

# Hliník

## Výskyt hliníku:

třetí nejrozšířenější prvek, je rozptýlen v přírodě hlavně ve formě hlinítokřemičitanů (živce, slídy, zeolity, ve zvětralé podobě hlíny)

**bauxit** (böhmit  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ )

**korund**  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

**safír**, **rubín**, **orientální smaragd**, **topas**

**kryolit**  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

## Výroba hliníku:

elektrolýza taveniny **chemicky upraveného bauxitu a kryolitu** s přídavkem  $\text{CaF}_2$  a  $\text{AlF}_3$  pro snížení teploty tání taveniny

kov se vylučuje na katodě (ocelová vana vyložená uhlíkem)

na grafitové anodě vzniká kyslík, jenž reaguje na  $\text{CO}_2$ , který se odvádí

# Chemická úprava bauxitu před provedením elektrolýzy

Bauxit obsahuje mnoho nečistot:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , křemen, hlinitokřemičitany aj.

Chemické odstranění nečistot je založeno na rozpustnosti bauxitu v alkalickém prostředí:



následuje filtrace od nečistot a okyselení roztoku pomocí  $\text{CO}_2$



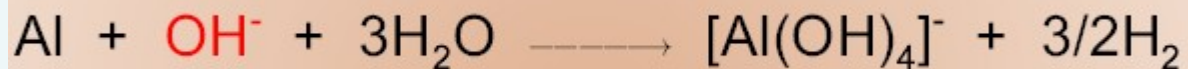
elektrolýza  $\text{Al}_2\text{O}_3$

# Vlastnosti hliníku

- ❖ tvorba kovalentních sloučenin
- ❖ kovalentní vazby vzhledem k nízké elektronegativitě (hliník je považován na rozdíl od boru za kovový prvek) jsou silně polární
- ❖ iontový charakter vykazují jen sloučeniny s nejelektronegativnějšími partnery, např.  $\text{AlF}_3$
- ❖ ve sloučeninách je obvyklé koordinační číslo 4 ( $\text{sp}^3$  hybridizace) nebo 6 ( $\text{sp}^3\text{d}^2$ )
- ❖ nejběžnější oxidační číslo hliníku je **III+**
- ❖ jsou známy sloučeniny s oxidačním číslem **I+** ( $\text{AlCl}$ )
  
- ❖ hliník je stříbrolesklý, měkký, velmi lehký kujný kov
- ❖ poměrně dobrý vodič
- ❖ je odolný vůči vzdušné korozi v důsledku vzniku kompaktní vrstvičky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu kovu
- ❖ nereaguje ani s vodou; pouze po odstranění ochranné povrchové vrstvy oxidu nebo hydroxidu např. amalgamací pomocí rtuti

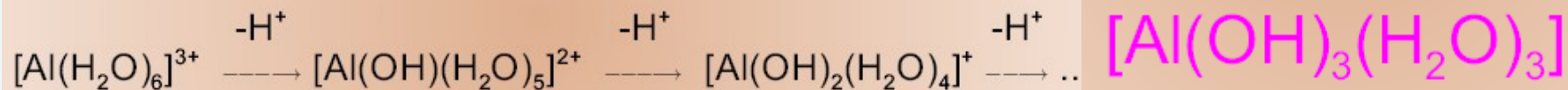
# Chemické chování hliníku

**Hliník je amfoterní** – rozpouští se jak v kyselinách, tak v loužích



Pozn.: koncentrované oxidující kyseliny hliník pasivují

Soli hlinité podléhají **hydrolýze**



Např.

