

**Triely**

# B, Al, Ga, In, Tl

B



Al



Ga



In



Tl



B - nekov; Al, Ga, In, Tl - kovy

- elektronová konfigurace:  $ns^2np^1$ ,

oxidační číslo:  $B^{III}$ ;  $Al^{III}$ ,  $Ga^{III,I}$ ,  $In^{III,I}$  a  $Tl^{III,I}$

- k chemickým vazbám využívají elektrony  $s^2p^1$  (tři hybridní orbitály  $sp^2$ )

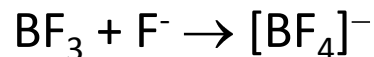
- s atomovým číslem roste iontový podíl vazby

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H 1 [1.016]																	He 2 [4.003]
Period 2	Li 3 [6.941]	Be 4 [9.012]	Icosagens Boron Family Group 13 aka Triels										B 5 [10.811]	C 6 [12.011]	N 7 [14.007]	O 8 [15.999]	F 9 [18.998]	Ne 10 [20.180]
Period 3	Na 11 [22.990]	Mg 12 [24.305]											Al 13 [26.981]	Si 14 [28.086]	P 15 [30.974]	S 16 [32.06]	Cl 17 [35.45]	Ar 18 [39.948]
Period 4	K 19 [39.098]	Ca 20 [40.078]	Sc 21 [44.956]	Ti 22 [47.867]	V 23 [50.942]	Cr 24 [51.996]	Mn 25 [54.938]	Fe 26 [55.847]	Co 27 [58.933]	Ni 28 [58.693]	Cu 29 [63.546]	Zn 30 [65.38]	Ga 31 [69.723]	Ge 32 [72.64]	As 33 [74.922]	Se 34 [78.96]	Br 35 [79.904]	Kr 36 [83.798]
Period 5	Rb 37 [85.468]	Sr 38 [87.62]	Y 39 [88.906]	Zr 40 [91.224]	Nb 41 [92.906]	Mo 42 [95.94]	Tc 43 [98]	Ru 44 [101.07]	Rh 45 [102.905]	Pd 46 [106.367]	Ag 47 [107.868]	Cd 48 [112.411]	In 49 [114.818]	Sn 50 [118.710]	Sb 51 [121.757]	Te 52 [127.6]	I 53 [126.905]	Xe 54 [131.29]
Period 6	Cs 55 [132.905]	Ba 56 [137.327]	* Lu 71 [174.967]	Hf 72 [178.49]	Ta 73 [180.948]	W 74 [183.84]	Re 75 [186.207]	Os 76 [190.23]	Ir 77 [192.225]	Pt 78 [195.084]	Au 79 [196.967]	Hg 80 [200.59]	Tl 81 [204.38]	Pb 82 [207.2]	Bi 83 [208.98]	Po 84 [209]	At 85 [210]	Rn 86 [222]
Period 7	Fr 87 [223]	Ra 88 [226]	** Lr 103 [260.10]	Rf 104 [261.10]	Db 105 [262.10]	Sg 106 [263.10]	Bh 107 [264.10]	Hs 108 [265.10]	Mt 109 [266.10]	Ds 110 [267.10]	Rg 111 [268.10]	Cn 112 [269.10]	Uut 113 [270.10]	Fl 114 [271.10]	Uup 115 [272.10]	Lv 116 [273.10]	Uus 117 [274.10]	Uuo 118 [275.10]

* La 57 [138.905]	Ce 58 [140.12]	Pr 59 [140.908]	Nd 60 [144.242]	Pm 61 [144.913]	Sm 62 [150.36]	Eu 63 [151.964]	Gd 64 [157.25]	Tb 65 [158.925]	Dy 66 [162.50]	Ho 67 [164.930]	Er 68 [167.259]	Tm 69 [168.930]	Yb 70 [173.054]
** Ac 89 [227.037]	Th 90 [232.038]	Pa 91 [231.036]	U 92 [238.029]	Np 93 [237.048]	Pu 94 [244.064]	Am 95 [243.061]	Cm 96 [247.070]	Bk 97 [247.070]	Cf 98 [251.080]	Es 99 [252.083]	Fm 100 [253.083]	Md 101 [258.10]	No 102 [259.10]

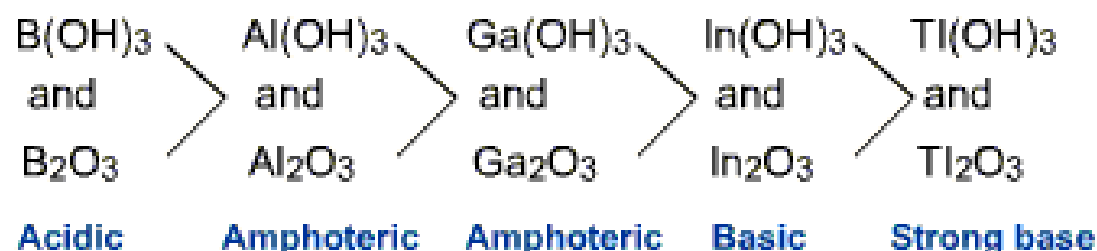
Element	Atomic Number	Electronic Configuration	Group Number	Period Number
Boron	5	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	13	2
Aluminium	13	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	13	3
Gallium	31	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	13	4
Indium	49	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	13	5
Thallium	81	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	13	6

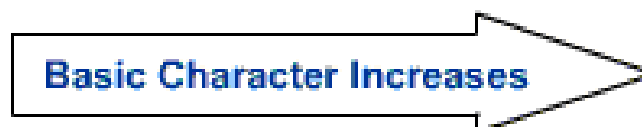
- B a Al tvoří kovalentní sloučeniny, které jsou elektronově deficitní ⇒ chovají se jako *Lewisova kyselina*, mají tendenci doplnit sextet elektronů na oktet tvorbou komplex. aniontu, např.:



- naproti tomu Tl se chová jako alkalický kov (typicky iontová vazba)  
 - stálost mocenství +III podél skupiny klesá a roste stálost +I  
 (u Tl je +I velmi stálé – vliv relativistického efektu)

	<b>B</b>	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>In</b>	<b>Tl</b>
Atomic radius (pm)	85	143	135	167	170
Ionic radius (pm) $M^{3+}$	27	53.5	62.0	80.0	88.5
Density ( $g\ cm^{-3}$ )	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
<b>Ionization energy</b> (kJ mol <sup>-1</sup> )	I 800	577	578	558	590
	II 2429	1816	1979	1820	1971
	III 3659	2744	2962	1704	2877
Electronegativity	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
Melting point (K)	2453	933	303	430	576
Boiling point (K)	3923	2740	2676	2353	1730



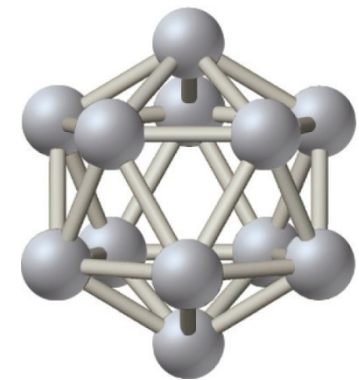

**Basic Character Increases**

# Bor

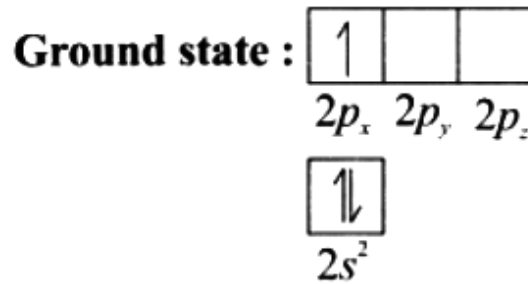
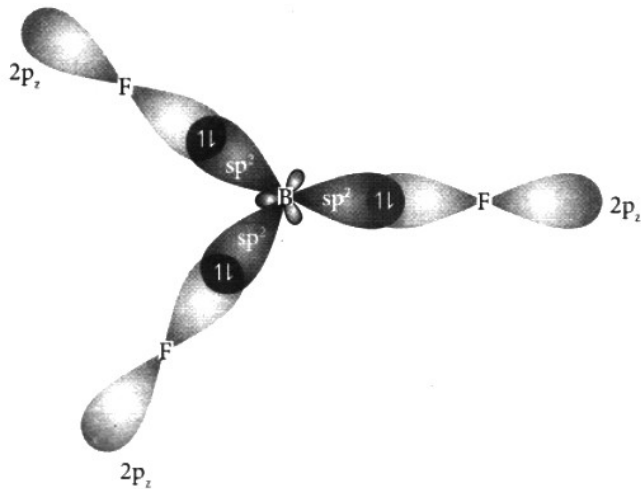
Bor se vyskytuje v třech modifikacích, základem jejich struktury je ikosaedr  $B_{12}$ . Atomy boru jsou v ikosaedru pospojované se sousedy 5 delokalizovanými vazbami. Jednotlivé modifikace se liší uspořádáním ikosaedrů v krystalické struktuře, případně i přítomností i jiných seskupení ( $B_6$ ,  $B_{10}$ ), nebo i přítomností jednotlivých atomů boru.

**Krystalický bor** je mimořádně tvrdý a má vysoké teploty tání a varu. Má šedočernou barvu a kovový lesk.

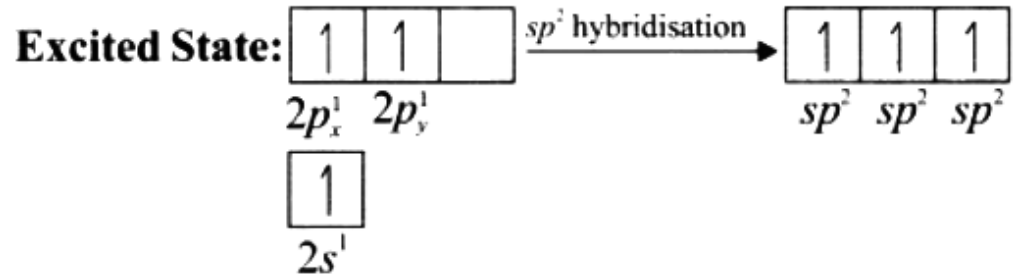
**Amorfní bor** je hnědá práškovitá tuhá látka, jejíž hustota je nižší než hustota krystalické formy.



$B_{12}$  icosahedron in elemental boron



*hybridizace  
boru*



## Srovnání boru a ostatními prvky III. A skupiny

Bor je jediný nekov ve skupině a na rozdíl od ostatních prvků této skupiny nevodič.

Body tání a varu boru jsou mnohem vyšší než u ostatních prvků této skupiny.

Vyskytuje se jako jediný ve dvou modifikacích (krystalický a amorfní).

Bor tvoří pouze kovalentní sloučeniny, ostatní prvky ze skupiny tvoří též sloučeniny iontové.

Oxosloučeniny boru jsou kyselé, u ostatních prvků amfoterní či bazické.

Trihalogenidy boru se vyskytují i jako monomery, u ostatních prvků jen jako dimery.

## Diagonální podobnost boru a křemíku

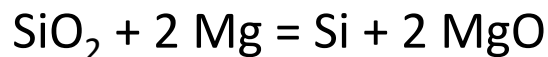
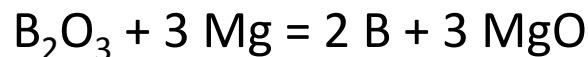
	Group 13	Group 14
2 <sup>nd</sup> period	B	C
3 <sup>rd</sup> period	Al	Si

Nekovy s vysokým bodem tání, nevodiče.

Hodnoty elektronegativit boru B (2,0) a křemíku Si (1,8).

Oba prvky mají téměř shodné hodnoty ionizačního potenciálu  $B^{3+}$  ( $3/41 = 0,073$ ) a  $Si^{4+}$  ( $4/54 = 0,074$ )

Oba prvky lze připravit z oxidů redukcí hořčíkem



V přírodě se nevyskytují jako volné, lze je najít ve formě oxosloučenin - boritanů, resp. křemičitanů.

Oba prvky existují ve 2 alotropických formách (krystalické a amorfní).

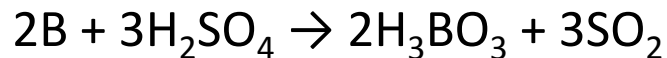
Oba prvky tvoří těkavé hydridy,  $B_2H_6$  a  $SiH_4$ , a kyselá hydroxysloučeniny  $B(OH)_3$  a  $Si(OH)_4$ .

Bor má vysoký bod tání (2300 °C), na vzduchu je stálý. Ve sloučeninách je vázán výlučně kovalentními vazbami.

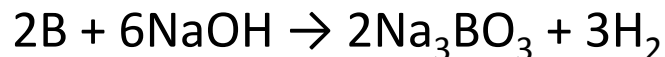
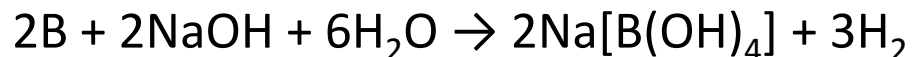
Podobnost spíše s Si, než s Al (**diagonální podobnost mezi B a Si** v periodické tabulce), kyselina boritá je podobná kys. křemičité; B(OH)<sub>3</sub> je kyselina, ale Al(OH)<sub>3</sub> převážně zásaditý s částečně amfoterním chováním.

Ve sloučeninách vystupuje bor většinou v oxidačním stavu III, vzácně též I a II. Ze sloučenin *jednomocného boru* jsou známy např. nestabilní fluorid borný BF a chlorid borný BCl, *dvojmocný bor* je znám ve formě nestabilního oxidu bornatého BO a jodidu bornatého B<sub>2</sub>I<sub>4</sub>.

