

# C2062 – Anorganická chemie II

(Bor, hliník,) gallium, indium, thallium a nihonium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key: atomic number, Symbol, name, standard atomic weight, relative atomic weight

1 H hydrogen 1.00784(7)																	2 He helium 4.002602
3 Li lithium 6.941(1)	4 Be beryllium 9.012182(2)											5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.00643(4)	8 O oxygen 15.999(3)	9 F fluorine 18.998403163(6)	10 Ne neon 20.1797(6)
11 Na sodium 22.98976928(2)	12 Mg magnesium 24.304(6)											13 Al aluminium 26.9815385(3)	14 Si silicon 28.0855(3)	15 P phosphorus 30.973761998(5)	16 S sulfur 32.06(5)	17 Cl chlorine 35.45(3)	18 Ar argon 39.948(1)
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955912(2)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938044(1)	26 Fe iron 55.845(3)	27 Co cobalt 58.933194(5)	28 Ni nickel 58.6934(4)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.921595(6)	34 Se selenium 78.96(4)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(4)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(3)	39 Y yttrium 88.90584(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.90638(2)	42 Mo molybdenum 95.94(1)	43 Tc technetium 98.9062(1)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.9055(3)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(4)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(1)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.757(3)	52 Te tellurium 127.603(2)	53 I iodine 126.905(4)	54 Xe xenon 131.29(4)
55 Cs caesium 132.905451961(3)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 La-Lu lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(3)	73 Ta tantalum 180.94788(2)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(4)	77 Ir iridium 192.222(1)	78 Pt platinum 195.084(5)	79 Au gold 196.966569(4)	80 Hg mercury 200.59(4)	81 Tl thallium 204.38(3)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980389(1)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [263]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [265]	109 Mt meitnerium [266]	110 Ds darmstadtium [267]	111 Rg roentgenium [268]	112 Cn copernicium [269]	113 Nh nihonium [270]	114 Fl flerovium [271]	115 Mc moscovium [272]	116 Lv livermorium [273]	117 Ts tennessine [274]	118 Og oganeson [276]



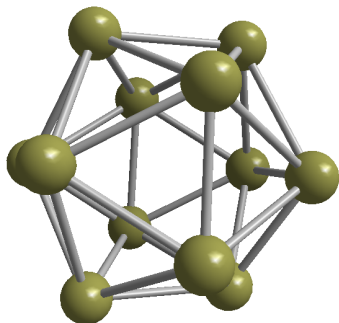
57 La lanthanum 138.90547(3)	58 Ce cerium 140.12(1)	59 Pr praseodymium 140.90766(2)	60 Nd neodymium 144.242(8)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.964(3)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925(3)	66 Dy dysprosium 162.50(3)	67 Ho holmium 164.93032(2)	68 Er erbium 167.258(3)	69 Tm thulium 168.934(2)	70 Yb ytterbium 173.054(7)	71 Lu lutetium 174.967(1)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0377(4)	91 Pa protactinium 231.03688(2)	92 U uranium 238.02891(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Dy dysprosium [247]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [260]

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

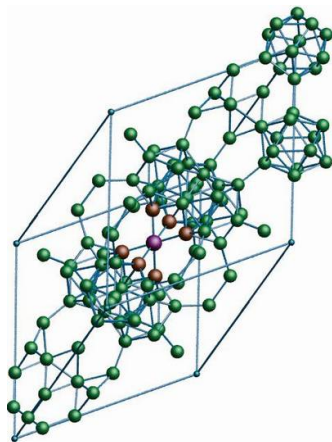
- ▶ Bor je nekovový prvek, značka **B**, protonové číslo 5.
- ▶ Ve vesmíru je velmi vzácný, koncentrace na Zemi se pohybuje okolo 9 ppm.
- ▶ Borax –  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  – byl znám už od starověku.
- ▶ Čistý bor byl připraven až ve 20. století.
- ▶ Přírodní bor se skládá ze dvou izotopů,  $^{10}\text{B}$  a  $^{11}\text{B}$ . Jejich poměr se liší podle lokality, což znemožňuje přesné stanovení atomové hmotnosti.
- ▶ Jádro  $^{11}\text{B}$  ( $I = 3$ ) se využívá v NMR spektroskopii.<sup>1</sup>
- ▶ Známe čtyři základní metody přípravy boru:
  - ▶ Redukcí kovy za vysokých teplot:
  - ▶  $2 \text{BCl}_3 + 3 \text{Zn} \xrightarrow{900^\circ\text{C}} 2 \text{B} + 3 \text{ZnCl}_2$
  - ▶ Elektrolýzou boritanů nebo tetrafluorboritanů ( $\text{KBF}_4$ ).
  - ▶ Redukcí těkavých sloučenin boru ( $\text{BBr}_3$ ) na žhaveném tantalovém vlákne (900–1500 °C). Tato metoda poskytuje nejčistší bor ve vysokých množstvích.
  - ▶ Termický rozklad halogenidů a hydridů boru.

<sup>1</sup>Boron-11 NMR spectra of boranes, main-group heteroboranes, and substituted derivatives

- ▶ Elementární bor vytváří velké množství allotropních modifikací.
- ▶ Bor má k dispozici pouze tři valenční elektrony a má příliš malý iontový poloměr, takže nemůže vytvářet kovovou vazbu. Proto jsou velmi zajímavé vazebné poměry ve sloučeninách boru i v jeho allotropech.
- ▶ Jejich základní strukturní jednotkou je zpravidla ikosaedr  $B_{12}$  s pětičetnou rotační symetrií.
- ▶ Díky své symetrii se ikosaedry seskládají s poměrně velkými dutinami, které umožňují umístění dalších atomů boru, příp. jiných prvků.
- ▶ Struktura  $\alpha$ -boru se skládá z ikosaedrů  $B_{12}$  v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání.
- ▶ Termodynamicky nejstabilnější formou je  $\beta$ -bor, jeho základní buňka obsahuje 105 atomů boru, středový ikosaedr je obklopen dalšími ikosaedry, které jsou do něj vnořeny.
- ▶ Struktura  $\gamma$ -boru odpovídá strukturnímu typu NaCl, střídají se zde ikosaedry  $B_{12}$  a dvojice  $B_2$ .



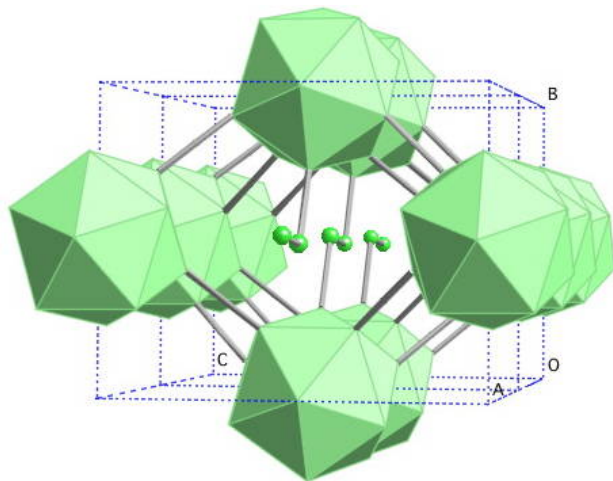
Ikosaedr B<sub>12</sub>.<sup>2</sup>



Základní buňka  $\beta$ -boru.<sup>3</sup>

<sup>2</sup>Zdroj: Andif1/Commons

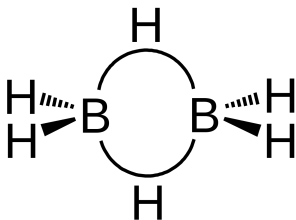
<sup>3</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons



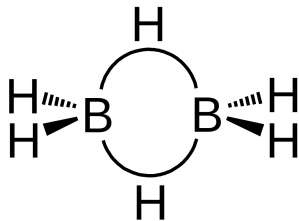
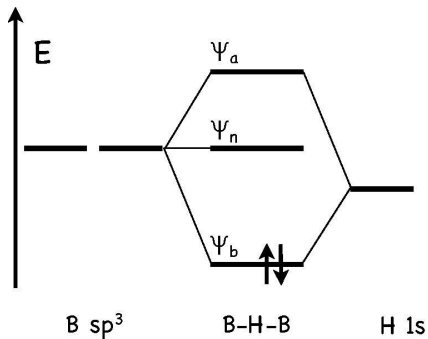
Krystalová struktura  $\gamma$ -boru.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

- ▶ Vzhledem k malému počtu valenčních elektronů musí bor využívat exotičtější vazebné možnosti.
- ▶ V roce 1949 byla zavedena představa tříšředové dvouelektronové vazby v boranech (hydridech boru).
- ▶ Podle teorie LCAO-MO vznikají molekulové orbitály (MO) kombinací dvou atomových orbitalů. Tímto způsobem vznikne vazebný a protivazebný MO.
- ▶ Kombinovat se ale může více AO za vzniku stejného počtu MO (vazebných, nevazebných a protivazebných).

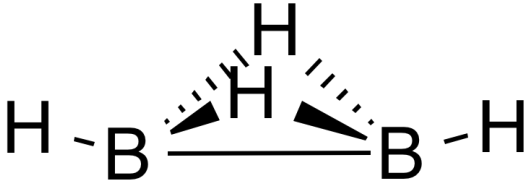
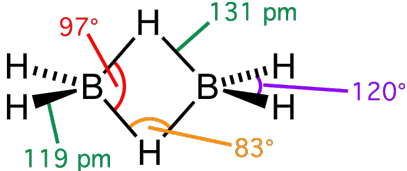


- ▶ V chemii boranů se setkáváme s dvěma typy třířadových dvouelektronových vazeb:
  - ▶ B-H-B
  - ▶ B-B-B



Molekulové orbitály B-H-B<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Zdroj: Albris/Commons

Diboran(2)	HB=BH
Diboran(4) <sup>6</sup>	
Diboran(6) <sup>7</sup>	

<sup>6</sup>Zdroj: DMacks/Commons

<sup>7</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons



# Hliník

- ▶ Hliník je kovový prvek, značka **Al**, protonové číslo 13.
- ▶ Hliník je nejrozšířenějším kovem v zemské kůře, jeho koncentrace je 8,1 %.<sup>8</sup>
- ▶ Jádro  $^{27}\text{Al}$  ( $I = \frac{5}{2}$ ) se využívá v NMR spektroskopii.<sup>9</sup>
- ▶ Je součástí hlinitokřemičitanů jako jsou jíly, slídy a živce.
- ▶ Hlavním minerálem, resp. směsí minerálů je bauxit (hydratovaný oxid hlinitý,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Skládá se z hydroxidů hlinitých, gibbsitu, böhmitu a dalších.
- ▶ Je kujný a velmi dobře vede elektrický proud.