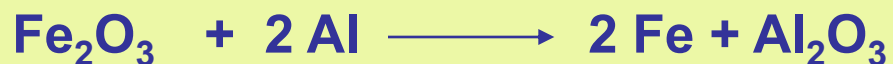
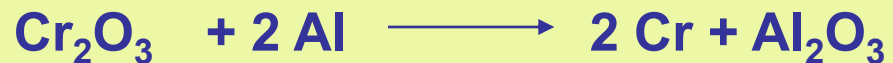


# Chemické chování hliníku

## Přímé reakce hliníku

- ❖ s kyslíkem má hliník vysokou afinitu a slučuje se na  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- ❖ se sírou vzniká  $\text{Al}_2\text{S}_3$
- ❖ s halogeny odpovídající halogenidy  $\text{AlX}_3$ , resp.  $\text{Al}_2\text{X}_6$
- ❖ s dusíkem  $\text{AlN}$
- ❖ s fosforem fosfid  $\text{AlP}$
- ❖ s uhlíkem karbid  $\text{Al}_4\text{C}_3$  (reakcí s vodou vzniká methan)

Reakce s **kyslíkem** za zvýšení teploty je silně exotermická (**aluminotermie**)

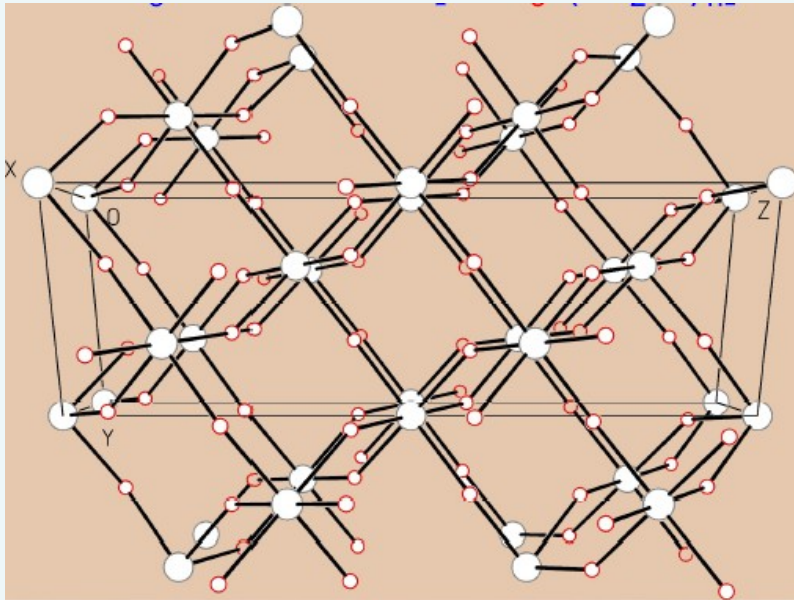


“termit” – používá se ke svařování

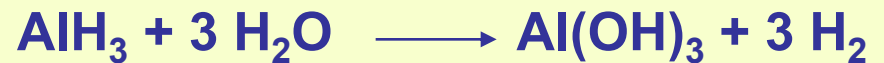
# Sloučeniny hliníku s vodíkem

## Hydrid hlinitý

Příprava a výroba



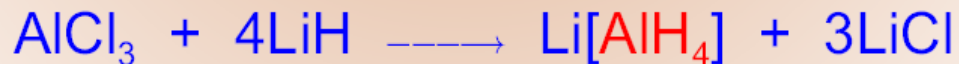
- ❖ má polymerní povahu
- ❖  $(\text{AlH}_3)_x$  s vazbami Al-H-Al
- ❖ Al je oktaedricky koordinován
- ❖ rozkládá se i vzdušnou vlhkostí



# Sloučeniny hliníku s vodíkem

## Tetrahydridohlinitany

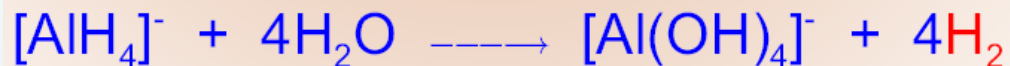
- ❖ vznikají reakcí alanu nebo halogenidů hlinitých s hydridy alkalických kovů v etheru



