

Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra fyziky, chemie a odborného
vzdělávání, Sekce chemie

CH2BP_3P1P Anorganická chemie 2

Samostatný projekt

Hliník, Gallium, Indium, Thallium

Martina Pavelková, 421638

Ak. Rok 2016/2017

Obsah

Úvod.....	3
1. Hliník.....	4
1. 1 Chemické vlastnosti hliníku.....	4
1.2 Sloučeniny hliníku.....	5
1.3 Využití hliníku	6
2. Gallium, Indium, Thallium.....	7
2. 1 Vlastnosti gallia, india a thallia.....	7
3. Gallium.....	8
3. 1 Chemické vlastnosti gallia	8
3. 2. Sloučeniny gallia	8
3. 3 Využití gallia.....	9
4. Indium	10
4. 1 Chemické vlastnosti india.....	10
4. 2 Sloučeniny india.....	10
4. 3 Využití india.....	11
5. Thallium	12
5. 1 Chemické vlastnosti thallia.....	12
5. 2 Sloučeniny thallia.....	12
5. 3 Využití thallia.....	13
Zdroje	14

Úvod

Tato seminární práce se zaměřuje na problematiku vybraných prvků 13. skupiny periodické soustavy prvků (PSP), konkrétně hliníku (Al), gallia (Ga), india (In) a thallia (Tl). Jedná se o skupinu, jejíž prvky v základním stavu mají elektronovou konfiguraci ns^2np^1 . Všechny tyto prvky vytváří převážně kovalentní sloučeniny, ve kterých se vyskytují v oxidačním čísle 3, v komplexních sloučeninách pak v číslech 6 nebo 4.

V jednotlivých kapitolách budou podrobněji rozepsány chemické vlastnosti, sloučeniny a praktické využití jednotlivých prvků.

Součástí této práce není kapitola o boru, přestože tento prvek také patří do 13. skupiny PSP. Na rozdíl od zbývajících prvků dané skupiny má ale vlastnosti, kterými připomíná první dva prvky skupiny předchozí, tedy uhlík (C) a křemík (Si). „Schopností řetězení atomů boru a rozmanitostí vodíkatých sloučenin připomíná uhlík, jeho kyslíkaté sloučeniny jsou velice podobné kyslíkatým sloučeninám křemíku“ (Březina, 1997: 197). Liší se také tím, že svými fyzikálními vlastnostmi odpovídá polokovům a chemickými nekovům, zatímco ostatní prvky řadíme mezi kovy.

1. Hliník

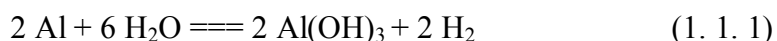
Atom hliníku v základním stavu je charakterizován elektronovou konfigurací $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Fyzikálně se jedná o měkký stříbrnobílý kov, jehož typickými vlastnostmi jsou dobrá kujnost, tažnost a elektrická vodivost (asi o třetinu menší než je vodivost mědi). Jeho atomy jsou vázány v plošně centrované kubické mřížce.

Latinský název aluminium pochází ze slova *alumen*, což je kamenec, neboli hořká sůl.

Jedná se o jeden z nejrozšířenějších prvků v zemské kůře. „Nejčastěji se vyskytuje v hlinitokřemičitanech, jako jsou živce, slídy, zeolity či hlína. Nejdůležitějšími minerály hliníku jsou bauxit, kryolit a korund“ (Březina, 1997: 210). Jeho zastoupení v zemské kůře je kolem 8 %. V malém množství se dostává i do lidského těla, pro které ale není důležitý.

