

Hliník

Výskyt hliníku:

třetí nejrozšířenější prvek, je rozptýlen v přírodě hlavně ve formě hlinítokřemičitanů (živce, slídy, zeolity, ve zvětralé podobě jde o 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 CaF_2 a AlF_3 pro snížení teploty tání taveniny

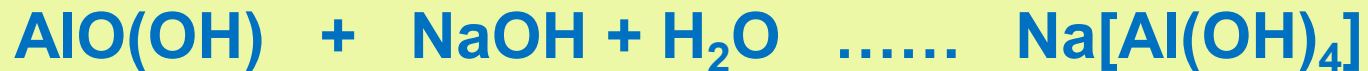
kov se vylučuje na katodě (ocelová vana vyložená uhlíkem)

na grafitové anodě vzniká kyslík, jenž reaguje na CO_2 , který se odvádí

Chemická úprava bauxitu před provedením elektrolýzy

Bauxit obsahuje mnoho nečistot: Fe_2O_3 , křemen, hlinitokřemičitany, aj.

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



následuje filtrace od nerozpustných nečistot a okyselení roztoku pomocí CO_2



následuje elektrolýza roztaveného Al_2O_3

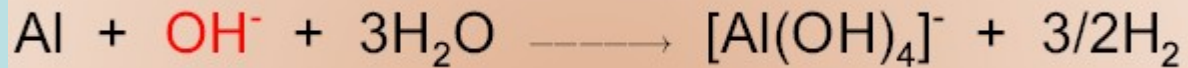
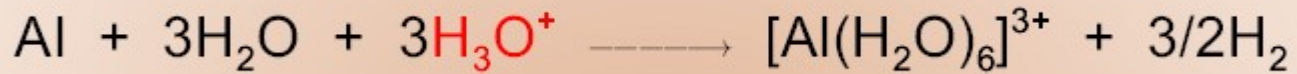
Vlastnosti hliníku

- ❖ hliník je stříbrolesklý, měkký, velmi lehký kujný kov
- ❖ poměrně dobrý vodič
- ❖ tvorba iontových i 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. AlF_3
- ❖ ve sloučeninách je obvyklé koordinační číslo 4 (sp^3 hybridizace) nebo 6 (sp^3d^2)
- ❖ nejběžnější oxidační číslo hliníku je **III+**
- ❖ jsou známy sloučeniny s oxidačním číslem **I+** (AlCl)

- ❖ je odolný vůči vzdušné korozi v důsledku vzniku kompaktní vrstvičky Al_2O_3 na povrchu kovu
- ❖ nereaguje ani s vodou; pouze po odstranění ochranné povrchové vrstvy oxidu nebo hydroxidu, např. amalgamací pomocí rtuti

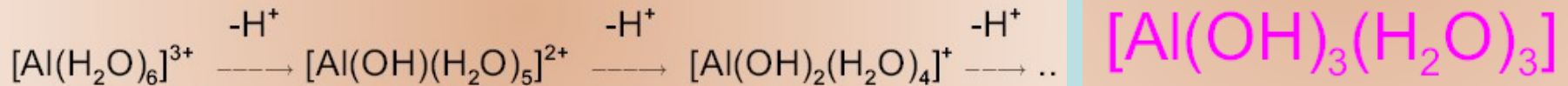
Chemické chování hliníku

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



Pozn.: koncentrované oxidující kyseliny, např. HNO_3 , hliník pasivují

Soli hlinité v důsledku vysoké povrchové hustoty náboje **kationtu hlinitého** podléhají **hydrolýze**

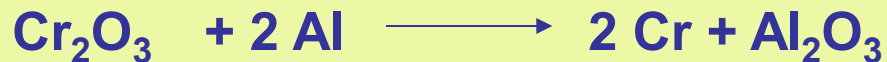


Chemické chování hliníku

Přímé reakce hliníku

- ❖ s kyslíkem má hliník vysokou afinitu a slučuje se na Al_2O_3
- ❖ se sírou vzniká Al_2S_3
- ❖ s halogeny odpovídající halogenidy AlX_3 , resp. Al_2X_6
- ❖ s dusíkem AlN
- ❖ s fosforem fosfid AlP
- ❖ s uhlíkem karbid Al_4C_3 (reakcí s vodou vzniká methan)