- ❖ v průmyslu vysokotlakou syntézou z prvků



- ❖ ve vlhkém prostředí a ve vodě hydrolyzují za vývoje vodíku



Používají se jako redukční činidla v preparativní chemii

# Sloučeniny hliníku s kyslíkem

**Oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  - bílá, značně tvrdá a velmi inertní látka

❖ vzniká spalováním kovu v kyslíku nebo termickým rozkladem hydroxidu hlinitého

❖ vyskytuje se v několika modifikacích

**korund  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$**  s anionty  $\text{O}^{2-}$  v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání a oktaedrickými dutinami, obsazenými ze dvou třetin ionty  $\text{Al}^{3+}$  ( $\rho=4 \text{ g.cm}^{-3}$ )

jsou-li zbylé dutiny obsazeny dalšími ionty, vznikají odrůdy – zbarvené drahokamy (**červený rubín s  $\text{Cr}^{3+}$** , **modrý safír s  $\text{Fe}^{3+}$** , **zelený smaragd s  $\text{V}^{3+}$** )

kubický  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (“**aktivovaný**” oxid hlinitý), který je reaktivnější s výraznými sorpčními schopnostmi; ( $\rho=3,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ), při vysoké teplotě přechází na  $\alpha$ -modifikaci

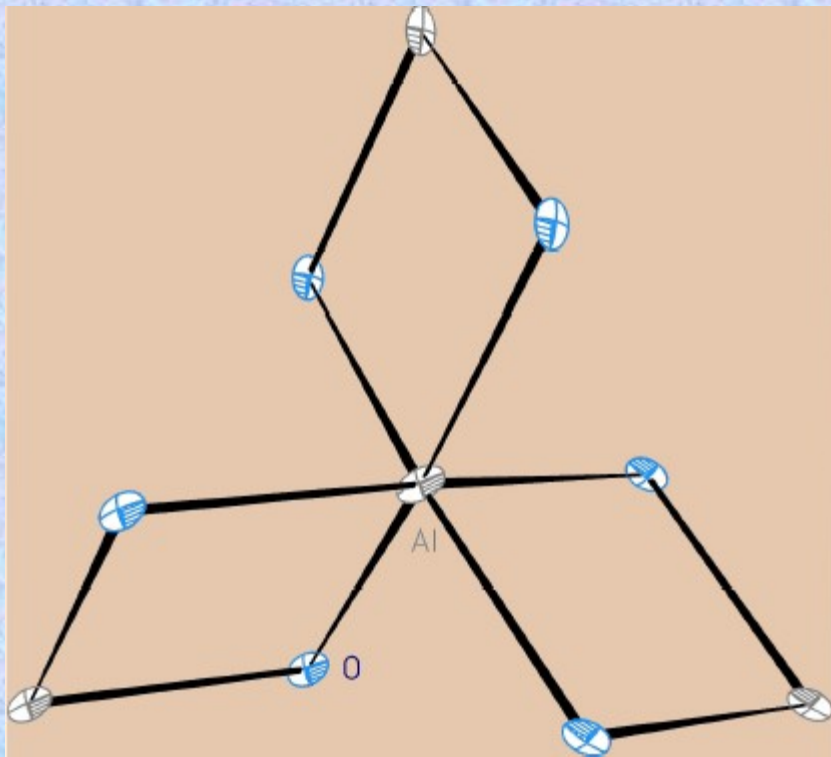
**vláknitá forma oxidu hlinitého**, patří spolu se  $\text{ZrO}_2$  mezi anorganická vlákna o průměru cca  $3 \mu\text{m}$  a délce až jednotek cm, používaná pro svou vysokou odolnost až do  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  místo zdravotně závadného azbestu, jako izolační a filtrační materiál, nosič katalyzátorů apod.

oxid hlinitý vytváří s oxidy některých kovů typu MeO podvojně oxidy  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$ , zvané **spinely** (Me = Ca, Mg aj.)

