

**Prvky III. hlavní
skupiny (B, Al, Ga,
In, Tl)**

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H	<i>ns</i>										<i>np</i>								He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	<i>(n-1)d</i>										Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Ha															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Historie

- sloučeniny B a Al známy od starověku
- 1808 připraven nečistý bór, kvalitní až v roce 1892
- 1827 první příprava hliníku
1854 výroba redukcí draslíkem nebo elektrolýzou, kov velmi drahý, vystavován s korunovačnými klenoty a používán na císařských recepcích
- 1886 zvládnuta průmyslová výroba hliníku elektrolýzou oxidu v roztaveném kryolitu

Historie

- **1861 spektroskopicky objeveno Tl**
- **1863 spektroskopicky objeveno In**
- **existenci gallia předpověděl Mendělejev v roce 1870, objeveno spektroskopicky ve sfaleritu v roce 1875**

Vlastnosti prvků III. hlavní skupiny

konfigurace ns^2np^1

stálost vyššího

oxidačního stavu

se postupně snižuje:

B a Al jen M^{+III} (+ B^{-III})

Ga a In převážně M^{+III} , méně M^{+I}

Tl převážně Tl^{+I} , omezeně Tl^{+III}

bor nekov až polokov, ostatní kovy

	X	t.t. (°C)
B	2,04	2180
Al	1,47	660
Ga	1,82	30
In	1,49	157
Tl	1,44	303

Borité suroviny

Boritany colemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$,

borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, hlavní suroviny,

USA a Turecko (95 % světových zásob)

Sassolin H_3BO_3 pouze lokálně (Itálie)

Boritokřemičitany danburit $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,

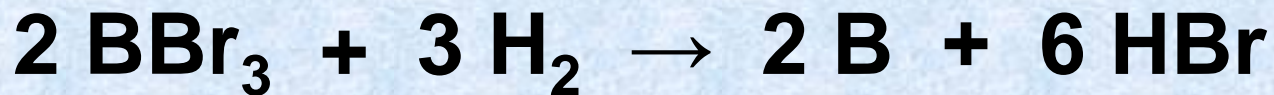
datolit $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ Rusko

Doplnění

- 1. Boritany vápenaté z Turecka jsou hlavní surovinou pro výrobu sloučenin bóru, u nás v Uhříněvsi. Boritany vápenaté jsou rozloženy za tepla kyselinou sírovou a vzniklý sádrovec s nečistotami je odfiltrován. Po ochlazení krystaluje kyselina boritá. Reakcí s odpovídajícím množstvím sody vzniká roztok boraxu. Hlavními produkty je kyselina boritá a borax pro zdravotnictví, sklářství, výrobu pracích prášků (peroxoboritany) atd.**

Bor

- **Velmi obtížná příprava v čistém stavu**
redukcí oxidu hliníkem, chloridu zinkem
nebo (nejčistší) bromidu vodíkem na
žhaveném vlákně



několik alotropických krystalických fází,
nemají praktický význam

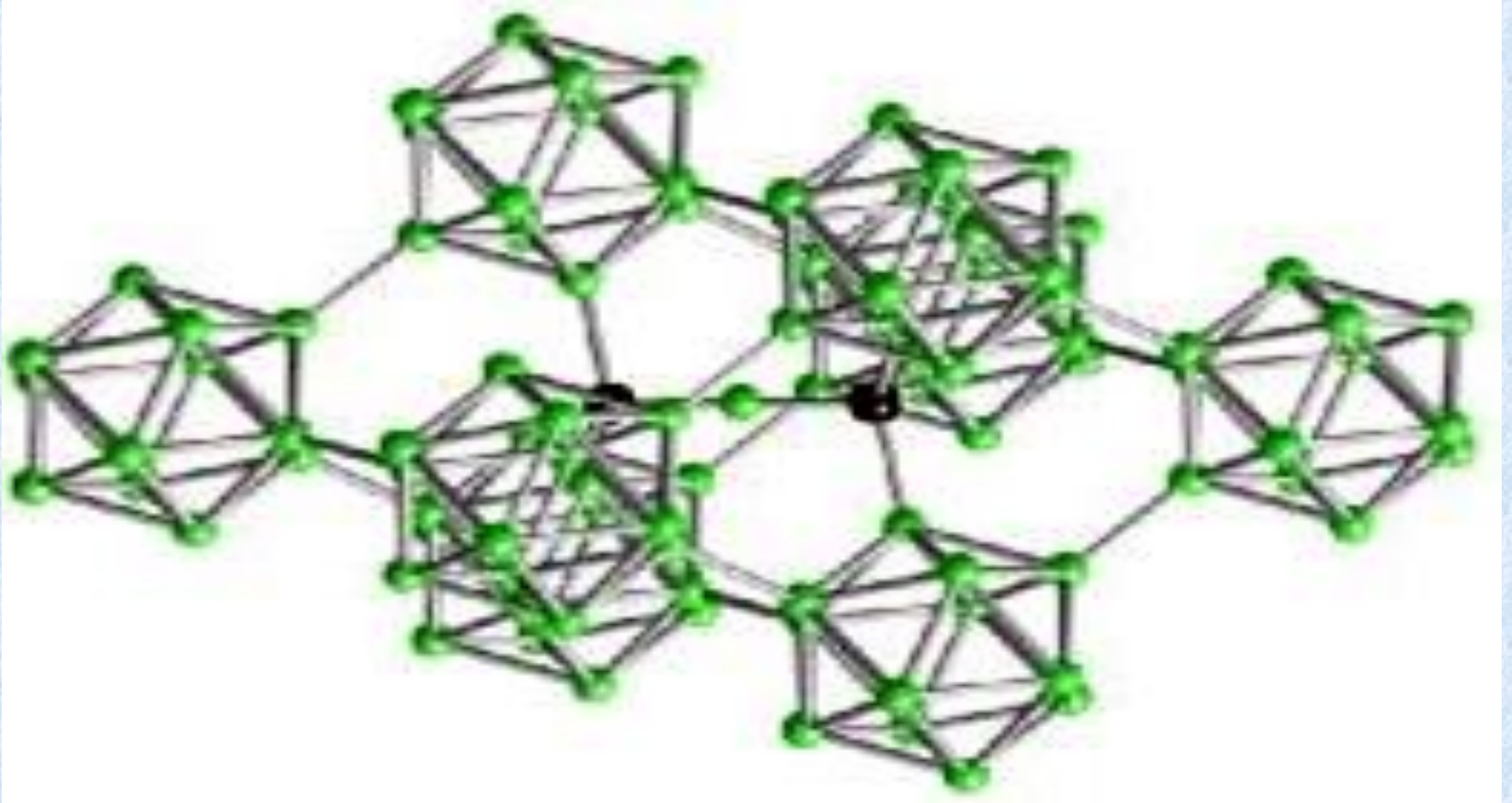
Bor přímo reaguje s F a za vyšší teploty
i s dalšími halogeny a nekovy, **ne s H₂**

