

Γάλλιο

Το χημικό στοιχείο γάλλιο (λατινικά: gallium) είναι σπάνιο, μαλακό, εύτηκτο, εύθρυπτο σε χαμηλές θερμοκρασίες, αργυρόλευκο μέταλλο με στιλπνή μεταλλική λάμψη. Ο ατομικός αριθμός του είναι 31 και η σχετική ατομική μάζα του $69,723(1)^{\boxed{81}}$. Το χημικό του σύμβολο είναι " \mathbf{Ga} " και ανήκει στην ομάδα 13 (ομάδα του βορίου, Π_A , με την παλαιότερη αρίθμηση) του περιοδικού πίνακα, στην περίοδο 4 και στον τομέα \mathbf{p} . Έχει θερμοκρασία τήξης 29,7646 °C και θερμοκρασία \mathbf{p} 0 βρασμού \mathbf{p} 0 2.403 °C.

Ανακαλύφθηκε το 1875 από τον Γάλλο χημικό <u>Πολ-Εμίλ</u> (Φρανσουά) Λεκόκ ντε <u>Μπουαμποντράν</u> με φασματοσκοπική μελέτη και πήρε το όνομά του από την *Gallia*, παλιά λατινική ονομασία της Γαλλίας. Ανεπιβεβαίωτες φήμες εκείνης της εποχής λένε ότι το όνομα γάλλιο μπορεί να προέρχεται από το όνομά του "Λε Κοκ" (Le Coq) που στα λατινικά (γκάλιουμ) σημαίνει πετεινός, αρσενική γαλοπούλα, γάλος. Στην ελληνική γλώσσα η ονομασία "Γάλλιον" όπως αποδόθηκε το "Γκάλιουμ", ή "Γκάλιαμ", αναφέρεται από το 1885 από τον Καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών Αναστάσιο Δαμβέργη (1857-1920). [9]

Το γάλλιο δεν υπάρχει σε ελεύθερη μορφή στη φύση. Τα λίγα ο<u>ρυκτά</u> με υψηλή περιεκτικότητα σ' αυτό, όπως ο <u>γαλλίτης</u>, αφενός είναι πολύ σπάνια για να χρησιμεύσουν ως βασική πηγή του στοιχείου ή των ενώσεών του και αφετέρου χωρίς οικονομική σπουδαιότητα. Η περιεκτικότητα του μετάλλου στον στερεό <u>φλοιό της Γης</u> κυμαίνεται από 15 <u>ppm</u> (ή 0,0015 %) έως και 19 ppm (ή 0,0019 %).

Το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου παράγεται σήμερα ως παραπροϊόν κατά την επεξεργασία της αλουμίνας που προέρχεται από τον <u>βωξίτη</u>. Μικρό ποσοστό παράγεται από την επεξεργασία των καταλοίπων της εξαγωγής ψευδαργύρου από τον σφαλερίτη αλλά και από την ιπτάμενη τέφρα^[Σημ. 1]. Κυριότερες χώρες παραγωγής καθαρού γαλλίου είναι η Κίνα, η Γερμανία, το Καζακστάν, η Ρωσία, η Ιαπωνία κ.ά. [10]. Ένα σημαντικό ποσοστό του μετάλλου προκύπτει επίσης από τη δευτερογενή παραγωγή, κυρίως από ανακύκλωση ηλεκτρονικών συσκευών που περιέχουν ενώσεις όπως το αρσενικούχο γάλλιο (GaAs)^[11]. Τα βασικά κέντρα για τη δευτερογενή αυτή παραγωγή είναι ο Καναδάς, η Ιαπωνία, η Γερμανία, η Μεγάλη Βρετανία και οι Η.Π.Α.^[12]

Το γάλλιο υγροποιείται λίγο πάνω από τη <u>θερμοκρασία</u> δωματίου και λιώνει εύκολα στο χέρι. Διαλύεται αργά στο <u>υδροχλωρικό οξύ</u> και στο <u>υδροξείδιο του καλίου</u>. Είναι διαβρωτικό για διάφορα μέταλλα ειδικά όταν είναι ζεστό. Σχηματίζει ένα <u>οξείδιο</u>, το Ga₂O₃, ενώ είναι γνωστά επίσης διάφορα χλωρίδια, σουλφίδια και νιτρικά άλατά του. Από μια ένωσή του, το θειικό γάλλιο, μπορούμε να παρασκευάσουμε στυπτηρία.

Το γάλλιο χρησιμοποιείται σε θερμομετρικές εφαρμογές και το τριπλό σημείο του $[\frac{\Sigma \eta \mu. 2]}{\pi}$ που είναι 29,767 °C $[\frac{4}{\pi}]$ εφαρμόζεται στην υλοποίηση της Διεθνούς Θερμοκρασιακής Κλίμακας του 1990 (ITS-90) από το N.I.S.T. (National Institute of Standards and Technology) $[\frac{13}{\pi}]$. Επίσης, το γάλλιο χρησιμοποιείται και για την παρασκευή μεταλλικών κραμάτων με ασυνήθιστες ιδιότητες σταθερότητας και ευκολίας τήξης. Για παράδειγμα, το κράμα galinstan που περιέχει μεταξύ άλλων και Ga έχει σημείο τήξης -19 °C. Ενώσεις, όπως το αρσενίδιο και το νιτρίδιο του γαλλίου, χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως ημιαγωγοί σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, σε υπέρυθρες εφαρμογές, σε διόδους $\frac{\lambda \dot{\epsilon} \iota \zeta \epsilon \rho}{\hbar}$ και γενικά σε πολύ μεγάλη ποικιλία οπτικοηλεκτρονικών εφαρμογών. Σχεδόν το 95 % του παραγομένου παγκοσμίως γαλλίου διοχετεύεται σε εφαρμογές ημιαγωγών, παρόλο που ανακαλύπτονται συνεχώς καινούργιες χρήσεις του μετάλλου σε νέα κράματα και κυψέλες καυσίμων.

Το καθαρό γάλλιο δεν αποτελεί επιβλαβή ουσία για τους ανθρώπους κατά την επαφή, αν και αφήνει σημάδι στα χέρια. Πολλές φορές αγγίζεται μόνο και μόνο για την απλή ευχαρίστηση που προκαλεί η παρατήρησή του όταν λειώνει από τη θερμότητα που εκπέμπεται από το ανθρώπινο χέρι.

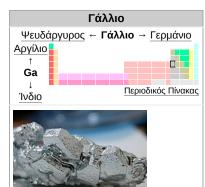
Το φυσικό γάλλιο βρίσκεται με τη μορφή δύο σταθερών ισοτόπων, το 69 Ga και το 71 Ga.

Ιστορία

Την ύπαρξη και ορισμένες από τις κυριότερες φυσικοχημικές ιδιότητες του γαλλίου είχε προβλέψει ήδη από το 1870 ο μεγάλος Ρώσος χημικός Ντμίτρι Μεντελέγιεφ (1834-1907). Είχε ονομάσει μάλιστα και το άγνωστο, ακόμη, χημικό στοιχείο έκα-αλουμίνιο (eka-aluminium) με σύμβολο $Ea^{[14]}$.

Ο Γάλλος φυσικοχημικός Πολ-Εμίλ Φρανσουά Λεκόκ ντε Μπουαμποντράν (1838–1912) στο Παρίσι ήταν ο πρώτος που ανακάλυψε φασματοσκοπικά το 1875 το εκα-αλουμίνιο και το ονόμασε γάλλιο $\frac{[14]}{}$.

Ο Μπουαμποντράν γεννήθηκε στις 18 Απριλίου του 1838 στην επαρχία Κονιάκ. Η οικογένειά του απασχολούνταν στα αποστακτήρια και από τη μητέρα του, που ήταν πολύ μορφωμένη, διδάχθηκε ξένες γλώσσες, τους κλασσικούς συγγραφείς και ιστορία και έτσι εύκολα έγινε δεκτός στην Πολυτεχνική Σχολή του Παρισιού όπου σπούδασε τα αγαπημένα του αντικείμενα, φυσική και χημεία. Ένας θείος του μάλιστα του προμήθευσε τα στοιχειώδη για ένα μικρό ιδιωτικό εργαστήριο μέσα στο οποίο ανακάλυψε το γάλλιο. Ο Μπουαμποντράν ανακάλυψε επίσης το σαμάριο (1879) και το δυσπρόσιο (1886), ενώ απομόνωσε και το στοιχείο γαδολίνιο (1886)



Κρύσταλλοι γαλλίου καθαρότητας 5N (99,999%)

Ιστο	ρία		
Ταυτότητα του στοιχείου			
Όνομα, σύμβολο	Γάλλιο (Ga)		
Ατομικός αριθμός (Ζ)	31		
Κατηγορία	Μέταλλα		
ομάδα, περίοδος, τομέας	13 (III _A) ,4, p		
Σχετική ατομική μάζα (A _r)	69,723(1)		
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹		
Αριθμός EINECS	231-163-8		
Αριθμός CAS	7440-55-3		
Ατομικές ιδιότητες			
Ατομική ακτίνα	135 pm		
Ομοιοπολική ακτίνα	122±3 pm		
Ακτίνα van der Waals	187 pm		
Ηλεκτραρνητικότητα	1,81		
Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης	+3		
Ενέργειες ιονισμού	1η:578,8 KJ/mol 2η:1979,3 KJ/mol 3η:2963 KJ/mol		
Φυσικά χαρ	ακτηριστικά		