Bor se vyznačuje vysokou chemickou odolností a to i proti silným okysličovadlům, nereaguje ani s kyselinou fluorovodíkovou, ale oxiduje se horkou kyselinou dusičnou a sírovou a při teplotě přes 600 °C reaguje s vodní párou:



Amorfní bor reaguje s roztoky i taveninami hydroxidů alkalických kovů:





Za laboratorní teploty bor reaguje přímo pouze s fluorem, s ostatními halogeny se slučuje až při teplotách nad 400 °C. Se sírou se slučuje na sulfid boritý  $B_2S_3$  při teplotách nad 600 °C, za zvláštních podmínek vytváří také sulfid zajímavého složení  $B_8S_{16}$ . S fosforem reaguje při teplotě 1000 °C za vzniku fosfidu BP, teprve při teplotě 2000 °C reaguje s uhlíkem.

Díky své vysoké afinitě ke kyslíku a k dalším elektronegativním prvkům, je bor, za vhodných podmínek, schopen vytěsňovat kovy z oxidů, chloridů a sulfidů.

S řadou přechodných kovů reaguje za tvorby boridů se zajímavými vzorci, např.  $Cr_5B_3$ ,  $Re_7B_3$ ,  $Pd_5B_2$  nebo  $Ru_{11}B_8$ .

Krystalický bor, se pro svou vysokou tvrdost používá jako složka brusných směsí a jako přířada ocelí zlepšuje jejich kalitelnost.

Bor je také důležitým legujícím prvkem při přípravě řady slitin hliníku. Jeho přidavkem se podstatně zjemňuje struktura slitin a zvyšuje schopnost hliníku zachytávat neutrony, přidavek boru současně zvyšuje elektrickou vodivost čistého hliníku.

Využití boru v jaderné energetice je založeno na velkém účinném průřezu izotopu  $^{10}\text{B}$  vůči tepelným neutronům a je výhodné i proto, že produkty reakce jsou stále neradioaktivní Li a He. Proto se využívá bor, podobně jako beryllium, k výrobě řídicích tyčí v reaktorech a neutronových zrcadel v jaderných reaktorech. Bor je jeden z mála prvků, které přicházejí v úvahu jako palivo pro jadernou fúzi.

Bor a jeho sloučeniny barví plamen intenzivně zeleně. Tento jev se uplatňuje při přípravě směsí pro pyrotechnické účely a v analytické chemii slouží jako důkaz přítomnosti boru.

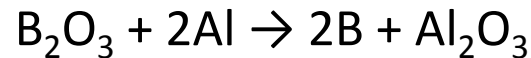
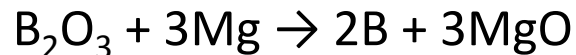
Významné místo patří sloučeninám boru ve sklářském a keramickém průmyslu. Tzv. borosilikátová skla se vyznačují vysokou tepelnou odolností a pod označením Pyrex (v Česku Simax) slouží k výrobě chemického i kuchyňského nádobí. V keramice nalézá bor uplatnění především jako složka emailů a glazur.

Uplatňuje se při výrobě mýdel a detergentů, a žárovzdorných materiálů.

Směs neodymu, železa a boru je využívána pro výrobu permanentních NdFeB magnetů.

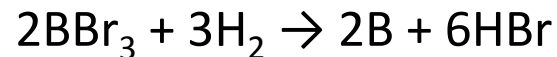
K minerálům boru patří např. **borax**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , pro průmyslovou těžbu má dnes v celosvětovém měřítku rozhodující význam **colemanit**  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Výroba amorfního boru** se provádí metalotermickou redukcí oxidu boritého  $\text{B}_2\text{O}_3$  kovovým sodíkem, hořčíkem nebo hliníkem:



Surový amorfní bor se zbavuje nečistot varem se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo promýváním kyselinou fluorovodíkovou.

**Výroba krystalického boru** se provádí redukcí bromidu boritého  $\text{BBr}_3$  vodíkem při teplotě přes 1200 C nebo redukcí chloridu boritého  $\text{BCl}_3$  zinkem za teploty 900 C.



**Velmi čistý bor** je možné připravit termickým rozkladem jodidu boritého  $\text{BI}_3$  při teplotě 1000 C na elektricky žhaveném wolframovém vlákně (*van Arkelova a de Boerova metoda*)



nebo redukcí chloridu boritého vodíkem působením vysokofrekvenčního elektrického výboje (*Hackspillova metoda*).



# Hliník

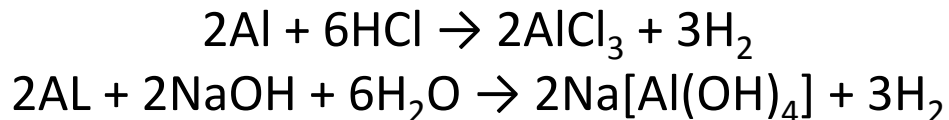
je na čerstvém řezu stříbřitě bílý, lesklý a velice lehký kov, s vysokou odrazivostí světla (zrcadla) i UV záření.

Na vzduchu se povrch hliníku poměrně rychle pokrývá vrstvou oxidu  $Al_2O_3$  - vůči čisté vodě odolný, roztoky solí odstraňují ochrannou vrstvu  $\Rightarrow$  rychlá koroze; odolnost hliníku vůči korozi se zvyšuje zesílením vrstvičky  $Al_2O_3$  na povrchu kovu a to buď chemicky (v roztoku chromanu), nebo častěji elektrolyticky (eloxování).

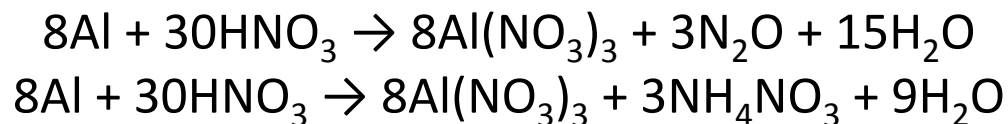
Ve sloučeninách se hliník nejčastěji vyskytuje v oxidačním stavu III, sloučeniny jednomocného a dvojmocného hliníku jsou méně obvyklé:

1. nestabilní chlorid hlinný  $AlCl$  je meziproduktem při chemické rafinaci hliníku
2. oxid hlinatý  $AlO$ , dvojmocný hliník se vyskytuje v řadě organických sloučenin.

Hliník je prvek s amfoterním charakterem. S kyselinami tvoří hlinité soli  $Al^{3+}$ , se silnými zásadami reaguje hliník za vzniku tetrahydroxohlinitanů  $[Al(OH)_4]^-$ :



Reakce hliníku s kyselinou dusičnou probíhají bez vývoje vodíku, se zředěnou kyselinou vzniká oxid dusný, reakcí hliníku s velmi zředěnou kyselinou dusičnou vzniká dusičnan amonný:



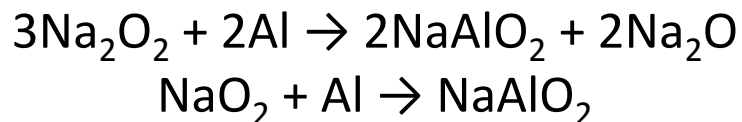
S halogeny se slučuje přímo, reakce jsou silně exotermní, s kapalným bromem reaguje práškový hliník prudce za vývoje plamene.

Se selenem a tellurem reaguje explozivně za vzniku selenidu  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  a telluridu  $\text{Al}_2\text{Te}_3$ .

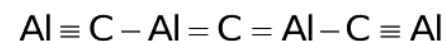
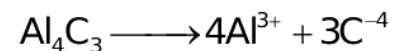
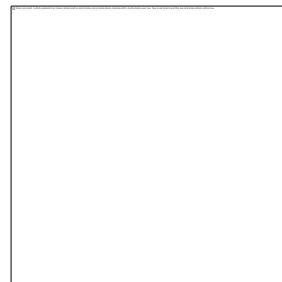
S dusíkem se slučuje na nitrid  $\text{AlN}$  až za teplot 800-1200 C, s amoniakem reaguje za tvorby nitridu až při teplotě nad 600 C,

Přímá reakce hliníku se sírou probíhá za vzniku snadno hydrolyzujícího sulfidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{S}_3$  již od teploty 150 C.

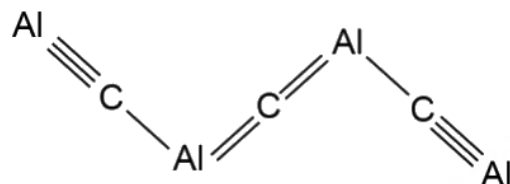
Již za mírně zvýšené teploty okolo 70 – 100 C reaguje s peroxidy a hyperoxidy alkalických kovů za vzniku alkalických hlinitanů:



Vodné roztoky hlinitých solí jsou bezbarvé, nerozpustné hlinité sloučeniny jsou bílé látky. Jednou z mála známých barevných sloučenin hliníku je karbid  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .



Or



Hliník je nejrozšířenější kov a je třetí nejrozšířenější prvek zemské kůry. V přírodě se v ryzí formě obvykle nevyskytuje, sloučeniny hliníku jsou rozptýleny v zemské kůře.

Mezi nejdůležitější minerály hliníku patří orthorombický **boehmit**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a monoklinický **gibbsit**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*hlavní složky bauxitu*), **kryolit**  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  a **korund**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Hlavní surovinou pro výrobu hliníku je **bauxit**, hornina obsahující  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a hydroxidy hliníku

**autochtonní bauxit**, méně kvalitní, primární zvětralinový materiál vázaný na matečnou horninu.

**alochtonní bauxit**, kvalitnější sekundární sedimentární materiál, tvořený sedimentárními vrstvami z materiálu připraveného ze značné dálky. Vyšší kvalita sekundárního bauxitu je způsobena vymytím nežádoucích příměsí  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  během transportu a následné sedimentace.

## Výroba hliníku

1) Výroba hliníku se od roku 1886 provádí elektrolytickým rozkladem oxidu hlinitého rozpuštěného v roztaveném kryolitu - **Hallův-Héraultův postup**.

Čistý oxid hlinitý pro elektrolýzu se připravuje různými metodami, které se volí podle poměru hmotnosti oxidu hlinitého k hmotnosti oxidu křemičitého.

Poměrně univerzální je alkalická **spékací metoda**, která spočívá ve vypalování bauxitu, vápence a sody v rotační peci. Vypálené slínky se vylouží vodou, vzniklý hlinitan sodný  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  se rozkládá oxidem uhličitým na hydrát hlinitý, ten se po odfiltrování kalcinuje za vzniku oxidu hlinitého.

Pro bauxity s nízkým obsahem křemene se používá mokrá, **Bayerův způsob** přípravy oxidu hlinitého, který spočívá v rozkladu mletého, žíhaného bauxitu hydroxidem sodným za zvýšeného tlaku a teploty v autoklávech různé konstrukce. Vzniklý roztok hlinitanu sodného se filtrací zbaví nečistot ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , hydratovaný  $\text{SiO}_2$ ), podrobí hydrolýze a rozkladu pomocí oxidu uhličitého, následně se kalcinuje na oxid hlinitý. Vedlejším produktem Bayerova způsobu je soda, která se kaustifikuje vápnem za vzniku hydroxidu sodného, ten se vrací zpět na začátek procesu.



Méně používaný je **kyselý způsob** přípravy oxidu hlinitého, při kterém se na rudu působí roztokem minerálních kyselin. Hliník přechází do roztoku jako hlinitá sůl příslušné kyseliny. Soli se podrobí hydrolýze, vzniklý hydroxid hlinitý se kalcinuje za vzniku oxidu hlinitého.

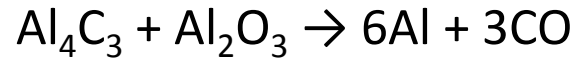
**Buchnerův způsob** přípravy oxidu hlinitého spočívá v loužení rudy kyselinou dusičnou v autoklávu. Vzniklý dusičnan hlinitý se čistí frakční krystalizací, následnou kalcinací vzniká oxid hlinitý a kyselina dusičná, která se vrací do procesu.

**Goldschmidtův způsob** využívá loužení rudy kyselinou siřičitou.

**Haglundův způsob** spočívá v tavení rudy, pyritu a uhlí v elektrické peci, hliník přechází do strusky ve formě oxidu a sulfidu, struska plave na slitině železa a křemíku. Následuje rozklad strusky kyselinou chlorovodíkovou, sulfid hlinitý se rozkládá za vývoje sirovodíku, zbytkem je čistý oxid hlinitý.

Důležitým vedlejším produktem všech způsobů přípravy oxidu hlinitého je gallitan sodný  $\text{NaGaO}_2$ , ze kterého se získává gallium.

2) Kromě elektrolytického způsobu je také možná **karbotermická výroba hliníku** z oxidu hlinitého. Karbotermická redukce se provádí koksem v šachtové nebo elektrické obloukové peci za teplot přes 2000 C. Dvoustupňový průběh redukce popisují rovnice:



Další možností je tzv. **Tóthův proces**, který je založen na redukci chloridu hlinitého manganem. Vstupní surovinou není bauxit, ale kaolín a jíly se zvýšeným obsahem hliníku. Suroviny se po kalcinaci podrobí chloraci, vzniklý chlorid se redukuje manganem při teplotě 260 C.

## Rafinace

Surový elektrolytický hliník dosahuje čistoty 99,5%, pro zvláštní účely se dále elektrolyticky nebo chemicky rafinuje až na čistotu 99,999%.

