

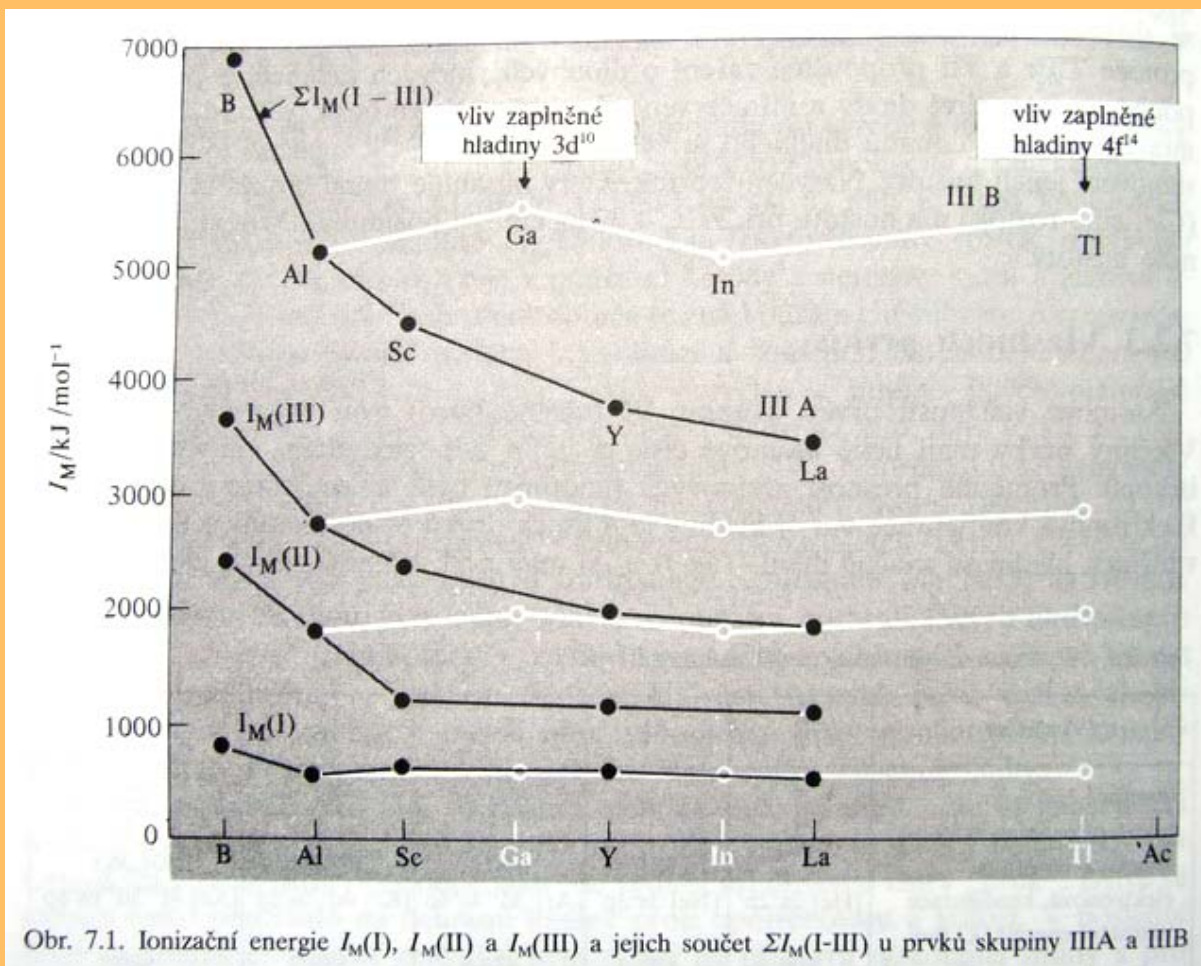
# Gallium, Indium, Thallium (13. skupina)