Boridy

Sloučeniny boru s kovy, ve kterých má bor záporné oxidační číslo (–III, většinou však velmi nestandardní stechiometrické poměry v důsledku tvorby skupin atomů boru, od M_5B po MB_{66})

Ve struktuře většinou menší skupiny, řetězce, oktaedry nebo ikosaedry B_{12}

Struktura B₄C

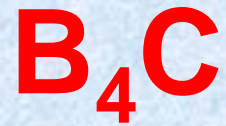


Boridy

Některé boridy jsou mimořádně tvrdé, chemicky odolné a žáruvzdorné, elektricky vodivé

body tání až přes 3000 °C (např. ZrB_2)

Příprava přímou reakcí prvků, reakcí oxidů s borem nebo reakcí B_2O_3 nebo B_4C s prvkem v redukčním prostředí (C , H_2)



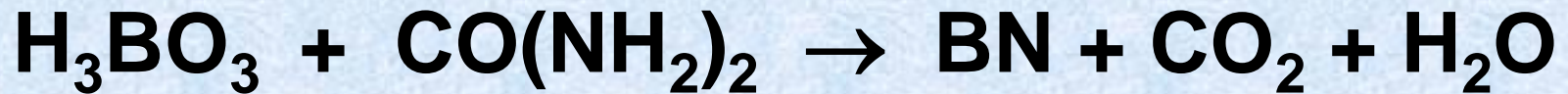
Použití: Neutronové štíty, kontrolní tyče v jaderných reaktorech, brusivo, leštící přípravky, obložení brzd, pancíře

Vlákna B_4C do kompozitů (křídla letadel)

I jiné boridy mají uplatnění, např. TiB_2 k výrobě lopatek plynových turbin

Nitrid boru BN

Šesterečný BN



500 až 950 °C, NH_3

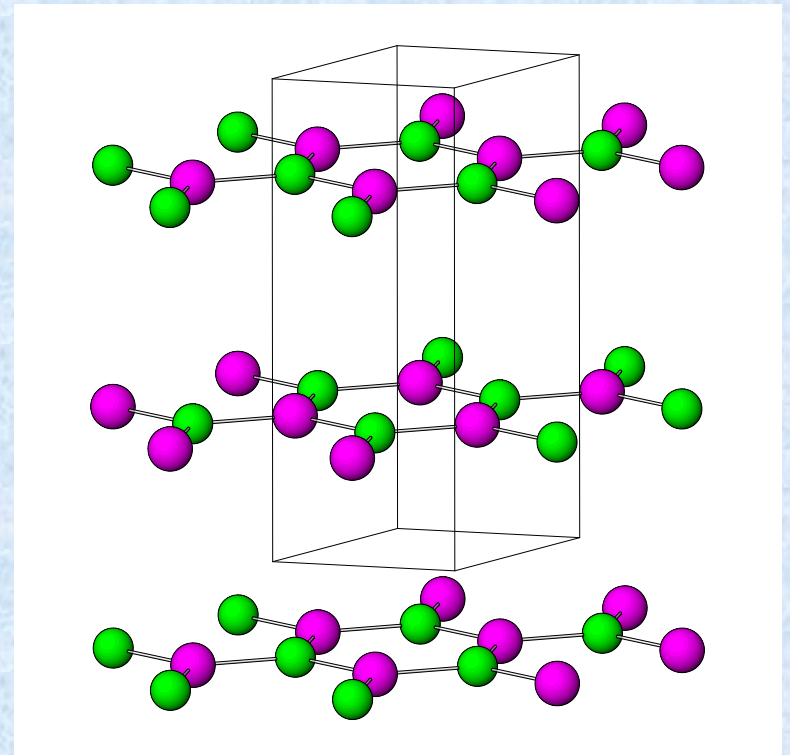
vrstevnatá struktura

podobná grafitu,

elektrický izolant,

výborný vodič tepla

bílý grafen



Doplnění

1. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ je močovina, reakce probíhá v atmosféře
čpavku
2. Šesterečný BN jako bílý grafen má velikou budoucnost
v mikroelektronice