Při **elektrolytické rafinaci** se jako elektrolyt používá tavenina chloridu barnatého a fluoridu hlinitého, surový hliník se slévá s mědí pro dosažení vyšší hustoty, rafinovaný hliník plave na povrchu elektrolytu.

Při **chemické rafinaci** se na roztavený surový hliník při teplotě 1200 C působí parami chloridu hlinitého za vzniku chloridu hlinného  $AlCl_3$ . Vzniklý subchlorid se po ochlazení na 700 C rozkládá zpět na chlorid hlinitý a čistý tekutý hliník, chlorid hlinitý se recykluje. Tento postup se nazývá subchloridová metoda rafinace hliníku. Další chemickou metodou rafinace hliníku je zavádění chloru do taveniny, většina přítomných příměsí přechází na chloridy, které se usazují na povrchu taveniny.

Mezi další metody rafinace hliníku patří např. **vakuový způsob**, k odstranění vodíku se používá probublávání argonem a dalšími inertními plyny.

Na velmi vysokou čistotu se hliník rafinuje speciálními postupy mezi které patří např. **zonální rafinace, frakční krystalizace** nebo **elektrolýza z roztoku organických rozpouštědel** -  $Na[Al(C_2H_5)_3F] \cdot Al(C_2H_5)_3$ .

## Použití hliníku

Hliník se používá čistý nebo ve formě slitin jako konstrukční materiál. Slitiny hliníku mají všestranné použití, jsou lehké a pevné.

Hlavním legujícím prvkem hliníkových slitin je Si, který zvyšuje pevnost a slevárenské vlastnosti a v kombinaci s hořčíkem umožňuje vytvrzování. Nejdůležitější slitiny hliníku jsou **magnalium** (10-35 % Mg), **duraluminium** (Cu, Mg, Mn, Si), **silumin** (13 -25 % Si), **hydronalium** (Mg) nebo **pental** (Mg, Si). Mezi nejpevnější slitiny hliníku patří slitiny se Zn, Mg, Ti, Cr a Cu.

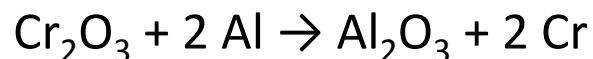
Praktické využití hliníku i jeho slitin je velmi rozmanité. Největší množství, více než 40 % celosvětové produkce hliníku se spotřebovává na výrobu plechovek na nápoje, 24 % hliníku spotřebuje automobilový průmysl, 12 % hliníku najde uplatnění v elektrotechnice (el. vodiče), 8 % se využívá ve stavebnictví, 3% vyrobeného hliníku se využívá v leteckém průmyslu nebo k výrobě hliníkového nádobí.

Jako potravinářské barvivo E 173 se hliník využívá k barvení dortů a cukrovinek.

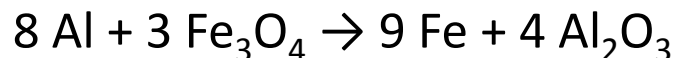
## Aluminotermie

Hliník se využívá v tzv. aluminotermickém (termitovém) procesu, který má široké použití při výrobě kovů:

směs příslušného oxidu a práškového hliníku se zapálí, za vysoké teploty proběhne redukce oxidu hliníkem, např.:



Nejznámějším příkladem je termit, což je směs práškového hliníku a oxidu železitého v poměru 1:3.



Je využívána pro svařování kolejnic.



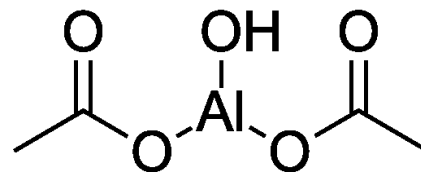
# Organokovové sloučeniny hliníku

**Organohlinitý hydrid**  $(C_4H_9)_2AlH$  je hydrogenační a redukční činidlo v řadě organických syntéz.

**Triethylaluminium**  $(C_2H_5)_3Al$  používané jako katalyzátor polymerace alkenů (*Zieglerův-Nattův katalyzátor*).

**Triethylalkoholát hlinitý**  $(C_2H_5O)_3Al$  je katalyzátorem při přípravě esterů karboxylových kyselin z aldehydů (*Tiščenkova reakce*).

**Diocetan hlinitý**  $HOAl(C_2H_3O_2)_2$  se připravuje reakcí hlinitanu sodného ( $NaAlO_2$ ) s kyselinou octovou. Používá v lékařství (Burowův roztok) na obklady otoků - působí chladivě a pomáhá otoky vstřebávat.



# Gallium

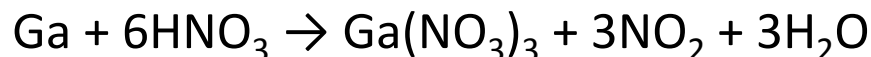
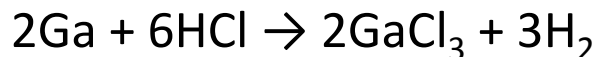
= bílý lesklý kov; velmi nízký bod tání 29,78 °C; chemicky podobný Al; ve sloučeninách vystupuje gallium nejčastěji jako trojmocné, vlastnosti gallitých sloučenin se podobají vlastnostem sloučenin hlinitých (např. oxid gallitý je stejně jako oxid hlinitý amfoterní). Sloučeniny gallia v dalších oxidačních stavech nejsou příliš rozšířené, je znám např. nestabilní **oxid gallný Ga<sub>2</sub>O**, který se chová jako extrémně silné redukční činidlo. Oxid gallný nelze získat přímou reakcí z prvků, připravuje se reakcí oxidu gallitého s galliem při teplotě 500 C:



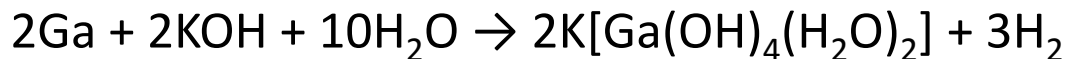
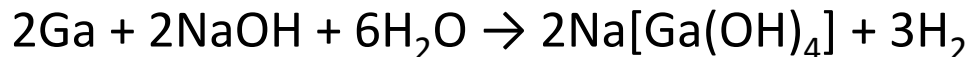
Zajímavostí jsou sloučeniny gallnaté, které se sice elektrochemicky jeví jako dvoumocné, ale ve skutečnosti se pravděpodobně jedná o směs Ga<sup>+</sup> a Ga<sup>3+</sup>.

Velká objemová roztažnost během fázového přechodu: při tuhnutí gallium zvětšuje svůj objem o více než 3% a nesmí se proto, z bezpečnostních důvodů, uchovávat ve skleněných ani kovových nádobách.

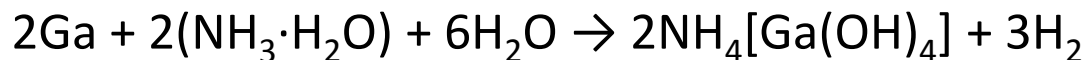
Na vzduchu je gallium stálé, má amfoterní vlastnosti, za tepla se dobře rozpouští v běžných minerálních kyselinách za vzniku gallité soli



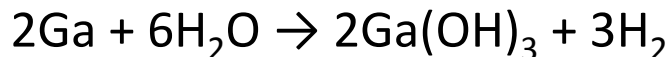
Reaguje s hydroxidy alkalických kovů za vzniku tetrahydroxogallitanů nebo diaquatetrahydroxogallitanů:



Gallium ochotně reaguje s vodným roztokem amoniaku nebo uhličitanů alkalických kovů:



S horkou vodou reaguje za vzniku hydroxidu gallitého a vývoje vodíku:



Již za běžných teplot gallium prudce reaguje s fluorem, chlorem a bromem za vzniku fluoridu gallitého  $\text{GaF}_3$ , chloridu gallitého  $\text{GaCl}_3$  a bromidu gallitého  $\text{GaBr}_3$ , pouze s jodem se na jodid gallitý  $\text{GaI}_3$  slučuje až po zahřátí.

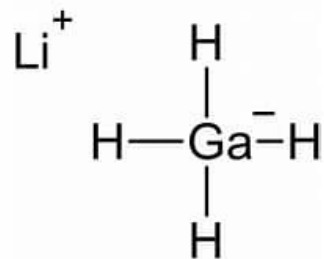
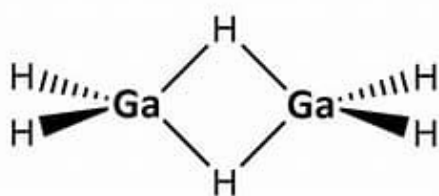
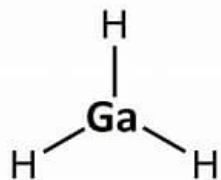
Se sírou reaguje až za teploty 1200 C za vzniku sulfidu gallitého  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

S dusíkem přímo nereaguje, nitrid gallitý  $\text{GaN}$  lze získat reakcí s amoniakem při teplotách přes 1200 C:



S vodíkem tvoří těkavý hydrid gallan  $\text{GaH}_3$ , který je stabilní pouze při teplotách pod -30 C a velmi nestabilní **digallan**  $\text{Ga}_2\text{H}_6$ , naopak vysokopolymerní hydrid  $[\text{GaH}_3]_x$  je stabilní.





Velmi nestabilní jsou i **hydridogallitany** těžkých kovů, zejména hydridogallitan stříbrný  $\text{AgGaH}_4$  nebo thallitý  $\text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$ , naopak hydridogallitany alkalických kovů jsou stálé.

Gallium společně s indiem patří mezi jediné dva kovy, které netvoří karbidy.

V přírodě se gallium vyskytuje velmi vzácně, téměř vždy doprovází hliník, bývá izomorfní příměsí zinku ve sfaleritu a ve stopových množstvích je obsaženo v uhlí.

## Výroba galia

se v minulosti nejčastěji prováděla kyselým loužením odpadních produktů po sulfidickém pražení rud zinku, dnes se gallium ve formě gallitanu sodného  $\text{NaGaO}_2$  získává extrakcí eterem z odpadních produktů při výrobě hliníku.

Kovové gallium se z roztoku galitanu sodného získává elektrolýzou v alkalickém prostředí, katodou je kapalné gallium, anoda je grafitová. Na velmi vysokou čistotu se gallium čistí zonální rafinací, podobným způsobem jako křemík.

Gallium se používá k pokovování vysoce kvalitních zrcadel, k výrobě polovodičů, ferritů a speciálních slitin s velmi nízkou teplotou tání.

Slitina gallia s indiem taje již při 16 C.

Slitina **galistan** (Ga, In, Sn) má teplotu tání -20 C a používá se jako náhrada rtuti v teploměrech.

Slitina gallia s cínem a bismutem se používá na zubní plomby.

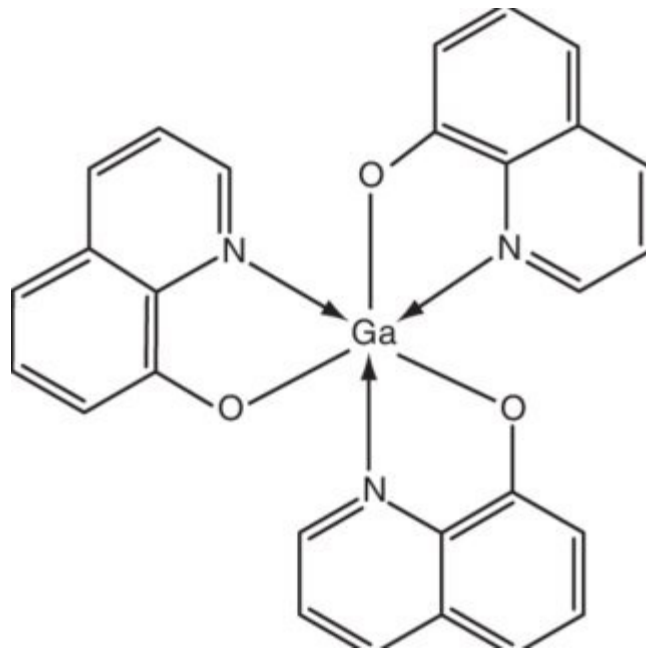
**Intermetalické sloučeniny gallia s plutoniem** PuGa, Pu<sub>3</sub>Ga a Pu<sub>6</sub>Ga se používají k legování plutonia. Příklad gallia zlepšuje jeho mechanické vlastnosti, zejména tvářitelnost a obrobitelnost, nutnou k výrobě jaderných zbraní.

Radioaktivní izotopy gallia <sup>67</sup>Ga a <sup>68</sup>Ga se využívají v medicíně jako radiofarmaka.

**Tenkvrstvý fotovoltaický článek CIGS (Copper Indium Gallium DiSelenide):** mezi hlavní výhody článku CIGS patří zejména jeho citlivost na červenou složku světla. CIGS dokonaleji využívá energii difuzního světla, které převládá při zatažené obloze nebo mlze. Tenkovrstvý fotoelektrický článek CIGS je účinnější při malém osvitu a v těchto podmínkách překonává účinnost klasických FV modulů z křemíku. Výhod článku **CIGS** využívají pokročilé trubkové fotovoltaické panely druhé generace.

## Organokovové sloučeniny gallia

**Maltolát gallitý**  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_3$  je účinné chemoterapeutikum (protizánětlivé účinky). Kosmetický pleťový krém obsahující gallium maltolát se prodává pod názvem *Gallixa*.