1. 1 Chemické vlastnosti hliníku

Hliník je poměrně elektropozitivní kov (jeho hodnota elektronegativity je 1,5). I přesto je ale na vzduchu velmi stálý, protože se na povrchu pokrývá tenkou vrstvou oxidu, která jej chrání. Podobně se při styku s vodou vytváří vrstva hydroxidu, kterou lze narušit např. amalgamací. Poté reakce s vodou probíhá spontánně:



Hořením práškového hliníku vzniká velmi bouřlivou reakcí oxid hlinitý, dobře probíhají i reakce s dalšími nekovy, některé za více či méně zvýšené teploty. „Hliník se při zahřátí slučuje se sírou na sulfid Al_2S_3 . S chlórem a bromem se slučuje při normální teplotě, s jódem při zahřátí na halogenidy Al_2X_6 . Při vysoké teplotě reaguje i s dusíkem, fosforem a uhlíkem za vzniku nitridu AlN , fosfidu AlP , případně karbidu Al_4C_3 .“ (Gažo, 1978: 476. Překlad autorky)

V hydroxidech alkalických kovů a neoxidujících oxidech se hliník rozpouští za vzniku vodíku:



Dobře se rozpouští v kyselinách halových prvků, špatně (nebo vůbec) se rozpouští v kyselině sírové. „Snáze se rozpouští v kyselině horké a koncentrované, a to za vývoje plynu siřičitého.“ (Votoček, 1954: 686) S kyselinou dusičnou reaguje pouze za varu, stejně tak s organickými kyselinami.

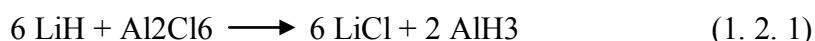
Pokud je hliník znečištěný křemíkem, železem nebo sodíkem, reakce probíhají mnohem živěji.

1.2 Sloučeniny hliníku

Jak bylo řečeno v úvodu této kapitoly, v binárních sloučeninách se hliník vyskytuje v oxidačním stavu 3, tvoří tedy oxid hlinitý – Al_2O_3 . Tuto látku můžeme najít ve dvou prostorových modifikacích, a sice α a γ . První ze jmenovaných se nazývá korund a jedná se o minerál, který se vyskytuje v přírodě. Je to bezbarvý nebo nažloutlý nerost, jeho červenou variantou je rubín, modrou safír. Je velmi tvrdý (na Mohsově stupnici hned po diamantu), těžko tavitelný a nerozpustný ve vodě, kyselinách ani hydroxidech. Jeho mírným pálením vytvoříme modifikaci $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, která je již rozpustná v kyselinách a roztocích hydroxidů. Vzniká spálením kovového hliníku nebo žíháním hydroxidu hlinitého nebo hlinitých solí.

Hydroxidy vzniklé z oxidu hlinitého můžeme rozdělit do několika skupin. „Hydratované oxidy hlinité mají složení buď nedefinované (hydrogely) nebo definované, a to dvojího druhu: $\text{AlO}(\text{OH})$ (hydroxid-oxid hlinitý) a $\text{Al}(\text{OH})_3$ (hydroxid hlinitý). Obě látky existují v podobě několika modifikací. (Gažo, 1978: 480. Překlad autorky) Nejvýznamnějšími podobami hydroxidu hlinitého jsou hydrargilit a bayerit, $\text{AlO}(\text{OH})$ můžeme v přírodě nalézt ve formě böhmitu.

S vodíkem tvoří hliník hydrid hlinitý, který je možno připravit reakcí v bezvodém etheru:



Jedná se bílý prášek s polymerní strukturou, který reaguje s vodou za vzniku hydroxidu hlinitého a vodíku. Na příkladu této látky si můžeme všimnout dalších rozdílů mezi borem a hliníkem. „Na rozdíl od boru mají atomy hliníku v této struktuře koordinační číslo šest, vzájemně jsou vázány vodíkovými můstky“ (Březina, 1997: 211). Důležitější

než samotný hydrid jsou hydridohlinitany, bílé krystalické látky, např. tetrahydridohlinitan lithný se používá jako redukční činidlo v preparativní chemii.