Nitrid boru BN

Kubický BN

ze šesterečného při 1800 °C a 8500 GPa

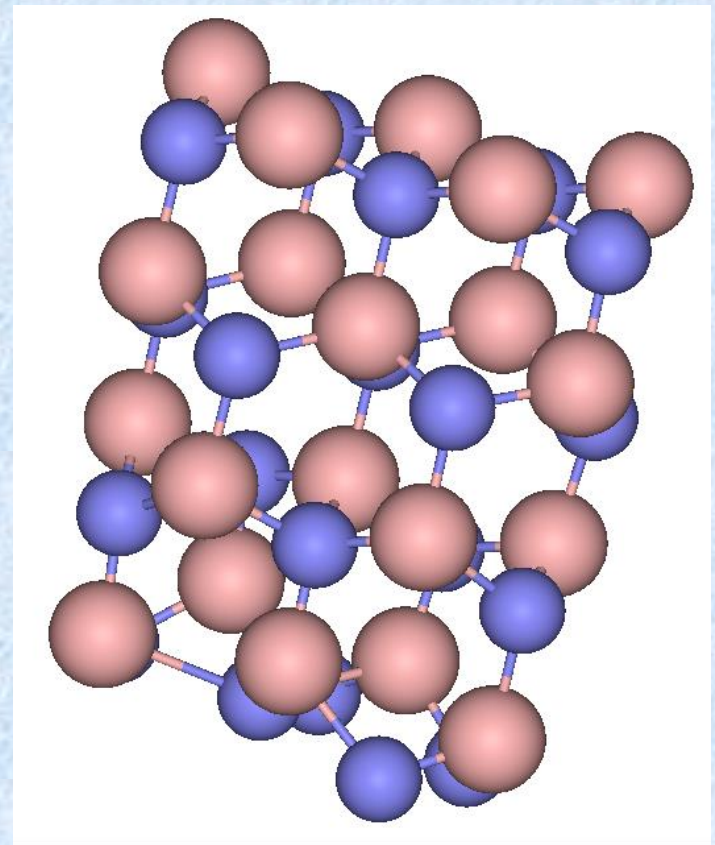
diamantová struktura

mimořádně tvrdý,

brusné nástroje,

některé vlastnosti

lepší než diamant



Borany

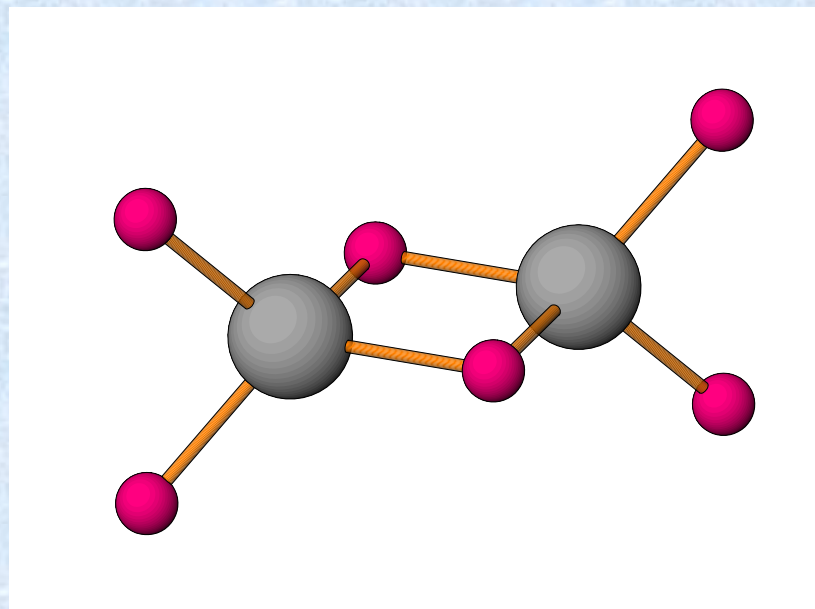
Sloučeniny B_nH_m , řada sloučenin, velmi rozdílné struktury