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

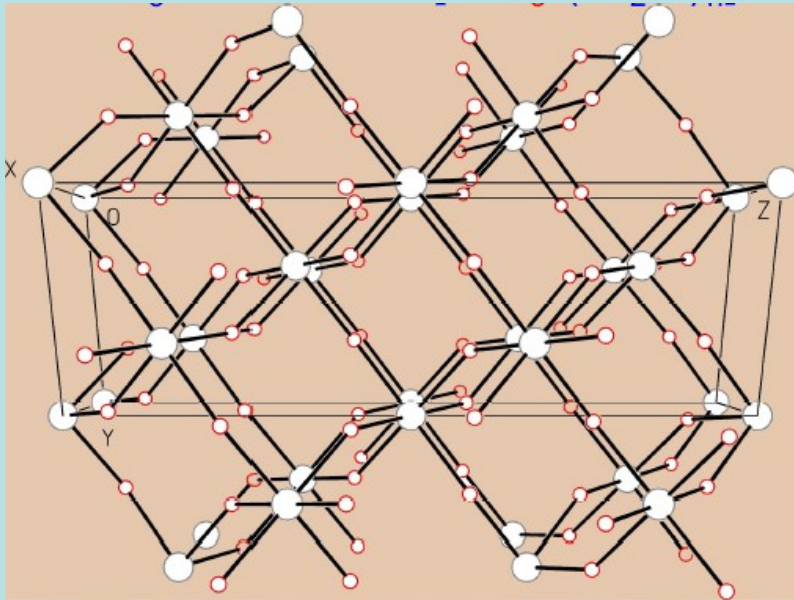
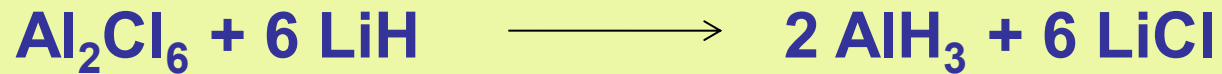


“termit” – používá se ke svařování

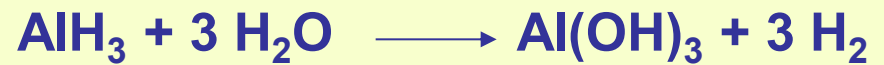
Sloučeniny hliníku s vodíkem

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 kyslíkem

Oxid hlinitý Al_2O_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 O^{2-} v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání a oktaedrickými dutinami, obsazenými ze dvou třetin ionty Al^{3+} ($\rho = 4 \text{ g cm}^{-3}$)

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

oxid hlinitý vytváří s oxidy některých kovů typu MeO podvojně oxidy MeAl_2O_4 , zvané **spinely** (Me = Ca, Mg aj.)

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

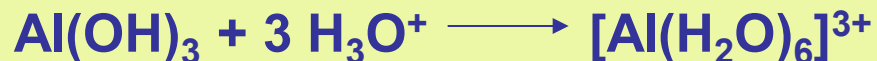
Sloučeniny hliníku

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

- ❖ je znám ve dvou formách (α -diaspor a γ -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

Soli hlinité

Soli hlinité

- ❖ **síran hlinitý** $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x =$ až 18), rozpustný ve vodě za hydrolyzy, 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 hlinitý $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, dříve užívaný v lékařství na obklady (otoky)

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) látky a jsou **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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 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