Φυσικά χαρακτηριστικά					
Κρυσταλλικό σύστημα	ορθορομβικό (α- Ga) ^[1]				
Κρυσταλλικό πλέγμα	μονοεδρικά				

	В
Κρυσταλλικό πλέγμα	μονοεδρικά κεντρωμένο ^[2]
Σημείο τήξης	29,7646 °C (85,5763 °F) (302,9146 K) ^{[3][4]}
Σημείο βρασμού	2403 °C (4357 °F) (2676 K)
Τριπλό σημείο	29,7666 °C (85,5799 °F) (302,9166 K)
Πυκνότητα	5,904 g/cm ^{3[2][5]}
Ενθαλπία τήξης	5,59 KJ/mol
Ενθαλπία εξάτμισης	254 KJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα	25,86 J/mol·K
Μαγνητική συμπεριφορά	διαμαγνητικό ^[6]
Ειδική ηλεκτρική αντίσταση	(20 °C) 270 nΩ·m
Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα	(20 °C) 11,95 MS/m
Ειδική <u>θερμική</u> αγωγιμότητα	40,6 W/(m·K)



Ο Πολ-Εμίλ Φρανσουά Λεκόκ ντε Μπουαμποντράν ανακάλυψε το γάλλιο.

Ο Μπουαμποντράν ενδιαφερόταν πολύ έντονα για τη φασματοσκοπία και στις αρχές της δεκαετίας του 1870, σκέφθηκε ότι, σύμφωνα με την άποψή του περί επαναλαμβανόμενων φασματικών γραμμών και σύμφωνα με τον Μεντελέγιεφ, θα έπρεπε να υπάρχει ένα στοιχείο μεταξύ του αλουμινίου, που είχε ανακαλυφθεί το <u>1825</u> και του <u>ινδίου</u> που είχε ανακαλυφθεί το <u>1863</u>. Το καλοκαίρι του 1868 προμηθεύτηκε από το ορυχείο Πιερρεφίτ της κοιλάδας Αργκελέ των Πυρηναίων ορέων 52 κιλά σφαλερίτη [16] και το καλοκαίρι του 1875 βρήκε ενδείξεις για την ύπαρξη ενός νέου χημικού στοιχείου την ανακάλυψη του οποίου ανακοίνωσε στις 30 Αυγούστου 1875. Σε σημειώσεις του Μπουαμποντράν που παρουσίασε ο Βουρτζ (Adolph Wurtz, 1817-1884) στη Γαλλική Ακαδημία Επιστημών, αναφέρει ο Γάλλος χημικός:[17]

Προχθές, Παρασκευή 27 Αυγούστου 1875, μεταξύ 3 και 4 το απόγευμα, βρήκα ενδείξεις για την πιθανή ύπαρξη ενός νέου απλού σώματος, στα προϊόντα της χημικής εξέτασης του σφαλερίτη από το ορυχείο Πιερφίτ, κοιλάδα Αρζελές (Πυρηναία).

Σε ένα πρόσθετο συμπλήρωμα στο τέλος αυτών των σημειώσεων, ο Μπουαμποντράν ονομάζει το στοιχείο χωρίς όμως να αναφέρει τους λόγους επιλογής του:[17]

Οι εμπειρίες που απέκτησα από τις 29 Αυγούστου μου επιβεβαιώνουν τη σκέψη ότι το παρατηρούμενο σώμα θα πρέπει να θεωρείται ως ένα νέο στοιχείο, για το οποίο προτείνω να δοθεί το όνομα Γάλλιο.

1,5-2,5 ^[7] 60 MPa 9,81 GPa ^[7] 6,67 GPa 0,47 2740 m/s (υγρό, 12 MHz)
9,81 GPa ^[7] 6,67 GPa 0,47 2740 m/s (υγρό, 12
6,67 GPa 0,47 2740 m/s (uypó, 12
0,47 2740 m/s (υγρό, 12
2740 m/s (υγρό, 12
εγκάρσια κύματα σε στερεό: 750 m/s διαμήκη κύματα σε στερεό: 3030 m/s ^[7]
νότητα
×
20, 21, 22, 34
26, 36, 37, 39, 45
10

εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά

Λίγο μετά την ονομασία του στοιχείου, κυκλοφόρησαν φήμες ότι το όνομα "gallium" προήλθε από μέρος του ονόματος, Le Coq, του Μπουαμποντράν που στα γαλλικά σημαίνει <u>πετεινός</u>, κόκορας και η λατινική απόδοση είναι gallus που σημαίνει πετεινός, αρσενική <u>γαλοπούλα</u>, γάλος. Ο Μπουαμποντράν, κατά τη διάρκεια της ζωής του, ήταν πολύ αγχωμένος σχετικά με αυτή τη φήμη την οποία αρνούνταν, όπως αναφέρει ο Αρνώ ντε Γκραμόν (Arnaud de Gramont) στη νεκρολογία του Γάλλου χημικού $^{[18]}$.

Το 1877, σε άρθρο του ο Γάλλος επιστήμονας διευκρίνισε ότι ονόμασε αυτό το στοιχείο «γάλλιο» προς τιμή της πατρίδας του, της Γαλλίας. [16][Σημ. 3]

Την τελευταία εβδομάδα του Σεπτεμβρίου του 1875 απέδειξε τελικά ότι το γάλλιο ήταν όντως καινούργιο χημικό στοιχείο. Μετά από επίπονες προσπάθειες, τον Νοέμβριο του 1875, κατόρθωσε να παρασκευάσει παραπάνω από 1 γραμμάρ

τιτάν σνέως καινσοργίο χημικό στοιχείο. Μετά από εππόνες προσπάσειες, τον		,		
Νοέμβριο του 1875, κατόρθωσε να παρασκευάσει παραπάνω από 1 γραμμάριο γαλλίου. $\underline{^{[14]}}$	Ιδιότητα	Πρόβλεψη για το Εα (Μεντελέγιεφ)	Βρέθηκε για το Ga (Μπουαμποντράν)	Σημερινή τιμή για το Ga
Στην ανακάλυψή του, ο Μπουαμποντράν, οδηγήθηκε βασιζόμενος περισσότερο στις	Ατομικό βάρος	68 amu	69,7 amu	69,723 amu
δικές του απόψεις για την κανονικότητα των φασματικών γραμμών, παρά στον περιοδικό πίνακα και τις προβλέψεις του Μεντελέγιεφ. Ο τελευταίος, στις 22 Νοεμβρίου 1875, διατύπωσε την άποψη ότι το γάλλιο ήταν ταυτόσημο με το εκααλουμίνιο. [14]	Τύπος οξειδίου	Ea ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
	Πυκνότητα	5,9 g/cm ³	5,91 g/cm ³	5,904 g/cm ³
	Σημείο τήξης	χαμηλό	30,1 °C	29,7646 °C
	Σημείο βρασμού	υψηλό	1983 °C	2204 °C
Εμφανίσεις	Άλλες ιδιότητες	μη πτητικό, ανεπηρέαστο από τον αέρα	μη πτητικό, ανεπηρέαστο από τον αέρα	μη πτητικό, ανεπηρέαστο από τον αέρα
Το γάλλιο δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Είναι το 34ο αφθονότερο χημικό	Τύπος αλάτων	EaX ₃	GaX ₃	GaX ₃
στοιχείο στον φλοιό της Γης. Η μέση περιεκτικότητα του μετάλλου στον στερεό φλοιό της Γρα εκτιμάται από άλλους ερευνητές στα 15 ppm ^[1] από άλλους στα 16.9		Πιθανόν φασματοσκοπικά	Έγινε φασματοσκοπικά	

Εμφανίσεις

Το γάλλιο δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Είναι το 34ο αφθονότερο χημι στοιχείο στον φλοιό της Γης. Η μέση περιεκτικότητα του μετάλλου στον στερ φλοιό της Γης εκτιμάται από άλλους ερευνητές στα 15 $ppm^{[1]}$, από άλλους στα 16,9 $ppm^{[20][21]}$, και από ορισμένους στα 18-19 $ppm^{[2][15][22]}$. Εμφανίζεται ως δευτερεύον συστατικό μαζί με ψευδάργυρο (Zn), με γερμάνιο (Ge) και με αργίλιο (Al)[1].

Το Ga στον γαλλίτη, στον γερμανίτη και στον σφαλερίτη. Το ορυκτό γαλλίτης είναι το σημαντικότερο ορυκτό του γαλλίου. Το ορυκτό γερμανίτης συνοδεύεται από 1.000 - 10.000 ppm $Ga^{[1]}$ ή κατ' άλλους 5.000 - 7.000 ppm $^{[23]}$ ενώ γερμανίτης από την περιοχή Τσουμέμπ (Tsumeb) της Ναμίμπια (νοτιοδυτική Αφρική) περιείχε 18.500 ppm Ga. Η περιεκτικότητα του σφαλερίτη σε γάλλιο γενικά κυμαίνεται μεταξύ 1 - 1000 ppm $^{[24]}$. Αυτό που μπορεί να ανακτηθεί από τα ορυκτά του Z_n εκτιμάται σε 6.500 τόνους παγκοσμίως $^{[20]}$.