- **Ga:** eka-aluminium, *Gallia* – Francie
- **In:** indigově modrá čára ve spektru (*indicum*)
- **Tl:** zelená čára ve spektru (*thallos* – rašící výhonek, ratolest)
- **zastoupení:** s výjimkou Ga poměrně vzácné, rozptýlené (příměsi rud – bauxit, sulfidické rudy (sfalerit, galenit))
- ušlechtlejší kovy než hliník, stříbrobílé měkké kovy, **nízké teploty tání** (Ga  $t_f = 29,78 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- **konfigurace:**  $(n-1)d^{10} ns^2 np^1$ , od Tl navíc  $(n-2)f^{14}$  – odlišnosti v chemickém chování
- stabilní oxidační stavy: Ga<sup>III+</sup> a In<sup>III+</sup> ale **Tl<sup>I+</sup>** (podobnost s **K<sup>+</sup>** a **Rb<sup>+</sup>** - podobné ion. pol., podobnost i s Pb<sup>2+</sup> a Ag<sup>+</sup>)
  - tendence k uchování el. páru roste od Ga k Tl
  - opačné oxidační stavy možné, ale **nestálé**

Tabulka 24-3. Elektronové konfigurace atomů Ga, In a Tl v oxidačních stavech I a III

Prvek	Oxidační stav I	Oxidační stav III
Ga	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> ≡ [Zn] nestabilní	[Ar] 3d <sup>10</sup> ≡ [Ni] velmi stabilní
In	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> ≡ [Cd] málo stabilní	[Kr] 4d <sup>10</sup> ≡ [Pd] velmi stabilní
Tl	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> ≡ [Hg] velmi stabilní	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> ≡ [Pt] nestabilní

- **pokles elektronegativity (ionizační energie)** – ve skupině **nedochází** ke kontinuálnímu poklesu (B 2,0; Al 1,5; Ga 1,6; In 1,7 a Tl 1,8) elektronegativity shora dolů (důsledek zaplnění d a f orbitalů elektrony)



Obr. 7.1. Ionizační energie  $I_{M(I)}$ ,  $I_{M(II)}$  a  $I_{M(III)}$  a jejich součet  $\Sigma I_{M(I-III)}$  u prvků skupiny III A a IIIB

- **Ga** - s kyselinami a zásadami reaguje obdobně jako hliník – **amfoterní**



- sloučeniny  $\text{Ga}^{\text{III}}$  jsou podobné hlinitým
  - na vzduchu stálé, za labor. teploty často kapalné
  - **výroba**: z bauxitu (jeho rozpuštěním v roztoku  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a elektrolýzou/redukcí vzniklého tetrahydroxogallitanu zinkem)
  - **použití**: náplň teploměrů, polovodiče, lasery, LED, tranzistory
- **In** – rozpustné ve zředěných kyselinách, s hydroxidy nereaguje
    - zásaditější než gallium
    - **výroba**: z popílku po pražení sulfidických rud (kde je příměsí)
- **Tl** - rozpustné ve zředěných kyselinách, s hydroxidy nereaguje (stejně jako In)
    - se vzduchem a vodní párou reaguje za vzniku **TlOH (silná zásada, rozpustný)**
    - sloučeniny  $\text{Tl}^+$  podobné **sloučeninám alkalických kovů**, příp.  $\text{Ag}^+$
    - **vysoce toxické** sloučeniny
    - **výroba**: z popílku po pražení sulfidických rud (kde je příměsí)
    - **použití**: bez použití (infračervená spektroskopie  $\text{TlBr}$  a  $\text{TlI}$ , deratizace)

# Sloučeniny

- sloučeniny  $\text{Ga}^{\text{III}}$  a  $\text{In}^{\text{III}}$  vs  $\text{Tl}^{\text{I}}$
- **bazicita hydroxidů (i oxidů) roste** v řadě Ga, In, Tl (TlOH je velmi silný)
- oxidy a hydroxidy **v nižším oxidačním stavu** jsou **zásaditější** než ve vyšším
- existují i sloučeniny s elektronově deficitními vazbami (podobně jako B a Al)

## Hyridy

- $\text{GaH}_3/\text{InH}_3/\text{TlH}_3$  – stabilita klesá s rostoucím Z, **omezeně stálé** za nízké teploty
- stejně klesá i stabilita aniontů  $\text{MH}_4^-$  (od B po Tl)