Hliníkový ingot.<sup>10</sup>

---

<sup>8</sup>The Most Abundant Elements In The Earth's Crust

<sup>9</sup>Recent advances in application of  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy to materials science

<sup>10</sup>Zdroj: Romary/Commons

- ▶ V kovovém stavu je velmi reaktivní, na vzduchu se pasivuje tvorbou povrchové, kompaktní vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- ▶ Vytváří sloučeniny v oxidačních číslech +I až +III, nejstabilnější a nejběžnější jsou hlinité sloučeniny.
- ▶ Je amfoterní, rozpouští se ve zředěných kyselinách i hydroxidech za vývoje vodíku:
  - ▶  $2 \text{Al} + 2 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3 \text{H}_2$
  - ▶  $2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2$
- ▶ Jemný, práškový hliník reaguje explozivně s kapalným kyslíkem.<sup>11</sup>

---

<sup>11</sup>Explosive hazard of aluminum-liquid oxygen mixtures

- ▶ Vysoké afinity hliníku ke kyslíku se využívá v aluminotermii.<sup>12</sup>
- ▶ Směs  $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  se označuje jako *termit* a dříve se využívala ke svařování.<sup>13</sup>
- ▶  $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$



Aluminotermická reakce.<sup>14</sup>

---

<sup>12</sup>Aluminotermie

<sup>13</sup>Svařování termitem na nádraží v Židlochovicích

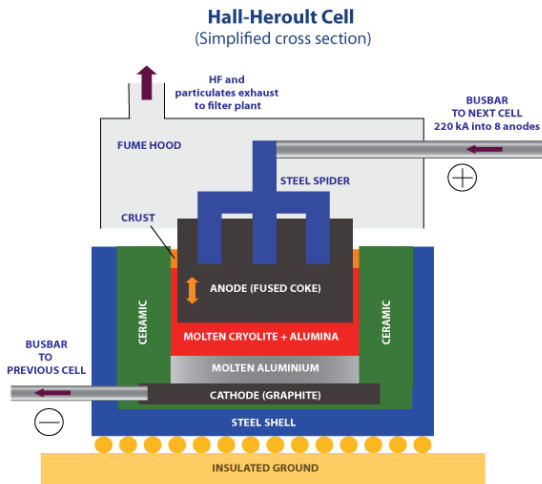
<sup>14</sup>Zdroj: Rando Tuvikene/Commons

- ▶ Hlavní rudou je bauxit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Surový bauxit obsahuje velké množství nečistot, převážně  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ .<sup>15</sup>
- ▶ K čištění se využívá nejčastěji *Bayerův způsob*:<sup>16</sup>
  - ▶ Bauxit se rozdrtí a rozemele.
  - ▶ Pod tlakem, za teploty  $180\text{ }^\circ\text{C}$  se k němu přidá NaOH.
  - ▶ Odfiltrují se nerozpuštěný zbytek a vzniklý roztok  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  je ochlazen a očkovan pomocí krystalů  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Nebo je sycen oxidem uhličitým, který vysráží hliník v podobě  $-\text{Al}(\text{OH})_3$ .
  - ▶ Bezvodý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se získá tepelným rozkladem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- ▶ Hliník se z oxidu hlinitého získává elektrolyticky, *Hallovým-Heroultovým procesem*.<sup>17</sup>
- ▶ Jako tavidlo se využívá kryolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), čímž dojde k výraznému snížení teploty tání. Anoda je uhlíková, katodu tvoří tavenina hliníku.
- ▶ 
$$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{960^\circ\text{C}} 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$$

<sup>15</sup>How It's Made - Aluminium or Aluminum

<sup>16</sup>Zpracování hliníku - od minerálu až po kabel

<sup>17</sup>Production of Aluminum: The Hall-Héroult Process



Řez elektrolyzérem.<sup>18</sup>

<sup>18</sup>Zdroj: Kashkan/Commons

- ▶ Kovový hliník se využívá jako konstrukční materiál pro automobilový a letecký průmysl, obalový materiál a jako elektrický materiál (kabeláž, motory, transformátory).<sup>19</sup>
- ▶ Tenká hliníková fólie se využívá jako záznamové médium v CD-ROM discích. Data jsou uložena ve formě vrypů a čtení se realizuje pomocí odrazu LASERu od povrchu fólie.<sup>20</sup>
- ▶ Velice důležité jsou oxidy hliníku, korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a smirek (korund, magnetit a hematit). Mají vysokou tvrdost a využívají se jako brusné materiály.
- ▶ Korund se také používá pro výrobu kelímků pro vysokoteplotní aplikace.
- ▶ Sloučeniny hliníku jsou důležité v katalýze, např. Friedel-Crafts.<sup>21</sup>

---

<sup>19</sup>Aluminum in Power-Engineering

<sup>20</sup>How Does A CD-ROM Works? Working Principle Of CD-ROM

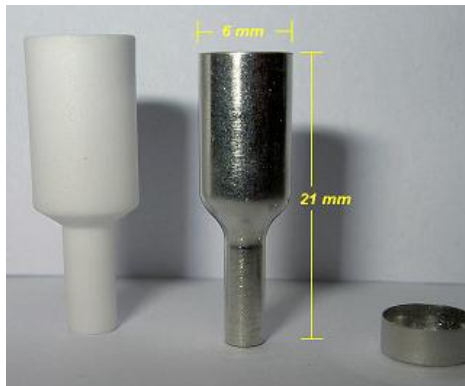
<sup>21</sup>Reagent Friday: Aluminum Chloride ( $\text{AlCl}_3$ )



Hliníkové plechovky na recyklaci.<sup>22</sup>

<sup>22</sup>Zdroj: Radulf del Maresme/Commons

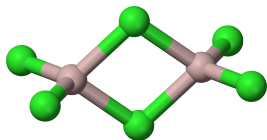
<sup>23</sup>Zdroj: Bic/Commons



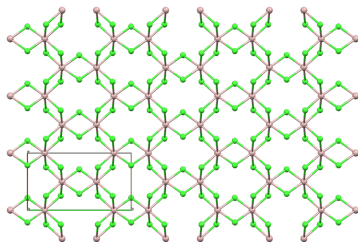
Korundový kelímek pro DTA (vlevo).<sup>23</sup>

# Hliník

- ▶ Hliník, na rozdíl od boru, nevyužívá elektron-deficitní vazby. Ve sloučeninách má zpravidla koordinační číslo v rozsahu 4–6.
- ▶ Například *chlorid hlinitý*,  $\text{AlCl}_3$ , tvoří v pevném stavu polymerní krystaly. Při tání se pak rozpadá na dimerní molekuly  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .
- ▶ Další zahřívání vede k rozpadu na trigonálně planární molekuly  $\text{AlCl}_3$ .
- ▶ Vytváří hexahydrát,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .



Struktura dimeru.<sup>24</sup>



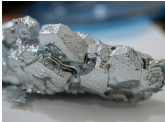


Krystalová struktura  $\text{AlCl}_3$ .<sup>25</sup>

<sup>24</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

<sup>25</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons



# Úvod – gallium, indium, thallium a nihonium

	<i>Gallium</i>	<i>Indium</i>	<i>Thallium</i>
El. konfigurace	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Teplota tání [°C]	29,76	156,60	304
Teplota varu [°C]	2400	2072	1473
Objeven	1875	1863	1861
Vzhled	modrostříbrný <sup>26</sup> 	stříbrný <sup>27</sup> 	stříbrobílý <sup>28</sup> 

<sup>26</sup>Zdroj: Foobar/Commons

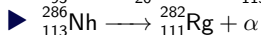
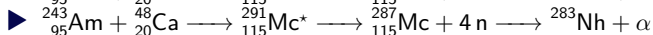
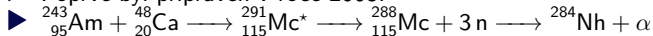
<sup>27</sup>Zdroj: Nerdtalker/Commons

<sup>28</sup>Zdroj: W. Oelen/Commons

## ► *Nihonium*

► Umělý prvek, protonové číslo 113, Nh.

► Poprvé byl připraven v roce 2003:



► Pojmenován byl po Japonsku – „země vycházejícího slunce“.

► Známe osm izotopů  ${}^{278}\text{Nh}$  –  ${}^{290}\text{Nh}$ , nejdelší poločas rozpadu má  ${}^{286}\text{Nh}$ ,  $t_{\frac{1}{2}} = 9,5$  s.

► Chemické vlastnosti nihonia nebyly zatím detailně prozkoumány.<sup>29</sup>

► Očekává se, že bude méně reaktivní než thallium a bude se podobat ušlechtilým kovům.

---

<sup>29</sup>First foot prints of chemistry on the shore of the Island of Superheavy Elements

- ▶ Gallium a indium nejsou toxické, ale thallium se řadí mezi extrémně toxické prvky.<sup>30</sup>
- ▶ Gallium krystaluje v orthorombické krystalové soustavě.
- ▶ Indium má tetragonální plošně centrovanou strukturu, každý atom india sousedí se čtyřmi dalšími ve vzdálenosti 324 pm a osmi ve vzdálenosti 336 pm.
- ▶ Thallium krystaluje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání (HCP).
- ▶ Teploty tání jsou poměrně nízké.
- ▶ Všechny tři kovy vytvářejí sloučeniny v oxidačních číslech I a III.
- ▶ Stálost oxidačního stavu I stoupá v řadě  $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In} < \text{Tl}$ .
- ▶ Oxidy a hydroxidy kovů v oxidačním stavu I jsou zásaditější než příslušné oxidy a hydroxidy v oxidačním stavu III.

---

<sup>30</sup>Thallium: the essentials

- ▶ Thallium i jeho sloučeniny jsou silně toxické.<sup>31</sup>
- ▶ Důvodem je zejména podobnost iontového poloměru  $Tl^+$  s  $K^+$ .
- ▶ Na rozdíl od iontů alkalických kovů má thallium odlišnou afinitu k sloučeninám síry, takže působí jako blokátory redukčních systémů.
- ▶ Thallné soli se dobře vstřebávají i kůží.
- ▶ Při otravách se podává rozpustná forma berlínské modři,  $KFe[Fe(CN)_6]$ .<sup>32</sup> Díky vyšší afinitě k iontům  $Tl^+$  funguje berlínská modř jako ionto-měnič, ionty  $K^+$  uvolňuje a absorbuje ionty  $Tl^+$ .
- ▶  $Tl^+ + KFe[Fe(CN)_6] \longrightarrow K^+ + TlFe[Fe(CN)_6]$

---

<sup>31</sup>Thallium in biochemistry

<sup>32</sup>Thallium Toxicity and the Role of Prussian Blue in Therapy

# Výskyt a získávání prvků

## Gallium

- ▶ V přírodě se nevyskytuje v čistém stavu.
- ▶ Zastoupení v zemské kůře je asi 16,9 ppm, to přibližně odpovídá dusíku, niobu, lithiu a olovu.
- ▶ Minerál *gallit* ( $\text{CuGaS}_2$ ) obsahuje 35 % gallia, ale je příliš vzácný, takže se jako zdroj gallia nevyužívá.<sup>33</sup>
- ▶ Další minerály gallia jsou:
  - ▶ *Söhngeite* –  $\text{Ga}(\text{OH})_3$
  - ▶ *Gallobeutantite* –  $\text{PbGa}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
  - ▶ *Tsumgallite* –  $\text{GaO}(\text{OH})$
  - ▶ *Galloplumbogummite* –  $\text{Pb}(\text{Ga, Al, Ge})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
- ▶ V řádově nižších koncentracích se vyskytuje ve sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ), bauxitu ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a uhlí.