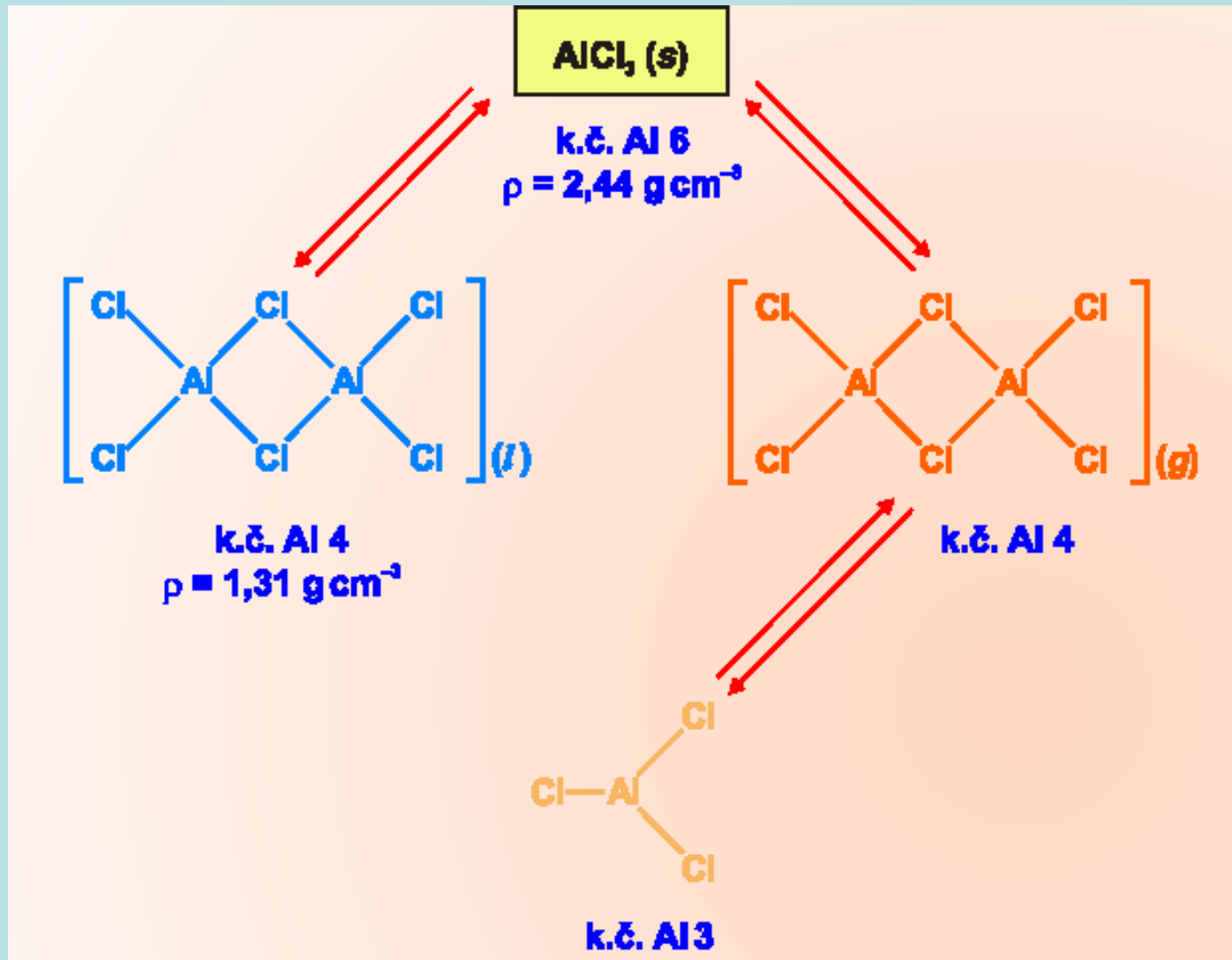
Příprava: reakce Al s halogenovodíky nebo přímou reakcí prvků

(kromě AlF_3)



- ❖ nejstálější je fluorid **AlF_3** , je typickou iontovou sloučeninou s vysokou teplotou tání (nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$), existuje ve dvou modifikacích α a β
- ❖ ostatní halogenidy snadno tvoří v bezvodém prostředí **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