Z halogenidů hliníku jsou významné především derivát fluoridu hlinitého, hexafluorohlinitan sodný, který se používá při výrobě mléčného skla a smaltu a při elektrolytické přípravě hliníku, a chlorid hlinitý, který slouží jako katalyzátor v organické chemii. Halogenidy hlinité (s výjimkou fluoridu) ochotně přijímají vodu a při kontaktu se vzdušnou vlhkostí dýmí.

Hlinité soli silných kyselin jsou ve vodě dobře rozpustné, vznikají tak roztoky obsahující kyselé kationty, které vstupují do dalších reakcí, ve kterých se tvoří mnohojádrové hydroxo-akvahlinité komplexy. V hlinitých solích odvozených od slabých kyselin nacházíme naopak zásadité anionty, které způsobují náchylnost k hydrolyze. Z těchto látek je nejvýznamnější síran hlinitý. „Síran hlinitý se slučuje se sírany typu $M^I_2SO_4$, kde M^I je Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ a Tl^+ na podvojně sírany se složením $M^IAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ “ (Gažo, 1978: 482. Překlad autorky). Tyto látky pak souborně označujeme jako kamence.

1.3 Využití hliníku

Spíše než hliník samotný mají praktické využití jeho sloučeniny s jinými kovy. „Praktický význam mají slitiny hliníku s dalšími kovy, které jsou lehké, pevné, lehce tvarovatelné a chemicky stálé. Slouží jako konstrukční materiály v leteckém a v automobilovém průmyslu, v elektronice, potravinářství (alobal), ve stavebnictví (výroba porézního betonu) a pod. (Březina, 1997: 211)

Podobně jako při reakcích s kyslíkem dochází i při reakcích hliníku s dalším kovem k silně exotermní reakci. Na tomto předpokladu je založena průmyslová metoda zvaná aluminotermie, která využívá tepla uvolněného při reakci hliníku s oxidem železitým například ke svařování kolejnic.

Hliníkové nádoby se používají také k převozu kyselin, především koncentrované kyseliny dusičné. Hliník se v této látce nerozpouští, ale naopak se pasivuje, tedy „ztrácí schopnost reagovat se zředěnými kyselinami, s roztoky solí méně elektropozitivních kovů a pod. (Gažo, 1978: 475. Překlad autorky)

2. Gallium, Indium, Thallium

Jak už bylo řečeno, bor se od dalších prvků třinácté skupiny liší především svým nekovovým charakterem, poslední tři prvky této skupiny, tedy gallium, indium a thallium se ale podstatně liší nejen od boru, ale také od hliníku. „Obdobně jako bor a hliník mají elektronovou konfiguraci valenční vrstvy ns^2np^1 . Jinak se ale mnohými vlastnostmi od těchto dvou prvků podstatně liší, protože jejich valenční orbitály nenásledují po oktetové ($n-1$) vrstvě vzácného plynu, jako je tomu u hliníku, ale po zaplněných ($n-1$)d-orbitalech. (Gažo, 1978: 697. Překlad autorky)

2. 1 Vlastnosti gallia, india a thallia

Jedná se o prvky, které se vyskytují v nejvyšším oxidačním čísle 3. Tento oxidační stav je typický především pro sloučeniny gallia, indium už můžeme nalézt i v nestabilních sloučeninách indných, thallium je v oxidačním stavu 1 už velmi stabilní. Malý poloměr trojmocného kationtu způsobuje, že hydroxidy těchto tří prvků jsou poměrně málo zásadité, hydroxid gallitý je dokonce amfoterní látka.

Všechny tři prvky mají nižší hodnotu elektronegativity než hliník a ve srovnání s ním jeví více kovové vlastnosti. Jedná se o stříbrnobílé lesklé kovy, „gallium je tvrdé a křehké, indium a thallium jsou měkké.“ (Březina, 1997: 217). Oproti galliu je thallium velmi reaktivní, oxiduje se i na vlhkém vzduchu (za vzniku oxidu thallného) a jeho sloučeniny jsou jedovaté.