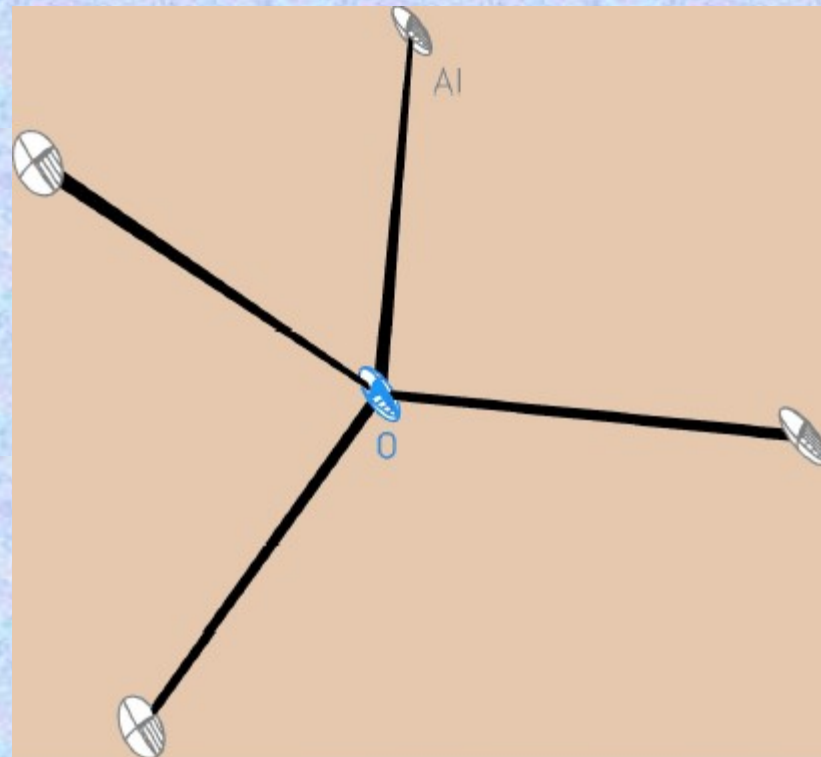
**využití:** brusné pasty, standard pro termickou analýzu, materiál pro sorpce



# Sloučeniny hliníku s kyslíkem



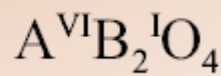
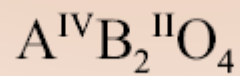
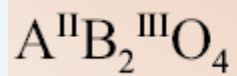
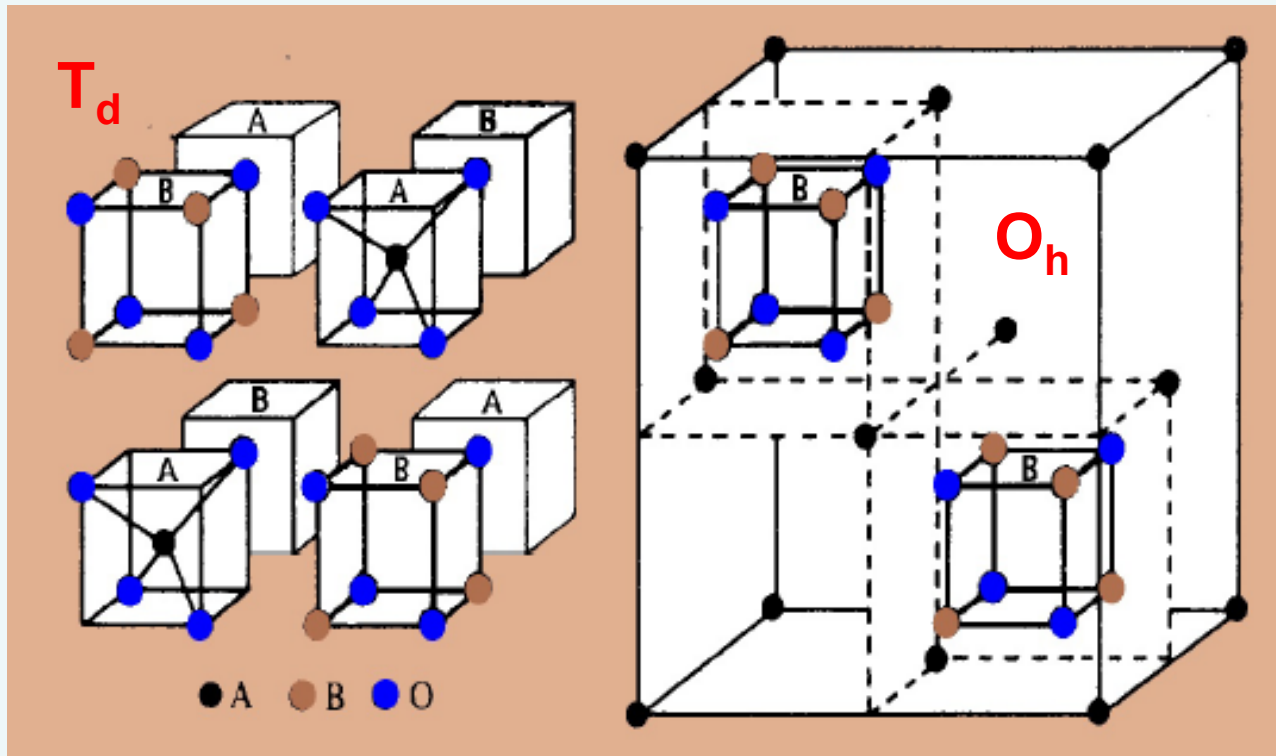
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