Το Ga στον βωξίτη. Ο βωξίτης αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή γαλλίου. Οι συγκεντρώσεις Ga σε αυτόν δεν είναι καθορισμένες και κυμαίνονται μεταξύ 10 ppm και 160 ppm^[25] ανάλογα με την περιοχή από την οποία προέρχεται ο βωξίτης. Οι πλουσιότεροι, σε γάλλιο, βωξίτες είναι αυτοί που εξορύσσονται στην Ουγγαρία και περιέχουν πάνω από 130



Δοχείο γαλλίου.

ppm, οι βωξίτες της Γκάνας με πάνω από 140 ppm γάλλιο και του Βιετνάμ με πάνω από 90 ppm.[26] Τα παγκόσμια αποθέματα γαλλίου που μπορούν να ανακτηθούν από τον βωξίτη εκτιμώνται σε 1,6 εκατ. τόνους υπολογισμένα με βάση τα εκτιμώμενα παγκόσμια βωξιτικά αποθέματα και την περιεκτικότητά τους σε γάλλιο.[20]

Το Ga στους ορυκτούς άνθρακες και στην ιπτάμενη τέφρα. Σε κοιτάσματα ορυκτών ανθράκων το εύρος περιεκτικότητας σε γάλλιο είναι 1 - 20 ppm (μέση τιμή ~ 7 ppm) και στην ιπτάμενη τέφρα η μέση περιεκτικότητα είναι περίπου 100 ppm^[27]. Σε μερικές περιπτώσεις, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να περιέχει 10 -500 ppm Ga και κάποιες φορές μέχρι 10.000 ppm $Ga^{[24]}$.

Το Ga σε διάφορα ορυκτά-πετρώματα-εδάφη. Το γάλλιο σε ρουμπίνια σε κάποιες εναποθέσεις στην Τανζανία και στο Μαλάουι βρέθηκε μεταξύ 10 - 500 ppm [24]. Η μέση περιεκτικότητα του μετάλλου στους βασάλτες βρέθηκε 17 ppm και στους γρανίτες 18,5 ppm, ενώ στα περισσότερα είδη επιφανειακών εδαφών περιέχεται σε μια μέση τιμή περίπου 21,1 ppm [22]. Υπολειμματικοί ψαμμίτες και άλλα ιζηματογενή πετρώματα είναι γενικά φτωχοί σε γάλλιο. Σε ανθρακικά πετρώματα το γάλλιο βρίσκεται σε ίχνη [21]. Σε θειικά, και φθοριούχα ορυκτά δεν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,15 ppm ενώ αντιθέτως παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις σε άστριους πηγματιτικής προέλευσης, οι οποίο είναι και οι βασικοί περιέκτες γαλλίου σε γρανιτικά πετρώματα, και σε μαρμαρυγίες [21]. Αυξημένη περιεκτικότητα σε Ga εμφανίζεται επίσης στις εκβολές των ποταμών στην ισημερινή ζώνη και στον Κόλπο της Βεγγάλης. Αυτό οφείλεται σε τροπικές διεργασίες αποσάθρωσης που παρατηρούνται σ' αυτές τις περιοχές. Επίσης λατεριτικοί σχηματισμοί, όπως στα νησιά της Χαβάης περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε Ga [28].

Το Ga στους μετεωρίτες. Στους μετεωρίτες, το γάλλιο βρίσκεται σε συγκέντρωση 7,8 ppb $^{[5]}$.

Γεωχημεία του γαλλίου

Σε αντίθεση με το <u>αργίλιο</u> που είναι λιθόφιλο στοιχείο και τα <u>ίνδιο-θάλλιο</u> που είναι κυρίως χαλκόφιλα, το γάλλιο εμφανίζει ενδιάμεση συμπεριφορά με ελαφρά χαλκόφιλο προσανατολισμό κάτω από ορισμένες υδροθερμικές συνθήκες [29]. Έτσι, το γάλλιο απαντά και σε πυριτικά και σε θειούχα περιβάλλοντα, ως <u>σουλφίδιο</u> με <u>ψευδάργυρο</u> και <u>γερμάνιο</u>. Η συχνότητα εμφάνισής του αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η <u>αλκαλικότητα</u> των <u>πετρωμάτων [1]</u>. Ακόμη, αντικαθιστά το αργίλιο ή τον <u>σίδηρο</u> στους <u>αμφιβόλους</u>, στους <u>αστρίους</u> και στο <u>μαρμαρυγία</u>, τα δύο τελευταία μάλιστα ορυκτά είναι αυτά που κυρίως φιλοξενούν το γάλλιο σε <u>πυριγενή</u> και μεταμορφωσιγενή πετρώματα [29]. Πάντως, δεν υπάρχει στενή σχέση μεταξύ των περιεκτικοτήτων γαλλίου και σιδήρου σε γεωλογικά υλικά, επειδή το ιόν Fe³⁺ ανάγεται εύκολα προς Fe^{2+[29]}.



Κομμάτι γαλλίου καθαρότητας > 99 %

Σε ιζηματογενή περιβάλλοντα, το γάλλιο συγκεντρώνεται με το αργίλιο σε αργίλους κατά τις διεργασίες αποσάθρωσης αν και κάποιες ποσότητες μπορεί να παραμείνουν στους αστρίους. Έτσι, οι συγκεντρώσεις γαλλίου είναι γενικά υψηλότερες σε αργιλικούς σχιστόλιθους και ψαμμίτες παρά σε καθαρούς χαλαζίτες και ανθρακικά πετρώματα [29].

Στα αργιλιοπυριτικά κυρίως εδάφη αντικαθιστά ισόμορφα το <u>αργίλιο</u> στη δομή. Η γενική τάση του Ga να συγκεντρώνεται σε υπολειμματικά υλικά, αντικατοπτρίζεται στο γεγονός ότι σε πολλά εδαφικά προφίλ, η συγκέντρωση του Ga αυξάνεται καθώς μεγαλώνει η ποσότητα της αργίλου^[22].

Το γάλλιο είναι περισσότερο ευκίνητο σε επιφανειακά εδάφη όταν οι συνθήκες είναι όξινες, ενώ απαντά σε σχετικά υψηλά επίπεδα σε όξινα υπόγεια νερά ορυχείων, όπου δημιουργείται από την αποσάθρωση των σουλφιδίων [29].

Ορυκτά του γαλλίου

Μέχρι τα μέσα του 20ου αιώνα, δεν ήταν γνωστά ορυκτά του γαλλίου. Το 1958 περιγράφηκε για πρώτη φορά^[30] το ορυκτό του <u>γαλλίτης</u> (CuGaS₂), από τους Γερμανούς Στρουντς, Γκάιερ και Ζέελιγκερ. Τα δείγματα γαλλίτη βρέθηκαν στην περιοχή <u>Τσουμέμπ</u> (Tsumeb) της <u>Ναμίμπια</u> και στο ορυχείο Kipushi του <u>Ζαίρ^[31]</u>. Σύμφωνα με τους προηγούμενους ερευνητές, το ορυκτό συνυπήρχε μαζί με τα ορυκτά <u>γερμανίτης</u>, <u>ρενιερίτης</u>, <u>σααλερίτης</u>, <u>γαληνίτης</u>, <u>χαλκοπυρίτης</u>, <u>σιδηροπυρίτης</u>, <u>βορνίτης</u> και <u>χαλκοσίτης [32]</u>. Ο γαλλίτης είναι γκρίζο, σχετικά μαλακό, μη μαγνητικό ορυκτό με μεταλλική λάμψη. Περιέχει 35,32 % Ga και ανήκει στην ομάδα του χαλκοπυρίτη^[31]

Άλλα ορυκτά που περιέχουν γάλλιο σε ποσοστό πάνω από 1 % και βρέθηκαν επίσης στην περιοχή Τsumeb είναι ο τσουμγαλλίτης, ο σονγκεΐτης, ο κριεζελίτης, ο γαλλομπενταντίτης, ενώ περιεκτικότητα σε γάλλιο μικρότερη από 1 % περιέχουν τα ορυκτά ευζελίτης, οβαμποΐτης, καλβερτίτης, σιδηροχογκμπομίτης, μαϊκαϊνίτης και ντισακισίτης-(La)[33]



Ο γαλλίτης ήταν το πρώτο ορυκτό του γαλλίου που περιγράφηκε το 1958.

Εξαγωγή του γαλλίου από τα μεταλλεύματα

Για την ανάκτηση του γαλλίου από τις φυσικές πηγές του, έχουν αναπτυχθεί σε όλο τον κόσμο αρκετές τεχνικές όπως η κατεργασία των υπολειμμάτων του βωξίτη με τη μέθοδο Μπάγιερ που είναι και η σχεδόν αποκλειστική πηγή γαλλίου σήμερα, η επεξεργασία των καταλοίπων ανάκτησης του ψευδαργύρου από τον σφαλερίτη, η ανακύκλωση υλικών που περιέχουν γάλλιο^[34] αλλά και η επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας.