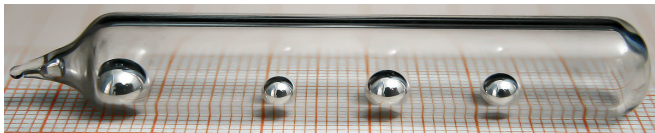
---

<sup>33</sup>The mineralogy of Gallium

# Výskyt a získávání prvků

## Gallium

- ▶ Gallium se získává jako vedlejší produkt při zpracování rud jiných kovů, převážně bauxitu (obsahuje 0,003-0,008 % gallia) při výrobě hliníku. Menší množství se získávají také ze zinkových rud.<sup>34</sup>
- ▶ Při výrobě hliníku Bayerovým procesem se gallium hromadí v roztoku hydroxidu sodného, z kterého je možné jej izolovat pomocí iontoměničů nebo zeolitů.<sup>35</sup>
- ▶ Pro polovodičový průmysl se gallium vyrábí čištěním kovového gallia *zonální tavnou*.



Kovové gallium.<sup>36</sup>

<sup>34</sup>On the current and future availability of gallium

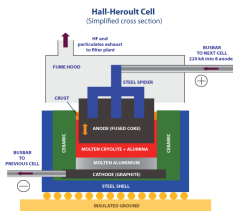
<sup>35</sup>Recovery of Gallium from Bauxite Residue Using Combined Oxalic Acid Leaching with Adsorption onto Zeolite HY

<sup>36</sup>Zdroj: Alshaer666/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Gallium

- ▶ Počáteční poměr Ga/Al je přibližně 1/5000 se postupně změní až na 1/300.
- ▶ Dále se koncentrace gallia zvyšuje elektrolyzou extraktů s využitím rtuťové elektrody.
- ▶ Získáme roztok obsahující gallitan sodný je pak elektrolyzován za vzniku kovového gallia.
- ▶ Další čištění gallia pro polovodičový průmysl se provádí reakcí s kyselinou a kyslíkem, následnou krystalizací a *zonálním čištěním* (viz slide 24).

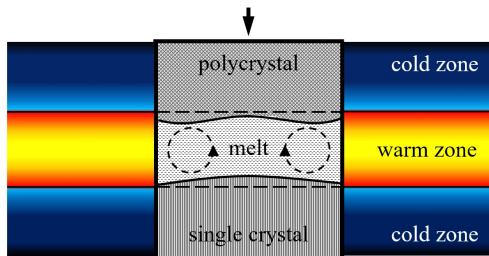


Řez elektrolyzérem.<sup>37</sup>

# Výskyt a získávání prvků

Gallium

- ▶ **Zonální tavení** se využívá na čištění krystalických látek.<sup>38</sup>
- ▶ Je založeno na opakovaném roztavení části krystalického materiálu.
- ▶ Po roztavení dochází k pohybu příměsí směrem dolů.
- ▶ Ochlazením vzniká z taveniny polykrystalického materiálu monokrystal.
- ▶ Opakováním tohoto procesu zvyšujeme čistotu materiálu.



Zonální tavba.<sup>39</sup>

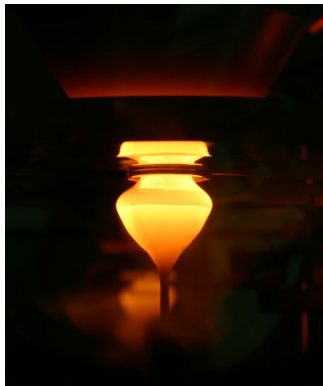
<sup>38</sup>Zonální tavba jako krystalizační a rafinační metoda

<sup>39</sup>Zdroj: Dbuckingham42/Commons



# Výskyt a získávání prvků

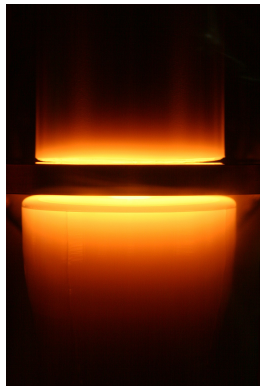
Gallium



Výroba monokrystalu Si (100) zonální  
tavbou.<sup>40</sup>

<sup>40</sup>Zdroj: Matthias Renner/Commons

<sup>41</sup>Zdroj: Matthias Renner/Commons



Výroba monokrystalu Si (100) zonální  
tavbou.<sup>41</sup>

# Výskyt a získávání prvků

## Indium

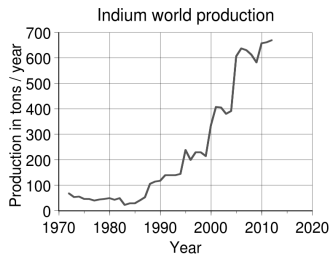
- ▶ Jde o velmi vzácný prvek, jeho nedostatek může být kritický pro elektronický průmysl.
- ▶ Vytváří jen několik vzácných minerálů, ale žádný se nevyskytuje tak běžně, aby se jej vyplatilo komerčně těžit.
- ▶ Získává se elektrolyticky z popílků vznikajících při pražení sulfidických rud zinku a olova.<sup>42</sup>
- ▶ Před rokem 1925 bylo celosvětově vyrobeno kolem 1 g kovového india.<sup>43</sup>
- ▶ Mezi minerály india patří *roquesite* ( $\text{CuInS}_2$ ) a *dzhalindite* ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ).<sup>44</sup>

<sup>42</sup>Processing of indium: a review

<sup>43</sup>Aluminium, Gallium, Indium and Thallium

<sup>44</sup>The mineralogy of Indium

<sup>45</sup>Zdroj: Con-struct/Commons



Světová produkce india.<sup>45</sup>

# Výskyt a získávání prvků

## Thallium

- ▶ Jeho koncentrace v zemské kůře je asi  $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- ▶ Jako komerční zdroj thallia slouží rudy mědi, olova a zinku, ve kterých jsou stopová množství thallia.
- ▶ Známe několik minerálů obsahujících thallium:<sup>46</sup>
  - ▶ Hutchinsonit –  $(\text{Tl}, \text{Pb})\text{As}_5\text{S}_9$
  - ▶ Lorándite –  $\text{TlAsS}_2$
  - ▶ Twinnite –  $\text{Pb}_0 \cdot 8 \text{Tl}_0 \cdot 1 \text{Sb}_1 \cdot 3 \text{As}_0 \cdot 8 \text{S}_4$
  - ▶ Thalcusit –  $\text{Tl}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$
  - ▶ Crookesite –  $\text{Cu}_7(\text{Tl}, \text{Ag})\text{Se}_4$



Hutchinsonit.<sup>47</sup>



Lorándit s realgarem.<sup>48</sup>

---

<sup>46</sup>The mineralogy of Thallium

<sup>47</sup>Zdroj: Mindat/Commons

<sup>48</sup>Zdroj: Mindat/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Thallium

- ▶ Výroba kovového thallia je poměrně obtížná, získává se z odpadů při zpracování rud jiných kovů, nejčastěji zinku a olova.<sup>49</sup>
- ▶ Surovina se rozpustí v teplé zředěné kyselině sírové, tím se oddělí nerozpustný síran olovnatý,  $\text{PbSO}_4$ .
- ▶ Přídavkem  $\text{HCl}$  se vysráží  $\text{TlCl}$ , který se několikrát přečišťuje.
- ▶ Thallium se získá elektrolýzou roztoku  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  v kyselině sírové pomocí elektrod z Pt nebo nerezové oceli.
- ▶  $\text{Tl}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl}$
- ▶ Thallium se taví v atmosféře vodíku při teplotě 350–400 °C.<sup>50</sup>



<sup>49</sup>USGS – Thallium

<sup>50</sup>GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9. s. 269

# Využití prvků

## Gallium

- ▶ Oproti hliníku je produkce a využití Ga, In a Tl řádově menší.
- ▶ Hlavní využití gallia je v polovodičovém průmyslu, kde se využívá kov s vysokou čistotou (>99,9999 %).
- ▶ Slitiny gallia mají nízkou teplotu tání, eutektická slitina gallia, india a cínu, označovaná jako *galinstan*, se využívá v lékařských teploměrech. Má teplotu tání  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- ▶ Gallium lze použít jako náhradu rtuti při konstrukci kapalinových zrcadel, např. v teleskopech.<sup>51</sup>
- ▶ Soli izotopu  $^{67}\text{Ga}$  se využívají jako radiofarmaka.<sup>52</sup>

<sup>51</sup>Gallium Liquid Mirrors

<sup>52</sup>Klinické použití radiofarmak v nukleární medicíně

<sup>53</sup>Zdroj: NASA/Commons



Kapalinové zrcadlo.<sup>53</sup>

# Využití prvků

## Gallium – polovodičový průmysl

- ▶ Nejdůležitější sloučeniny gallia v polovodičovém průmyslu jsou nitrid gallitý (GaN) a arsenid gallitý (GaAs).
- ▶ GaN je polovodič III/V používaný pro konstrukci PN přechodů pro LED, displeje a MESFET tranzistory (metal–semiconductor field-effect transistor).<sup>54</sup>
- ▶ Má strukturu wurtzitu, atomy gallia i dusíku mají tetraedrickou koordinaci.
- ▶ Krystaly se připravují pomocí epitaxe z molekulárních svazků, např. pomocí směsi trimethylgallanu a amoniaku na křemíkový substrát.
- ▶  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{GaN} + 3\text{CH}_4$
- ▶ Práškový se vyrábí reakcí gallia nebo oxidu gallitého s amoniakem.
- ▶  $2\text{Ga} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2\text{GaN} + 3\text{H}_2$
- ▶  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2\text{GaN} + 3\text{H}_2\text{O}$

---

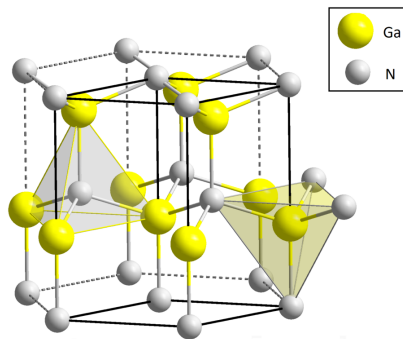
<sup>54</sup>A complete analytical model of GaN MESFET for microwave frequency applications

# Využití prvků

Gallium – polovodičový průmysl



LED diody.<sup>55</sup>



Struktura wurtzitu, ZnS.<sup>56</sup>

<sup>55</sup>Zdroj: Alexofdodd/Commons

<sup>56</sup>Zdroj: Solid State/Commons


# Využití prvků

## Gallium – polovodičový průmysl

- ▶ GaAs je polovodič III/V používaný pro konstrukci PN přechodů v různých typech tranzistorů, díky vlastnostem GaAs mohou tyto tranzistory pracovat až do frekvence 250 GHz.<sup>57</sup>
- ▶ Využívá se také při konstrukci fotovoltaických článků s vysokou účinností, např. pro vesmírné sondy.
- ▶ Má strukturu sfaleritu.
- ▶ Vyrábí se několika metodami:
  - ▶ VGF (Vertical Gradient Freeze) procesem – tavenina je ve válcovém kelímku postupně ochlazována.<sup>58</sup>
  - ▶ Pomocí Czochralskiho metody.
  - ▶ MOCVD:
  - ▶  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3 \longrightarrow \text{GaAs} + 3 \text{CH}_4$