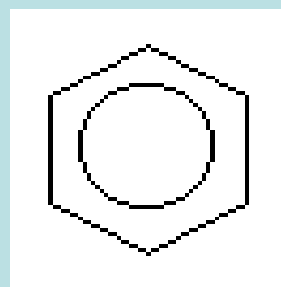
Halogenidy hliníku



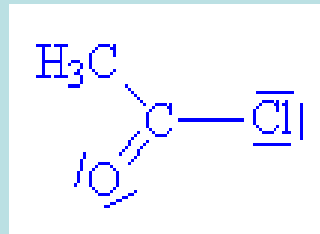
Al₂Cl₆ slouží jako katalyzátor mnohých organických reakcí, používá se jako katalyzátor Friedel-Craftsových reakcí

Sloučeniny hliníku

Friedel-Craftsova acylace



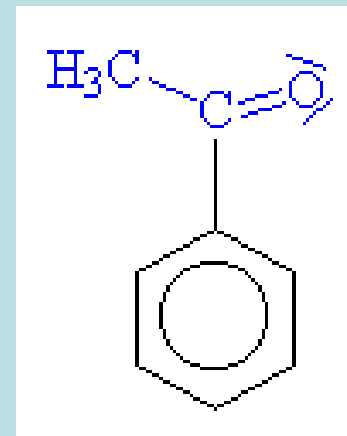
+



katalyzátor AlCl₃



-AlCl₃.HCl



Komplexní sloučeniny hliníku

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

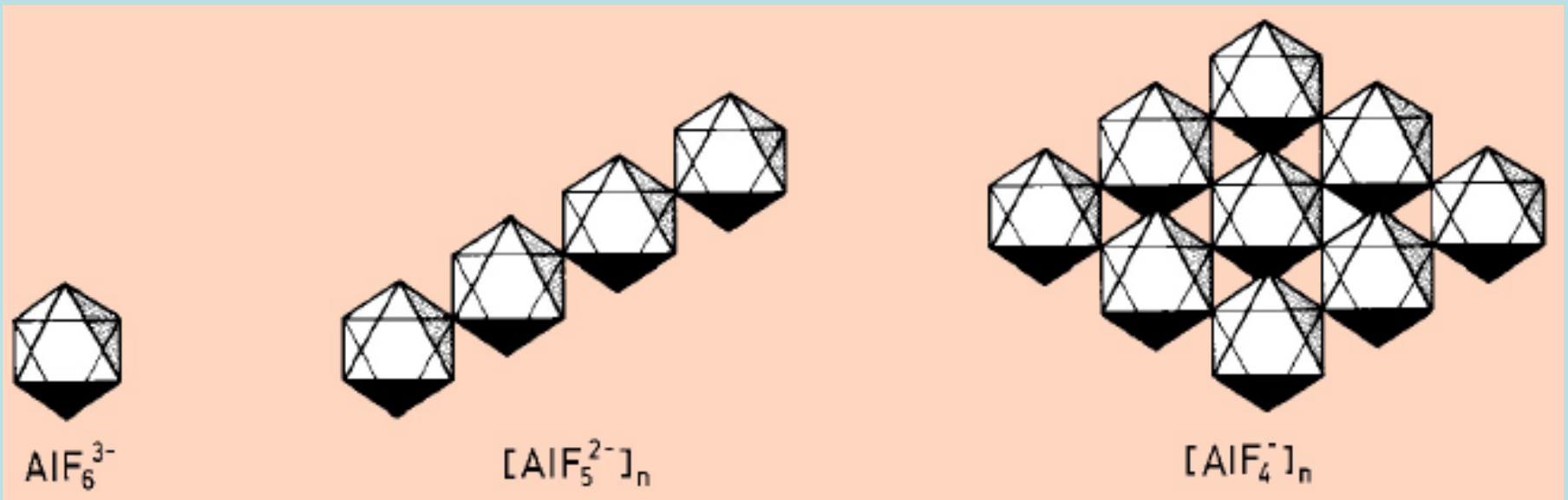
Hliník v aniontových komplexech s k.č. 4 - $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$