základní člen

diboran B_2H_6

trojstředová vazba

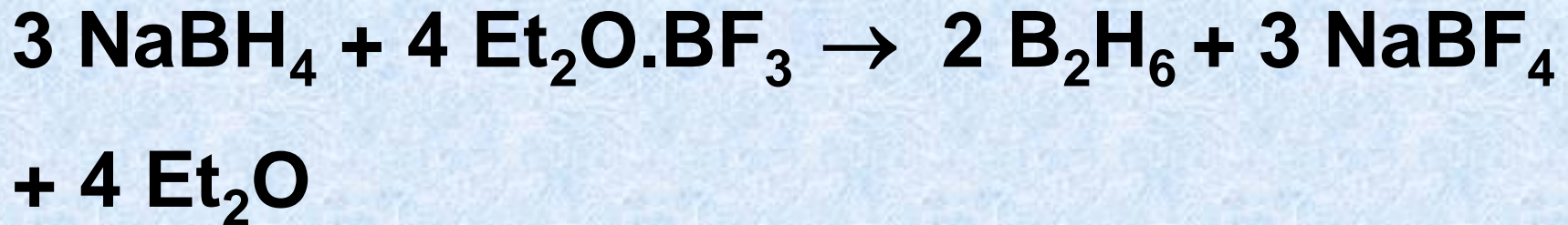
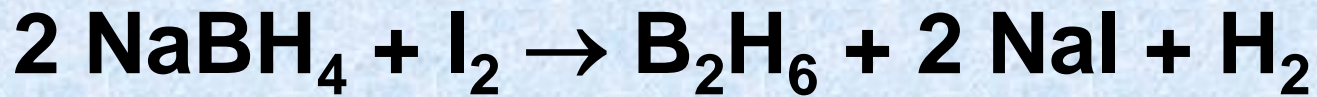


Doplnění

- 1. Borany jsou českou specialitou, původně byly vyvíjeny jako raketové palivo, po jejich nahrazení pro tento účel jinými systémy ale Ústav anorganické chemie AV ČR v Řeži u Prahy v jejich zkoumání pokračoval a dostal se do čela světového výzkumu v této oblasti. Hlavní zaměření je na přípravu a studium nových typů materiálů.**

Diboran

Výroba B₂H₆

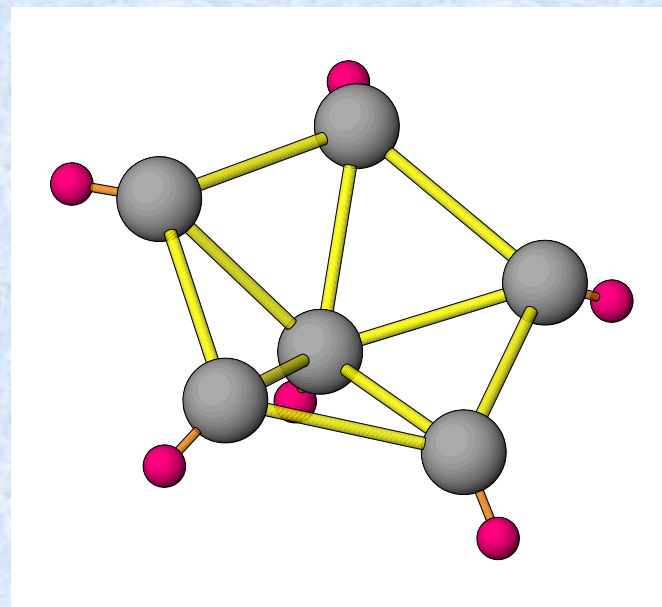
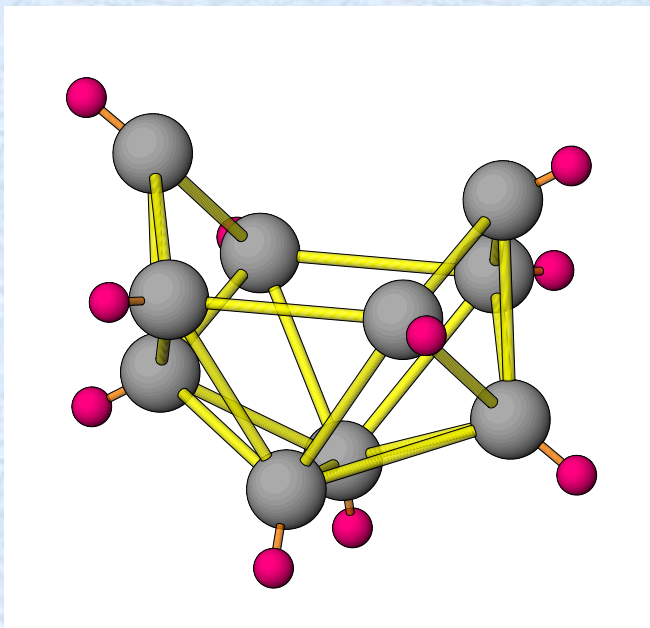