---

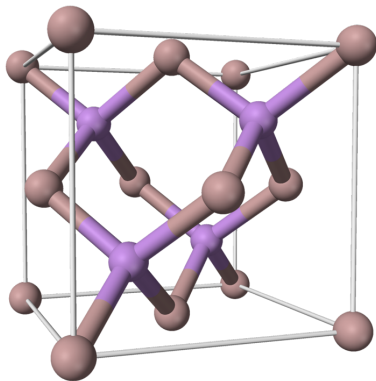
<sup>57</sup>Gallium Arsenide Transistors

<sup>58</sup>Control of the Vertical Gradient Freeze crystal growth process via backstepping 

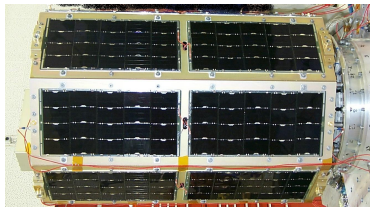


# Využití prvků

Gallium – polovodičový průmysl



Struktura GaAs.<sup>59</sup>



Satelit MidSTAR-1 se solárními panely z GaAs.<sup>60</sup>

<sup>59</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

<sup>60</sup>Zdroj: United States Naval Academy/Commons

# Využití prvků

## Indium

- ▶ Dříve se využívalo jako ochrana ložisek proti mechanickému opotřebování a proti korozi.
- ▶ Slitiny s nízkou teplotou tání.
- ▶ Ve vakuové technice se využívají pájky s obsahem india ke spojování kovových a nekovových součástí aparatur.<sup>61</sup>
- ▶ Je to důležitý prvek v polovodičové technice:
  - ▶ ITO - Indium Tin Oxide.
  - ▶ Pájení polovodičových součástek za nízkých teplot.
  - ▶ Výroba spojů v P-N-P přechodech tranzistorů.
- ▶ Je součástí moderátorových tyčí v některých jaderných reaktorech.<sup>62</sup>



Indiový drát pro pájení.<sup>63</sup>

<sup>61</sup>How to make Indium seals

<sup>62</sup>Indium Alloy for use in Control Rods for Nuclear Reactors

<sup>63</sup>Zdroj: Dschwen/Commons

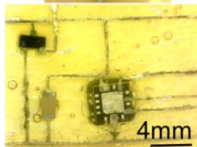
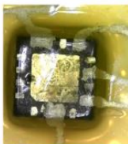
### Nízkotající slitiny

Slitina	Obchodní název	Teplota tání [°C]
<b>Bi45Pb23Sn8In19Cd5</b>	Slitina 47	47
<b>Bi49Pb18Sn12In21</b>	Slitina 58	58
Bi50Pb27Sn13Cd	Woodův kov 1	68-72
Bi50Pb25Sn12Cd	Woodův kov 2	60-64
Bi50Sn25Pb	Roseův kov	92-96
Bi55Pb32Sn	Molotův kov	96-98
Bi74Pb7Sn	Biola 1	104-463
Bi50Pb43Cd	Biola 3	80-84
Bi8Sn57Pb	Stabia 1	139-178
Pb45Bi10Sn	Stabia 4	97-169
Pb25Bi25Sn	Stabia 6	97-161
Pb73Bi23Sn3Zn	Plumbia 3	183-224
Pb57Bi8Sn	Plumbia 5	174-214

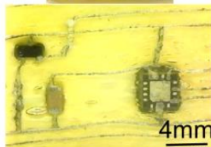
# Využití prvků

Indium/gallium – kapalný kov

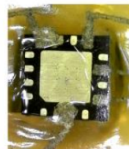
- ▶ Nízkotající slitiny india s galliem lze využít jako vodivé spoje, schopné samostatně opravovat poškození vodivé cesty.<sup>64</sup>
- ▶ Pokud dojde vlivem deformace k porušení celistvosti vodivého spoje, spoj se obnoví, jakmile přestane síla působit.
- ▶ Výhodným materiálem je eutektická slitina india a gallia. Problémem je cena a toxicita.<sup>65</sup>



Original



Stretched by 45%



Stretched by 112%

<sup>64</sup>Heterogeneous integration of rigid, soft, ...

<sup>65</sup>Gallium–Indium eutectic

- ▶ Směs oxidů inditého a cíničitého, přibližný vzorec je  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0.1}$
- ▶ Je to nejrozšířenější transparentní a vodivý oxid.
- ▶ Lze z něj snadno připravit tenký, vodivý film.<sup>66</sup>
- ▶ Poměr transparentnosti a vodivosti filmu lze řídit tloušťkou filmu.
  - ▶ Tenký film je vysoce průhledný, ale má vyšší odpor.
  - ▶ Silnější vrstvy jsou méně průhledné, ale mají nižší elektrický odpor.
- ▶ Lze vyrobit vysoce průhledný film s dostatečným elektrickým odporem, např. pro odledování oken letadel.<sup>67</sup>

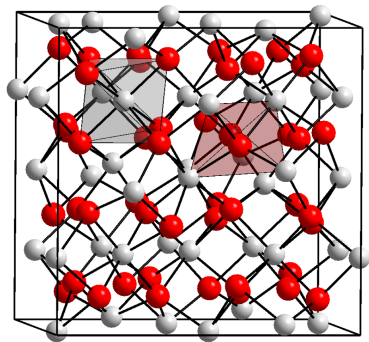
---

<sup>66</sup>Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films

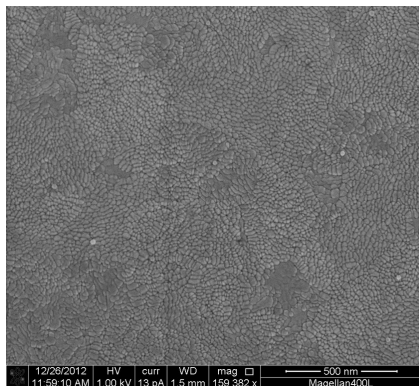
<sup>67</sup>Defrosting surfaces in seconds

# Využití prvků

Indium – ITO



Krystalová struktura ITO.<sup>68</sup>



Snímek filmu z ITO.<sup>69</sup>

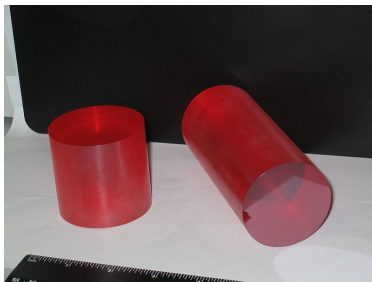
<sup>68</sup>Zdroj: Orci/Commons

<sup>69</sup>Zdroj: Topliuchao/Commons

# Využití prvků

## Thalium

- ▶ Dříve se používal síran thallný jako jed na krysy a mravence.<sup>70</sup>
- ▶ Směsné halogenidy thallné se používají jako optická skla pro infračervenou spektroskopii (KRS-5, KRS-6), jsou dobře propustná pro IR záření a nerozpustná ve vodě.



Ingoty z KRS-5.<sup>71</sup>

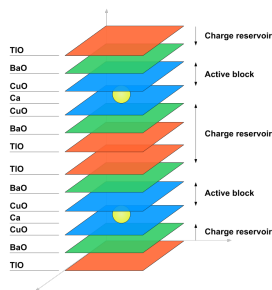
<sup>70</sup>CHEBI:81836 - thallium sulfate

<sup>71</sup>Zdroj: Crystaltechno/Commons

# Využití prvků

## Thalium

- ▶ Slitina thallia se rtutí vytváří eutektikum (8,5 % Tl) s teplotou tání  $-60^{\circ}\text{C}$ , tj. dvacet stupňů pod bodem tání rtuti.
- ▶ Sulfid a selenid thallný ( $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se}$ ) se využívá při konstrukci *bolometrů* pro detekci IR záření.<sup>72, 73</sup>
- ▶ Sulfid thallný slouží ke konstrukci fotorezistorů pro infračervenou oblast.
- ▶ Je součástí vysokoteplotních supravodičů –  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ ,  $\text{TlBaCaCuO}$ .<sup>74</sup>



Struktura  $\text{TlBaCaCuO}$ .<sup>75</sup>

<sup>72</sup>Cashman Thallous Sulfide Cell

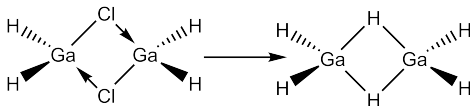
<sup>73</sup>Thallium selenide infrared detector

<sup>74</sup>Bulk superconductivity at 120 K in the Tl–Ca/Ba–Cu–O system

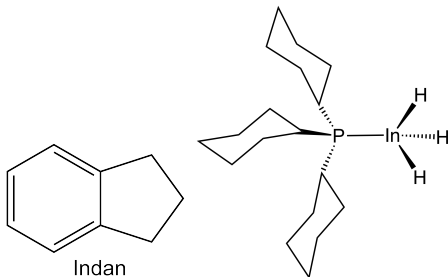
<sup>75</sup>Zdroj: Winiar/Commons



- ▶ Gallan neboli hydrid gallitý (**GaH<sub>3</sub>**) existuje ve formě dimeru (digallanu) **Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**.
- ▶ Monomer lze detekovat pouze za nízkých teplot (3,5 K) nebo ve formě aduktů, např.:
- ▶  $\text{Ga}_2\text{H}_6 + 4 \text{NMe}_3 \xrightarrow{-95^\circ\text{C}} 2 (\text{NMe}_3)_2 \cdot \text{GaH}_3$
- ▶ Digallan lze připravit reakcí chloridu gallitého s trimethylsilanem při teplotě  $-23^\circ\text{C}$  a následnou redukcí produktu:
- ▶  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{Me}_3\text{SiH} \longrightarrow (\text{H}_2\text{GaCl})_2 + 4 \text{Me}_3\text{SiCl}$
- ▶  $(\text{H}_2\text{GaCl})_2 + 2 \text{LiGaH}_4 \longrightarrow \text{Ga}_2\text{H}_6 + \text{LiCl}$
- ▶ Komplexní tetrahydridogallitany (analogy  $[\text{AlH}_4]^-$ ) jsou stálé sloučeniny,  $\text{LiGaH}_4$  má poměrně silné redukční účinky.