Ανάκτηση γαλλίου από τον βωξίτη

Ο <u>βωξίτης</u> είναι ιζηματογενές πέτρωμα το οποίο παράγεται από τη χημική αποσάθρωση αργιλοπυριτικών ορυκτών με υψηλό περιεχόμενο σε αστρίους όταν οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι τροπικές ή υποτροπικές. Ο βωξίτης δεν έχει καθορισμένη χημική σύσταση περιέχει όμως κυρίως οξείδιο του αργιλίου, Al_2O_3 ενώ περιέχει σε πολύ μικρότερα ποσοστά και διάφορα οξείδια όπως SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 κ.ά. καθώς και μεταλλικά στοιχεία όπως ζιρκόνιο, νιόβιο και γάλλιο[35].

Ο βωξίτης αποτελεί το κύριο μετάλλευμα από το οποίο εξάγεται το <u>αργίλιο</u> παγκοσμίως και σχεδόν όλη η ποσότητα του γαλλίου. Η παραγωγή άνυδρης <u>αλουμίνας</u> (α-Al₂O₃), από την οποία τελικά θα παραχθεί το Al πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με την υδρομεταλλουργική εξαγωγική μέθοδο Μπάγιερ (Bayer process). Κατά τη διαδικασία αυτή, ο βωξίτης, εκχυλίζεται υπό πίεση μέσα σε αυτόκλειστα με πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου, <u>NaOH</u>, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα υπέρκορο αργιλικό διάλυμα το οποίο περιέχει το γάλλιο μέχρι 0,25 g/L[36] αλλά και όλο το ένυδρο Al₂O₃ που στη συνέχεια καταβυθίζεται με τη μορφή κρυστάλλων Al(OH)₃.

Στο αργιλικό διάλυμα που απομένει το Ga βρίσκεται με τη μορφή Na[Ga(OH)₄(H₂O)₂] που σχηματίζεται από την αντίδραση^[34] :

 $Ga_2O_3 + 2NaOH + 5H_2O \rightarrow 2Na[Ga(OH)_4(H_2O)_2]$

Μετά την καταβύθιση και την απομάκρυνση του $Al(OH)_3$, μόνο ένα μικρό μέρος του γαλλίου συμπαρασύρεται κι αυτό επανακτάται κατά τη διάρκεια του ηλεκτρολυτικού εξευγενισμού των καταλοίπων του Al. Στη συνέχεια το διήθημα κατεργάζεται με σιδηροκυανιούχα άλατα, οπότε το Ga καταβυθίζεται ως σιδηροκυανιούχο άλας:

$$4Ga^{3+} + 3[Fe(CN)_{6}]^{4-} \rightarrow Ga_{4}[Fe(CN)_{6}]_{3} \downarrow$$

Το προϊόν αποσυντίθεται με ισχυρή πύρωση παρουσία αέρα οπότε προκύπτουν οξείδια γαλλίου και σιδήρου:

$$Ga_4[Fe(CN)_6]_3 + 21/2 O_2 \rightarrow 4Ga_2O_3 + 3Fe_2O_3 + 18(CN)_2$$

τα οποία συντήκονται με όξινο θειικό κάλιο και έτσι προκύπτουν ευδιάλυτα θειικά άλατα :

$$Ga_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

 $Fe_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$

Παρουσία NaOH, τα θειικά άλατα Ga³⁺ και Fe³⁺ μετατρέπονται αντίστοιχα σε άλας γαλλίου και ίζημα Fe(OH)₃, που απομακρύνεται με διήθηση:

```
Ga_2(SO4)_3 +8NaOH + 4H<sub>2</sub>O \rightarrow 2Na[Ga(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] + 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6NaOH \rightarrow 2Fe(OH)<sub>3</sub> \downarrow + 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
```

οπότε παραμένει εν διαλύσει το σύμπλοκο άλας του γαλλίου. Η περαιτέρω τελική κατεργασία και εξαγωγή του μεταλλικού γαλλίου μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους, όπως άμεση ηλεκτρόλυση του διαλύματος, εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες και ιοντοανταλλαγή [34].

Στην άμεση ηλεκτρόλυση, που είναι και η μέθοδος που χρησιμοποιείται περισσότερο, το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι από υδράργυρο, ο οποίος όμως είναι εξαιρετικά τοξικός και επιβλαβής για το περιβάλλον. Έτσι, προηγείται μερικός εμπλουτισμός του αργιλικού διαλύματος σε γάλλιο. Αυτός επιτυγχάνεται με κλασματική καθίζηση του Al(OH)3 εξουδετερώνοντας το διάλυμα με CO2 ή με αφαίρεση μέρους της αλουμίνας με προσθήκη Ca(OH)2 και επακόλουθη ανάκτηση του γαλλίου με καταβύθιση με CO2. Βέβαια, το αργιλικό διάλυμα πλέον δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια της διαδικασίας Bayer χωρίς επανεπεξεργασία^[34].

Αν χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια από <u>ανοξείδωτο ατσάλι</u> ή <u>νικέλιο</u>, η διεργασία δυσκολεύει λόγω της εμφάνισης ανεπιθύμητων προσμίξεων όπως <u>σίδηρος</u> (Fe), <u>V</u> και χρώμιο (Cr). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμη κάθοδοι από κράματα <u>Sn</u>, <u>Pb</u>, Sn-Pb, αλλά και λεπτά φύλλα ή <u>αλουμινόχαρτα</u> πάχους 0,01 - 0,3 χιλιοστών. Ως ηλεκτρόδιο ανόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί <u>λευκόχρυσος</u> καλυμμένος με <u>τιτάνιο</u>, <u>νικέλιο</u> ή καθαρό αλουμίνιο το οποίο δεν επιμολύνει την όλη διεργασία και δεν εμποδίζει και την εναπόθεση του γαλλίου στην κάθοδο^[34].

Η παραλαβή του γαλλίου από τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων μπορεί να γίνει με διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες οι οποίες ενδέχεται να επηρεάσουν οικονομικά την όλη βιομηχανική παραγωγή.

Το μεταλλικό γάλλιο που παράγεται με την παραπάνω διαδικασία είναι καθαρότητας 99,9 % - 99,99 %. Πολλές όμως εφαρμογές του μετάλλου, ειδικά στη βιομηχανία ημιαγωγών, απαιτούν καθαρότητα πολύ μεγαλύτερη (> 99,9999 %) που απαιτεί περαιτέρω εξευγενισμό. Γάλλιο καθαρότητας 99,99999 % μπορεί να επιτευχθεί με τήξη ζώνης [15].

Ανάκτηση γαλλίου από τον σφαλερίτη

Ο σφαλερίτης κατεργάζεται με <u>θειικό οξύ</u> και το διάλυμα <u>θειικού ψευδαργύρου</u> που παράγεται απαλλάσσεται από την περίσσεια του οξέος με <u>εξουδετέρωση</u>. Έτσι καταβυθίζεται μια "μεταλλική λάσπη" που μπορεί να περιέχει μέχρι και 0,07 % γάλλιο. Η λάσπη αυτή εκπλύνεται με NaOH οπότε γίνεται μετατροπή του γαλλίου και του αργιλίου που συνυπάρχει στα αντίστοιχα υδροξείδια, τα οποία καταβυθίζονται στη συνέχεια με εξουδετέρωση με <u>οξύ</u>. Τα ιζήματα εκπλύνονται με HCl και έτσι προκύπτει ένα διάλυμα που περιέχει GaCl₃ και λίγο Al. Το GaCl₃ απομονώνεται με εκχύλιση με <u>απθέρα</u> ο οποίος απομακρύνεται με απόσταξη και το χλωριούχο άλας διαλύεται σε πυκνό NaOH. Στο τελικό στάδιο, το γάλλιο ηλεκτροαποτίθεται από το γαλλικό νάτριο και καθαρίζεται είτε με ηλεκτροχημικό καθαρισμό είτε με κλασματική κρυστάλλωση^[1].

Παραγωγή γαλλίου - Οικονομικά στοιχεία

Από τον βωξίτη και τον σφαλερίτη μπορεί να ανακτηθεί μόνο ένα μέρος του γαλλίου που υπάρχει, οπότε δε μπορούν να γίνουν ακριβείς εκτιμήσεις των παγκόσμιων αποθεμάτων του μετάλλου. Πάντως επειδή τα παγκόσμια αποθέματα βωξίτη είναι πάρα πολύ μεγάλα και θα εξορύσσονται πολλές δεκαετίες ακόμη, τα αποθέματα γαλλίου δεν προβλέπεται να εξαντληθούν σύντομα^[12].

Τα παγκόσμια αποθέματα βάσης (reserves base), δηλαδή αυτά που περιλαμβάνουν αποδεδειγμένους πόρους γαλλίου, που είναι επί του παρόντος οικονομικά πλήρως ή οριακά εκμεταλλεύσιμα ή προς το παρόν ασύμφορα για οικονομική εκμετάλλευση, ανέρχονται σε 430 χιλιάδες τόνους [24].

