně bazické
- sloučeniny Tl^I jsou značně iontové, rozpustnosti se podobají sloučeninám Ag^I
- sloučeniny Tl^{III} jsou ve vodném Ø silná oxidovadla
- ionty běžně vystupují jako centrální atomy koordinačních sloučenin
- tendence ke zvyšování koordinačních čísel atomů -> dimerní sloučeniny až vrstevnaté polymerní mřížky
- příčinou asociace molekul binárních sloučenin je nevyhovující stabilizace tvorbou iontových vazeb
- trojice elektronů ve val. sféře dovoluje tvorbu tří jednoduchých vazeb σ -> vznikají elektronově deficitní molekuly s charakterem Lewisových kyselin
- iontovější sloučeniny Al, Ga, a In se stabilizují asociací svých molekul
- z **koordinačních sloučenin** ve vodných Ø nejčastější aquakomplexy, hydroxokomplexy a halogenokomplexy
- koordinační čísla 4,6 nebo také 5 v intermediárních konfiguracích
- větší rozdíl elektronegativity centrálního atomu a ligandu znamená větší pevnost vznikající koordinační vazby
- **hydridy** za laboratorní teploty nestálé, pouze za nízkých teplot
- GaH₃ je viskózní kapalina při bodu tání -15°C (při zahřátí se rozkládá na své komponenty)
- InH₃ a TlH₃ jen v etherických roztocích
- **organokovové sloučeniny** typu R₃Al, R₂AlY a RAlY₂
- kde R = alkyl nebo aryl a Y = H, F, Cl, Br, I, OR, CN, PR₂
- jsou elektronově deficitní a většinou dimerní)
- vysoce reaktivní, mnohé na vzduchu samozápalné se silnými redukčními schopnostmi
- s využitím v organické syntéze, katalýze a raketové technice

VÝROBA A VYUŽITÍ

Výroba Al

- v největším množství se vyrábí sloučeniny využívané v metalurgii Al: Al_2O_3 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ a AlF_3
- hlavním zdrojem pro výrobu kovu i sloučenin je bauxit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 1) Tavná elektrolyza Al_2O_3 rozpuštěného v tavenině kryolitu Na_3AlF_6 nebo chiolitu Na_2AlF_5
 - katoda: grafitová vana elektrolyzáru
 - anoda: grafitová
 - na katodě vzniká kapalný Al a na anodě se vyvíjí O_2 a poskytuje s uhlíkem elektrody CO a CO_2
 - čistý Al_2O_3 se připravuje Bayerovou metodou:
 - na bauxit se působí \ominus NaOH za zvýšeného tlaku a teploty \rightarrow tím se oddělí Fe^{III} , Mn^{IV} , a SiO_2
 $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
 - karbonací (zaváděním CO_2) se z \ominus $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ vyloučí $\text{Al}(\text{OH})_3$
 $2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ se dehydratuje kalcinací při 1 200°C
 - připravený Al se rafinuje opět tavnou elektrolyzou, požaduje-li se větší čistota, používá se zonální tavba
- 2) Chemická subhalogenidová metoda
 - využívá existence nestálého AlCl
 - metoda je velmi náročná na kvalitu materiálu výrobního zařízení
 - AlCl_3 se připraví redukční chlorací Al_2O_3
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{AlCl} + 3\text{CO}$
 $3\text{AlCl} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlCl}_3$

Výroba kryolitu $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

- 1) Reakcí vodného \ominus kyseliny fluorovodíkové s oxidem hlinitým a uhličitánem sodným
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 12\text{HF} \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{AlF}_6] + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 - 2) Reakcí NaF s AlF_3 nebo síranem hlinitým
 $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 $12\text{NaF} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{AlF}_6] + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
- kryolit se využívá v metalurgii hliníku a také ve sklářství při výrobě smaltů

Výroba AlF_3

- 1) Neutralizační reakce
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HF} \rightarrow \text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - vyloučený hydrát se zahříváním na 400 až 500°C převádí na bezvodou sůl
 - ta slouží k výrobě kryolitu nebo se přímo použije jako složka tavné lázně při elektrolytické výrobě Al