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

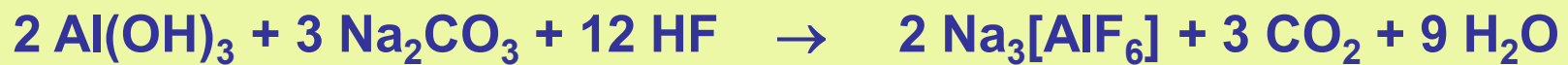
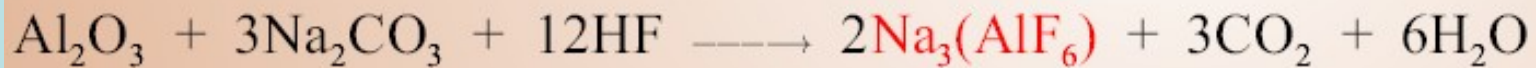
chelát

Komplexní sloučeniny hliníku

Fluorohlinityny

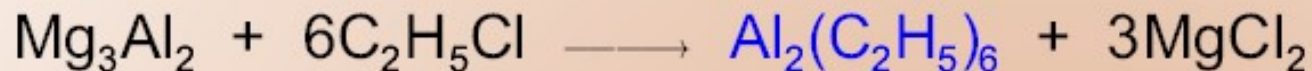


kryolit



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 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**

Nepřechodné kovy 13. skupiny

Ga, In, Tl

Typické stříbroleské kovy, měkké, s vysokým leskem

Ga, In, Tl

Výskyt a použití

Ga (19 ppm)	In (1,2 ppm)	Tl (1,2 ppm)
<ul style="list-style-type: none">▪ v bauxitu▪ ve sfaleritu▪ doprovází uhlík	Získává se elektrolýzou při výrobě jiných prvků (Pb a Zn)	Dělení od kovových prvků obsažených v kouřových plynech.
existenci předpověděl Mendělejev (eka-aluminium)	<ul style="list-style-type: none">▪ Nízkotající slitiny▪ Tavné pojistky▪ Pájky vhodné pro spojování kovu s nekovem▪ Součást tranzistorů (InP)	je jedovaté ⇒ v technologii se nepoužívá TlBr a TlI – v IČ spektroskopii (propouštějí dlouhovlnné IČ)

Použití kovového gallia (a jeho slitin nebo binárních kovových sloučenin)

- používá se i při výrobě **lehkoavitelných slitin**.
- **v elektronice** (tranzistory a především světlo emitujících diody v polovodičových technologiích).
- **arsenid, fosfid a fosfoarsenid gallia - polovodiče**, využívají se kromě diod také v tranzistorech, laserech, počítačové a kopírovací technice.
- **GaAs** (isoelektronový s Ge) převádí elektrickou energii na koherentní světlo (již zmíněné laserové dioda, LED).
- Dále se užívá jako **dopant do jiných polovodičů**.
- Používá se také při výrobě **ferritů a granátoidu GGG** (Gadolinium Gallium Garnet) pro laserovou techniku.
- **Plní se jím speciální křemenné teploměry, použitelné v rozmezí -15 °C až 1000 °C.**
- výroba **speciálních zrcadel**

Fyzikální vlastnosti Ga, In, Tl

	³¹ Ga	⁴⁹ In	⁸¹ Tl
Počet izotopů	2	2	2
Elektronegativita	1,6	1,7	1,8
Teplota tání /°C	30	157	304
Teplota varu /°C	2403	2080	1467

Oxidační stavy Ga, In, Tl

Ga	I	(II)	III
In	I	(II)	III
Tl	I (red.)	(II)	III (ox.)

Efekt inertního elektronového páru

V kamencích v ox.
stupních I a III

Sloučeniny Ga, In, Tl

	Chalkogenidy Ga	Chalkogenidy In	Chalkogenidy Tl
S	Ga ₂ S, GaS, Ga ₂ S ₃	In ₂ S, InS, In ₂ S ₃ , In ₄ Se ₂ , aj.	Tl ₂ S, TlS, Tl ₂ S ₃ , Polysulfidy Tl (I)
Se	Ga ₂ Se, GaSe, Ga ₂ Se ₃		Tl ₂ Se, TlSe, Tl ₂ Se ₃
Te	GaTe, Ga ₂ Te ₃		poTl ₂ Te ₃

Pozn: většina chalkogenidů má využití v polovodičové technologii