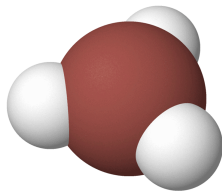
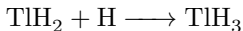
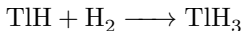
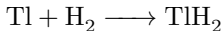
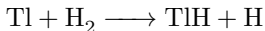
- ▶ Indigan neboli hydrid inditý ( $\text{InH}_3$ ) vytváří kovalentní polymerní síť, je stabilní pouze za nízkých teplot (pod  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ). Chová se jako Lewisova kyselina, vytváří adukty s ligandy (1:1 nebo 1:2).<sup>76</sup>
- ▶  $\text{InH}_3 + \text{L} \longrightarrow \text{InH}_3\text{L}$
- ▶ Neplést s uhlovodíkem *indanem*.<sup>77</sup>



<sup>76</sup>The stabilisation and reactivity of indium trihydride complexes

<sup>77</sup>Indane

- ▶ Thallan neboli hydrid thallitý (**TlH<sub>3</sub>**) byl izolován pouze za nízkých teplot v matici z inertního plynu reakcí thallia s vodíkem.<sup>78</sup>
- ▶ Navržený mechanismus vzniku:<sup>79</sup>



Model molekuly TlH<sub>3</sub>.<sup>80</sup>

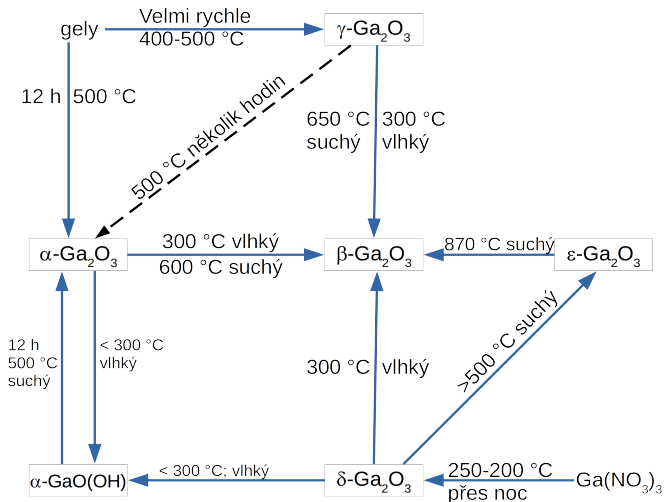
<sup>78</sup>Are the Compounds InH<sub>3</sub> and TlH<sub>3</sub> Stable Gas Phase or Solid State Species?

<sup>79</sup>Infrared Spectra of Thallium Hydrides in Solid Neon, Hydrogen, and Argon

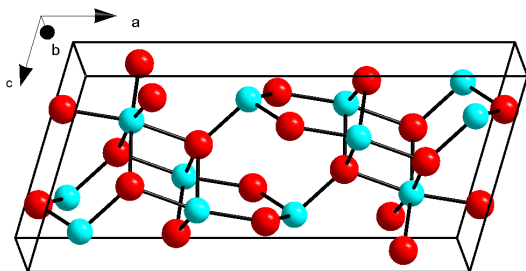
<sup>80</sup>Zdroj: Hoa112008/Commons

- ▶ Ve skupině roste zásaditý charakter oxidů směrem dolů.
- ▶ Oxid boritý je kyselý.
- ▶  $B_2O_3 + 3 H_2O \longrightarrow 2 H_3BO_3$
- ▶ Oxidy hliníku a gallia jsou amfoterní.
- ▶  $Ga_2O_3 + 6 HCl \longrightarrow 2 GaCl_3 + 3 H_2O$
- ▶  $Ga_2O_3 + 2 NaOH \longrightarrow 2 NaGaO_2 + H_2O$
- ▶ Oxidy india a thallia jsou zásadité.
- ▶ Oxid thallný je rozpustný ve vodě, vzniká hydroxid, který je srovnatelně silnou zásadou jako KOH.
- ▶  $Tl_2O + H_2O \longrightarrow 2 TlOH$

- Oxid gallitý vytváří pět krystalických modifikací ( $\alpha - \epsilon$ ).



- ▶ Nejstabilnější modifikací je  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Ionty kyslíku zaujímají pozice odpovídající deformovanému nejtěsnějšímu kubickému uspořádání. Gallité ionty zaujímají dvě rozdílné pozice.
  - ▶ Ga(I) – deformovaný tetraedr  $\text{GaO}_4$
  - ▶ Ga(II) – deformovaný oktaedr  $\text{GaO}_6$
- ▶ Polovina gallitých iontů má nižší koordinační číslo, z toho důvodu je hustota nižší o 10 % oproti modifikaci  $\alpha$ .



Krystalová struktura  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .<sup>81</sup>

- ▶  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vzniká kalcinací  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při teplotě 1000 °C za vysokého tlaku.
- ▶  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lze připravit termickým rozkladem solí (dusičnanů, octanů, ...) při teplotách nad 1000 °C.
- ▶  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vzniká prudkým ohřevem hydroxidu na teplotu 400–500 °C.
- ▶  $\delta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> připravíme rozkladem dusičnanu při teplotě 250 °C.
- ▶  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> získáme zahříváním  $\delta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na teplotu 550 °C.

- ▶ *Oxid gallitý je amfoterní, za vysoké teploty reaguje s alkalickými kovy za vzniku NaGaO<sub>2</sub>, s oxidy Mg, Zn, Ni, Co a Cu poskytuje spinely MGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*
- ▶ Rozpuštěním v kyselině chlorovodíkové vzniká chlorid gallitý:
- ▶  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{GaCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Redukcí vodíkem nebo kovovým galliem vzniká oxid gallný.<sup>82</sup>
- ▶  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ga}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 4 \text{Ga} \longrightarrow 3 \text{Ga}_2\text{O}$
- ▶ *Oxid gallný lze dále připravit reakcí kovového gallia s oxidem uhličitým:*
- ▶  $2 \text{Ga} + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{vakuum, } 850^\circ\text{C}} \text{Ga}_2\text{O} + \text{CO}$
- ▶ Je to hnědočerná diamagnetická sloučenina, na suchém vzduchu je stabilní.

---

<sup>82</sup>Gallium(I) oxide



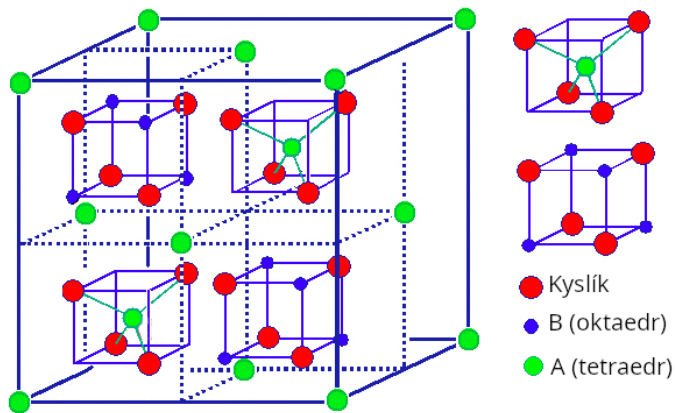
- ▶ *Spinely*
- ▶ Velká skupina sloučenin s krystalovou strukturou příbuznou minerálu spinelu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .
- ▶ Mají obecný vzorec  $\text{AB}_2\text{X}_4$ .<sup>83</sup>
- ▶ Jejich elementární buňka obsahuje 32 atomů kyslíku v nejtěsnějším krychlovém uspořádání,  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{X}_{32}$ .
- ▶ Atomy A obsazují vrcholy tetraedru a atomy B vrcholy oktaedru.
- ▶ Aniontem je zpravidla O, S, Se nebo Te.
- ▶ Nejběžnější stechiometrie spinelu jsou:
- ▶  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{II}}\text{O}_4$  a  $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}_2^{\text{I}}\text{O}_4$
- ▶ Můžeme se ale potkat i s exotičtějšími:  $\text{NiLi}_2\text{F}_4$ ,  $\text{ZnK}_2(\text{CN})_4$ .

---

<sup>83</sup>Spinel Supergroup

# Sloučeniny

## Oxidy a hydroxidy



Krystalová struktura spinelu  $AB_2O_4$ .<sup>84</sup>

<sup>84</sup>Zdroj: Tem5psu/Commons

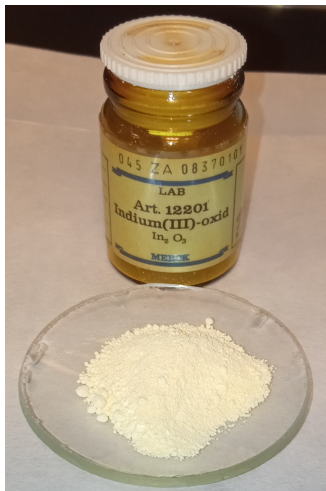
- ▶ *Oxid inditý* ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) je v amorfním stavu nerozpustný ve vodě, ale rozpouští se v kyselinách. Krystalický je rozpustný i ve vodě. Lze jej připravit zahříváním vhodné indité soli – hydroxidu, uhličitanu, dusičnanu nebo síranu.
- ▶ Další možností přípravy je reakce amoniaku s vodným roztokem chloridu:
- ▶ 
$$2 \text{InCl}_3 + 6 \text{NH}_4\text{OH} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- ▶ *Hydroxid inditý* ( $\text{In}(\text{OH})_3$ ) je amfoterní hydroxid, lépe se rozpouští v kyselinách než v zásadách. Lze jej připravit srážením vodného roztoku  $\text{InCl}_3$  za teploty varu amoniakem a následným stárnutím sraženiny (gelu).<sup>85</sup>
  - ▶ Je hlavním prekurzorem pro přípravu oxidu inditého.
  - ▶ Má kubickou strukturu.
  - ▶ Je nerozpustný ve vodě.
  - ▶ Za vyšší teploty a tlaku přechází na  $\text{InO}(\text{OH})$ .
  - ▶ V přírodě se vyskytuje jako vzácný minerál *dzhalindite*.<sup>86</sup>

<sup>85</sup>Preparation and thermal decomposition of indium hydroxide

<sup>86</sup>Dzhalindite Mineral Data

# Sloučeniny

Oxidy a hydroxidy



Oxid inditý

# Sloučeniny

## Oxidy a hydroxidy

- ▶ *ITO – oxid indio-cínčitý*
- ▶ Jeho přibližný vzorec je  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0.1}$ .
- ▶ Hmotnostní složení: 74 % In, 18 % O<sub>2</sub>, and 8 % Sn.
- ▶ Je to jeden z nejpoužívanějších průhledných vodivých filmů.
- ▶ Tloušťkou filmu lze nastavit jak jeho průhlednost, tak vodivost.
- ▶ Využívá se pro konstrukci LCD, OLED, solárních článků, atd.
- ▶ Průhlednosti se využívá při potahování oken, např. u letadel slouží k odstraňování námrazy (po připojení elektrického napětí dochází ke generování tepla).