Výchozí surovina pro výrobu ostatních boranů, samozápalný



Další borany

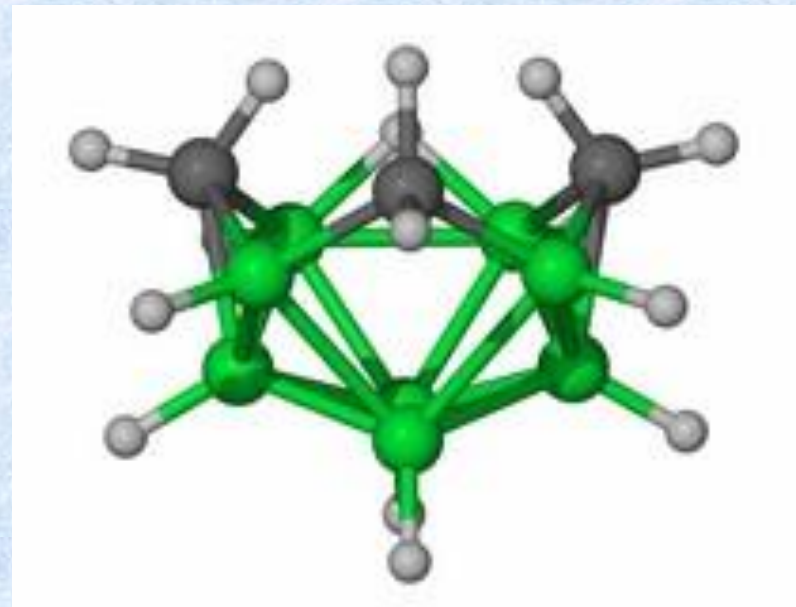
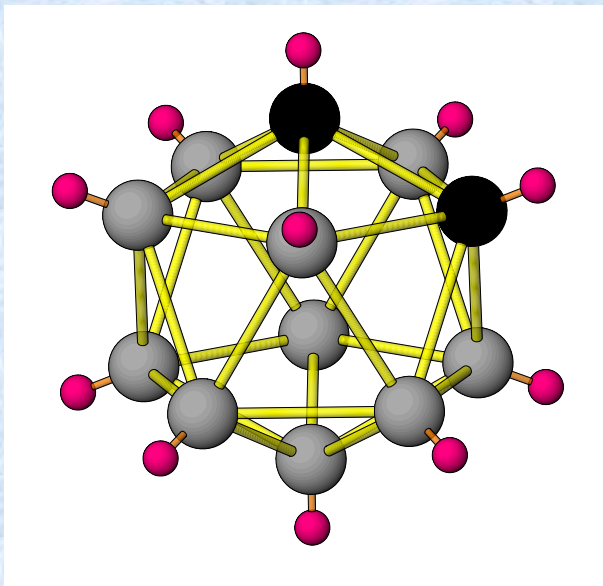
Velmi složité struktury, příprava
pyrolýzou diboranu za určitých podmínek
a s katalyzátory, **raketové palivo**



Karborany

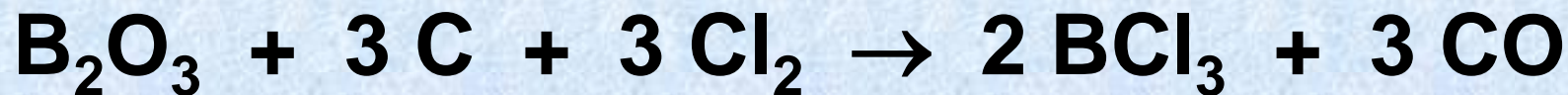
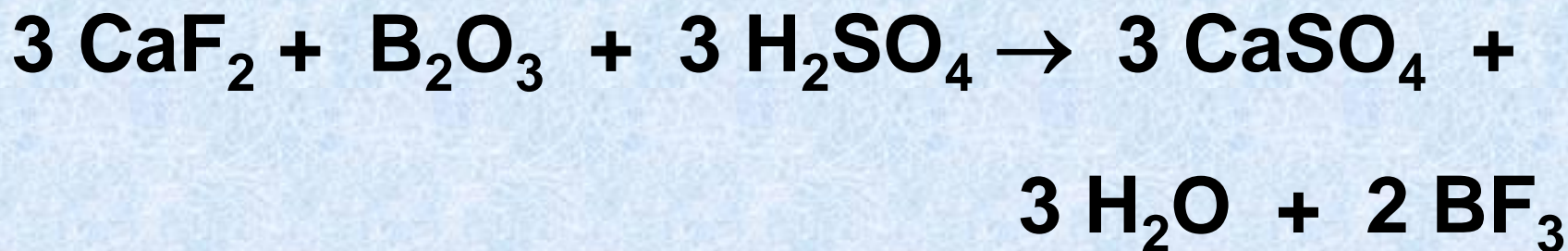
Borany s atomy uhlíku ve struktuře

**Proti boranům stálejší, materiály pro
nanoelektroniku, speciální plasty, léky**



Halogenidy boru

Trihalogenidy BX_3 monomerní, molekuly tvaru rovnostranného trojúhelníka, hybridizace sp^2 , BF_3 a BCl_3 plyny, BBr_3 kapalina, BI_3 nízkotající pevná látka

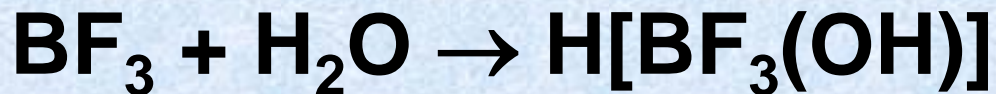
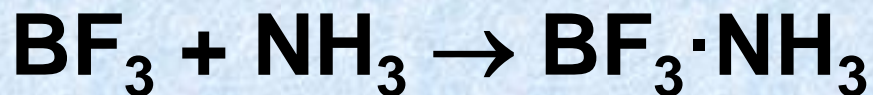