XX??

# Sloučeniny hliníku s kyslíkem

## Spinel $MgAl_2O_4$



?????

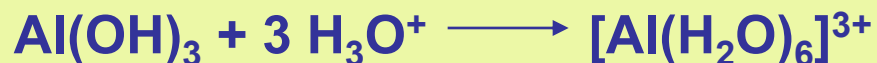
# Sloučeniny hliníku

## Oxid- hydroxid hlinitý $\text{AlO}(\text{OH})$

- ❖ je znám ve dvou formách ( $\alpha$ -diaspor a  $\gamma$ -böhmit), které jsou obsaženy v bauxitu.
- ❖ dají se získat pomalým srážením z roztoků hlinitých solí zvýšením pH.

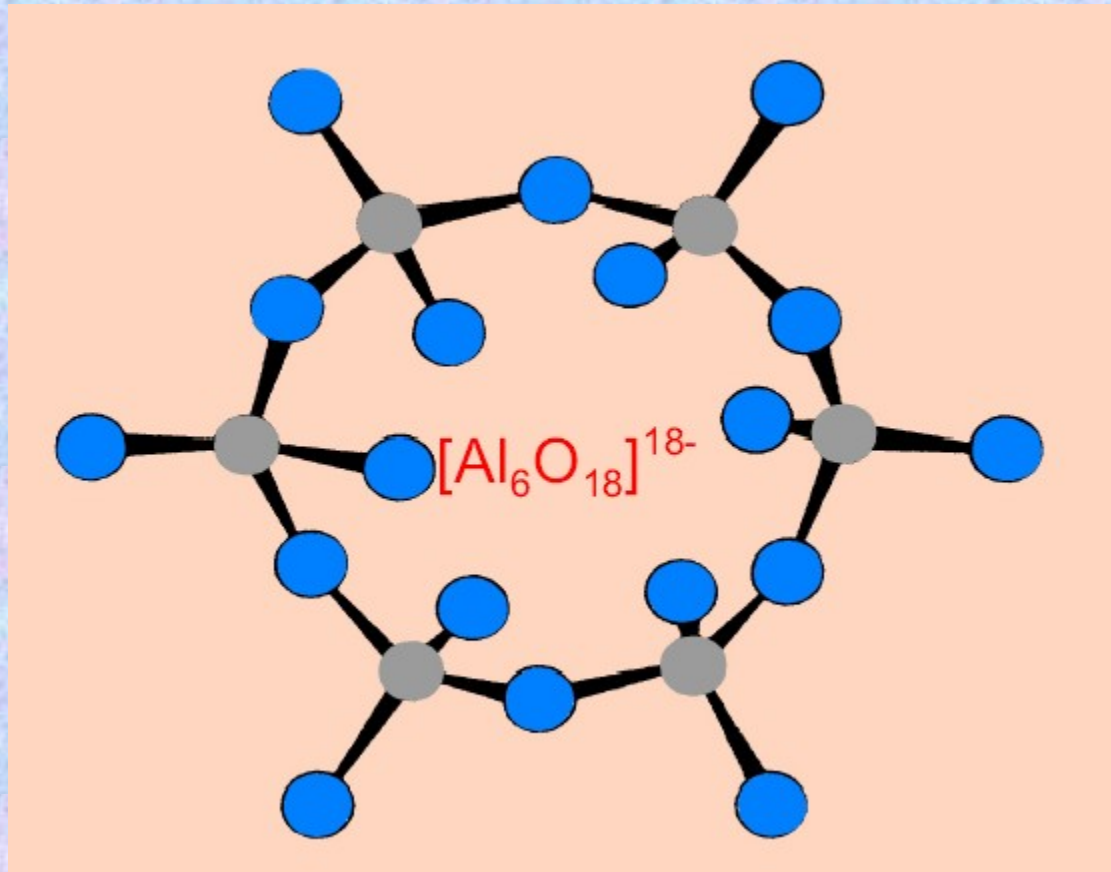
## Hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$