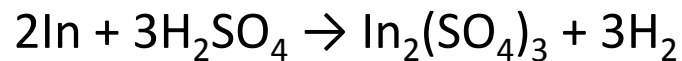
# Indium

stříbrobílý lesklý kov, měkký (lze krájet nožem), na vzduchu je poměrně stálé, jen velmi pomalu se pokrývá vrstvou žlutozeleného oxidu inditého  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

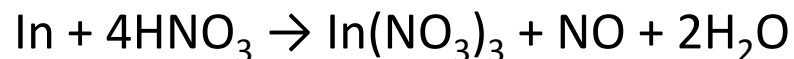
Ve sloučeninách se vyskytuje nejčastěji v oxidačním stupni III, sloučeniny india v ox. stupních I a II jsou značně nestálé a rozkládají se za vzniku indité soli a elementárního india

- ochotně se slučuje s halogeny, s chlorem dokonce za vývoje plamene
- po zahřátí se přímo slučuje se sírou, selenem a tellurem.
- s uhlíkem se přímo neslučuje a netvoří karbidy, podobné chování má z kovů pouze gallium

Indium se snadno rozpouští ve zředěné kyselině sírové za vzniku síranu inditého a vývoje vodíku:



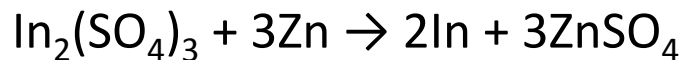
Reakce india s kyselinou dusičnou probíhá **bez vývoje vodíku**:



V alkalickém prostředí vytváří trojmocné indium inditany  $[\text{InO}_2]^-$  a hydroxoinditany  $[\text{In}(\text{OH})_4]^-$ , v kyselém prostředí vytváří inditý kation  $\text{In}^{3+}$ .

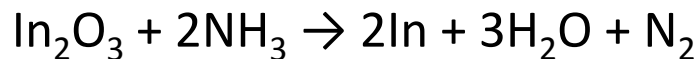
Indium se koncentruje se jako příměs v sulfidech těžkých kovů. Pro průmyslovou výrobu má praktický význam jeho výskyt ve formě pevných roztoků ve sfaleritu.

Výroba india se provádí z odpadních produktů po destilační rafinaci zinku (elektrolýzou chloridu inditého  $\text{InCl}_3$ ), méně z odpadních produktů po rafinaci cínu a olova. Obvyklým způsobem získávání india je **elektrolýza** nebo **loužení kyselinou sírovou**. Z výluhu se indium získává srážením pomocí oxidu zinečnatého, sraženina je po promytí roztokem hydroxidu sodného opět rozpuštěna v kyselině sírové. Z roztoku je indium odděleno cementací hliníkem nebo zinkem jako indiová houba nebo vysráženo pomocí sulfanu:



Surové indium se po přetavení **rafinuje** elektrolyticky, elektrolytem je roztok chloridu inditého. Produktem je indium o čistotě až 99,97%.

Starší metoda výroby kovového india spočívala v **redukci oxidu inditého** plynným amoniakem při teplotě 250 C:



## Použití india

Indium se ve slitině s bismutem používá na zubní plomby.

Během 2. světové války se používalo k pokovování ložisek pro letecké motory.

Indiem se pokovují nejkvalitnější zrcadla pro náročné použití.

Slitiny india s olovem nebo zlatem dobře smáčejí sklo a zachovávají si mechanické vlastnosti i za velmi nízkých teplot, slouží k výrobě těsnění skleněných průzorů pro vysoké vakuum a nízké teploty (*urychlovače částic, kosmické lodě*).

V současnosti se indium ve formě fosfidu InP a pevného roztoku směsného oxidu  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$  (*ITO - Indium Tin Oxide*) stále více využívá k výrobě tenkovrstvých fotoelektrických článků CIGS pro trubicové fotovoltaické panely, LED diody, LCD displeje, dotykové obrazovky a dalších polovodičové součástky.

Radioaktivní izotop  $^{115}\text{In}$  se používá jako součást detektoru neutrin.

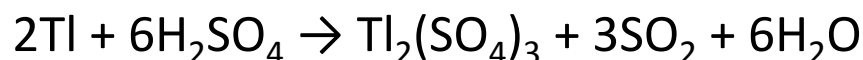
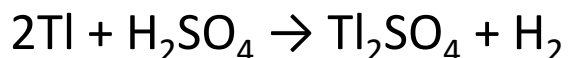
# Thallium

je stříbřitě bílý, lesklý a velmi měkký kov. Patří mezi supravodiče I. typu. Na vzduchu se povrch kovu samovolně pokrývá tmavě šedou vrstvou oxidu thallného  $Tl_2O$  a oxidu thallitého  $Tl_2O_3$ , ze kterých působením vzdušné vlhkosti postupně vzniká žlutý hydroxid thallný  $TlOH$ .

Ve sloučeninách vystupuje thallium převážně v oxidačním stupni I, chemické vlastnosti thalných sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem a chování sloučenin alkalických kovů. Sloučeniny trojmocného thallia se snadno redukují, jsou nestálé, používají se jako silná oxidační činidla.

- s halogeny ochotně reaguje již za normální teploty,
- s křemíkem, fosforem, sírou, selenem a tellurem se slučuje až po zahřátí.
- s uhlíkem se slučuje na karbid  $TlC$  až při teplotě okolo 2400 C.

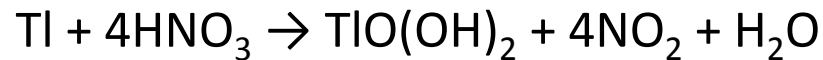
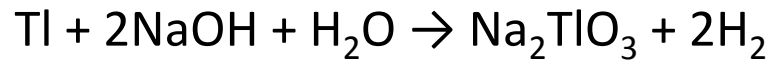
Kompaktní kovové thallium se dobře rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné, méně ochotně ve zředěné i koncentrované kyselině sírové:



Kovové thallium reaguje s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou sycenou chlorem za vzniku kyseliny tetrachlorothallité:



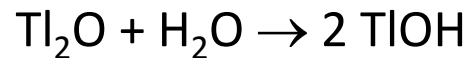
Práškové thallium reaguje i s hydroxidy, jeho reakce s koncentrovanou kyselinou dusičnou probíhá odlišně od kovového thallia:



Za laboratorní teploty reaguje s koncentrovaným roztokem peroxidu vodíku, při teplotě přes 800 C reaguje s vodní párou:



Oxid thallný reaguje s vodou na silně zásaditý hydroxid (podobnost s alk. kovy)



zahříváním  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  vzniká  $\text{Tl}_2\text{O}$

Velice zvolna se Tl rozpouští v ethanolu. Thallium tvoří četné, většinou dobře rozpustné a toxické sloučeniny. Sloučeniny jednomocného thallia zbarvují plamen intenzivní zelenou barvou.

Přídavek 8,5% thallia ke rtuti snižuje její teplotu tání až na -60 C (*teploměry pro měření nízkých teplot*).



## Výroba thallia

Surovinou pro výrobu thallia jsou odpadní prachy z výroby olova a zinku. Odpadní prach se nejprve **louží kyselinou sírovou**, získaný výluh se neutralizuje oxidem zinečnatým a ochladí se, tím dojde k vyloučení chloridu  $TlCl \cdot CdCl_2$ . Podvojný chlorid se promývá horkou vodou. Chlorid kademnatý se přitom rozpustí a zbývající sraženina chloridu thallného se s přídavkem sody a kyanidu sodného taví na surový kov.

Surové thallium se **rafinuje** rozpouštěním v kyselině sírové a cementuje zinkem. Výsledným produktem je čisté houbovitě thallium, které se podle potřeby briketuje a přetavuje na kovové thallium. V současnosti se se při izolaci thallia stále častěji používají organická extrakční činidla a měniče iontů.

## Použití thallia

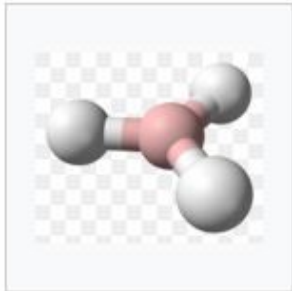
V technické praxi se používají speciální slitiny thallia, např. slitiny odolávající silným minerálním kyselinám. Thallium se používá k výrobě polovodičů a supravodičů.

Radionuklid  $^{201}Tl$  se připravuje v cyklotronu a využívá se v medicíně např. k zátěžové scintigrafii při vyšetření ischemie myokardu.

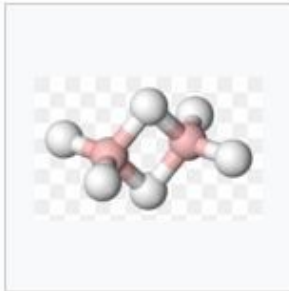
# Hyridy

## Hyridy boru (borany)

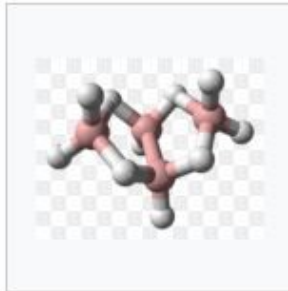
- borany typu  $B_nH_{n+4}$  nebo  $B_nH_{n+6}$  ( $B_2H_6$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$ ,  $B_{10}H_{14}$ ) jsou těkavé, samozápalné a snadno hydrolyzují (podobně jako hydridy Si)
- diboran  $B_2H_6$  je plyn, borany se středně velkými molekulami jsou kapaliny, těžší jsou tuhé látky
- borany jsou sloučeniny elektronově deficitní - tzn. atomy boru a vodíku v jejich molekulách mají méně valenčních elektronů (bor 3 a vodík 1) než valenčních at. orbitalů (bor 4 a vodík 1)
- v boranech- B tvoří též komplexní hydridy typu  $[BH_4]^-$ , široce používaná reduk. činidla



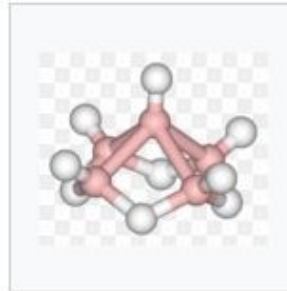
Borane,  $BH_3$ , a highly reactive and rarely observed borane.



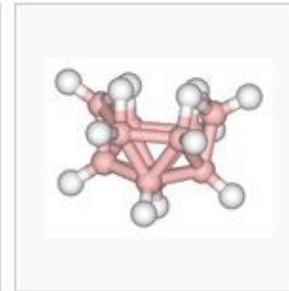
Diborane,  $B_2H_6$



Tetraborane,  $B_4H_{10}$



Pentaborane-9,  $B_5H_9$

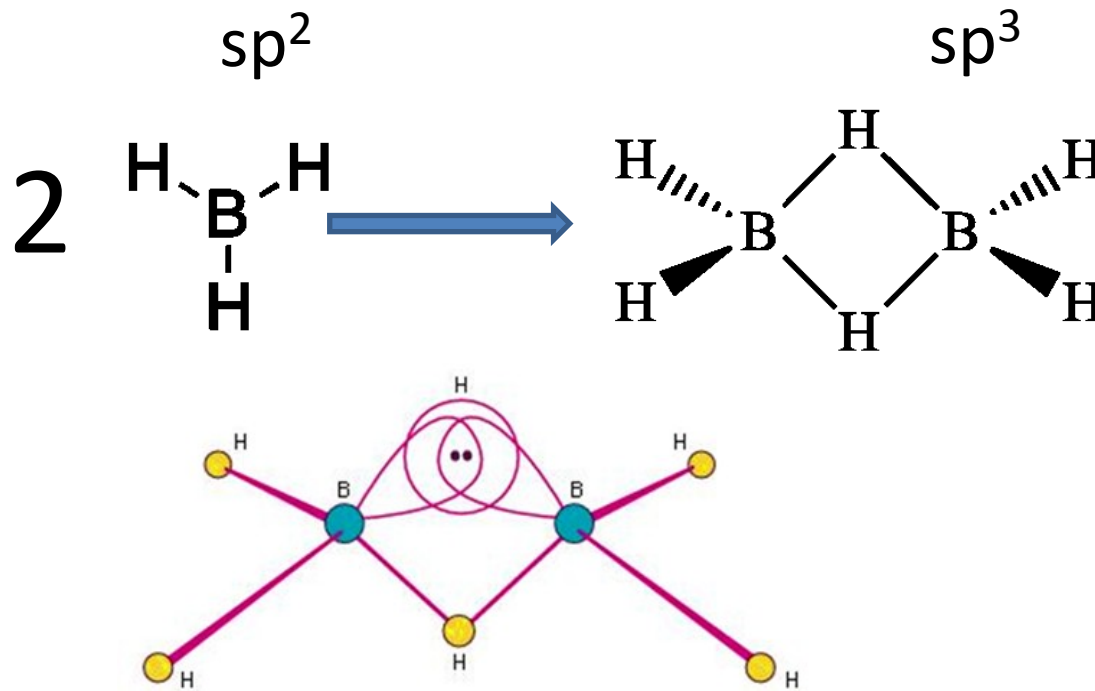


Decaborane-14,  $B_{10}H_{14}$



$B_{12}H_{12}^{2-}$

## Třístředová dvouelektronová vazba



**Diboran**  $\text{B}_2\text{H}_6$  se používá při výrobě polovodičů jako dopant typu p.

**Hydridoboritan lithný**  $\text{LiBH}_4$  je důležitým redukčním činidlem v organické chemii

## Boridy

jsou sloučeniny boru s kovy. Existuje široká škála boridů s různou stechiometrií a krystalickou strukturou. Jsou to mimořádně elektricky i tepelně vodivé, tvrdé, žáruvzdorné, chemicky netečné a netěkavé materiály s vysokými teplotami tání.

