

# Hliník Al

Patří do 13. skupiny, jeho elektronová konfigurace je  $[\text{Ne}]3s^23p^1$

## Vazebné možnosti

Al se zapojuje do vazby všemi 3 elektrony, jediný stabilní oxidační stav je III. Protože elektropozitivita atomu Al je podstatně nižší než např. u alkalických kovů, je pro něj **charakteristická tvorba polárních vazeb s převažujícím podílem kovalentnosti**. (Pouze při vazbě s nejelektonegativnějšími nekovy, F a do jisté míry i O, přibližuje se iontovost vznikajících vazeb hranici 50% a snad ji i překračuje.

Koordinace: tetraedrická (hybridizace  $sp^3$ , koord. č. 4), oktaedrická nebo pyramidální

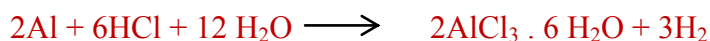
**Výjmečný je případ, kdy atom Al nabývá oxidačního stavu I.** Lze si představit, že elektrony  $3s^2$  přitom zůstávají lokalizovány na atomu kovu a na vazbě se podílí jediný elektron  $3p^1$ . Takové sloučeniny jsou velmi nestálé v kondenzovaných stavech a jejich chemické chování lze jen obtížně studovat. Přesto má existence jedné takové sloučeniny, intermediálně vznikajícího chloridu hlinného  $\text{AlCl}$  klíčovou úlohu v průmyslové výrobě kovového Al tzv. subchlorickým procesem.

## Chemické vlastnosti Al

Kovový Al je technicky velmi významný kov. Jeho mechanické vlastnosti lze výrazně zlepšovat legováním. Je sice poměrně elektropozitivní a měl by reagovat s vodou a vzdušnou vlhkostí, ale vznik vrstvičky oxidu na povrchu hliníku i jeho slitin brání průběhu této reakce.

Práškový Al shoří po zapálení oslnivým plamenem na oxid. Poměrně dobře reaguje Al také s ostatními nekovy. Jako příklad produktů těchto reakcí lze uvést  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cl}_3$  aj. Významná je schopnost elementárního Al odnímat oxidům kovů jejich O a vyredukovávat kovy.

Al se rozpouští v neoxidujících kyselinách a hydroxidech kovů za vývoje vodíku:

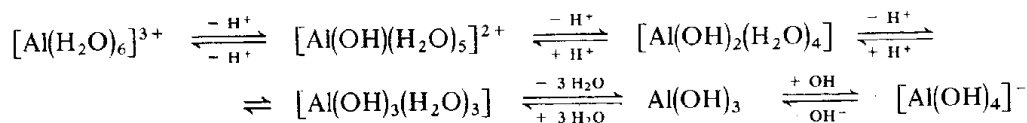


Při styku kovu s oxidující kyselinou dochází k jeho pasivaci (samovolná nebo řízená tvorba ochranné vrstvy na povrchu kovu). Proto jsou slitiny Al vhodným materiálem pro výrobu kontejnerů na dopravu koncentrované kyseliny dusičné.

## Sloučeniny Al

Oxid a hydroxid hlinitý jsou amfoterní látky. Kationty  $\text{Al}^{3+}$  jsou ve vodném roztoku stálé jen v hydratované formě tedy např jako ion  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , a pouze tehdy, je-li prostředí silně kyselé. Při vzrůstu pH roztoku probíhá hydrolytická reakce kationtů, odštěpí se z nich protony,

vznikají příslušné hydroxokomplexy a eliminací molekul vody se posléze vylučuje jen částečně hydratovaný hydroxid typu  $\text{Me}(\text{OH})_3$ . Vytvoříme-li v roztoku vysloveně alkalické prostředí, rozpouštějí se hydroxidy na *hydroxohlinitan*y. (viz schéma)



Pro všechny ionty kovů třetí hlavní skupiny PSP je **charakteristická schopnost vystupovat běžně jako středové atomy koordinačních sloučenin**. Tendence ke zvyšování koordinačního čísla u atomů těchto prvků se projevuje již ve struktuře jejich prostých binárních sloučenin. Např. ***chlorid hlinitý tvoří v plynné nebo kapalně fázi dimerní molekuly  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$***  (koordinační číslo Al je 4). Mnohé z těchto dimerních molekul při vytváření krystalových mřížek ještě více prohlubují svou asociaci a vytvářejí vrstevnaté polymerní mřížky. Příčinou toho je nevyhovující tvorba iontových vazeb. Přitom trojice elektronů ve valenční sféře těchto atomů dovoluje vytvořit pouze 3 jednoduché vazby  $\sigma$ . Takto vzniklé jednoduché molekuly jsou elektronově deficitní a mají vysloveně charakter Lewisových kyselin. Za těchto okolností sdružení molekul, spojení se zvýšením koordinačního čísla atomu kovu na 4, anebo též vytvoření delokalizované vazby  $\pi$  v molekule, jsou jedinné dvě cesty umožňující snížit energii vazeb ve sloučenině. Iontovejší sloučeniny hliníku stabilizují asociaci svých molekul.