3. Gallium

Existenci gallia předpověděl už roku 1861 Mendělejev, který prvek pojmenoval eka-aluminium. Jedná se o bílý lesklý kov krystalující v oktaedrech nebo destičkách.

Je obsaženo například ve sfaleritu a jiných sulfidech, ačkoliv jeho podíl v těchto sloučeninách je velmi nízký, řadíme je tedy mezi těžko přístupné prvky. „Stopy gallia byly odkryty i v některých meteoritech, bauxitech a kamencích. Spektrální rozbor nasvědčuje jeho přítomnost na Slunci.“ (Votoček, 1954: 703)

3. 1 Chemické vlastnosti gallia

Gallium má nejnižší teplotu tání ze všech kovů vůbec. „Dá se lehce podchladiť, takže zůstává kapalná i při 0 °C. Protože je kapalná ve velkém teplotním rozsahu (asi 2 200 °C), používá se jako náplň do vysokoteplotních (křemenných teploměrů) do 1 200 °C.“ (Gažo, 1978: 698. Překlad autorky) Stejně tak můžeme pozorovat nízké body tání i u různých slitin, které gallium obsahují.

Se suchým vzduchem prvek nijak nereaguje, na vlhkém vzduchu dochází ke ztrátě lesku. S kyslíkem reaguje pouze na povrchu, s vodou vůbec, výrazná je ale jeho reakce s chlorem: „s chlorem se slučuje již za normální teploty tak mocně, že se zapálí.“ (Votoček, 1954: 703) Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje pouze za varu, s koncentrovanou i za normální teploty. Rozpouští se i v kyselině chlorovodíkové.

Podobně jako hliník se i gallium v binárních sloučeninách nachází v oxidačním stavu 3+, ve výjimečných případech se vyskytuje s oxidačním číslem 2+.

3. 2. Sloučeniny gallia

Oxid gallitý Ga₂O₃ je bílá nerozpustná látka, která vzniká vypálením některých gallitých solí. Jeho hořením v proudu vodíku vzniká oxid gallnatý. Redukuje se zahříváním s kovovým galliem:



Gallité soli jsou bezbarvé, v jejich roztocích se prvek nachází ve formě kationtu Ga³⁺. „Tyto roztoky reagují silně kysele; soli gallité jsou hydrolyzovány ještě silněji než jim

podobné soli hlinité. Zahřátím vylučují jejich roztoky zásaditou sůl, která po vychladnutí opět přejde v roztok.“ (Votoček, 1954 704)

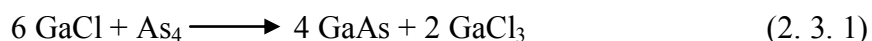
Halogenidy gallia, stejně jako halogenidy dalších dvou prvků stejné skupiny, mají vysoký bod tání (např. GaF₃ se v pevném skupenství vyskytuje do teploty 950 °C). Chlorid gallitý GaCl₃ je bílá krystalická látka, která se do teploty 600 °C vyskytuje ve své dimerní formě Ga₂Cl₆. Při vyšších teplotách dále disociuje. Na vzduchu chlorid gallitý dýmá.

Sulfid gallitý se nepřipravuje srážením vodných roztoků gallitých solí sulfidem amonným, nýbrž přímou syntézou prvků. „Za zvýšené teploty je možné jej vodíkem zredukovat na gallnatý GaS.“ (Gažo, 1978: 700. Překlad autorky) V této látce jsou atomy gallia navázány vazbou kov-kov.

Síran gallnatý GaSO₄ je kapalina s redukčními vlastnostmi. Ty jsou způsobené tím, že dvojmocný ion Ga^{II} je velmi nestabilní a má tendence se oxidovat na Ga^{III}, čímž redukuje jiné látky. V přítomnosti většího množství vody vzniká kromě iontu gallitého také kovové gallium.