Příkladem mohou být mimořádně vodivé **diboridy Zr, Hf, Nb a Ta**, které tají vesměs až nad 3 000 °C. **TiB<sub>2</sub>** má tepelnou a elektrickou vodivost 5x vyšší než kovový Ti, borid zirkonia **ZrB<sub>2</sub>** dokonce 10x vyšší. **Borid hořečnatý Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>** patří mezi velmi perspektivní materiály z hlediska vývoje supravodičů. Má vysokou hodnotu kritické teploty. **Boridy fosforu a arsenu** jsou slibné vysokoteplotní polovodiče.

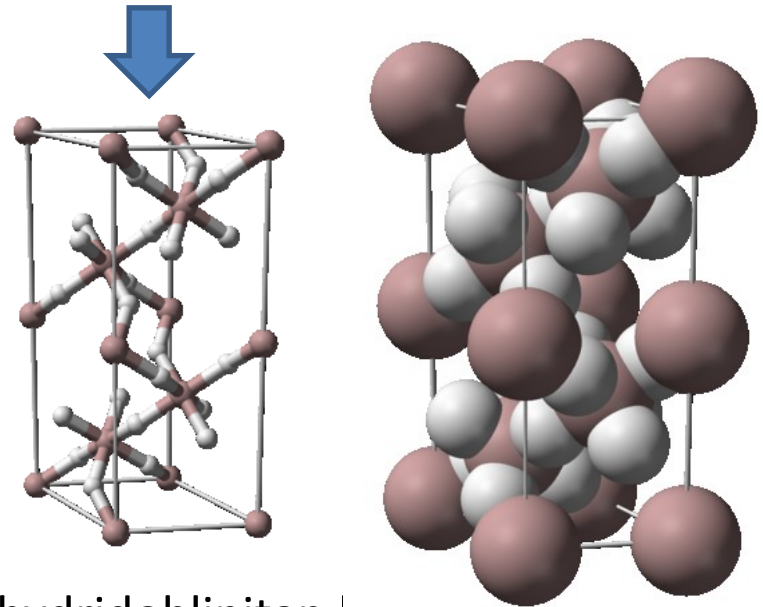
Boridy TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> a CrB<sub>2</sub> našly uplatnění jako materiál na lopatky turbín, vnitřní povrchy spalovacích komor a raketových trysek. Schopnosti odolávat roztaveným kovům se využívá při výrobě vysokoteplotních reakčních nádob. Nacházejí se i v jaderných elektrárnách jako neutronové štíty a kontrolní tyče v reaktorech.

# Hyridy ostatních trielů

**Hyrid hlinitý (alan)**  $(\text{AlH}_3)_n$  bezbarvá pyrophorická pevná látka, redukční činidlo v organické syntéze.

**Hyrid gallinitý (gallan)**  $(\text{GaH}_3)_n$

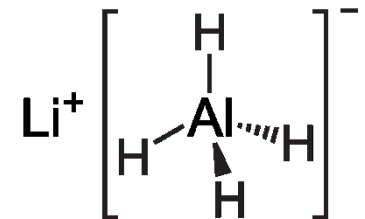
**Hyrid inditý (indan)**  $(\text{InH}_3)_n$



Reakce s hydridem lithným v etheru dává tetahydridohlinitan I



Obdobně existují komplexní hydridy  $\text{LiGaH}_4$  a  $\text{LiInH}_4$

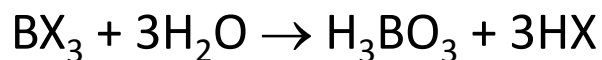


**Hyrid thallitý (thallan)**  $\text{TlH}_3$  – dosud nebyl izolován a charakterizován.

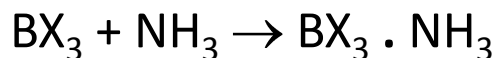
# Halogenidy

## Halogenidy boru

- fluorid je plyn, chlorid a bromid jsou kapaliny, jodid je tuhá látka
- od fluoridu k jodidu vzrůstá rychlost hydrolyzy (jodid se hydrolyzuje explozivně)

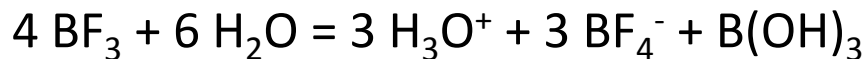


$\text{BX}_3$  – jsou Lewisovy kyseliny, ochotně tvoří komplexní anionty, slučují se snadno s donory el. párů (vodou, alkoholy, ethery, amoniakem apod.) za vzniku adičních sloučenin ( $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ ), např:

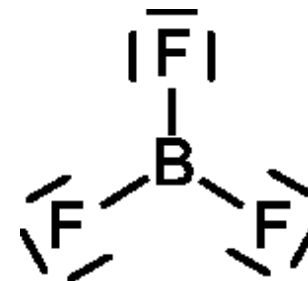


$\text{BF}_3$  - bezbarvý plyn, nejsilnější Lewisova kyselina, s  $\text{F}^-$  tvoří pevné tetraedrické  $\text{BF}_4^-$  anionty, soli velmi silné **kys. tetrafluoroborité**  $\text{HBF}_4$

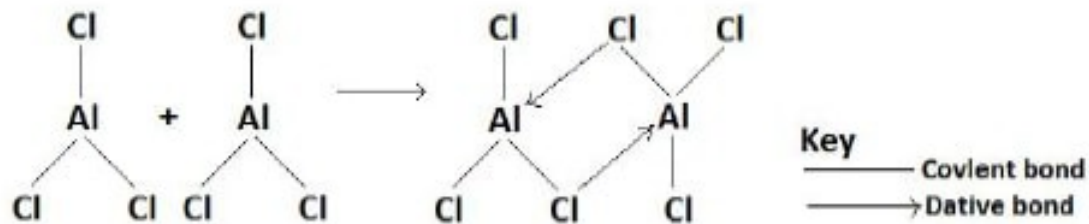
- kyselina vzniká hydrolyzou  $\text{BF}_3$ :



$\text{K}[\text{BF}_4]$  ve vodě velmi málo rozpustný, slouží ke stanovení draslíku.



**Chlorid boritý**  $\text{BCl}_3$  a **dichlorid boritý**  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  nacházejí využití v organických syntézách.

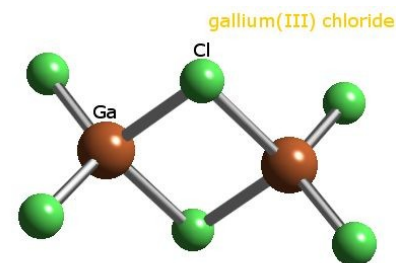


## Halogenidy Al, Ga, In a Tl

- tvoří i při teplotách blízkých bodu varu dimerní molekuly  $\text{M}_2\text{X}_6$ , s tvarem tetraedrů spojených hranou (snaha po doplnění elektronových oktetů, změna  $sp^2 \rightarrow sp^3$ )
- vodou se hydrolyzují (analogie k B), hydrolyzu lze potlačit okyselením
- v roztocích s nadbytkem halogenidů vytvářejí komplexní anionty, např.  $\text{AlF}_3$  tvoří s fluoridy alk. kovů fluorohlinitany  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_5^{2-}$  a  $\text{AlF}_6^{3-}$
- pouze Tl tvoří stálé halogenidy typu  $\text{Tl}^+\text{X}$
- fluoridy jsou nejméně těkavé a nejméně rozpustné, kromě **TlF** - dobře rozpustný.

**Kryolit**  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  – minerál, používaný při výrobě hliníku z bauxitu, glazur a optických skel.

**Chlorid gallitý**  $\text{GaCl}_3$  se používá jako katalyzátor řady organických reakcí.



**Fluorid inditý**  $\text{InF}_3$  se používá k výrobě neoxidových skel a katalyzuje některé organické reakce. **Chlorid inditý**  $\text{InCl}_3$  jako silná Lewisova kyselina nalézá využití v organické chemii. **Jodid indný**  $\text{InI}$  slouží jako luminofor v halogenidových výbojkách.

**Bromid thallný**  $\text{TlBr}$  se používá k výrobě fotografických materiálů citlivých k infračervenému světlu. **Jodid thallný**  $\text{TlI}$  slouží jako luminofor v halogenidových výbojkách.

**Chlorohydrát hliníku** = skupina solí obecného vzorce  $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$ . Je aktivní složkou komerčních antiperspirantů. Nejčastěji se v deodorantech a antiperspirantech používá  $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ . Jako koagulant při úpravě vod odstraňuje organickou složku a koloidní částice.

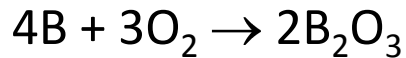


# Oxosloučeniny

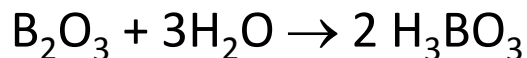
## Oxosloučeniny boru

### Oxid boritý $B_2O_3$

- bezbarvá, oxidoredukčně stálá, hygroskopická látka, vzniká hořením boru v kyslíku:

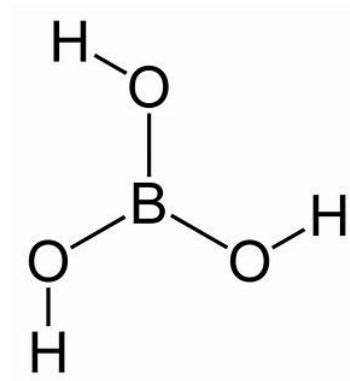
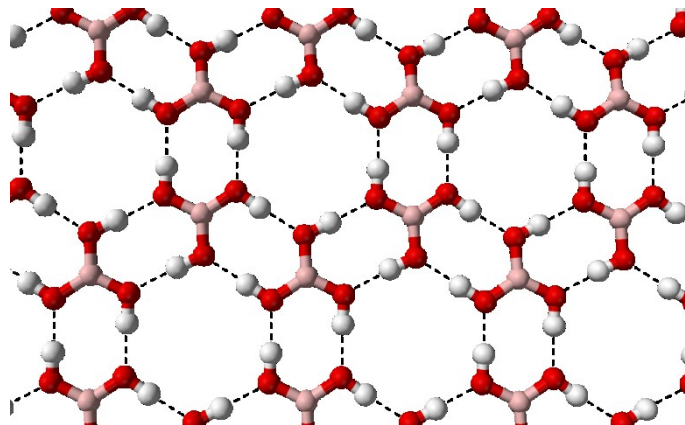
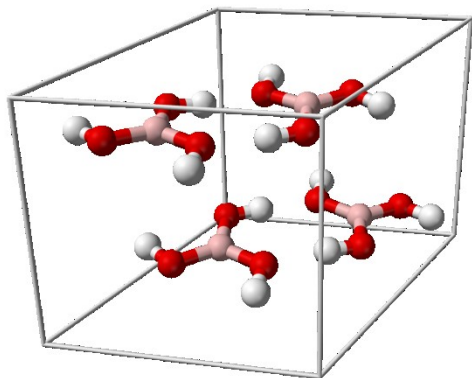


- ten je kyselinotvorným anhydridem  $H_3BO_3$  :



### Kyselina boritá $H_3BO_3$ (orthoboritá, trihydrogenboritá, trioxoboritá)

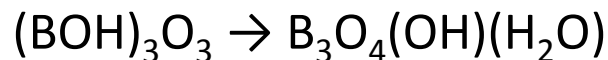
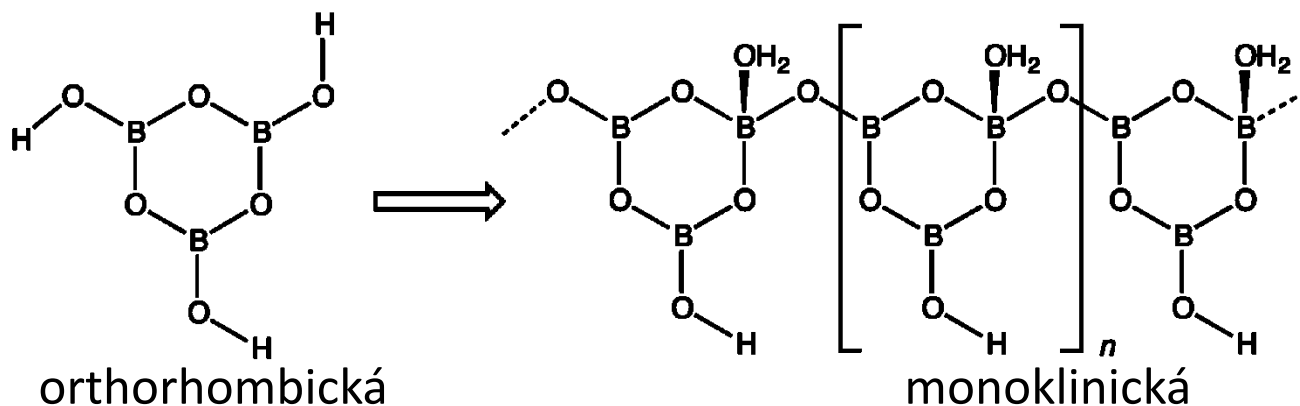
- krystalická bílá látka, ve vodě málo rozpustná.



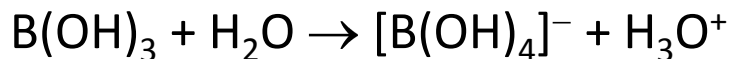
Zahřátím nad 100 C se kyselina trihydrogenboritá dehydratuje na **kyselinu hydrogenboritou (metaboritou)**  $(\text{HBO}_2)_n$



známou ve třech krystalových modifikacích (orthorhombické, monoklinické a kubické) lišících se svými stavebními jednotkami, hustotou i koordinačními čísly atomů boru (3, 3 i 4, 4).