Το 2010 η παγκόσμια παραγωγή πρωτογενούς γαλλίου εκτιμήθηκε στους 106 τόνους (με ικανότητα παραγωγής 184 τόνους), 34 % περισσότερο από το 2009. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής είναι η Κίνα, που προβλέπεται να αυξήσει τον ρυθμό παραγωγής από 141 τόνους/έτος το 2010 σε 206 τόνους/έτος μέχρι τα τέλη του 2011[11], η Γερμανία, το Καζακστάν και η Ουκρανία. Χώρες με μικρότερη παραγωγή είναι η Ουγγαρία, η Ιαπωνία, η Ρωσία και η Σλοβακία. Η παραγωγή επεξεργασμένου και εξευγενισμένου γαλλίου εκτιμήθηκε στους 161 τόνους και οι κυριότερες χώρες-παραγωγοί είναι η Κίνα, η Ιαπωνία και οι Η.Π.Α. Ανακύκλωση γαλλίου πραγματοποιεί ο Καναδάς, η Γερμανία, η Ιαπωνία, το Ηνωμένο Βασίλειο και οι Η.Π.Α.

Το γάλλιο παράγεται σε διάφορους βαθμούς καθαρότητας ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται [38]:

- Γάλλιο 4N^[Σημ. 4] για μεταλλουργικές, χημικές και εφαρμογές ηλιακής τεχνολογίας.
- Γάλλιο 6N και 7N για ηλεκτρονικές και εφαρμογές ημιαγωγών.
- Γάλλιο 8N (βαθμός MBE) για τεχνικές επιταξίας μοριακής δέσμης (molecular beam epitaxy). Η τεχνική αυτή παράγει πολύ λεπτά στρώματα
 υλικών εξαιρετικής καθαρότητας και χρησιμοποιείται σε ιδιαίτερα δαπανηρές διατάξεις μικροκυμάτων και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, πολύ
 μεγάλης ακρίβειας.

Οι τιμή πώλησης του γαλλίου σε μεγάλο βαθμό καθορίζεται από την προσφορά και τη ζήτηση και παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις εξαρτώμενη και από την ανάπτυξη ή την ύφεση των βιομηχανιών ηλεκτρονικών στις οποίες κυρίως χρησιμοποιείται το γάλλιο και οι ενώσεις του. Οι περισσότερες συναλλαγές γίνονται με μακροπρόθεσμες συμβάσεις εμπιστευτικού χαρακτήρα και επομένως, δεν είναι δυνατόν να καθοριστεί μια αξιόπιστη μέση τιμή για το γάλλιο^[39].

Ενδεικτικά, η τιμή ράβδου γαλλίου καθαρότητας 4N στις 12 Ιουλίου 2012 ήταν προσφοράς 300 δολάρια/Kg και ζήτησης 350 δολάρια/Kg $\frac{[37]}{}$

Φυσικά χαρακτηριστικά

Το γάλλιο είναι αργυρόλευκο, μαλακό (1,5 - 2,5 στη σκληρομετρική κλίμακα Moc) μέταλλο. Έχει δυναμικό ιξώδες $n=1,70~\text{mPa}\cdot\text{s}^{[40]}$. Το στερεό μέταλλο έχει πυκνότητα περίπου 5,9 g/cm³ στους 25 °C, ενώ το υγρό περίπου 6,1 g/cm³ κοντά στο σημείο πήξης $\frac{[41]}{}$. Γίνεται υπεραγωγός στους



Διακύμανση τιμών γαλλίου (11/2006 - 07/2012)[37]

-272,067 °C $^{[5]}$. Το στερεό μέταλλο θραύεται με κογχώδη θραυσμό δηλαδή τα κομμάτια που προκύπτουν από το σπάσιμο μοιάζουν με κελύφη οστράκων $^{[42]}$. Είναι μέταλλο διαμαγνητικό με μαγνητική επιδεκτικότητα, $\chi_{\rm m} = -21,6 \times 10^{-6}~{\rm cm}^3/{\rm mol}^{[6]}$. Παρά τη σχετικά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά του, πολλές φορές χαρακτηρίζεται ως ημιμέταλλο λόγω του σημείου τήξης του και της δομής του.

Η σταθερότερη κρυσταλλική του μορφή είναι η α-μορφή αλλά έχουν αναγνωριστεί αρκετές ακόμη μετασταθείς κρυσταλλικές δομές σε χαμηλές θερμοκρασίες ή σε ψηλές πέσεις [43].

Το μεταλλικό γάλλιο καθαρότητας \geq 99,99999 %, έχει ασυνήθιστα χαμηλό σημείο τήξης και λειώνει στη θερμοκρασία της παλάμης, 29,7646 °C[3], πολύ χαμηλότερο από τα άλλα στοιχεία της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα δηλαδή το βόριο (2075 °C), το αργίλιο (660,32 °C), το ίνδιο (156,6 °C) και το θάλλιο (304 °C). Μόνο ο υδράργυρος (-38,83 °C) και το καίσιο (28,44 °C) έχουν χαμηλότερες θερμοκρασίες τήξης από το γάλλιο. Η τήξη μάλιστα του γαλλίου συνοδεύεται και από συστολή, πράγμα που αποτελεί ένδειξη του σχηματισμού διμερούς μορφής (Ga2) κοντά στο σημείο τήξης $\frac{[44]}{[44]}$.



Κρυστάλλωση γαλλίου από τήξη

Μια άλλη ασυνήθιστη ιδιότητα είναι ότι μπορεί να υπερψυχθεί, δηλαδή να ψυχθεί κάτω από το σημείο ψύξης χωρίς στερεοποίηση[38].

Διαθέτει επίσης υψηλό σημείο βρασμού (2204 °C) και είναι το χημικό στοιχείο με το μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας μεταξύ σημείων τήξης και βρασμού, περίπου 2174 °C $^{[38]}$.

Το α-Ga, όπως και το $\underline{\text{νερό}}$, το $\underline{\text{πυρίτιο}}$, το $\underline{\text{πυρίτιο}}$, το $\underline{\text{αντιμόνιο}}$ και το $\underline{\text{γερμάνιο}}$, $\underline{\text{[42]}}$ διαστέλλεται όταν στερεοποιείται γι' αυτό δεν πρέπει να φυλάσσεται σε γυάλινα δοχεία τα οποία μπορεί να σπάσουν με τη διαστολή $\underline{\text{[15]}}$. Η πυκνότητά του κοντά στο σημείο τήξης είναι κατά περίπου 3,1 % υψηλότερη από την πυκνότητα σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως αποδείχθηκε με μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας, αυτό οφείλεται στο ότι το στερεό γάλλιο σχηματίζει πολύ σταθερά διμερή Ga_2 δηλαδή μοριακούς δεσμούς σε στερεά κατάσταση $\underline{\text{[44]}}$. Γι'αυτό το λόγο ονομάζεται και "πολυμερικό" γάλλιο $\underline{\text{[41]}}$.

Το γάλλιο διαχέεται γρήγορα μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ορισμένων μετάλλων και ειδικά του αργιλίου. Αν χαραχθεί μια γραμμή από κομμάτι στερεού γαλλίου πάνω σε αλουμινόχαρτο, το αλουμίνιο θα γίνει αμέσως εύθρυπτο στην περιοχή της γραμμής ως αποτέλεσμα της διάχυσης του Ga ανάμεσα στους πόρους του αλουμινίου. Γι'αυτό το λόγο η Διεθνής Ένωση Αεροπορικών Μεταφορών (International Air Transport Association, <u>IATA</u>) ταξινόμησε το γάλλιο στα διαβρωτικά υλικά. [24]

Κρυσταλλικές διαμορφώσεις του γαλλίου

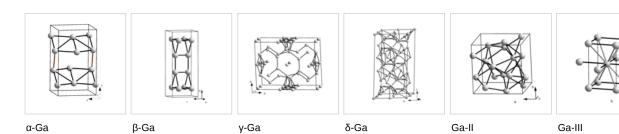
Έχουν περιγραφεί επτά κρυσταλλικές δομές του γαλλίου, μία σταθερή (α-Ga) και έξι μετασταθείς που σχηματίζονται σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις. Η α-μορφή σχηματίζεται σε κανονική πίεση και θερμοκρασία, οι μορφές β-, γ-, και δ- σχηματίζονται από υπέρψυξη του γαλλίου σε κανονική πίεση αλλά χαμηλή θερμοκρασία, οι μορφές Ga-II, Ga-III σε υψηλές πιέσεις και πρόσφατα αναγνωρίστηκε και η μορφή Ga-IV που σχηματίζεται σε πολύ υψηλή πίεση [43].

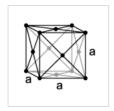
Η ορθορομβική μορφή **α-Ga** είναι η συνηθέστερη και περιγράφηκε πλήρως για πρώτη φορά το 1932 από τον Γερμανό χημικό Λάφς (*Fritz Laves*, 1906 - 1978) Είναι έντονα ανισότροπη, εμφανίζεται σε κανονική θερμοκρασία (< 29,7741 °C (46)) και πίεση, έχει αριθμό συναρμογής 1+2+2+2 και κάθε άτομο γαλλίου συναρμόζεται με επτά γειτονικά με χαρακτηριστικούς δεσμούς Ga-Ga μήκους 2,45 Å (43).