Halogenidy boru

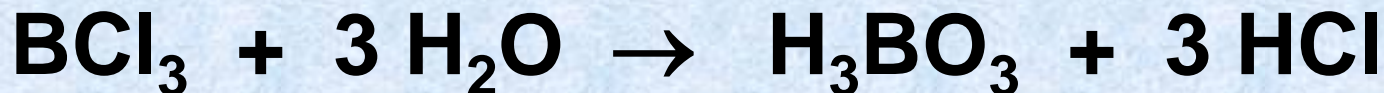
**Elektronově deficitní struktury BX_3
(Lewisovy kyseliny) ochotně reagují
s molekulami s volnými elektronovými
páry (Lewisovy báze) za vzniku aduktů
(komplexů). Vazba je donor – akceptorová.**

Halogenidy boru

Reakce BF_3



Reakce BCl_3 (obdobně BBr_3 a BI_3)



použití: Friedel-Craftsovy syntézy

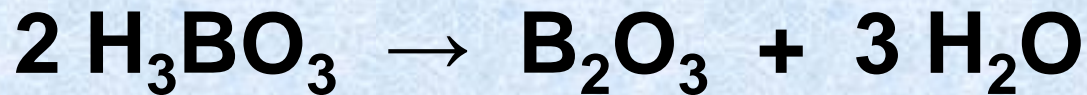
Doplnění

- 1. Velmi výrazný rozdíl v chování fluoridu a chloridu boritého**
- 2. Fluorid nebo chlorid boritý jsou často součástí organických katalyzátorů, tam je možné se s nimi setkat**

Oxid boritý

Oxid B_2O_3 je vysoce hygroskopický a velmi obtížně krystaluje (lehce tvoří sklo)

Příprava oxidu dehydratací H_3BO_3



Dehydratace je nedokonalá (stopy vlhkosti)

Roztavený B_2O_3 lehce rozpouští většinu oxidů kovů za vzniku boritanových skel, obdoba křemičitých skel

Doplnění

- 1. Příprava dokonale bezvodého oxidu boritého je velmi obtížná, tento oxid však je velmi hygroskopický a nemá praktický význam**

Kyseliny borité

Kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3

v roztoku se chová jako jednosytná slabá kyselina $H[B(OH)_4]$, silná závislost rozpustnosti ve vodě na teplotě, nejběžnější sloučenina boru, výroba rozkladem boritanů kyselinami široké použití v keramice (glazury), sklářství (boritokřemičitá skla Pyrex a Simax), zdravotnictví, prací prášky

Doplnění

- 1. Závislost rozpustnosti kyseliny borité ve vodě na teplotě je extrémní, při 0 °C je rozpustnost pouze 2,7 g na 100 ml vody, při 100 °C už 37,5 g na 100 ml vody, tj. skoro 14x vyšší**

Kyseliny borité

Kyselina hydrogenboritá HBO_2

příprava opatrnou dehydratací H_3BO_3 ,
polymerní struktura, skelný vzhled

Kyseliny polyborité

složité struktury aniontů složené
z planárních jednotek BO_3 a
tetraedrických BO_4 , v roztoku nestálé,
anionty běžně v boritanech

Doplnění

- 1. Při rozpouštění složitějších alkalických boritanů ve vodě (nebo jiných boritanů v kyselinách) je výsledným produktem v roztoku kyselina trihydrogenboritá respektive její aniont dihydrogenboritanový. Původní složitější aniontové boritanové struktury se tedy hydrolyzují a rozpadají.**

Boritany

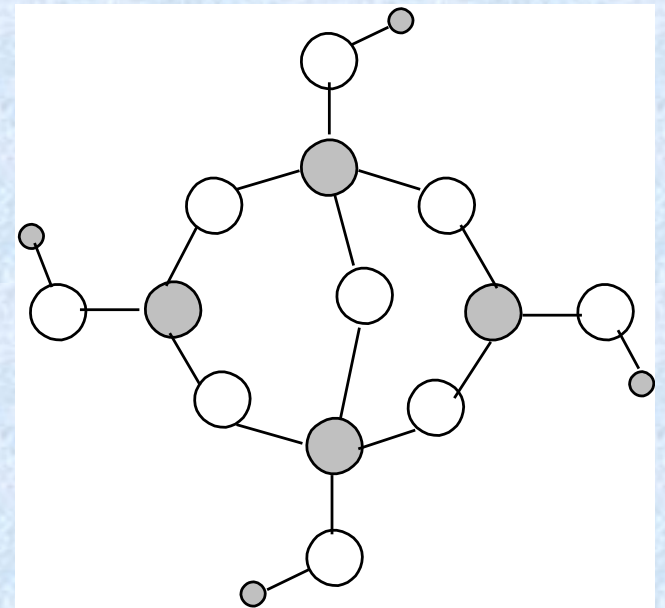
Soli různých kyselin boritých, některé mají velmi složité anionty

**$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
dekahydrát tetraboritanu
disodného – borax**

přesněji:

$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

použití jako H_3BO_3



Výskyt hliníku

Hliník je značně rozšířený (třetí v pořadí po O a Si, 8,3 hmot. % zemské kůry), ale obsažen je hlavně v horninotvorných minerálech (hlinitokřemičitanech živcích, pyroxenech, amfibolech, slídách atd.).

Pro výrobu hliníku jsou vhodné pouze tzv. bauxity (směs několika minerálů oxid-hydroxidů hlinitých).