Obě kyseliny borité jsou velmi slabé jednosytné, Lewisovy kyseliny:



Dalším zahříváním přechází kyselina metaboritá na oxid boritý.

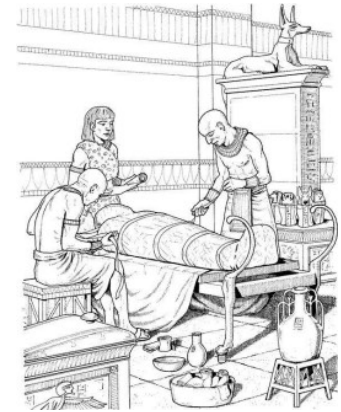
- zředěné vodné roztoky kyseliny borité (obvykle 2 až 3% roztok) se používají v očním lékářství pod označením borová voda nebo umělé slzy.
- kyselina boritá slouží jako konzervant E 284 ke konzervaci kaviáru
- kyselina boritá i její soli odpuzují nepříjemný hmyz jako mravence, šváby apod. a slouží proto jako součást insekticidů.
- kyselina boritá se dávkuje do chladiwa primárního okruhu tlakovodních jaderných reaktorů (bor velmi dobře absorbuje neutrony), kde slouží k řízení výkonu jaderného reaktoru. Promícháváním chladiwa v reaktoru se koncentrace kyseliny borité vyrovnává v celém objemu a tedy i v celém objemu stejnou měrou reguluje štěpnou řetězovou reakci. Proto se regulace  $H_3BO_3$  používá během normálního provozu k regulaci výkonu reaktoru.

$H_3BO_3$  se přírodě vyskytuje jako minerál **sassolit**.

Vytváří soli – **boritany**, ve kterých vystupuje vždy pouze jako jednosytná kyselina. Trioxoboritany (orthoboritany) lze připravit pouze tavením.

V **rostlinách** je bor biogenním prvkem. Je přijímán z vody v půdě ve formě elektroneutrální kyseliny borité ( $H_3BO_3$ ). Bor se váže na *cis*-hydroxylové (diolové) skupiny pektinu *rhamnogalakturonanu II*, což je polysacharid důležitý pro stavbu buněčné stěny rostlin. Pravděpodobně ovlivňuje vlastnosti buněčné stěny a především její pružnost a s tím související schopnost růst.

*Kyselina boritá* obsažená v natronu užívaném v Egyptě v období Staré říše při balzamování nebožtíků podobně reagovala s proteiny v tělech.



Comparison of sodium and borate content as well as alkaline phosphatase activity in bone samples of Pharaonic Egypt derived from different excavation sites

Historical period	Sample	Excavation site	Sodium ( $\mu\text{mol/g}$ bone)	Borate ( $\mu\text{mol/g}$ bone)	Alkaline phosphatase (mU/g bone)
Contemporary autopsy			306	0	$352.0 \pm 32.0$
Ptolemaic period	Inv. No. 17668 <sup>a</sup>	Unknown	n.d.	$1.30 \pm 0.2$	$5.8 \pm 0.3$
Old Kingdom	W5241 <sup>b</sup>	Giza	335	0	$0.7 \pm 0.03$
	W9257 <sup>b</sup>	Giza	1231	$0.95 \pm 0.10$	$14.8 \pm 1.3$
	W9259 <sup>b</sup>	Giza	397	0	$3.5 \pm 0.5$
	W9260 <sup>b</sup>	Giza	1120	$0.25 \pm 0.05$	$4.4 \pm 0.1$
	W9261 <sup>b</sup>	Giza	1498	$1.15 \pm 0.05$	$5.4 \pm 0.2$
	W9307 <sup>b</sup>	Giza	354	0	0
	W9323 <sup>b</sup>	Giza	468	0	0
	S15803 <sup>c</sup>	Gebelein	227	0	0
	Inv. No. 3052 <sup>d</sup>	Giza	n.d.	0	0
	Inv. No. 3114 <sup>d</sup>	Unknown	n.d.	0	0
Inv. No. 14702 <sup>a</sup>	Unknown	n.d.	0	0	

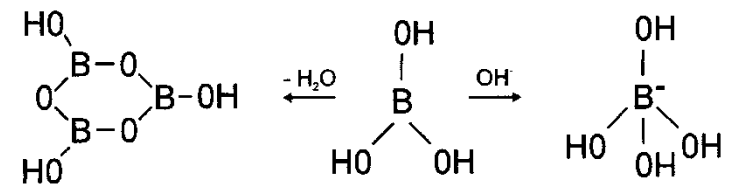


Fig. 1. Trigonal planar and tetrahedral structure of boric acid.

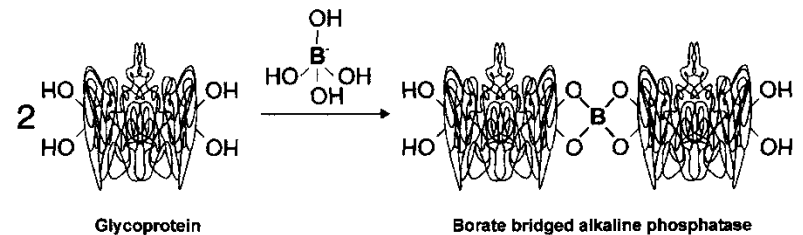
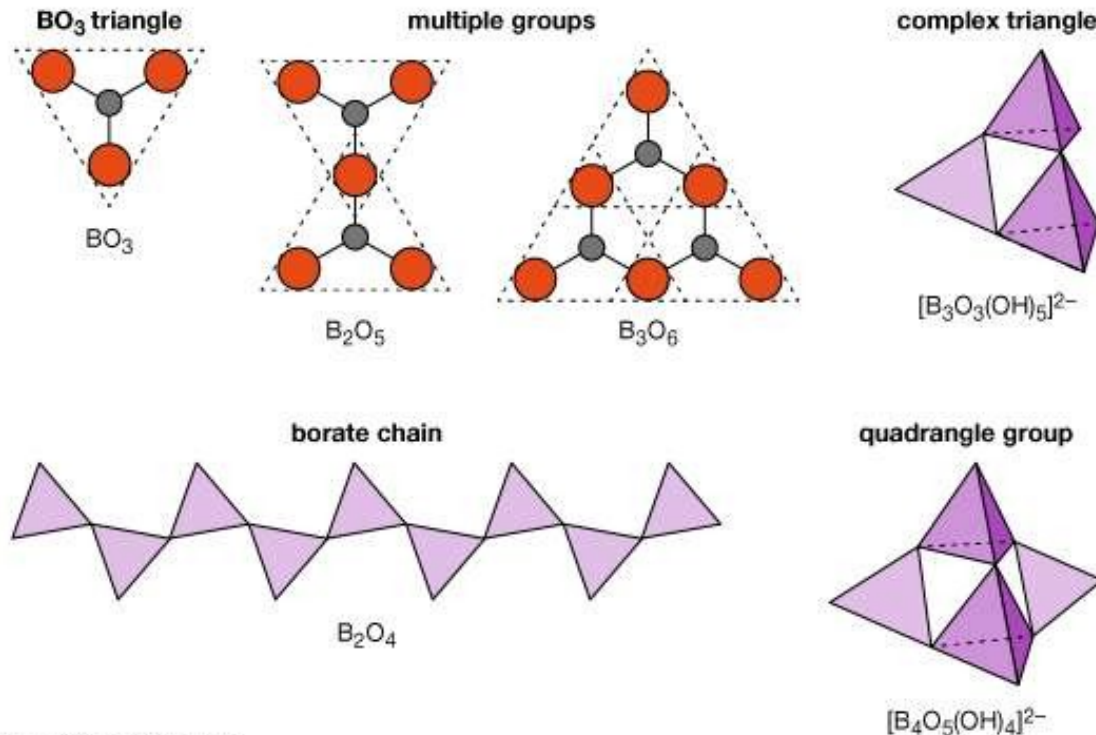


Fig. 6. Proposed borate-bridged alkaline phosphatase oligomers.

Základními stavebními jednotkami **boritanů** jsou trigonálně planární skupiny  $\text{BO}_3$  a tetraedrické jednotky  $\text{BO}_4$ , které se prostřednictvím kyslíkových atomů spojují v polymerní řetězce nebo cykly - struktura a zákonitosti jejich výstavby jsou podobné jako u křemičitanů (viz diagonální podobnost v periodické tabulce). Základními stavebními jednotkami boritanů jsou trigonálně planární skupiny  $\text{BO}_3$  a tetraedrické jednotky  $\text{BO}_4$ , které se prostřednictvím kyslíkových atomů spojují v polymerní řetězce nebo cykly.

### Types of borate linkages



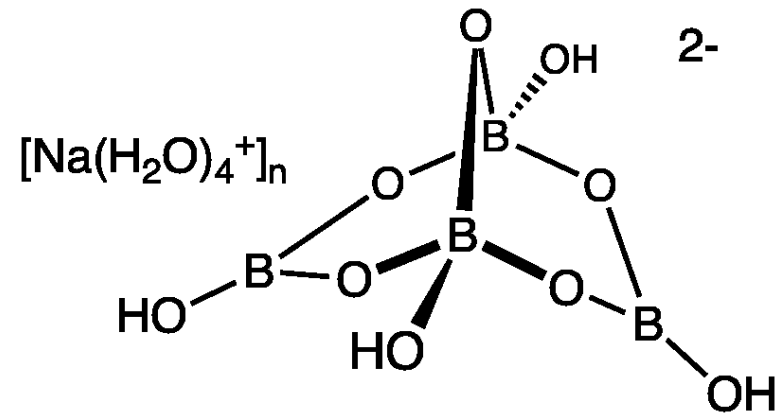
Soli kyseliny borité s alkalickými kovy nacházejí uplatnění při impregnaci dřeva proti plísním, houbám a hnilobám. Ošetření dřeva kyselinou boritou zároveň snižuje jeho hořlavost a tím možnost vzniku požáru v budovách.

## Borax

- tetraboritan disodný, dříve uváděný vzorec  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , podle struktury oktahydrát tetrahydroxo-pentaoxotetraboritanu disodného



- v přírodě vzácný (minerál **borax**)

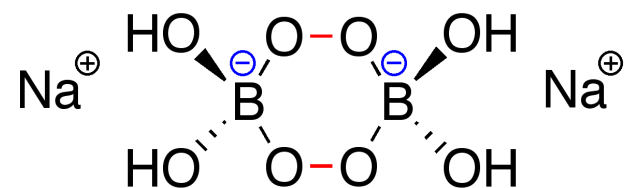


Bezvodý borax se velmi často uplatňuje v metalurgii, kde jeho tavenina překrývá roztavený kov a funguje jako ochranný prvek proti oxidaci zpracovávané slitiny, dále se využívá při pájení kovů a slitin (mosazi, Cu, bronzu) plamenem, při výrobě smaltovaného nádobí (jako ochranný prvek proti oxidaci zpracovávané slitiny) a speciálních optických skel.

V analytické chemii je směs boraxu s uhličitanem sodným **univerzálním tavidlem**, používaným pro **rozklady** geologických a dalších obtížně rozpustných vzorků.

**Boraxová perlička** - tavenina boraxu se zkoumanou látkou v očku Pt - drátku, charakteristické zbarvení perličky podle kovu; např.: Cu - zelenomodré; Co - modré; Mn - fialové apod.

**Peroxotrihydrát tetraboritanu sodného**,  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , se využívá jako oxidační činidlo s bělicími účinky v textilním průmyslu, ve vodném roztoku uvolňuje peroxid vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$



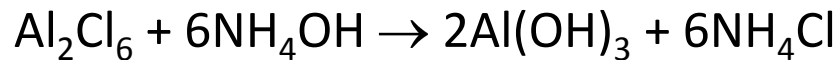
Těkavý **trimethylester kyseliny orthoboritě**  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  se tvoří působením methanolu v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové na kyselinu orthoboritou jeho hoření provázené zeleným zbarvením plamene se využívá k důkazu boru.



# Hliník

**Hydroxid hlinitý** ( $\text{Al(OH)}_3$ ) je nejstabilnější sloučeninou hliníku za standardních podmínek. Hydroxid hlinitý je amfoterní. V silně kyselém prostředí tvoří kationty  $\text{Al(OH)}_2^+$ , v zásaditém prostředí vzniká tetrahydroxohlinitanový aniont  $[\text{Al(OH)}_4]^-$ . Toto jsou dva nejčastější ionty ve zředěném roztoku. V koncentrovanějších roztocích vznikají polymerní ionty.