Airbus A319, skla jsou opatřena tenkým filmem z ITO.<sup>87</sup>

<sup>87</sup>Zdroj: Etan J. Tal/Commons

- ▶ *Oxid thallitý* ( $Tl_2O_3$ ) má hnědou až černou barvu.<sup>88</sup>
  - ▶ Vzniká zahříváním oxidu thallného na teploty nad 100 °C nebo reakcí solí thallitých s amoniakem nebo KOH.
  - ▶ Další možností přípravy je oxidace chloridu thallného pomocí chlornanu.
  - ▶  $2 TlCl + 2 NaClO + 2 NaOH \longrightarrow Tl_2O_3 + 4 NaCl + H_2O$
  - ▶ Při teplotách nad 500 °C sublimuje a částečně se rozkládá.
  - ▶  $Tl_2O_3 \rightleftharpoons Tl_2O + O_2$
  - ▶ Ochotně reaguje (i za laboratorní teploty) se sírou nebo sulfanem za vzniku sulfidu thallného.
  - ▶  $2 Tl_2O_3 + 5 S \longrightarrow 2 Tl_2S + 3 SO_2$
  - ▶  $3 Tl_2O_3 + 5 H_2S \longrightarrow 3 Tl_2S + 5 H_2O + 2 SO_2$
- ▶ *Hydroxid thallitý* ( $Tl(OH)_3$ ) lze připravit anodickou oxidací thallných iontů na platinové elektrodě.<sup>89</sup>
  - ▶  $Tl^+ + 3 H_2O \rightleftharpoons Tl(OH)_3 + 3 H^+ + 2 e^-$

<sup>88</sup>Thallium and Thallium Compounds

<sup>89</sup>The Anodic Oxidation of Thallous Ion on the Rotating Platinum Microelectrode

- ▶ *Oxid thallný* ( $Tl_2O$ ) tvoří černé orthorombické krystaly.<sup>90</sup>
  - ▶ Lze jej připravit kalcinací uhličitanu thallného ( $Tl_2CO_3$ ) v inertní atmosféře.
  - ▶ Vzniká oxidací na suchém vzduchu při teplotách nad 100 °C.
  - ▶ Je hygroskopický, snadno se hydratuje za vzniku  $TlOH$ .
- ▶ *Hydroxid thallný* ( $TlOH$ ) má podobné vlastnosti jako hydroxidy alkalických kovů. Je bílý, po expozici světlu šedne.
  - ▶ Je velmi dobře rozpustný ve vodě a jde o silnou zásadu.
  - ▶ Mimo hydratace oxidu thallného vzniká i reakcí kovového thallia se vzdušnou vlhkostí:
    - ▶  $2 Tl + H_2O + O_2 \longrightarrow 2 TlOH$ <sup>91</sup>
    - ▶ Podobně jako hydroxidy alkalických kovů reaguje se vzduchem za vzniku uhličitanu.
    - ▶ Roztokem alkalického sulfidu se sráží za vzniku sulfidu thallného.
    - ▶  $2 TlOH + Na_2S \longrightarrow Tl_2S + 2 NaOH$

<sup>90</sup>Zur Darstellung und Kristallstruktur von  $Tl_2O$

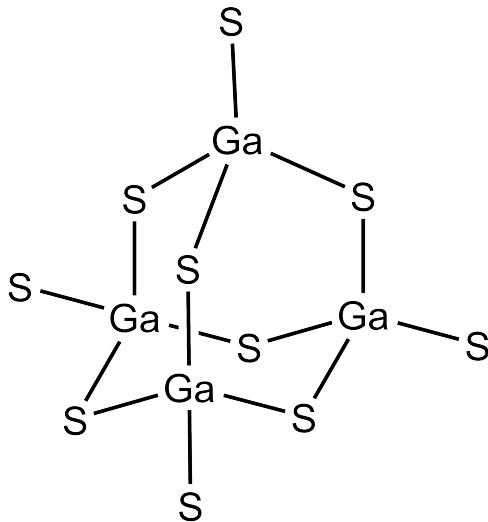
<sup>91</sup>A New Method for the Preparation of Thallous Hydroxide

- ▶ Chalkogenidů gallia, india a thallia známe poměrně mnoho.
- ▶ *Sulfid gallitý* ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ) je žlutá pevná látka s polovodivými vlastnostmi.
- ▶ Vytváří čtyři polymorfní formy:
  - ▶  $\alpha$  – hexagonální, žlutá forma.
  - ▶  $\alpha'$  – monoklinická.
  - ▶  $\beta$  – hexagonální.
  - ▶  $\gamma$  – kubická, defektní spinelová struktura.
- ▶ Můžeme jej připravit přímou reakcí prvků nebo zahříváním gallia v proudu sulfanu.
- ▶  $2 \text{Ga} + 3 \text{S} \longrightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3$
- ▶  $4 \text{Ga} + 6 \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{950^\circ\text{C}} 2 \text{Ga}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2$
- ▶ S vodným roztokem  $\text{K}_2\text{S}$  poskytuje klastř  $\text{K}_8\text{Ga}_4\text{S}_{10}$ , který obsahuje anion  $[\text{Ga}_4\text{S}_{10}]^{8-}$  se strukturou adamantanu.



# Sloučeniny

## Chalkogenidy

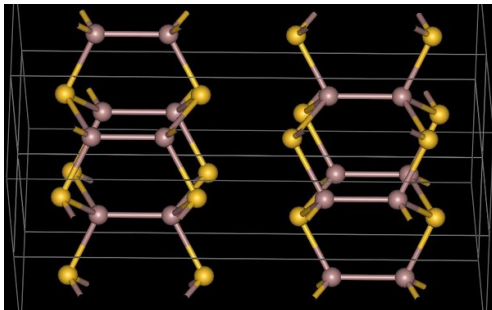


Krystalová struktura aniontu  $[Ga_4S_{10}]^{8-}$

# Sloučeniny

## Chalkogenidy

- ▶ *Sulfid gallnatý* (GaS) je žlutá pevná látka s teplotou tání 970 °C.
- ▶ Má hexagonální vrstevnatou strukturu, ke každému atomu gallia jsou koordinovány tři atomy síry a jeden gallia (obsahují jednotku  $\text{Ga}_2^{4+}$ ).
- ▶ Podobnou strukturu mají i GaSe, GaTe, InS a InSe.



Wurtzitová struktura GaS.<sup>92</sup>

<sup>92</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

- ▶ *Selenid gallnatý* ( $\text{GaSe}$ ) je hnědá pevná látka s teplotou tání  $960\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Nanočástice se připravují reakcí trimethylgallia s trioctylfosfinselenem.<sup>93</sup>
- ▶ *Selenid gallitý* ( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) je načervenalá pevná látka.
- ▶ Lze jej připravit syntézou z prvků, ve vodě pomalu hydrolyzuje.
- ▶ Má mírné oxidační účinky.
- ▶ *Tellurid gallnatý* ( $\text{GaTe}$ ) je černá pevná látka, připravuje se pomocí MOCVD.<sup>94</sup>
- ▶ *Tellurid gallitý* ( $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ ) tvoří černé krystaly, nerozpustné ve vodě.
- ▶ Má polovodivé vlastnosti, ve formě tenkého filmu jde o perspektivní materiál pro solární články.<sup>95</sup>

---

<sup>93</sup>Synthesis of Highly Luminescent GaSe Nanoparticles

<sup>94</sup>MOCVD – Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

<sup>95</sup>Growth and solar cell applications of  $\text{AgGaTe}_2$  layers by closed space sublimation using the mixed source of  $\text{Ag}_2\text{Te}$  and  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$

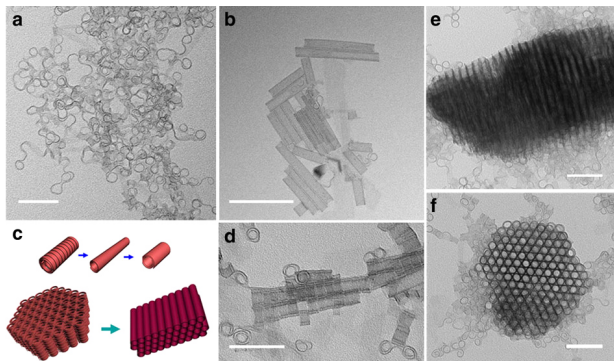
- ▶ *Sulfid inditý* ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) je pevná látka, zapáchající po zkažených vej-cích.
- ▶ Byl připraven už roku 1863 jako první sloučenina india.<sup>96</sup>
- ▶ Známe tři polymorfní struktury:
  1.  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  – žlutá, kubická modifikace.
  2.  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  – červená modifikace s defektní spinelovou strukturou. Sta-bilní modifikace za laboratorní teploty
  3.  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$  – má vrstevnatou strukturu, je nestabilní.
- ▶ Připravuje se přímou syntézou z prvků.
- ▶  $^{113\text{m}}\text{In}_2\text{S}_3$  je radioaktivní ( $T_{\frac{1}{2}} = 1,66 \text{ h}$ ) a využívá se jako kontrastní látka v medicíně.<sup>97</sup>
- ▶ Nanočástice  $\text{In}_2\text{S}_3$  dopované europiem se využívají jako luminiscenč-ní materiály. Při složení  $\text{In}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}_3$  emitují zelené světlo (510 nm), zatímco  $\text{In}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{S}_3$  emitují modré světlo (425 nm).<sup>98</sup>

<sup>96</sup>Vorläufige Notiz über ein neues Metal

<sup>97</sup>Radioactive Albumin Microspheres for Studies of the Pulmonary Circulation

<sup>98</sup>Full-Color Emission from  $\text{In}_2\text{S}_3$  and  $\text{In}_2\text{S}_3\text{:Eu}^{3+}$  Nanoparticles

- ▶ Jednotěnné nanotrubičky  $\text{In}_2\text{S}_3$  lze připravit difúzí z rozpouštědla (oleylamin) do kapaliny, kde jsou nerozpustné (ethanol).<sup>99</sup>



$\text{In}_2\text{S}_3$  nanotrubičky.<sup>100</sup>

<sup>99</sup>Vorläufige Notiz über ein neues Metal  
<sup>100</sup>Zdroj: Bing Ni et al./Commons

- ▶ *Selenid inditý*,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , je perspektivní fotovoltaický materiál.
- ▶ Lze jej připravit pomocí MOCVD směsi: trimethylindia, selanu a vodíku.<sup>101</sup>
- ▶  $2(\text{CH}_3)_3\text{In} + 3\text{SeH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{In}_2\text{Se}_3 + 6\text{CH}_4$
- ▶ *Selenid indnatý*,  $\text{InSe}$ , je polovodič s vrstevnatou strukturou.<sup>102</sup>
- ▶ Vrstvy se skládají z motivu Se–In–In–Se.
- ▶ *Tellurid inditý*,  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , je modrá pevná látka, která se působením silných kyselin rozkládá za vzniku tellanu.