Výroba AlCl_3

- 1) Slučování hliníkového odpadu s Cl
 $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3$
- 2) Reakce Al s plynným HCl
 $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$
- 3) Redukční chlorace oxidu
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$
 - AlCl_3 má velké uplatnění v organické syntéze, především jako katalyzátor Friedel-Craftsových reakcí, chlorační a kondenzační činidlo a katalyzátor při krakování a dehydrogenaci uhlovodíků

Tetrahydridohlinitany

- slouží jako specifická redukční činidla v organické i anorganické syntéze
- $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ se vyrábí přímou syntézou z prvků při 140°C za tlaku v roztoku tetrahydrofuranu
- $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ se vyrábí konverzí $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ s LiCl v etherickém roztoku

Vužití Al

- výroba slitin: konstrukční materiál, elektrické vodiče, antikorozní povlaky, výrobky spotřebního průmyslu
- aluminotermie
- organická syntéza

Výroba Ga

- nemá samostatný minerál, příměsí v bauxitu, sfaleritu ZnS a spolu s Ge v některých druzích uhlí
- 1) Elektrolýza vodných Θ gallitanu sodného
 - roztoky se získávají úpravou výluhů ze zpracování bauxitu Bayerovou metodou
 - 2) Tavná elektrolýza GaCl_3
 - rafinuje se operacemi za sníženého tlaku a zonální tavbou
 - 3) Vedlejší produkt při výrobě Al
 - od Al se odděluje rozpuštěním bauxitu v Θ Na_2CO_3
 - ze získaného Θ se zavedením CO_2 vyloučí $\text{Al}(\text{OH})_3$, který se odfiltruje a kalcinuje a čistý Al se získá Bayerovou metodou (CO_2 slouží k okyselení, roztok se však nesmí okyselit moc – ne např. H_2SO_4 , aby se nerozpustil i $\text{Al}(\text{OH})_3$ a nevznikala hlinitá sůl nebo síran)
 - rozpuštěn zůstane NaGaO_2 gallitan sodný, z něhož se Ga získá elektrolýzou nebo redukcí zinkem

Vužití Ga

- polovodičová technika
- sluneční články
- do křemenných teploměrů (do 1200°C)
- pro detekci neutrin
- vysokoteplotní kapalinové uzávěry
- v laserových diodách GaAs

Výroba In

- doprovází Pb, Zn a Sn v některých jejich rudách
- 1) Cementací zinkem z vodného roztoku síranu inditého
 - odpadní produkty po destilační rafinaci zinku se elektrolyzují nebo louží kyselinou sírovou
 - z výluhu se In získá srážením pomocí ZnO, sraženina je promyta roztokem NaOH a opět rozpuštěna v H_2SO_4
 - z roztoku je In odděleno cementací zinkem jako indiová houba

Vužití In

- polovodičová technika
- zušlechťující komponenta ložiskových kovů (proti opotřebením a korozi)
- výroba nízkotajících slitin: tavné pojistky, požární hlásiče
- v některých typech jaderných reaktorů je složkou moderátorových tyčí

Výroba Tl

- doprovází Pb, Zn a Sn v některých jejich rudách
 - přímým zdrojem je poléťavý prach z pražení těchto sulfidických rud
- 1) Redukcí TlCl kyanidem draselným
 - popílek emitovaný při pražení sulfidických rud zinku a olova se louží v H_2SO_4
 - výluh se neutralizuje ZnO a ochladí se, tím se vyloučí $\text{TlCl}\cdot\text{CdCl}_2$, který se promývá horkou vodou
 - CdCl_2 se rozpustí a sraženina TlCl se přídavkem KCN taví na surový kov
 - surové Tl se rafinuje rozpouštěním v H_2SO_4 a cementuje zinkem a vzniká čisté houbovité Tl
 - 2) Cementací zinkem z vodného Θ síranu thallného
 - 3) Elektrolýzou vodného Θ síranu thallného

Vužití Tl

- k přípravě slitin s některými kovy: Pb, Ag, Au, Hg
- infračervené technologie
- síran jako deratizační prostředek (depilační účinky)
- vznášecí metoda malonem thallným (zjišťování hustoty minerálů)