Získá se srážením hlinitých solí amoniakem:



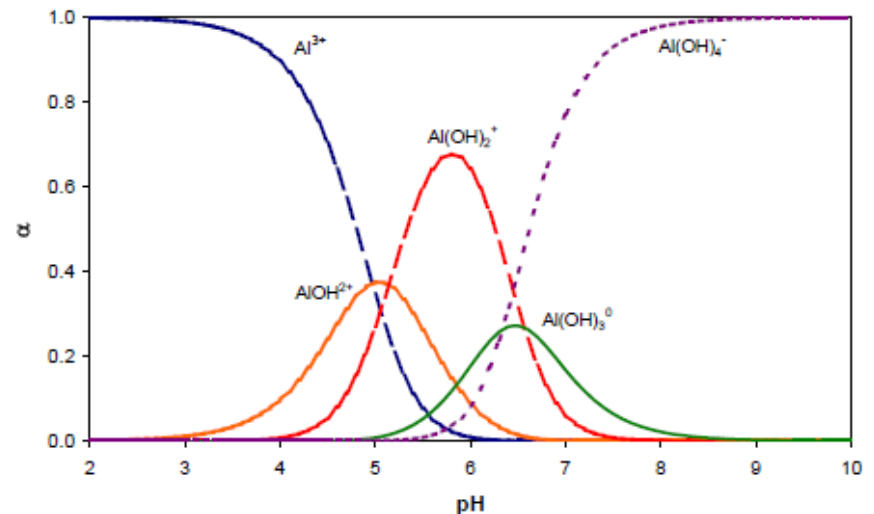
$\text{Al(OH)}_3$  stáním či teplotou přechází v  $\text{AlO(OH)}$ :



a tepelnou dehydratací dále až na  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## Reactions

Reactions	$K_S$
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}^{2+} + \text{H}^+$	4.95
$\text{Al(OH)}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	5.60
$\text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_3 + \text{H}^+$	6.70
$\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al(OH)}_4]^- + \text{H}^+$	5.60







## Oxid hlinitý $\text{Al}_2\text{O}_3$

bílá prášková látka, ve vodě je nerozpustná, ale bobtná za vzniku hydroxidu hlinitého. Oxid hlinitý má amfoterní povahu, působením kyselin se rozpouští za vzniku solí hlinitých a působením zásad tvoří hlinitany. Má vysokou teplotu tání a varu a velmi vysokou tvrdost.

Krystaluje v několika modifikacích bezvodých a několika modifikacích hydratovaných, např. *šesterečná* (korundová), tvrdá, velmi odolná vůči hydrataci a působení kyselin a *krychlová*, snadno přijímá  $\text{H}_2\text{O}$  a rozpouští se v kyselinách.

Má vysokou adsorpční schopnost, té se využívá např. v chromatografii (Alumina).

**Korund** je nejčastěji přirozeně se vyskytující krystalická forma oxidu hlinitého. Mnohem méně běžné **rubíny** a **safíry** jsou drahokamy (vděčí za své charakteristické barvy stopám iontů barevných kovů ve své struktuře).

V přírodě se dále vyskytují také **hydratované** podoby oxidu hlinitého: v podobě monohydrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (nerosty [boehmit](#) a [diaspor](#), které se od sebe liší krystalovou modifikací) a trihydrátu  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ([gibbsit](#)).

Jelikož je oxid hlinitý chemicky inertní, relativně netoxický a bílý, tak se využívá využívá jako **plnivo** do plastických hmot, porcelánu, zubních cementů, barev a do opalovacích krémů.

Jako **katalyzátor** se využívá v široké škále reakcí ve všemožných odvětví průmyslu. Například se využívá v Clausově procesu výroby síry ze sirovodíku. Dále se používá v organické syntéze k dehydrataci alkoholů na alkeny a na některé Ziegler-Nattovy polymerizace.

Velmi často se využívá jako **abrazivum** - v Mohsově stupnici má oxid hlinitý tvrdost 9 z 10, patří tedy k nejtvrdějším materiálům: smirkový papír, v přípravcích na opravu poškrábaných CD/DVD disků, v zubních pastách. V různých aplikacích nahrazuje o hodně dražší diamanty jako **ochranný prvek** se používá v leštidlech na parkety, kterým má tak zaručit větší odolnost.

Lze ho využít ve **filtrech** na odstraňování vzdušné vlhkosti ze vzduchu. Oxid hlinitý má vynikající sorpční vlastnosti a v chemických laboratořích se využívá pro chromatografii. Ve **zdravotnictví** se využívá jako materiál pro výrobu umělých kyčelních kloubů.

Při výrobě cementu je sledovanou veličinou poměr obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k obsahu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který se nazývá **aluminátový modul cementu**. Ten podstatným způsobem ovlivňuje vlastnosti cementu, zejména množství hydratačního tepla, vznikajícího během procesu tvrdnutí betonu.

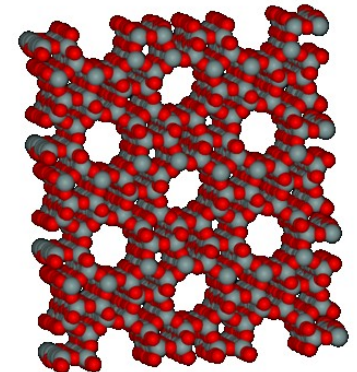
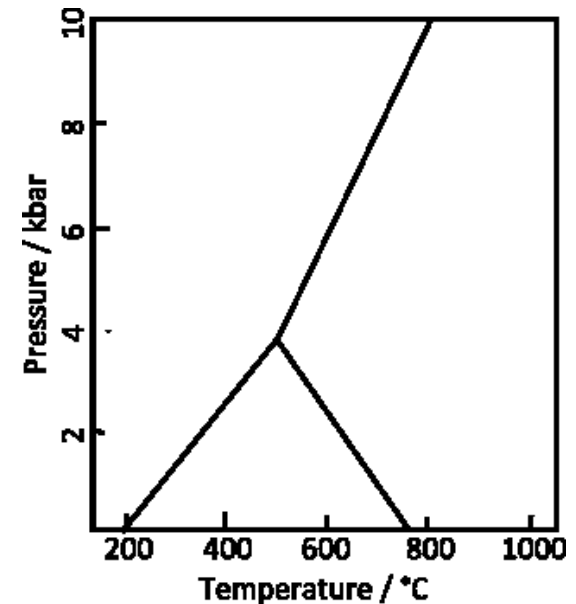
# Aluminosilikáty

= podvojně hlinitokřemičitany, hlavní složka kaolínu, jílovitých minerálů a živců (hlínu tvoří znečištěné produkty větrání živců).

**Andalusit, kyanit, a sillimanit** jsou aluminosilikátové minerály o složení  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  resp.  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$ . Jsou používány jako indexové minerály v metamorfovaných horninách.

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  - minerál **kaolinit**.  
Jemný bílý prášek, používá se jako plnivo do plastů a papíru a jako pigment.

**Zeolity** jsou krystalické hydratované aluminosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jejich prostorové uspořádání atomů vytváří kanálky a dutiny konstantních rozměrů. V těchto kanálcích se mohou zachytávat látky tuhého, kapalného a plynného skupenství.



Zeolity můžeme rozdělit do dvou skupin:

zeolity vytvořené uměle

přírodní zeolity

Díky efektivní výrobě průmyslových zeolitů, mají oproti těm přírodním téměř nulový výskyt nečistot v mřížkách.

### *Použití*

- Zeolity bývají jednou ze základních složek **bezfosfátových pracích prášků**.
- Použití zeolitu jako **sorbentu, molekulárního síta a katalyzátoru** (umožňuje dehydrataci, výměnu iontů a absorpci molekul různé velikosti, aniž by došlo k jejich narušení).
- Zeolity se používají jako **solární termokolektory** a v adsorpčních **chladicích zařízeních**. Zde se využívá jejich vysokého zahřívání při adsorpci a schopnost hydratace a dehydratace při zachování strukturální stability. Tato hygroskopická vlastnost spojená s inherentní exotermní reakcí (způsobující zahřátí) při přechodu z dehydratované do hydratované formy předurčuje přírodní zeolity k využití odpadového tepla a tepelné sluneční energie.
- Zeolit se používá jako **filtrační medium** pro čištění zahradních jezírek, rybníků a akvárií. Pórovitá struktura zeolitu poskytuje optimální povrch pro kolonizaci biologicky užitečných nitrifikačních bakterií.

Přípravky pro **zastavení krvácení**: při kontaktu s krví v ráně a jejím okolí vychytávají z krve molekuly vody, zatímco větší struktury zůstanou v ráně a tím podpoří přirozené stavění krvácení.

V **kyslíkových koncentrátorech**, kde jsou umělé zeolity schopné za určitého tlaku odfiltrovat dusík ze vzduchu, takže prošlá směs má výrazně vyšší podíl kyslíku. Filtr je ovšem následně nutné regenerovat

**Topaz** = křemičitan hlinitý s obsahem fluoru,  $\text{Al}_2\{\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2\}$ , abrazivum (brusné prášky a pasty); ozdobný a drahý kámen

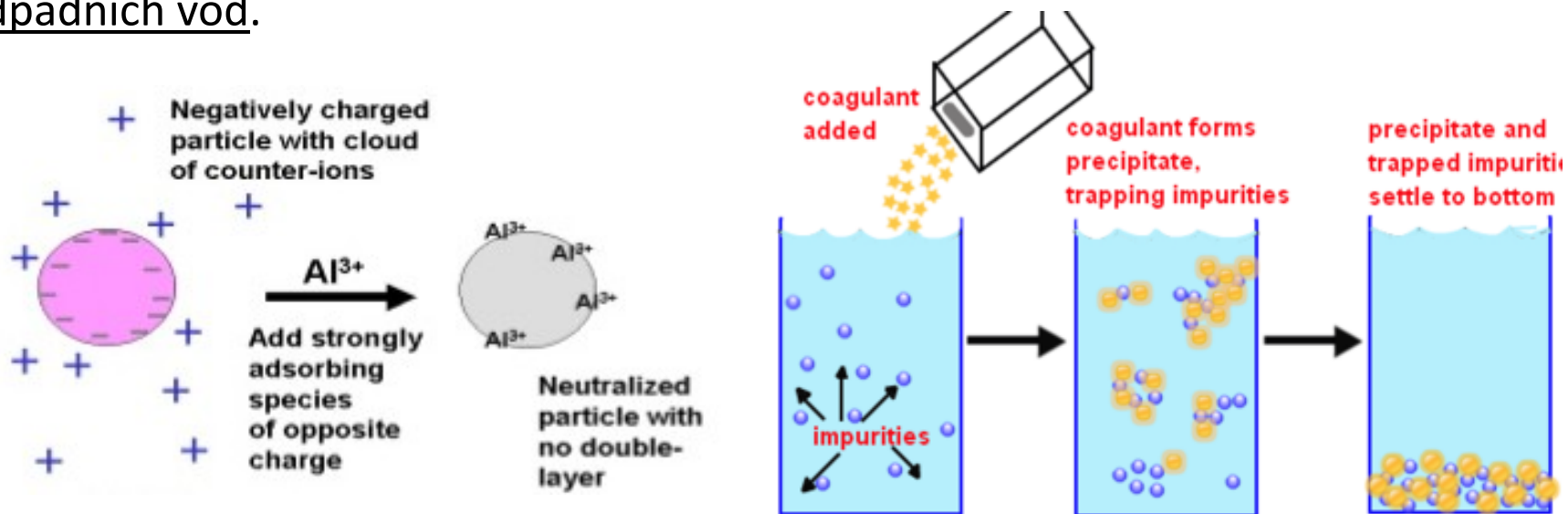
**Smíšené oxidy spinelového typu**  $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$

- vznikají společným tavením oxidů obou prvků
- vzdorují vodě a kyselinám

**Spinel**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  = červený drahý kámen. Velké spinely zdobí čelenku a lilie svatováclavské koruny Karla IV.



**Síran hlinitý** se jako potravinářské plnivo E 520 používá ke zpevňování konzervované zeleniny a masa a jako koagulační a flotační činidlo při čištění odpadních vod.



**Kamenec draselno-hlinitý**  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (alum) vzniká zvětráváním žulových skal v teplém a vlhkém prostředí. Využívá se především jako antiperspirant, pro zastavení drobného krvácení a také k vyčiňování kůží a kožešin.

Bez kamence se červené krvinky navzájem odpuzují a srážení krve trvá déle. Neutralizace nábojů na povrchu červených krvinek působením kamence vede k jejich snadnější a rychlejší koagulaci.



## Kyslíkaté sloučeniny ostatních trielů

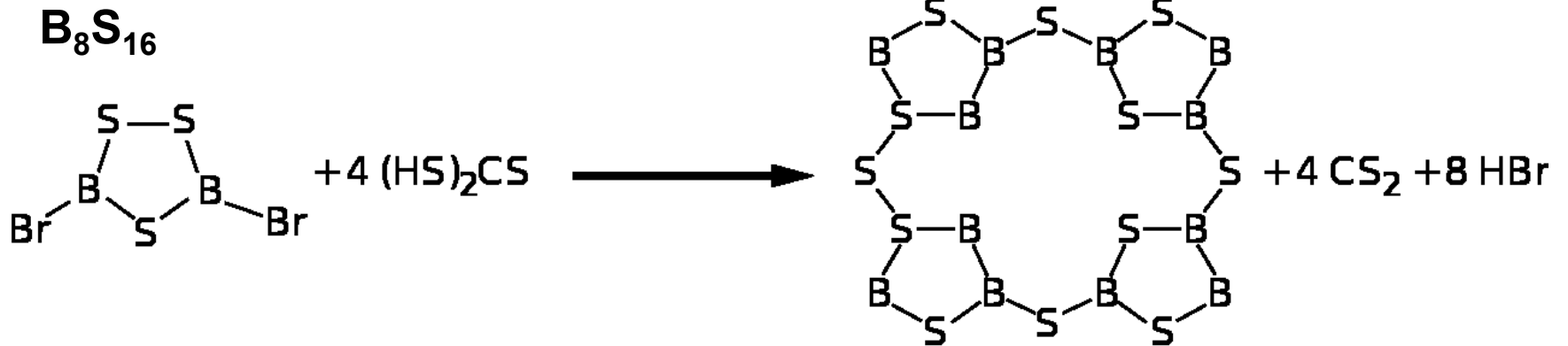
**Oxid inditý**  $\text{In}_2\text{O}_3$  se používá k přípravě antistatických vrstev a k výrobě polovodičů. Je žlutý a nerozpouští se v roztocích hydroxidů.