## Oxidy/Hydroxidy

- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GaO(OH)}$  a  $\text{Ga(OH)}_3$  – analogické řady a systém jako u hliníku ( $\alpha - \gamma$ )
- $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In(OH)}_3$  –  $\text{NH}_3$  do vodného roztoku  $\text{InCl}_3$  – podobně, ale ne tak rozsáhlý systém
- $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TlOH}$  - **odlišné** sloučeniny i chování ( $\text{Tl}^{\text{I}}$ )
  - hygroskopický  $\text{Tl}_2\text{O}$  přechází na  $\text{TlOH}$  (silná zásada)
  - $\text{Tl}_2\text{O}_2$  (peroxid),  $\text{Tl}_4\text{O}_3$  (smíšený oxid)

## Halogenidy

- **GaF, InF** – nestálé (stejně jako AlF), ostatní halogenidy stabilnější, stabilita roste s větším X



- **TlX** – podobné halogenidům stříbrným (rozpustný fluorid, nerozpustné a světlocitlivé těžší halogenidy)

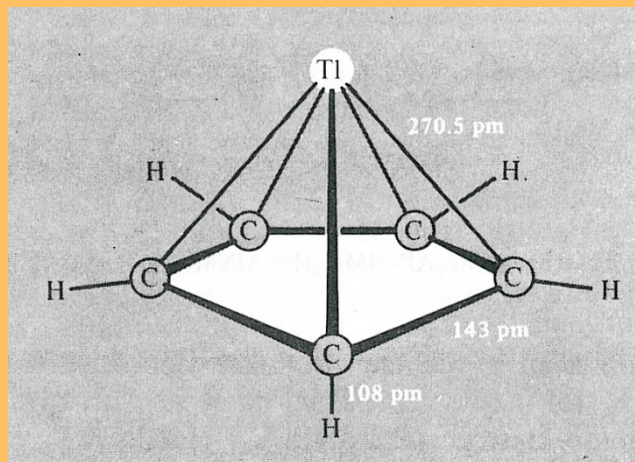
- **TlI<sub>3</sub>** – **trijodid thallný** (příprava z TlI a I<sub>2</sub> v konc. HI) – vyplývá z redoxních potenciálů:

$E^\circ(\text{Tl}^{\text{III}}/\text{Tl}^{\text{I}}) = 1,25 \text{ V}$  a  $E^\circ(1/2 \text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$  příp.  $E^\circ(\text{I}_3^-/3\text{I}^-) = -0,55 \text{ V}$   
(jodid redukuje v kyselém prostředí nekoordinovaný Tl<sup>III</sup> na Tl<sup>I</sup>)

- **GaX<sub>3</sub> a InX<sub>3</sub>** – podobnost s AlX<sub>3</sub>
- **TlX<sub>3</sub>** – méně stálé, odlišné chování
- halogenidy MX<sub>3</sub> mohou tvořit anionty MX<sub>4</sub><sup>-</sup> a MX<sub>6</sub><sup>3-</sup>
- **GaX<sub>2</sub>** – v podstatě tetrahalogengallitany gallné Ga<sup>I</sup>[Ga<sup>III</sup>X<sub>4</sub>]
- nižší halogenidy india (InX<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, In<sub>4</sub>X<sub>7</sub>...) a thallia (TlX<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>X<sub>3</sub>) – podobné vaz. poměry

## Organokovové sloučeniny

- $\text{MR}_3$  -  $\text{GaR}_3$ ,  $\text{InR}_3$  i  $\text{TlR}_3$  (R – Me, Et, Ph) – trialkylidriváty nedimerují (viz  $\text{AlMe}_3$ )
- $\text{MR} - \text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$  - v plynné fázi  $\text{Tl}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]$ , v pevné fázi řetězce střídající  $\text{Tl}^{\text{I}}$  a  $\text{C}_5\text{H}_5$   
- obdobně  $\text{In}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]$



## Jiné sloučeniny

- **chalkogenidy:**  $\text{InAs}$ ,  $\text{InSb}$ , polovodiče, polokovy, supravodiče:  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$ , dále např.  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{S}_3$
- **explozivní:**  $\text{Tl}_3\text{N}$ ,  $\text{TlN}_3$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]$