Z ***koordinačních sloučenin*** kovů 3. hlavní skupiny jsou **ve vodných roztocích nejběžnější a nejstálější aquakomplexy, hydrokomplexy a halogenokomplexy** a též smíšené komplexy s některými organickými a anorganickými molekulami jako ligandy. Koordinační číslo středových atomů dosahuje hodnoty 4, 6 někdy 5. Proto **typickými ligandy jsou u těchto sloučenin halogenidové ionty**. Běžnou částicí je např.  $[\text{AlF}_6]^{3-}$

**Velmi významné jsou *organokovové sloučeniny***. Jsou to především látky o stechiometrickém složení, vyjádřeném vzorcem  $\text{R}_3\text{Al}$ ,  $\text{R}_2\text{AlY}$  a  $\text{RAlY}_2$  (R = alkyl nebo aryl, Y = H, F, Cl, I, Br, OR, CN aj.) Tyto elektronově deficitní látky jsou většinou dimerní a mají stejné prostorové uspořádání a tetraedrickou koordinaci na atomech hliníku, jakou jsme poznali u  $\text{AlCl}_3$ .

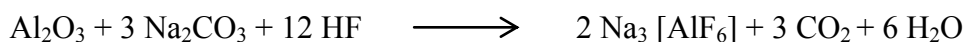
## Výroba a použití

Z jeho sloučenin se v největším množství vyrábí ty, které slouží v metalurgii tohoto kovu. Jsou to především  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  a  $\text{AlF}_3$ .

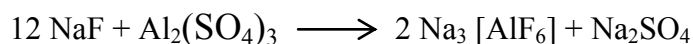
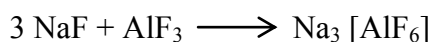
Mimo to patří k dalším důležitým sloučeninám hliníku  $\text{AlCl}_3$  a hydrohlinitan alkalických kovů.

Hlavním surovinovým zdrojem pro výrobu sloučenin Al je bauxit. Při výrobě samotného Al a jeho slitin i jako významný nosič katalyzátorů, sorpční činodlo a plnivo.

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (kryolit) se vyrábí reakcí vodného roztoku HF s oxidem hlinitým a uhličitánem sodným:

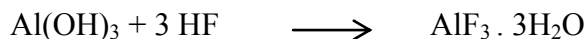


Někdy se připravuje i reakcí NaF s AlF<sub>3</sub> nebo síranem hlinitým:



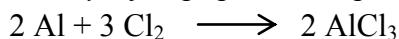
**Kryolit má kromě metalurgie Al využití též ve sklářství a při výrobě smaltů.**

K průmyslové výrobě fluoridu hlinitého AlF<sub>3</sub> se nejčastěji využívá neutralizační reakce

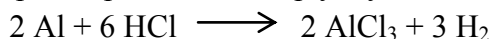


Vyloučený hydrát se zahříváním na 400 až 500 °C převádí na bezvodou sůl. Ta slouží k výrobě kryolitu nebo se přímo použije jako složka tavné lázně při elektrolýzách při výrobě Al.

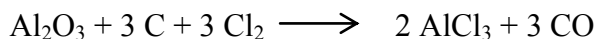
Chlorid hlinitý bývá připravován přímým slučováním Al z hliníkového odpadu s Cl:



Lze též použít při reakci Al s plynným HCl



nebo redukční oxidací Cl:



**Chlorid hlinitý má velké uplatnění v organické syntéze, především jako katalyzátor Friedelových-Craftsových reakcí, chlorační a kondenzační činidlo a katalyzátor při krakování a dehydrogenaci uhlovodíků.**

**Jako specifická redukční činidla nacházejí v organické i anorganické syntéze upotřebení tetrahydridohlinitany a některé jejich deriváty.** Náročnou přímou syntézou z prvků se vyrábí Na[AlH<sub>4</sub>] při 140 °C za tlaku v rotoku tetrahydrofuranu.