**Oxid thallitý**  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  je hnědá látka, rozpustná v kyselinách na soli thallité, snadno se redukuje na stálejší soli thallné

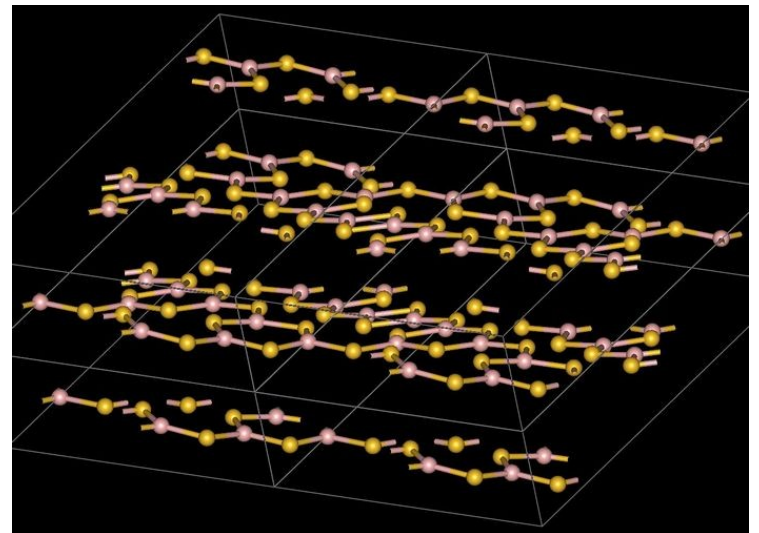
**Oxid thallný**  $\text{Tl}_2\text{O}$  černá hygroskopická látka, vznikající tepel. rozkladem žlutého  $\text{TlOH}$ , v kyselinách se rozpouští na thallné soli. se používá k výrobě speciálních skel s vysokým indexem lomu.



# Sirné sloučeniny

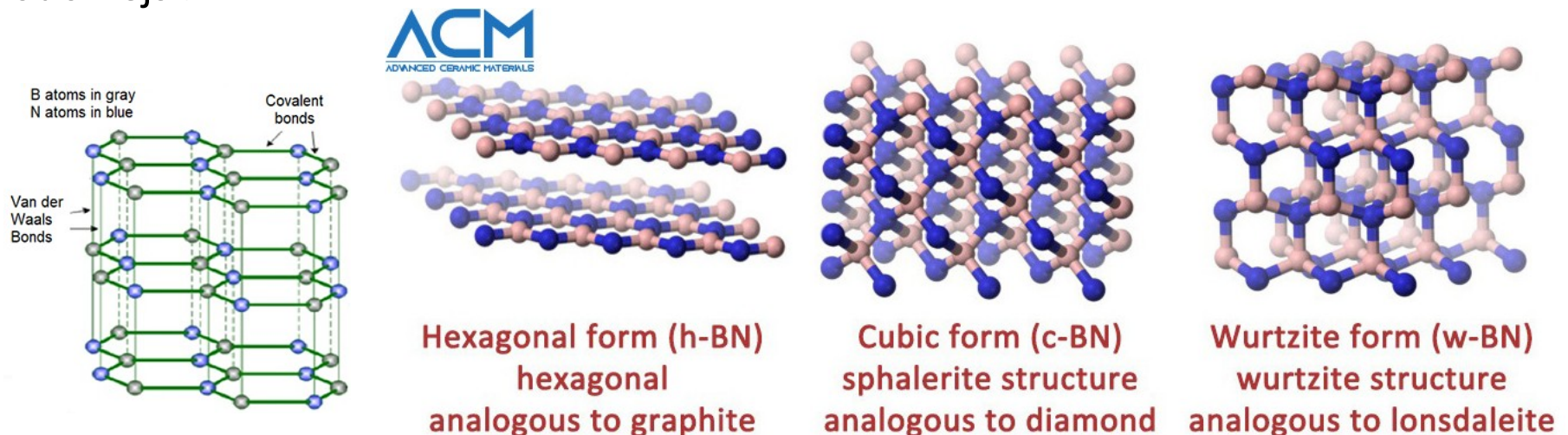


**Sulfid boritý**  $B_2S_3$  je polymerní materiál ,  
složka “high-tech” skel a činidlo pro  
přípravu organosirných sloučenin.

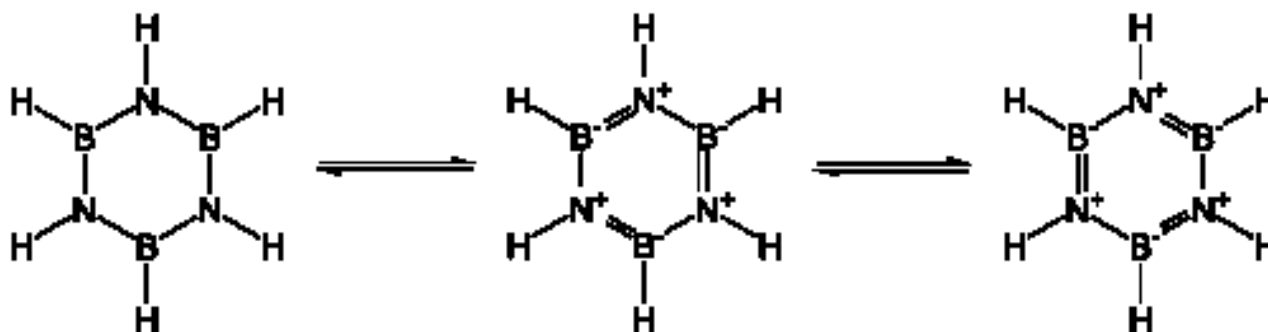
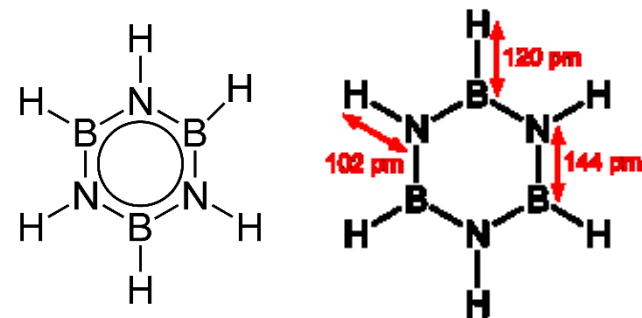


# Sloučeniny s dusíkem

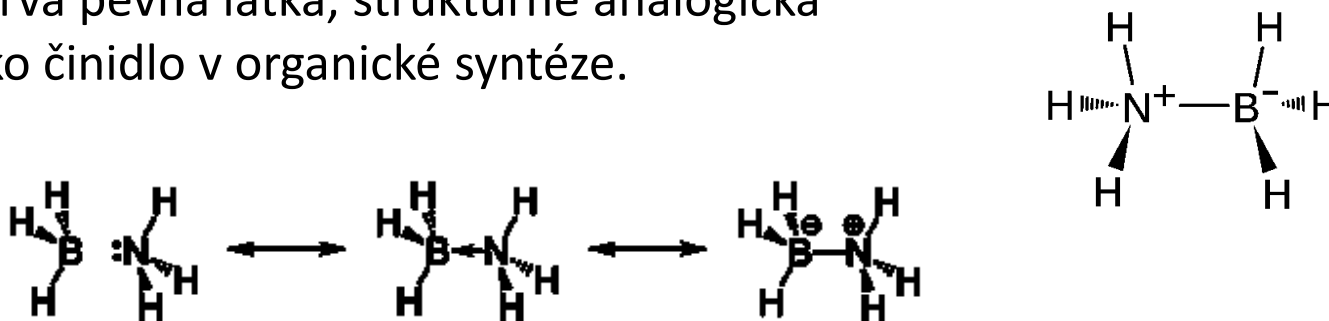
**Nitrid boritý BN** je málo reaktivní, velmi stálá látka, isoelektronová s uhlíkem. Hexagonální modifikace má strukturu podobnou grafitu, jednotlivé vrstvy uloženy tak, že atomy boru se nacházejí pod atomy dusíku z vyšší vrstvy. Na rozdíl od grafitu je BN bezbarvý, poměrně nereaktivní a je to elektrický izolant. Zahříváním hexagonálního BN na teplotu 1 800 C při tlaku 8 500 GPa v přítomnosti alkalických kovů získáme kubickou (krychlovou) modifikaci. Při nižší teplotě vzniká wurtzitová modifikace BN. Kubická forma BN (tzv. „borazon“) patří spolu s diamantem k **nejtvrdším známým látkám**. V současné době jsou k dispozici technologické procesy pro pokrytí kovových povrchů tímto nitridem a kovoobráběcí nástroje s tímto povlakem jsou výrazně tvrdší a dlouhodobě odolnější.



**Borazol (borazin, cyklotriborazan)**  $B_3H_6N_3$  = bezbarvá kapalina aromatického zápachu. Fyzikálními vlastnostmi i strukturou je příbuzný izoelektronovému benzenu (anorganický benzen).



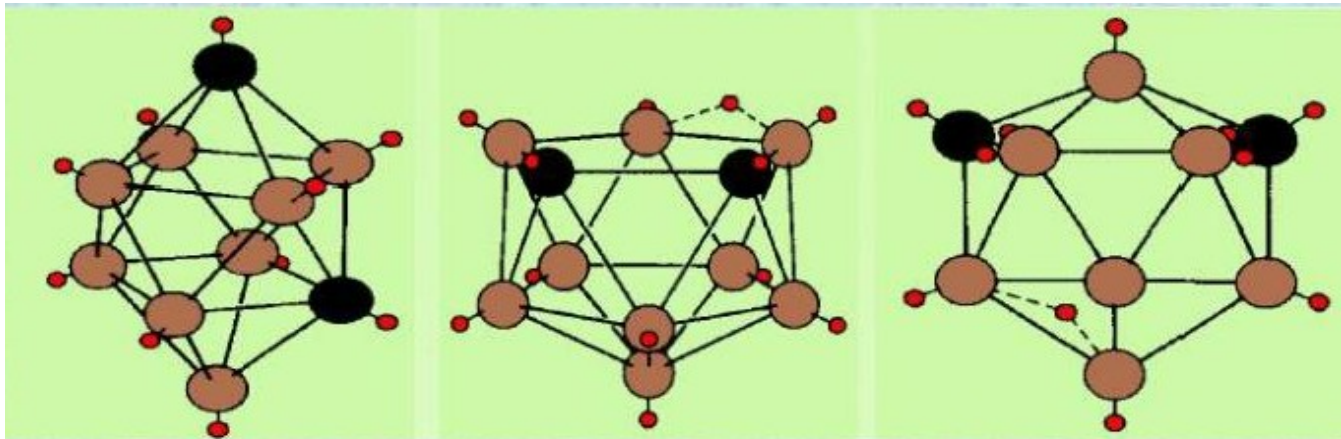
**Borazan** je bezbarvá pevná látka, strukturně analogická ethanu, slouží jako činidlo v organické syntéze.



# Sloučeniny s uhlíkem

Velmi tvrdým materiálem je také **karbid boru**  $B_4C$ , používaný jako brusivo a leštič kovů. Dále ho lze najít v obložení brzd a spojek, je materiálem v neprůstřelných vestách a v ochranných štítech bojových letadel.

**Karborany** = sloučeniny boru, uhlíku a vodíku odvozené náhradou skupiny BH polyedrického boranu skupinou CH. Karborany mohou mít velmi složité prostorové struktury, oproti boranům jsou stálejší.



**Gallium a indium** jsou jediné 2 kovy, které netvoří karbidy.

Nejdůležitější sloučeniny gallia jsou **arsenid galitý** GaAs, **nitrid galitý** GaN, **fosfid galitý** GaP a **antimonid galitý** GaSb, které se používají k výrobě LED diod a mnoha dalších elektronických součástek. **Arsenid inditý** InAs a antimonid inditý InSb se používají k výrobě fotodiod.

**Dusičnan galitý**  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  je hlavní součástí léků k léčbě cystické fibrózy.

**Dusičnan inditý**  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  se používá v pyrotechnice - barví plamen intenzivně modře.

**Fosforečnan gallitý**  $\text{GaPO}_4$  má piezoelektrické vlastnosti a slouží k výrobě snímačů tlaku.

**Uhličitan thallný**  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  se používal jako fungicid,

**Sulfid thallný**  $\text{Tl}_2\text{S}$  se používal ke konstrukci fotonásobičů v přístrojích pro noční vidění,

**Azid thallný**  $\text{TlN}_3$  se experimentálně používal v pyrotechnice.

**Octan thallný**  $\text{CH}_3\text{COOTl}$  se využívá v mikrobiologii jako selektivní živná půda.

**Mravenčan thallný**  $\text{TlCOOH}$  se používá k přípravě roztoků o velmi vysoké hustotě (až  $4,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) a pod názvem Clericiho roztok se využívá v mineralogii ke stanovení hustoty nerostů.

**Síran thallný**  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  látka bez chuti a zápachu, byl používán jako rodenticid (nyní je zakázán).

Thallium i všechny jeho sloučeniny jsou **prudce toxické**, účinky se projevují se zpožděním → byly proto využívány k trávení hlodavců. Otrava thalliem se projevuje padáním vlasů a erozí nehtů.