Výskyt Ga, In a Tl

- **Gallium** nízký obsah a malý význam, doprovází hliník v bauxitu a získává se jako vedlejší produkt při výrobě hliníku
- **Indium** nízký obsah a malý význam, doprovází zinek ve sfaleritu, vedlejší produkt při výrobě zinku
- **Thallium** nízký obsah a malý význam, doprovází olovo v galenitu, vedlejší produkt při výrobě olova

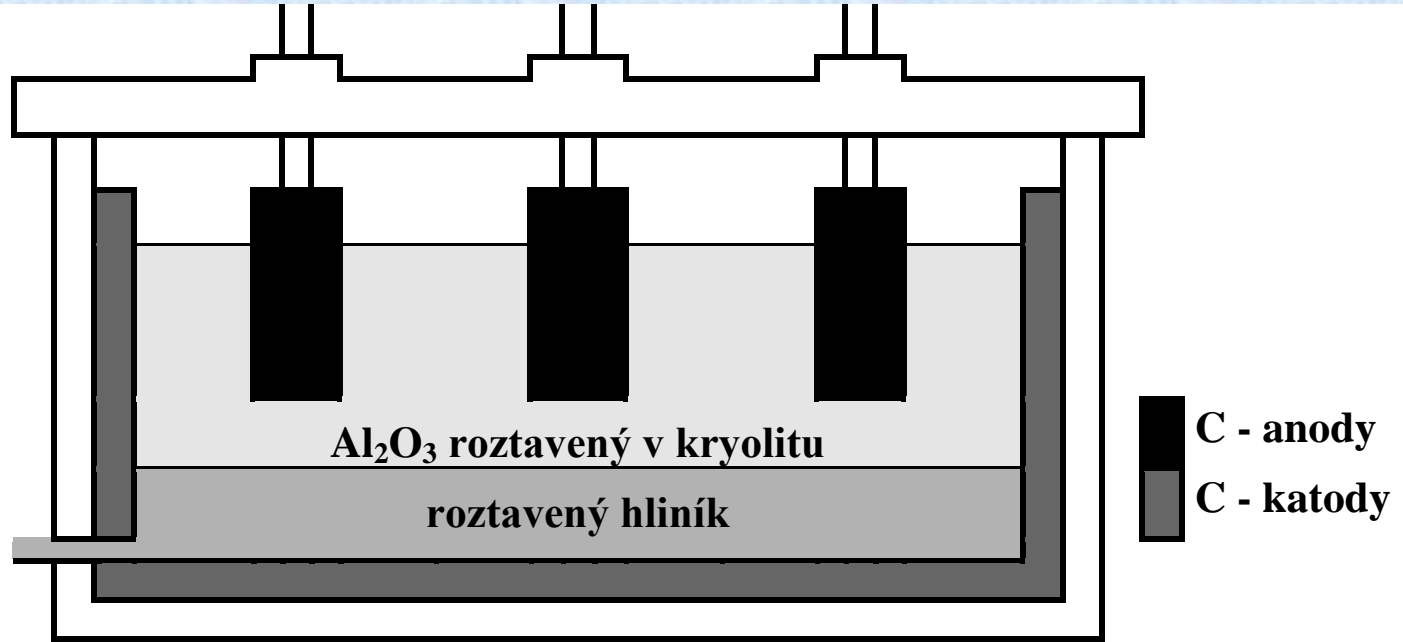
Výroba hliníku

Výhradním výrobním postupem je oddělení hliníku z bauxitu Bayerovým procesem a elektrolýza oxidu hlinitého rozpuštěného v roztaveném kryolitu $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

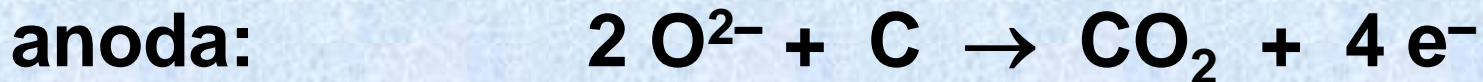
Bayerův proces

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
v autoklávu, po ochlazení a zředění opět vypadne $\text{Al}(\text{OH})_3$, který se teplem dehydratuje na Al_2O_3

Výroba hliníku



960 °C, velká spotřeba elektrického proudu



Doplnění

- 1. Bauxit vzniká specifickým způsobem zvětrávání hornin s vysokým obsahem hliníku v podmínkách tropů s vysokým úhrnem srážek. Proto se vyskytuje hlavně v tropickém pásu (nebo v místech, ve kterých byly v minulosti tropické podmínky). Hlavní centra těžby Austrálie, Čína, Guinea atd., v Evropě první naleziště ve Francii (vesnice Les Baux-de-Provence), které dalo také bauxitu jméno, menší naleziště i v Maďarsku.**
- 2. Výroba hliníku je extrémně náročná na elektrickou energii a tak je výroba hliníku vázána hlavně na blízkost vodních elektráren (Čína, Rusko, Kanada, Norsko)**

Použití kovů

- **Hliník** hlavně konstrukční slitiny
- **Gallium** hlavně GaAs pro polovodičové aplikace
- **Indium** nízkotavné pájky, polovodičové materiály InP, InAs a InSb
- **Thallium** infračervené materiály, **velmi jedovaté**