3. 3 Využití gallia

Sloučeniny gallia (a india) s arsenem, fosforem a antimonem se využívají v elektrotechnice a polovodičové technice:



4. Indium

Indium je prvek poměrně vzácný, netvoří žádné samostatné minerály, v malých množstvích jej můžeme nalézt především ve sfaleritech.

Indium je stříbrnobílý lesklý kov, který je tak měkký, že jej lze zmáčknout i mezi prsty. Je také velmi kujný.

4. 1 Chemické vlastnosti india

Stejně jako hliník a gallium se i indium vyskytuje především v oxidačním stavu 3+, ve sloučeninách se ale nachází také v nestabilním stavu 1+. Sloučeniny indné (příp. indnaté) přecházejí ochotně ve sloučeniny indité. Jeho krystaly tvoří oktaedrickou soustavu, vzhledem k podobným prvkům má poměrně nízký bod tání (156, 4 °C), avšak těká velmi nesnadno.

Za normální teploty neoxiduje, ale při silném žhání shoří modrofialovým plamenem za vzniku hnědých par kysličníku inditého In_2O_3 . Kromě toho hoří také v choru. S chladnými a zředěnými kyselinami zpravidla nereaguje, v koncentrovaných kyselinách se za tepla rozpouští.

4. 2 Sloučeniny india

Oxid inditý vzniká spálením kovového india nebo žháním inditých sloučenin. „Za normální teploty je světle žlutý, za tepla hnědý. Je-li beztvářý, rozpouští se v kyselinách, je-li krystalovaný nikoli.“ (Votoček, 1954: 704)

Hydroxid inditý vzniká reakcí india s hydroxo skupinou:



Při této reakci vzniká bílá rosolovitá sedlina, ze které se požadovaný hydroxid získá teprve jejím vysušením při 100 °C.

Chlorid inditý se získává buď přímou syntézou prvků, nebo vedením chloru na rozpálenou směs oxidu inditého a uhlí. Tvoří bezbarvé krystalky s perleťovým leskem, které se ve vodě rozpouštějí v silně exotermní reakci.

Chlorid indnatý tvoří bezbarvé krystaly, které se s vodou oxidují na chlorid inditý:



Síran inditý $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ vzniká v reakci india, jeho oxidu nebo hydroxidu s kyselinou sírovou. Ze vzniklého roztoku se vylučují bezvodé krystaly, které se snadno rozpouští ve vodě.

Podobně jako sloučeniny india s chlorem se chovají i sulfidy india, také v nich můžeme nalézt indium s oxidačním číslem 3+, 2+ i 1+.

4. 3 Využití india

Slitiny india se využívají především v průmyslu, ať už na výrobu zubních plomb nebo zrcadel. Kromě toho slouží také ke smáčení skla, které je pak odolnější i při velmi nízkých teplotách.

V současnosti se indium hojně využívá pro výrobu nejrůznějších polovodičových součástek, ať už se jedná o fotovoltaické panely, LED diody nebo LCD obrazovky.

Dusičnan indný barví plamen intenzivně modře, díky čemuž slouží k výrobě pyrotechniky.

5. Thallium

Stopy thallia se nacházejí především v nerostech a horninách, samostatných minerálů thallia je pouze několik, například crookesit, lorandit, vrbait nebo hutchinsonit.

5. 1 Chemické vlastnosti thallia

Thallium je velice měkký kov, který lze krájet i nehtem. Na čerstvém řezu připomíná leskem i barvou rtuť, oxidací se ale obě tyto vlastnosti rychle ztratí. Má krystalickou stavbu.

Podobně jako hliník se na vzduchu pokrývá vrstvičkou oxidů, která kov chrání před další oxidací. Reaguje také s obyčejnou vodou, proto se uchovává v destilované vodě nebo glycerinu.

Syntéza s halogenidy probíhá už za normální teploty, s chalkogeny při zahřátí. „V minerálních kyselinách se rozpouští, a to nejnáze v kyselině dusičné, méně snadno v sírové, obtížně v chlorovodíkové.“ (Votoček, 1954: 707)

Thallium i všechny jeho sloučeniny jsou prudce jedovaté.