Η μονοκλινής μορφή **β-Ga** έχει θερμοκρασία τήξης -16,3 °C[47] και η μορφή **γ-Ga** έχει σημείο τήξης -35,6 °C[48]. Η δύο αυτές μετασταθείς μορφές λαμβάνονται από το υπερψυγμένο γάλλιο σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση[47].

Η στοιχειώδης κυψελίδα της ρομβοεδρικής μορφής **δ-Ga** αποτελείται 22 άτομα Ga. Η μετασταθής μορφή δ-Ga εμφανίζεται σε ατμοσφαιρική πίεση και στους -19.45 °C $\frac{[49]}{}$.

Στις διαμορφώσεις υψηλής πίεσης **Ga-II**, **Ga-III** και **Ga-IV** που μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ παρατηρήθηκαν μεγάλοι αριθμοί συναρμογής μεταξύ των ατόμων $Ga^{[43]}$. Η ενδοκεντρωμένη κυβική μορφή Ga-II σχηματίζεται στις 27.600 Atm και η ενδοκεντρωμένη τετραγωνική μορφή Ga-III σχηματίζεται στις 25.700 Atm ενώ έχει σημείο τήξης 48,7 °C $^{[24]}$. Η ολοεδρικά κεντρωμένη κυβική μορφή Ga-IV είναι σταθερή σε πίεση τουλάχιστον 1.480.000 atm χωρίς αισθητή αλλαγή του όγκου $^{[50]}$.





Ga-IV

Χημικά χαρακτηριστικά

Το γάλλιο ανήκει στην 13η ομάδα (παλιότερος συμβολισμός ΙΙΙ_Α) και στον τομέα p, δηλαδή το εξωτερικό του ηλεκτρόνιο ανήκει σε p-τροχιακό. Τα στοιχεία του τομέα p παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές στις φυσικοχημικές ιδιότητες, διότι είναι ο μόνος τομέας που περιέχει μέταλλα, αμέταλλα και ευγενή αέρια [51]. Με βάση τον όξινο-βασικό χαρακτήρα των οξειδίων του, το γάλλιο, ανήκει στα ημιμέταλλα (μεταλλοειδή) αλλά με βάση την ηλεκτρική του αγωγιμότητα ταξινομείται στα μέταλλα [51]. Ανήκει επίσης και στα λεγόμενα πτωχά μέταλλα (poor metals), χημικός όρος που δεν είναι αναγνωρισμένος από την ΙUPAC. Αυτά είναι 14 στοιχεία του τομέα-p που δημιουργούν ένα τρίγωνο δεξιά των στοιχείων μετάπτωσης στον περιοδικό πίνακα και είναι το αργίλιο, το ίνδιο, το γάλλιο, το <u>θάλλιο,</u> το <u>γερμάνιο,</u> ο <u>κασσίτερος,</u> ο <u>μόλυβδος,</u> το <u>αντιμόνιο,</u> το <u>βισμούθιο,</u> το <u>πολώνιο</u> και τα στοιχεία 113, <u>φλερόβιο,</u> 115 και <u>λιβερμόριο.</u> Είναι ηλεκτραρνητικότερα των μεταβατικών μετάλλων, πιο μαλακά από αυτά και έχουν θερμοκρασίες τήξης και βρασμού γενικά χαμηλότερες. Διακρίνονται ωστόσο από τα μεταλλοειδή επειδή έχουν πολύ μεγαλύτερα σημεία βρασμού [51]. Το γάλλιο έχει επαμφοτερίζοντα

Z	Στοιχείο	Ηλεκτρόνια ανά στιβάδα
5	Βόριο	2, 3
13	Αργίλιο	2, 8, 3
31	Γάλλιο	2, 8, 18, 3
49	Ίνδιο	2, 8, 18, 18, 3
81	Θάλλιο	2, 8, 18, 32, 18, 3
113	Νιχόνιο	2, 8, 18, 32, 32, 18, 3

χαρακτήρα και στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων (έχει κανονικό δυναμικό E^0 = -0,529 V) βρίσκεται μακριά από το αργίλιο (E^0 = -1,676 V) και είναι λιγότερο δραστικό από αυτό και πιο κοντά στον ψευδάργυρο (E^0 = -0,763 V) που βρίσκεται ακριβώς αριστερά στον περιοδικό πίνακα $\frac{[41]}{[41]}$.

Τα ιόντα γαλλίου σε υδατικά διαλύματα

Το μονοσθενές κατιόν Ga^+ είναι γνωστό μόνο σε τήγματα, ενώ το δισθενές Ga^{2+} υπάρχει μόνο στο ιόν $Ga_2X_6^{2-}$ (X=Cl, Br, I) που σχηματίζεται από την ηλεκτρόλυση μεταλλικού γαλλίου σε ισχυρό οξύ. Περιέχει δεσμό Ga—Ga αλλά εύκολα οξειδώνεται π.χ. από αλογόνα προς $GaX_4^{-[52]}$

Το τρισθενές ιόν Ga^{3+} είναι το σημαντικότερο για την υδατική χημεία του γαλλίου. Τα διαλύματα και η χημεία των ενώσεων συναρμογής του Ga^{3+} μοιάζουν κάπως με του Al^{3+} και In^{3+} αλλά είναι πολύ παρόμοια με του κατιόντος Fe^{3+} (υψηλού spin), όπως φαίνεται στον διπλανό πίνακαIom(153)

Σε διαλύματα το ιόν Ga^{3^+} βρίσκεται με τη μορφή οκταεδρικού εφυδατωμένου συμπλόκου με έξι μόρια νερού, $[Ga(H_2O)_6]^{3^+}$, και συμπεριφέρεται ως "σκληρό οξύ" κατά Pearson $^{[53]}$. Συνδέεται εύκολα και ισχυρά με ισχυρές βάσεις κατά Lewis, ιδιαιτέρως με OH^- . Το ιόν Ga^{3^+} αποτελεί μεταλλικό κέντρο με ισχυρή τάση για δημιουργία χηλικών ενώσεων με υποκαταστάτες που διαθέτουν O-δότες δηλαδή μέσω ατόμων οξυγόνου και, σε μικρότερο βαθμό, N-δότες (μέσω ατόμων αζώτου) $^{[54]}$. Το $[Ga(H_2O)_6]^{3^+}$ υδρολύεται σχεδόν πλήρως, αντικαθιστώντας σταδιακά τα μόρια νερού με OH^- , σε pH κοντά στην ουδέτερη περιοχή σχηματίζοντας εύκολα το δυσδιάλυτο άμορφο $Ga(OH)_3$ που έχει σταθερά γινομένου διαλυτότητας $K_{\rm sp}=7\times 10^{-36} \frac{[55]}{}$:

$$\begin{aligned} [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{p}K_1 = 2.6) \\ [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons [\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{p}K_2 = 3.3) \end{aligned}$$

Παράμετρος	Ga ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	In ³⁺
Ιονική ακτίνα (pm) (οκταεδρική)	62	64,5	53,5	80
Ιονική ακτίνα (pm) (τετραεδρική)	47	49	39	62
Απόλυτη σκληρότητα (eV) (Pearson)	17	12,08	45,77	13
Ηλεκτραρνητικότητα	1,81	1,83	1,61	1,78
Ενέργεια διάσπασης δεσμού μετάλλου-οξυγόνου (KJ/mol)	353,5	390,4	511	320

Σε συγκεντρώσεις γαλλίου πάνω από 0,01 M και σε pH περίπου 2, καταβυθίζεται ένα μέρος του $[Ga(H_2O)_4(OH)_2]^+$ ως μια άμορφη φάση που μοιάζει στη δομή με το $Ga(OH)_3^{[53]}$:

$$[Ga(H_2O)_4(OH)_2]^+ \rightleftharpoons Ga(OH)_{3(s)} + H_3O^+ + 2H_2O$$

ενώ το υπόλοιπο υδρολύεται:

$$[Ga(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H2O \rightleftharpoons [Ga(H_2O)_3(OH)_3]^+ + H_3O^+ (pK_3 = 4,4)$$

Το εν διαλύσει $Ga(OH)_{3(aq)}$ ιοντίζεται εν μέρει:

$$Ga(OH)_{3(aq)} + H_2O \rightleftharpoons Ga(OH)_4^- + H^+ (pK_4 = 6,3)$$

Σε pH = 7,4 στους 25 °C η συνολική διαλυτότητα του γαλλίου στο νερό (σε ισορροπία με το στερεό GaO(OH)) είναι περίπου 10^{-6} mol/L, με το διαλυμένο γάλλιο κατά 98,4 % στη μορφή Ga(OH)₄ και κατά 1,6 % στη μορφή Ga(OH)₃. Το Ga(OH)₃ και το GaO(OH) αποδεικνύουν τις επαμφοτερίζουσες ιδιότητες του γαλλίου, αυξάνοντας τη διαλυτότητα και σε υψηλές και σε χαμηλές τιμές pH. Η ελάχιστη διαλυτότητα ($10^{-7,2}$ M) εμφανίζεται σε pH = 5,2. Ακόμη και σε pH = 2, ωστόσο, η συνολική διαλυτότητα των Ga(OH)₃ και GaO(OH) είναι μόνο 10^{-2} M και σε pH = 10 είναι μόνο $10^{-3,3}$ M $\frac{[56]}{}$.