Halogenidy hliníku

AlF_3 typicky iontová sloučenina, netěkavá
a ve vodě nerozpustná

příprava:



lehce tvoří komplexní soli



Doplnění

- 1. Kryolit se původně těžil na jediném známém ložisku v Grónsku, to je však vytěžené a proto se všechny kryolit pro elektrolytickou výrobu hliníku vyrábí synteticky**

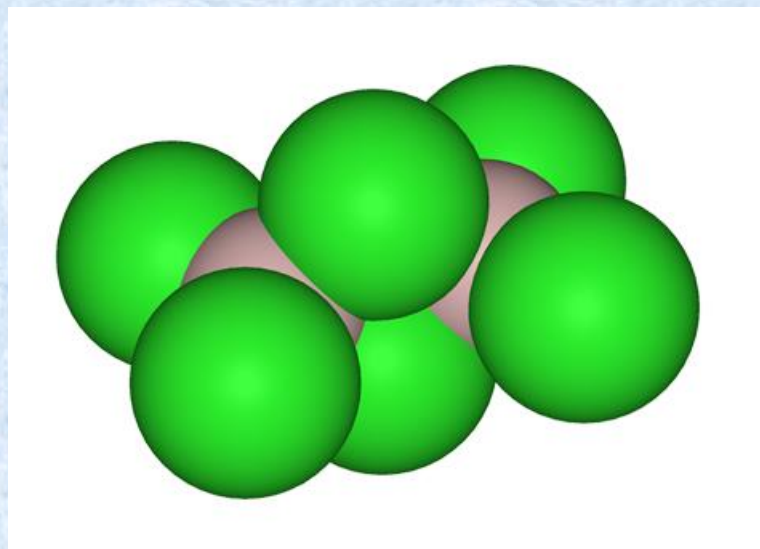
Halogenidy hliníku

AlCl_3 bezvodý tvoří dimer, použití jako Friedel-Craftsovy katalyzátory

$\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ úplně jiná struktura

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

komplexní kationt,
koordinací číslo 6,
oktaedr



Oxidy a hydroxidy hlinité

Al_2O_3 několik modifikací, nejstálejší
 α - Al_2O_3 korund, mimořádně tvrdá látka,
nelze jí rozpustit v žádném roztoku,
pouze tavením s KHSO_4
Příprava: zahříváním všech ostatních
oxidů a hydroxidů na teploty nad $850\text{ }^\circ\text{C}$
Použití: brusný materiál, přírodní barevný
jako drahokam (rubín, safír)

Drahokamové odrudy korundu

rubín

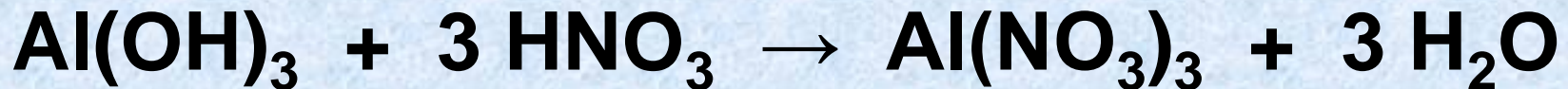


safír



Oxidy a hydroxidy hlinité

- Al_2O_3 modifikace γ - Al_2O_3 , měkká látka s velkým povrchem, dobře rozpustná v kyselinách a loužích, použití v chromatografii
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfnní nebo krystalický, několik modifikací (v přírodě gibbsit), typické amfoterní chování



Oxidy a hydroxidy hlinité

- **Al(O)OH nebo AlO(OH) hydroxid-oxid hlinitý, v několika modifikacích, v přírodě diaspor a boehmit**

Všechny uvedené oxidy, hydroxidy a hydroxid-oxidy složkami bauxitu

Soli hlinité

V hydratovaných solích kationty $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, iontové struktury, řada solí rozpustných ve vodě (dusičnan, síran), fosforečnan nerozpustný, jednoduchý uhličitan se netvoří

Při pH 3 až 5 se začíná vylučovat amorfni hydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$

Kamence $\text{M}^{+1}\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$), podvojně sírany, velmi dobře rozpustné ve vodě a dobře krystalizující

Doplnění

- 1. Hliník není biogenní prvek a v těle se vyskytuje velmi omezeně. Již řadu let se hovoří o jeho nebezpečnosti až jedovatosti v potravinách a některé studie dávají do souvislosti hliník a Alzheimerovu chorobu. Proto je jeho obsah omezován, není však zakázán (například v některých lécích). Hlavní nebezpečí pochází z vaření zvláště kyselých (s octem) nebo silně alkalických potravin v hliníkovém nádobí. Při něm přechází do roztoku značné množství hlinitých solí. Také po použití alobalu při grilování může potravina obsahovat zvýšený obsah hlinitých solí. Proto je vhodné na to pamatovat.**

Soli Ga, In a Tl

- **Soli gallia** s Ga^{3+} obdobou solí hliníku, existují i sloučeniny Ga^+ s malou stálostí
- **Soli india** obdobné jako gallia, In již nemá amfoterní charakter a nerozpouští se v alkáliích
- **Soli thallia** jsou typické kationtem Tl^+ tvořícím ve vodě velmi málo rozpustný TlCl , vzácné soli Tl^{3+} jsou velmi silnými oxidovadly, **soli Tl jsou velmi jedovaté**