- ❖ existuje ve dvou modifikacích:
  - rychlým srážením uměle připravený bayerit  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$
  - běžnější  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  (gibbsit čili hydrargillit)
- ❖ bílá objemná sraženina amfoterního charakteru



- ❖ z hlinitanů je nejdůležitější  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , jenž je spolu s křemičitanem vápenatým jednou hlavních součástí portlandského cementu

# Sloučeniny hliníku



Struktura cyklického hlinitanu  $Ca_3Al_2O_6$



# Soli hlinité

## Soli hlinité

- ❖ **síran hlinitý**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $x =$  až 18), rozpustná ve vodě za hydrolýzy, takže roztok vykazuje kyselou reakci



využívá se ve vodárenství k **čiření vody**, vzniklé málo rozpustné hydroxokomplexy sorbují na svůj povrch nečistoty

- ❖ dobře rozpustný dusičnan hlinitý  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (eneahydrát)
- ❖ octan hliníý  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , užívaný v lékařství na obklady

## Kamence hlinité $\text{M}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Me = Al, Fe, Cr, V aj.)

- ❖ kamence jsou bílé (draselno- hlinitý) i různě zbarvené (fialový amonno-chromitý) a **izomorfní** (tj. jednotlivé ionty se mohou ve struktuře vzájemně zastupovat)
- ❖ je možné získat směsné krystaly různého barevného odstínu či dokonce vypěstovat krystal, obsahující v sobě dva různé kamence (uvnitř fialový a na něm rostoucí průzračně bílý)
- ❖ tvoří krychle, v jejíž rozích leží střídavě  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  a  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