Εκτός από το υδροξείδιο και το οξείδιο-υδροξείδιο, το γάλλιο σχηματίζει και το πολύ δυσδιάλυτο φωσφορικό γάλλιο(III), $GaPO_4$, το οποίο σε pH κοντά στην ουδέτερη περιοχή έχει γινόμενο διαλυτότητας $K_{sp} = 10^{-21[53]}$.

Ηλεκτρονιακή δόμηση

Ορισμένες χημικές παράμετροι του γαλλίου παρουσιάζουν κάποιες ανωμαλίες σε σχέση με τις αντίστοιχες του αργιλίου (που βρίσκεται ακριβώς από πάνω στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα) $^{[20]}$:

- Το άτομο του γαλλίου έχει παρόμοιο μέγεθος με το άτομο του αργιλίου, και τα δύο έχουν ομοιοπολική ακτίνα 125 pm, αλλά το Ga έχει ηλεκτραρνητικότητα υψηλότερη από του Al, 1,81 έναντι 1,61 αντίστοιχα.
- Το άθροισμα των τριών πρώτων ενεργειών ιονισμού του γαλλίου δηλαδή 578,8 + 1979,3 + 2963 = 5521,3 KJ/mol, είναι υψηλότερο από αυτό του αργιλίου (5138,8 KJ/mol). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν και ενώσεις του γαλλίου στις οποίες αυτό εμφανίζεται με αριθμούς οξείδωσης +1 αλλά και +2 εκτός από τον κυριότερο που είναι ο +3.
- Το υδρίδιο GaH₃ έχει μικρότερη οξύτητα κατά Lewis σε σχέση με το AlH₃.

Οι "ανωμαλίες" αυτές οφείλονται στο φαινόμενο της συστολής των στοιχείων του τομέα d (d-block contraction). Η αιτία της συστολής της ατομικής ακτίνας είναι η μικρή προστασία (θωράκιση) του πυρηνικού φορτίου από τα ηλεκτρόνια των d τροχιακών. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους έλκονται πιο έντονα από τον πυρήνα οπότε προκαλείται αύξηση των δυναμικών (ενεργειών) ιονισμού και κατά συνέπεια δυσκολία ιονισμού αλλά και συρρίκνωση των ιονικών ακτίνων [41].



Οι ενέργειες ιονισμού (σε kJ/mol) των σταδιακών μετατροπών του γαλλίου σε ιόντα από Ga^+ έως Ga^{10+} καθώς και τα δυναμικά ημιαντιδράσεων αναγωγής διαφόρων ενώσεων και ιόντων του Ga, βρίσκονται στους "κρυμμένους" πίνακες που ακολουθούν. [57]:



Μετατροπή	Ενέργεια ιονισμού (KJ/mol)
Ga - Ga ⁺	578,8
Ga ⁺ - Ga ²⁺	1979,3
Ga ²⁺ - Ga ³⁺	2963
Ga ³⁺ - Ga ⁴⁺	6200
Ga ⁴⁺ - Ga ⁵⁺	8700
Ga ⁵⁺ - Ga ⁶⁺	11400
Ga ⁶⁺ - Ga ⁷⁺	14400
Ga ⁷⁺ - Ga ⁸⁺	17700
Ga ⁸⁺ - Ga ⁹⁺	22300
Ga ⁹⁺ - Ga ¹⁰⁺	26100

Δυναμικά αναγωγής

Ημιαντίδραση	Δυναμικό Ε ⁰ (V)
Ga ³⁺ + 2e ⁻ \$ Ga ⁺	-0,4
$Ga^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Ga_{(s)}$	-0,56

Το γάλλιο είναι αδιάλυτο στο νερό αντιδρά όμως με αυτό και οξειδώνεται σε αυτόκλειστο στους $200 \, ^{\circ}C^{[24]}$:

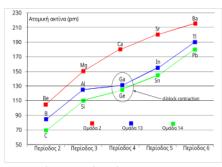
$$2Ga + 3H2O \longrightarrow Ga2O3 + 3H2$$

Είναι σταθερό στον ξηρό αέρα εξαιτίας της δημιουργίας στην επιφάνειά του ενός στρώματος οξειδίου. Στους 1000 °C οξειδώνεται από τον αέρα και με έντονη φλόγα από το καθαρό οξυγόνο σε υψηλή πίεση προς οξείδιο $\frac{[41]}{[41]}$:

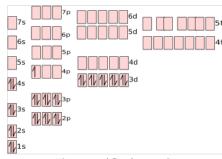
$$4Ga + 3O_2 \longrightarrow 2Ga_2O_3$$

Όπως φαίνεται από την ημιαντίδραση $Ga^{3+} + 3e^- \leftrightarrows Ga_{(s)}$, $E^0 = -0.56$ V, το γάλλιο βρίσκεται πριν το υδρογόνο στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων και επομένως το αντικαθιστά στα αραιά $\underline{o\xi}$ όπως επίσης αντικαθιστά και τα μέταλλα που βρίσκονται μετά από αυτό στις ενώσεις τους (αντιδράσεις απλής αντικατάστασης)[58]

2Ga +
$$3H_2SO_4$$
 (αραιό) \longrightarrow $Ga_2(SO_4)_3 + 3H_2$
2Ga + $6HCI \longrightarrow 2GaCI_3 + 3H_2$
Ga + $3AgNO_3 \longrightarrow Ga(NO_3)_3 + 3Ag$



Η συστολή της ατομικής ακτίνας του Ga



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση Ga

Αντιδρά εν ψυχρώ με το χλώριο και το βρώμιο και εν θερμώ με το ιώδιο, σχηματίζοντας αλογονίδια του τύπου GaX_3 (X =Cl, Br, I). Επίσης αντιδρά εν θερμώ με το θείο $\frac{[23]}{2}$:

$$2Ga + 3X_2 \longrightarrow 2GaX_3$$

$$4Ga + 3S_2 \longrightarrow 2Ga_2S_3$$

Διαλύεται αργά στα υδροξείδια των αλκαλίων σχηματίζοντας άλατα γαλλικών ανιόντων $(Ga(OH)_4^{-})^{[52]}$:

$$2Ga + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2NaGa(OH)_4 + 3H_2$$

Το βασιλικό νερό οξειδώνει το γάλλιο το οποίο οξειδώνεται και από το υπεροξείδιο του νατρίου αλλά και από το χλωρικό κάλιο σύμφωνα με τις αντιδράσεις αντίστοιχα^[58]:

```
3Ga + 3HNO_3 + 9HCI \longrightarrow 3GaCl_3 + 3NO + 6H_2O

3Na_2O_2 + 2Ga \longrightarrow 2Na_3GaO_3

KCIO_3 + 2Ga \longrightarrow Ga_2O_3 + KCI
```

Από την επίδραση πυκνού νιτρικού οξέος, το γάλλιο μεταπίπτει σε παθητική κατάσταση δηλαδή επικαλύπτεται γρήγορα από οξείδιο το οποίο αποτρέπει την περαπτέρω διάβρωση του μετάλλου ενώ από την επίδραση πυκνού θερμού θειικού οξέος προκύπτει θειικό άλας [58]:

$$2Ga + 6H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Όταν διαβιβαστεί υδροχλώριο πάνω από Ga σε υψηλή θερμοκρασία (950 °C) και χαμηλή πίεση (< 20 KPa) σχηματίζεται αέριο χλωριούχο γάλλιο(I) το οποίο καταβυθίζεται με ψύξη με υγρό άζωτο ως κόκκινο στερεό που αποσυντίθεται στους 0 °C $^{[41]}$:

Το άζωτο αντιδρά με το γάλλιο σε πολύ ειδικές συνθήκες, ενώ τα στοιχεία P, As, Sb αντιδρούν με θέρμανση:

$$Ga + A \longrightarrow GaA (A = P, As, Sb)$$

όπως και τα S, Se, Te:

$$Ga + A' \longrightarrow Ga_2A'_3$$
 (A' = S, Se, Te)

Σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 °C - 1000 °C ή μεγαλύτερες, το γάλλιο είναι πολύ διαβρωτικό για τα περισσότερα μέταλλα εκτός από το βολφράμιο, το μολυβδαίνιο και το νικέλιο [24]. Διαβρώνει πολύ γρήγορα λεπτό φύλλο αλουμινίου και χοντρό φύλλο μέσα σε λίγες ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Ανίχνευση γαλλίου με φασματοσκοπικές μεθόδους

Κατά την ανίχνευση του μετάλλου με φλογοφασματοσκοπία εκπομπής (flame emission spectroscopy, FES), υπάρχουν δύο χραμμές εκπομπής, μέλη της ίδιας διπλής κορυφής, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν: στα 403,30 nm και 417,21 nm. Μια μικρή μείωση (3-mm κόκκινη ζώνη), της φλόγας υποξειδίου του αζώτου (N_2O)-ακετυλενίου (C_2H_2) δίνει το καλύτερο όριο ανίχνευσης με το μέγιστο σήμα που εμφανίζεται κοντά στην άκρη του εσωτερικού κώνου. Στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (atomic absorption spectroscopy, AAS), το όριο ανίχνευσης $\frac{[Σημ.5]}{[Σημ.5]}$ του γαλλίου σε υδατικό διάλυμα είναι 75 μg/L $\frac{[59]}{[Σημ.5]}$. Στην AAS είναι προτιμότερη η χρήση πολύ λεπτής φλόγας N_2O -(C_2H_2). Η γραμμή στα 287,42 nm είναι πιο ευαίσθητη αλλά εξίσου χρήσιμη είναι η διπλή κορυφή στα 294,4 nm και η γραμμή στα 417,21 nm $\frac{[55]}{[Σημ.5]}$.