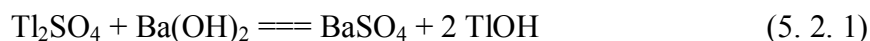
Thallný kation Tl^+ je svým poloměrem podobný kationtu draselnému nebo rubidnému, jistou analogii můžeme tedy pozorovat i u sloučenin těchto tří částic. Síran a chlorid thallný a draselný jsou izomorfní, uhličitan thallný a draselný se zase ochotně hydrolyzují. Podobně se thallné sloučeniny podobají sloučeninám olovnatým, například chlorid thallný a olovnatý jsou ve vodě špatně rozpustné, fluoridy obou prvků se zase rozpouštějí snadno.

5. 2 Sloučeniny thallia

Jak již bylo řečeno výše, thallium se, na rozdíl od předchozích prvků, vyskytuje především v oxidačních stavech 1+ a 3+.

Oxid thallný Tl_2O je černý prášek, který se získává zahřátím svého hydroxidu. Při jeho reakci s oxidem uhelnatým za zvýšené teploty se redukuje na kov.

Rozpuštěním oxidu thallného ve vodě vzniká hydroxid thallný. Tuto látku lze připravit také reakcí síranu thallného s hydroxidem barnatým:



Chlorid thallný $TlCl$ je těžko rozpustný ve studené vodě, získává se tedy reakcí kyseliny chlorovodíkové s jinými thallnými solemi v horké vodě. Vzniká bílá sedlina, kterou lze z vody překrystalizovat. „Roztopením žlutne, vychladnutím opět bělá.“ (Votoček, 1954: 707). Kromě toho je citlivý na světlo. Stejně tak jsou ve vodě špatně rozpustné i jodid a bromid thallný, naproti tomu fluorid thallný se v ní rozpouští dobře.

Síran thallný vytváří bezbarvé kosočtverečné hranoly, podobně jako síran draselný, rubidný, cesný nebo amonný. Vytváří kamence.

Sulfid thallný se připravuje přímou syntézou prvků:



Vzniká tak černá sedlina, která na vzduchu oxiduje na síran thallný a která se snadno rozpouští v některých kyselinách, např. sírové nebo dusičné.

Dusičnan thallný krystaluje při normální teplotě do kosočtverečných hranolů, při zahřátí v soustavě kubické, šesterečné nebo kosočtverečné, řadíme jej tedy mezi látky trimorfní.

Oxid thallitý Tl_2O_3 tvoří buď tmavohnědý prášek nebo černé šesterečné lístky. Vzniká hořením thallia nebo zahříváním svého hydroxidu a při teplotě kolem $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se redukuje na oxid thallný.

Při reakci chloridu thallitého s chlorem se vyloučí bezbarvé destičky tetrahydrátu, ze kterého se odvodněním a vysušením tvoří opět $TlCl_3$.

5. 3 Využití thallia

Thallium se používá k výrobě polovodičů a supravodičů, z jeho sloučenin se vyrábějí speciální skla s nízkým bodem tání a vysokým indexem lomu. Krom toho se přidává do rtuťových teploměrů určených pro měření extrémně nízkých teplot.

Zdroje

Knižní zdroje:

Březina, F. (1997). Anorganická chemie (1. vyd.). Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého.

Gažo, J. (1978). Všeobecná a anorganická chémia (2. upr. vyd.). Bratislava: Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry.

Klikorka, J. (1993). Obecná a anorganická chemie (2. nezm. vyd.). Praha: Státní nakladatelství technické literatury.

Votoček, E. (1954). Anorganická chemie. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.

Internetové zdroje:

Indium [online]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/49.html#vyroba> [cit. 2016-11-19].

Thallium [online]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/81.html#vyroba> [cit. 2016-11-19].