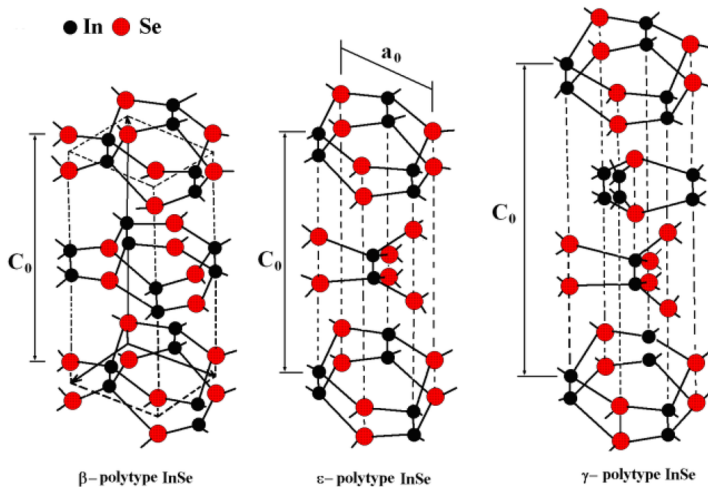
---

<sup>101</sup>Growth of single-phase  $\text{In}_2\text{Se}_3$  by using metal organic chemical vapor deposition with dual-source precursors

<sup>102</sup>Indium selenide: an insight into electronic band structure and surface excitations

# Sloučiny

## Chalkogenidy



Modifikace InSe.<sup>103</sup>

<sup>103</sup>Zdroj: Boukhvalov, D.W. et al./Commons

- ▶ *Sulfid thalný*,  $\text{Tl}_2\text{S}$ , je černá krystalická látka.
- ▶ Má fotovodivé vlastnosti, proto se využíval při konstrukci tzv. *Thalofidových článků*<sup>104</sup> pro detekci infračerveného záření.<sup>105</sup>
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál karlinit.<sup>106</sup>
- ▶ *Tellurid thalný*,  $\text{Tl}_2\text{Te}$ , byl zatím charakterizován pouze pomocí RTG strukturní analýzy.<sup>107</sup>
- ▶ Byl připraven sléváním kovů při teplotě 280 °C po dobu 160 hodin v evakuované a zatavené křemenné trubici.
  - ▶  $T_t(\text{Tl}) = 304 \text{ °C}$
  - ▶  $T_t(\text{Te}) = 450 \text{ °C}$

---

<sup>104</sup>"Thalofide Cell"—a New Photo-Electric Substance

<sup>105</sup>History of infrared detectors

<sup>106</sup>Carlinite Mineral Data

<sup>107</sup> $\text{Tl}_2\text{Te}$  and its relationship with  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$

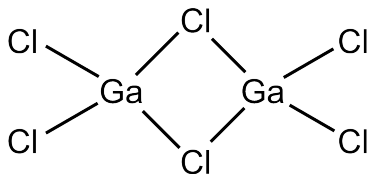


# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ Trifluoridy jsou netěkavé a mají vyšší teploty tání než těžší trihalogenidy.
- ▶  $\text{GaF}_3$  je bílá pevná látka, taje nad teplotou  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Ostatní halogenidy gallité mají dimerní strukturu s podstatně nižšími teplotami tání.
- ▶ Připravují se pomocí MOCVD.
- ▶ Tvoří adukty typu  $\text{MX}_3\text{L}$ ,  $\text{MX}_3\text{L}_2$  a  $\text{MX}_3\text{L}_3$ .

	Teplota tání [ $^\circ\text{C}$ ]
$\text{GaCl}_3$	78
$\text{GaBr}_3$	122
$\text{GaI}_3$	212



- ▶ Fluorid gallitý lze připravit reakcí fluoru nebo fluorovodíku s oxidem gallitým nebo tepelným rozkladem  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ .
- ▶ Chlorid gallitý lze připravit přímou reakcí prvků nebo zahříváním oxidu s thionylchloridem:
- ▶  $2 \text{Ga} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{GaCl}_3$
- ▶  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3 \text{SOCl}_2 \longrightarrow 2 \text{GaCl}_3 + 3 \text{SO}_2$
- ▶ Je to Lewisovská kyselina, čehož se využívá při katalýze organických reakcí, např. Friedel-Craftsových.
- ▶ Bromid i jodid gallitý můžeme také připravit přímým slučováním prvků.
- ▶ Bromid gallitý se podobně jako chlorid využívá jako katalyzátor v organické syntéze.
- ▶ Jodid gallitý lze redukovat galliem na jodid gallný.
- ▶  $\text{GaI}_3 + 2 \text{Ga} \longrightarrow 3 \text{GaI}$

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ Fluorid inditý lze získat reakcí oxidu inditého s fluorovodíkem nebo kyselinou fluorovodíkovou. Struktura se skládá z oktaedru  $\text{InF}_6$  spojených vrcholy.
- ▶ Chlorid, bromid i jodid mají dimerní strukturu podobnou  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .
- ▶ Chlorid inditý lze podobně jako gallitý, připravit slučováním prvků.
  - ▶ Tvoří několik řad aduktů a jeho Lewisovské kyselosti se využívá v katalýze, např. při Diels-Alderových reakcích.<sup>108</sup>
  - ▶ Slouží jako výchozí látka k produkci organokovových sloučenin india.
  - ▶  $\text{InCl}_3 + 3 \text{EtMgBr} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{Et}_3\text{In} \cdot \text{OEt}_2 + 3 \text{MgBr}_2$
  - ▶ Za vyšších teplot reaguje s kovovým indiem za vzniku nižších halogenidů:  $\text{In}_5\text{Cl}_9$ ,  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  a  $\text{InCl}$ .<sup>109</sup>
- ▶ Bromid inditý lze také připravit z prvků, využívá se jako katalyzátor ve Friedel-Craftsových reakcích.<sup>110</sup>
- ▶ Jodid inditý získáme reakcí india s parami jodu, vodné roztoky lze připravit reakcí s kyselinou jodovodíkovou.

<sup>108</sup> $\text{InCl}_3$ -Catalyzed hetero-Diels-Alder reaction

<sup>109</sup>The crystal structure of the room temperature modification of indium chloride,

$\text{InCl}$

<sup>110</sup> $\text{InBr}_3$ : A Versatile Catalyst for the Different Types of Friedel-Crafts Reactions

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ *Fluorid thallitý* je bílá krystalická látka, taje při 550 °C, thallium má koordinační číslo 9, krystalová struktura odpovídá  $\text{YF}_3$ .
- ▶ Připravit lze fluorací oxidu pomocí fluoru,  $\text{BrF}_3$  nebo  $\text{SF}_4$  za zvýšené teploty.
- ▶ *Chlorid thallitý* má strukturu podobnou  $\text{AlCl}_3$ , je nestabilní, při 40 °C se rozkládá na  $\text{TlCl}$ .
- ▶ Lze jej připravit reakcí  $\text{TlCl}$  s plynným chlorem v acetonitrilu.
- ▶ *Bromid thallitý* se rozkládá už při teplotách pod 40 °C.
- ▶ Lze jej připravit reakcí  $\text{TlCl}$  s bromem v acetonitrilu nebo ve vodném roztoku reakcí bromidu s  $\text{TlBr}$ .
- ▶ *Jodid thallitý* není znám. Sloučenina se vzorcem  $\text{TlI}_3$  je známa, ale jde o *trijodid thallný*, tzn. obsahuje lineární anion  $\text{I}_3^-$ .
- ▶ Lze jej připravit reakcí jodidu thallného s jodem v prostředí kyseliny jodovodíkové.
- ▶  $\text{TlI} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{HI}} \text{TlI}_3$
- ▶ Trijodid thallný je možné oxidovat nadbytkem jodidu:
- ▶  $\text{TlI}_3 + \text{I}^- \longrightarrow [\text{TlI}_4]^-$

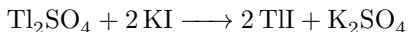
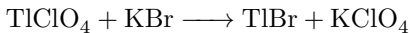
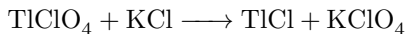
- ▶ *Monohalogenidy* vytvářejí všechny čtyři kovy 13. skupiny. U hliníku se jedná o nestabilní částice existující pouze jako dvouatomové molekuly s velmi krátkým časem života nebo za kryogenních podmínek. Jejich stabilita vzrůstá s protonovým číslem prvku.
- ▶ GaF a InF jsou nestabilní a existují pouze v plynném stavu. Další halogenidy jsou stabilnější, lze je připravit redukcí trojmocných halogenidů kovovým prvkem.
- ▶  $\text{GaCl}_3 + 2 \text{Ga} \longrightarrow 3 \text{GaCl}$
- ▶ Podobnou reakcí lze získat i komplexní halogenidy  $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$ ,  $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$  a  $\text{Ga}[\text{GaI}_4]$ .
- ▶ Zahříváním equimolární směsi halogenidu gallitého s kovovým galliem nebo halogenací gallia pomocí  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  nebo  $\text{HgX}_2$  lze připravit komplexy  $\text{Ga}^I[\text{Ga}^{III}\text{X}_4]$ .

# Sloučeniny

## Halogenidy

Látka	Barva	T. tání [°C]	T. varu [°C]	Rozp. [g/100 g H <sub>2</sub> O]
TIF	bílý	322	826	80,0
TICl	bílý	431	720	0,33
TIBr	světle žlutý	460	815	0,058
TII	žlutý	442	823	0,006

- ▶ Halogenidy thallné jsou stabilními halogenidy.
- ▶ TIF lze připravit reakcí kyseliny fluorovodíkové s  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ . Je dobře rozpustný ve vodě, má defektní strukturu NaCl.
- ▶  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 + 2\text{HF} \longrightarrow 2\text{TlF} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Ostatní halogenidy thallné připravíme srážením okyselených roztoků thallných solí příslušným halogenidem.



# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ Směsné halogenidy thallné slouží jako materiály pro optiku infračervených spektrometrů.<sup>111</sup>
- ▶ Označují se jako KRS (Kristalle aus dem Schmelz-fluss – krystaly z taveniny).
- ▶ Nejpoužívanější jsou KRS-5 (červený,  $\text{TlBr}_{0.4}\text{I}_{0.6}$ ) a KRS-6 (bezbarvý,  $\text{TlBr}_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$ ).
- ▶ Poprvé byly připraveny v roce 1941 v laboratoři Carl Zeiss Optical Works v Jeně.
- ▶ Jejich výhodou oproti běžně používanému KBr je nízká rozpustnost ve vodě.

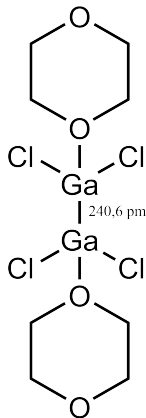


<sup>111</sup>Thallium halides

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ Gallium vytváří řadu dvojjaderných komplexních sloučenin obsahujících centrální ion  $\text{Ga}_2^{2+}$  s délkou vazby Ga–Ga 240,6 pm.
- ▶ Sumární vzorec těchto komplexů je  $[\text{Ga}_2\text{X}_2\text{L}_2]$ , např. komplex s 1,4-dioxanem  $[\text{Ga}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8)_2]$ .
- ▶ Koordinační okolí Ga je téměř tetraedrické a sloučenina má zákrytovou konformaci.
- ▶ Známe také řadu stabilní dihalogenidů gallia, které lze připravit zahříváním  $\text{GaX}_3$  s galliem nebo halogenací gallia pomocí  $\text{HgX}_2$  a  $\text{H}_2\text{X}_2$ .
- ▶ Jde např. o:  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ ,  $\text{Ga}[\text{GaBr}_4]$  nebo  $[\text{Ga}^{\text{I}}\text{L}_4][\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4]$

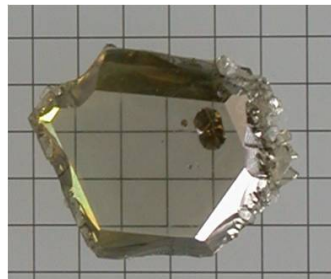




# Sloučeniny

## Nitridy

- ▶ *Nitrid gallitý*, GaN, je polovodivý materiál využívaný LED diodách, např. v LASE-Rech pro Blue-ray mechaniky. Dopováním můžeme získat barvy v rozmezí od červené po ultrafialovou.
- ▶ Vyrábí se reakcí gallia nebo oxidu gallitého s amoniakem za vysoké teploty.
- ▶  $2 \text{Ga} + 2 \text{NH}_3 \xrightarrow{1050^\circ\text{C}} 2 \text{GaN} + 3 \text{H}_2$
- ▶  $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_3 \xrightarrow{1050^\circ\text{C}} 2 \text{GaN} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ *Nitrid inditý*, InN, je také polovodivý.
- ▶ Společně s GaN vytváří ternární systém *InGaN* se šířkou zakázaného pásu v rozmezí IR až UV části spektra. Proto je velmi zajímavým materiálem pro konstrukci solárních článků.