# Halogenidy hliníku

**Halogenidy hlinité  $AlX_3$** , resp.  **$Al_2X_6$**  - jsou známy i  $AlX$  a  $AlX_2$



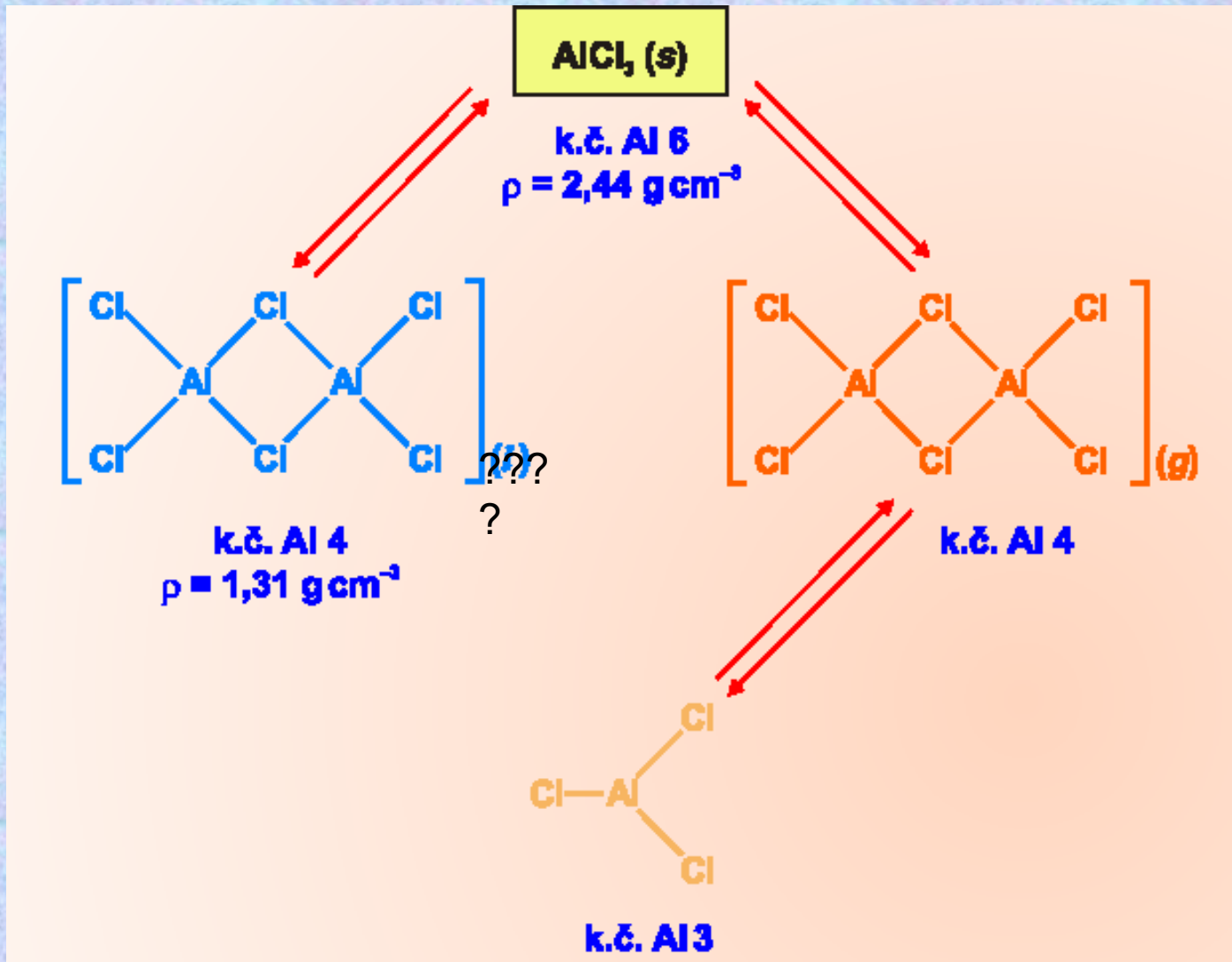
**Příprava:** reakce Al s halogenovodíky nebo přímou reakcí prvků

(kromě  $AlF_3$ )



- ❖ nejstálejší je fluorid  $AlF_3$ , je typickou iontovou sloučeninou s vysokou teplotou tání (nad  $1200^\circ C$ ), existuje ve dvou modifikacích  $\alpha$  a  $\beta$
- ❖ ostatní halogenidy snadno tvoří dimerní molekuly  $Al_2X_6$  se dvěma halogenidovými můstky mezi atomy kovu (jde o dva tetraedry  $AlX_4$  spojené přes hranu)
- ❖ z vodných roztoků krystalují jako hexahydráty  $AlX_3 \cdot 6 H_2O$
- ❖ bezvodé je zahřátím nelze připravit, protože uvolněnou vodou hydrolyzují

# Halogenidy hliníku



**Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>** slouží jako katalyzátor mnohých organických reakcí, používá se jako katalyzátor Friedel-Craftsových reakcí