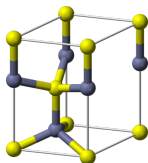
Krystal GaN.<sup>112</sup>

<sup>112</sup>Zdroj: Opto-p/Commons

# Sloučeniny

## Nitridy

- ▶ *Nitrid thallitý*, TlN, nebyl dlouho znám. Připraven byl až reakcí thallia s dusíkem v obloukovém výboji.<sup>113</sup>
  - ▶ Krystaluje ve stejné soustavě jako wurtzit ((Zn, Fe)S).
  - ▶ Snadno se na vzduchu oxiduje za vzniku Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - ▶ *Nitrid thallný*, Tl<sub>3</sub>N, je černá, pevná látka vznikající srážením dusičnanu thallného amidem draselným v kapalném amoniaku.
- ▶  $3 \text{TlNO}_3 + 3 \text{KNH}_2 \xrightarrow{\text{NH}_3(\text{l})} \text{Tl}_3\text{N} + 3 \text{KNO}_3 + 2 \text{NH}_3$



Základní buňka wurtzitu.<sup>114</sup>

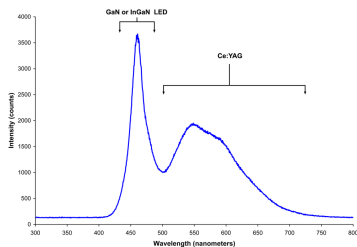
<sup>113</sup>Synthesis and properties of thallium nitride films

<sup>114</sup>Zdroj: Kent G. Budge/Commons

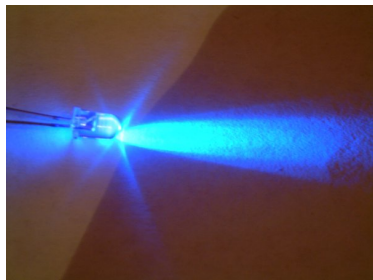
# Sloučeniny

## Nitridy

- ▶ *InGaN*, nitrid indito-gallitý,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , je polovodivý materiál vyráběný jako směs nitridu gallitého a inditého.
- ▶ Poměrem india a gallia lze ovlivnit vlnovou délku emitovaného záření v rozmezí UV až IR.
- ▶ Využívá se ke konstrukci modrých LED a fotovoltaických článků.<sup>115</sup>



Spektrum bílé LED.<sup>116</sup>



UV LED.<sup>117</sup>

<sup>115</sup>InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes

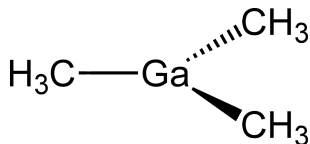
<sup>116</sup>Zdroj: Deglr6328/ Commons

<sup>117</sup>Zdroj: C. Pelant / Commons

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ Chemická reaktivita vazby M–C klesá v pořadí Al>Ga≈In>Tl.
- ▶ Sloučeniny GaR<sub>3</sub> se připravují alkyací gallia pomocí HgR<sub>2</sub> nebo pomocí Grignardových činidel (RMgBr), příp. reakcí AlR<sub>3</sub> a GaCl<sub>3</sub>. Jsou to reaktivní, pohyblivé kapaliny.
- ▶  $2 \text{ Ga} + 3 \text{ Me}_2\text{Hg} \longrightarrow 2 \text{ Me}_3\text{Ga} + 3 \text{ Hg}$
- ▶  $\text{GaCl}_3 + 3 \text{ MeMgBr} \longrightarrow \text{Me}_3\text{Ga} + 3 \text{ MgBrCl}$
- ▶ *Trimethylgallan* je prekurzorem gallia pro MOVPE (MetalOrganic Vapour Phase Epitaxy) přípravu polovodičů, např. GaAs nebo GaN pro LED.<sup>118</sup>
- ▶  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3 \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} \text{GaAs} + \text{CH}_4$
- ▶ Trifenylové sloučeniny gallia jsou v roztoku monomerní, ale v pevném stavu vytváří agregáty pomocí interakcí M...C.

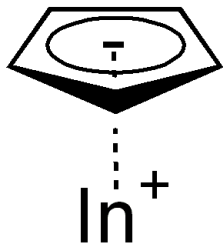


<sup>118</sup>Trimethylindium and Trimethylgallium

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

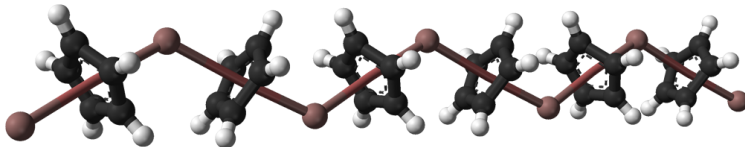
- ▶ Sloučeniny v oxidačním čísle I jsou u india běžnější než u gallia.
- ▶ Příkladem může být *cyklopentadienyliindium*, které se připravuje reakcí chloridu s cyklopentadienyllithiem.<sup>119</sup>
- ▶  $\text{InCl} + \text{CpLi} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{CpIn} + \text{LiCl}$
- ▶ V pevném stavu vytváří cik-cak řetězce, ve kterých se střídají ionty indné a cyklopentadienidové kruhy.



<sup>119</sup>A simple synthesis of cyclopentadienyliindium(I)

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

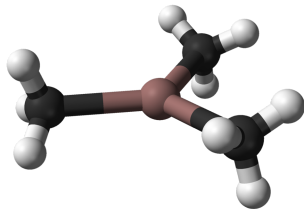


Řetězec cyklopentadienylindia.<sup>120</sup>

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ V oxidačním čísle III známe více sloučenin.
- ▶ Nejdůležitější sloučeninou je *trimethylindium* ( $\text{InMe}_3$ ), na rozdíl od trimethylhliníku má monomerní strukturu.
- ▶ Přípravuje se methylací chloridu inditého:<sup>121</sup>
- ▶  $\text{InCl}_3 + 3 \text{LiMe} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{Me}_3\text{In} \cdot \text{OEt}_2 + 3 \text{LiCl}$
- ▶ Vytváří bezbarvé, jehličkovité krystaly, které jsou na vzduchu pyroforické. Tají při 88 °C.
- ▶ Využívá se pro MOVPE syntézu polovodičových materiálů –  $\text{InP}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{GaInAs}$ ,  $\text{AlInGaNP}$ , ...



Struktura trimethylindia.<sup>122</sup>

<sup>121</sup>Trimethylindium and Trimethylgallium

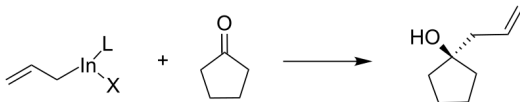
<sup>122</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶ **Indium-mediated allylations** (Allylace zprostředkovaná indiem)<sup>123</sup>
- ▶ Reakci lze rozdělit na dva kroky, nejprve dochází k reakci kovového india s allylhalidem za vzniku organokovového meziprojektu  $RInLX$ .
- ▶ Poté dochází k adici na karbonyl.

### 1. krok: Vznik organoinditého meziprojektu



### 2. krok: Adice na karbonyl, vznik alkoholu





- ▶ Thallium, stejně jako indium, běžně vytváří sloučeniny v oxidačním čísle I, např. cyklopentadienylthallium (TICp), které má podobnou strukturu jako indný analog.
- ▶ Vyrábí se ze síranu thallného a cyklopentadienu.<sup>124</sup>
- ▶  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow 2 \text{TlOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- ▶  $\text{TlOH} + \text{C}_5\text{H}_6 \longrightarrow \text{TlC}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ TICp dokáže přenášet cyklopentadienyl na kovy z d-bloku.<sup>125</sup>
- ▶ Ale dokáže vystupovat i jako akceptor cyklopentadiendového aniontu, např. reakcí s  $\text{MgCp}_2$  vzniká aniont  $[\text{TlCp}_2]^-$ .

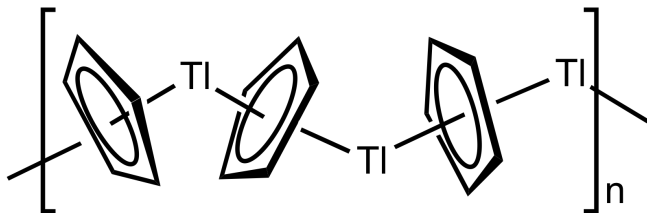
---

<sup>124</sup>Cyclopentadienylthallium (Thallium Cyclopentadienide)

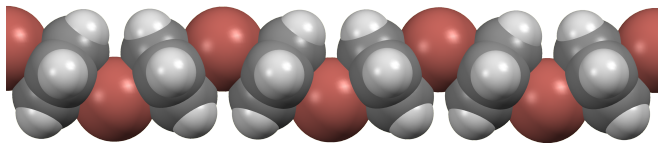
<sup>125</sup>Indenyl rhodium complexes. Synthesis and catalytic activity in reductive amination using carbon monoxide as a reducing agent

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny



Struktura TICp.<sup>126</sup>



Struktura TICp.<sup>127</sup>

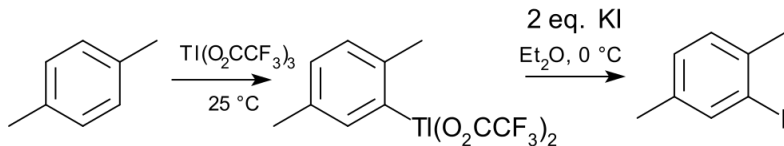
<sup>126</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

<sup>127</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ Trifluoroctan thallitý se připravuje dvanáctihodinovým refluxem oxidu thallitého v kyselině trifluoroctové.<sup>128</sup>
- ▶ Lze jej využít k elektrofilní thallaci aromatických sloučenin, příkladem může být jodace *p*-xylenu.<sup>129</sup>
- ▶ Během reakce dochází ke vzniku vazby TI–C.



Jodace *p*-xylenu.<sup>130</sup>

<sup>128</sup>Ketene–Ketene Interconversion. 6-Carbonylcyclohexa-2,4-dienone–Hepta-1,2,4,6-tetraene-1,7-dione–6-Oxocyclohexa-2,4-dienylidene and Wolff Rearrangement to Fulven-6-one

<sup>129</sup>2-iodo-*p*-xylene

<sup>130</sup>Zdroj: V8rik/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`