# Sloučeniny hliníku

Příklad F.-C- syntézy

# Komplexní sloučeniny hliníku

## Komplexní sloučeniny hliníku

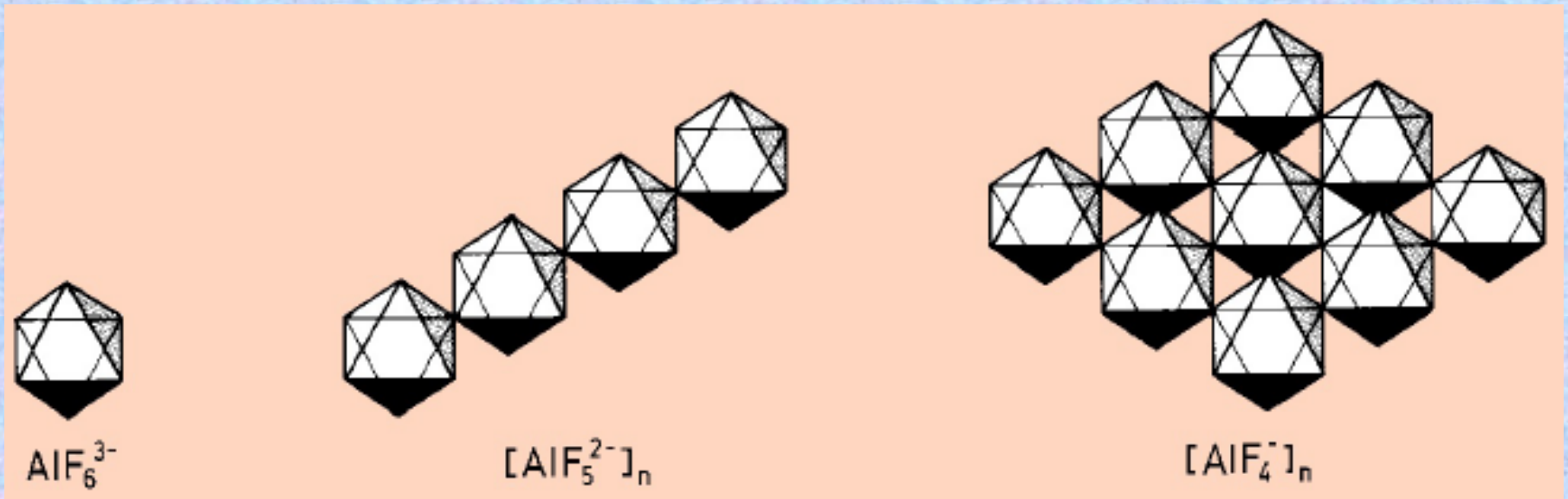
Ve vodném roztoku  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Hliník v aniontových ligandech s k.č. 4 -  $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{AlX}_4]^-$

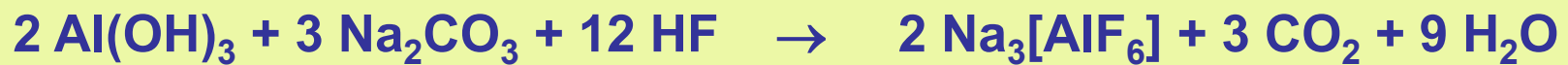
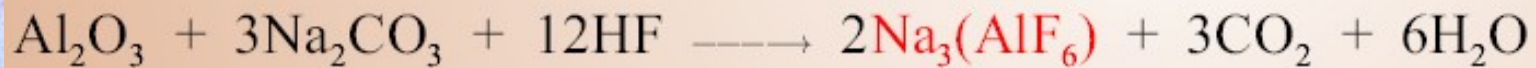
Hliník v aniontových ligandech s k.č. 6 -  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

# Komplexní sloučeniny hliníku

## Fluorohlinityny

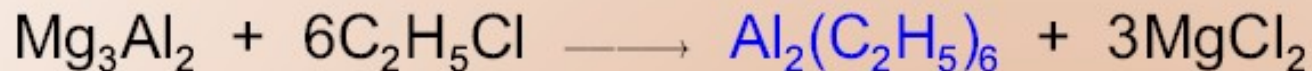


kryolit



Kryolit se využívá především při výrobě hliníku elektrolýzou

# Organokovoné sloučeniny hliníku



v syntéze slouží k alkylacím

Jde o velmi reaktivní, na vzduchu samozápalné látky, prudce reagující s vodou



Pozn.: spolu s  $\text{TiCl}_3$  našly tyto látky významné použití jako **Ziegler-Nattovy katalyzátory** při polymeraci olefinů

# Využití hliníku

❖ **lehké konstrukční slitiny pro letecký, kosmický a automobilový průmysl**

*dural (Al + Cu + Mg + Mn)*

*magnalium*

*elektron*

*silumin (s křemíkem)*

- ❖ **samotný hliník má použití v elektrotechnice (vodiče)**
- ❖ **jako redukční činidlo (aluminotermie)**
- ❖ **výroba tenkých fólií (alobal)**
- ❖ **některé sloučeniny hliníku se používají jako katalyzátory**