Κατά τον προσδιορισμό του γαλλίου στα ορυκτά του, για να αυξηθεί η εκλεκτικότητα και η ευαισθησία της AAS, το μέταλλο πρώτα εξάγεται με μορφή συμπλόκου με 8-οξυκινολίνη και Ν-κυνναμοϋλ-φαινυλ-υδροξυλαμινη (CAFHA) και μετά εισάγεται η ένωση αυτή στον ατομοποιητή [60].

Το γάλλιο μπορεί επίσης να ταυτοποιηθεί με χ<u>ρωματομετρικές</u> μεθόδους (με χρήση ροδαμίνης Β), φθορισμομετρικά (με χρήση 8-υδροξυ-κινολίνης) ή και συμπλοκομετρικά με τιτλοδότηση με δινάτριο άλας του αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικού οξέος (EDTA)^[24].

Ισότοπα

Το φυσικό γάλλιο συντίθεται από μίγμα δύο σταθερών ισοτόπων : 69 Ga σε ποσοστό 60 ,108 % και 71 Ga σε ποσοστό 39 ,892 % $^{[61]}$.

Το ραδιοϊσότοπο 67 Ga (χρόνος ημιζωής $t_{1/2} = 3,2617$ ημέρες) $^{[62]}$ και το 68 Ga (χρόνος ημιζωής $t_{1/2} = 67,71$ λεπτά) $^{[63]}$ χρησιμοποιούνται στην πυρηνική ιατρική. Το 67 Ga χρησιμοποιείται στην ιατρική απεικόνιση, διαδικασία που είναι γνωστή ως "σάρωση γαλλίου", στον εντοπισμό νεοπλασιών και στην ανίχνευση φλεγμονών $^{[64]}$. Είναι το πλέον μακρόβιο ραδιοϊσότοπο του γαλλίου $^{[65]}$.

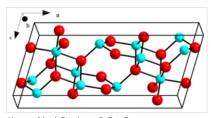
Το ραδιοϊσότοπο ⁶⁸Ga διασπάται με εκπομπή ποζιτρονίων με προϊόν τον πυρήνα του ψευδαργύρου-68[66], παράγεται από το γερμάνιο-68 μέσα σε κατάλληλες γεννήτριες[67]. Παρόλο που είναι γνωστό στην πυρηνική ιατρική εδώ και 35 χρόνια, η πρόσφατη αξιοποίησή του με νέες επισημασμένες ουσίες όπως π.χ. το γάλλιο-68-1,4,7,10-τετρααζακυκλοδωδεκαν-N,N',N,N'-τετραοξικό οξύ (gallium-68-DOTA), δημιουργεί νέα δεδομένα στην απεικόνιση με τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων (PET) στην πυρηνική ιατρική[68].

Ενώσεις του γαλλίου

Το γάλλιο έχει δομή εξωτερικής στιβάδας $4s^2$ $4p^1$ και εμφανίζεται στις ενώσεις του με κύριο αριθμό οξείδωσης +3 εφόσον μπορεί να απολέσει και τα 3 ηλεκτρόνια. Υπάρχουν όμως και ενώσεις όπου παρουσιάζεται με αριθμό οξείδωσης +1 αν χάσει μόνο το $4p^1$ ηλεκτρόνιο εξαιτίας του φαινομένου της συστολής των στοιχείων του τομέα d. Αναφέρονται και διμερείς διαμαγνητικές ενώσεις που περιέχουν δεσμό Ga-Ga όπου το γάλλιο έχει αριθμό οξείδωσης $+2^{[1]}$.

Οξείδια - Υδροξείδια

 ${\bf Ga_2O_3}$. Το κυριότερο οξείδιο του γαλλίου είναι το ${\bf Ga_2O_3}$ το οποίο υπάρχει σε πέντε διαμορφώσεις. Το α- ${\bf Ga_2O_3}$ είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες, το β- ${\bf Ga_2O_3}$ είναι η σταθερότερη μορφή. Είναι <u>οξείδιο επαμφοτερίζον</u>, πιο δραστικό από την <u>αλουμίνα</u> και μπορεί να αναχθεί προς μεταλλικό γάλλιο με ${\bf H_2}$ ή με ${\bf CO}$ και θέρμανση στους 600 °C. Το γ- ${\bf Ga_2O_3}$ παρασκευάζεται με ταχεία θέρμανση του υδροξειδίου στους 400°C-500°C. Το δ- ${\bf Ga_2O_3}$ σχηματίζεται από την αποσύνθεση ${\bf Ga(NO_3)_3}$ στους 250 °C το οποίο όταν θερμανθεί στιγμιαία στους 500 °C, μετατρέπεται σε ε- ${\bf Ga_2O_3}^{[1]}$. Το ${\bf Ga_2O_3}$ χρησιμοποιείται σε εφαρμογές λέιζερ, σε κατασκευές υλικών που <u>φωσφορίζουν</u> ή <u>φθορίζουν</u>, σε αισθητήρες αερίου, στη <u>νανοτεχνολογία</u>, στην κατασκευή καταλυτών κ.ά.



Κρυσταλλική δομή του β-Ga₂O₃

 ${
m Ga_2O}$. Το οξείδιο του γαλλίου(I) ή υποξείδιο του γαλλίου είναι μαύρο στερεό σταθερό στον ξηρό αέρα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρασκευάζεται με αναγωγή υπό κενό μεταξύ 500 °C και 700 °C του ${
m Ga_2O_3}$ από ${
m Ga}$, προς τα οποία και αποσυντίθεται πάνω από τους ${
m 100}$ °C. Είναι ισχυρό αναγωγικό ικανό να ανάγει το ${
m H_2SO_4}$ προς ${
m H_2S[1]}$.

GaO. Το οξείδιο του γαλλίου(ΙΙ) δεν είναι σταθερό υπό φυσιολογικές συνθήκες και η ύπαρξή του έχει διαπιστωθεί φασματοσκοπικά μόνο στην αέρια φάση.

 $Ga(OH)_3$ και GaO(OH). Το υδροξείδιο του γαλλίου(III) είναι πολύ δυσδιάλυτο στερεό, έχει σταθερά γινομένου διαλυτότητας $K_{sp} = 7 \times 10^{-36}$, και φαίνεται να έχει άμορφη δομή. Σχηματίζεται από την υδρόλυση του εφυδατωμένου Ga^{3+} . Μετατρέπεται με την παραμονή προς τη φαινομενικά σταθερή ορθορομβική κρυσταλλική φάση GaO(OH)(γάλλιο οξείδιο-υδροξείδιο), η οποία είναι κάπως λιγότερο διαλυτή σε ουδέτερο διάλυμα από το Ga(OH):

$$GaO(OH) + H_2O \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3OH_1 (pK = 39,1)$$

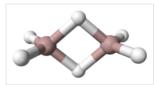
αλλά σαφώς διαλυτή σε αλκαλικά διαλύματα με τον σχηματισμό γαλλικών αλάτων $^{[53]}$:

$$GaO(OH) + H_2O + OH - \rightleftharpoons Ga(OH)_4^- (pK = 0.33)$$

Το GaO(OH) μπορεί να παρασκευαστεί και από τη θέρμανση του Ga(OH) $_3$ στους $100 \, ^{\circ} \text{C}^{[20]}$ ή με θέρμανση Ga με νερό σε αυτόκλειστο στους $200 \, ^{\circ} \text{C}^{[1]}$

GaOH. Το υδροξείδιο του γαλλίου(I) παρασκευάζεται από την αντίδραση ατόμων γαλλίου με H_2O ή H_2O_2 . Φασματοσκοπικές και θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι έχει γωνιώδη δομή $\frac{[20]}{}$.

Υδρίδια



Μοντέλο του μορίου Ga₂H₆

Γαλλάνια, [GaH_3]_n. Από πολλές απόψεις, η χημεία των γαλλανίων προσομοιάζει περισσότερο με τη χημεία των βορανίων (B_nH_{n+4}, B_nH_{n+6}) παρά με αυτή των αλανίων $([AlH_3]_n)$ διότι η ηλεκτραρνητικότητα του γαλλίου (1,81) είναι μεγαλύτερη του αργιλίου (1,61) και πιό κοντά σε αυτήν του βορίου $(2,04)^{[52]}$.

Τα μοριακά είδη της μορφής $[GaH_3]_n$ είναι γνωστά από το 1989 ενώ έχουν εντοπιστεί και οι μορφές Ga_2H_2 και GaH_2 . Υπάρχουν φασματοσκοπικές αποδείξεις ενός ολιγομερούς του τύπου $[GaH_3]_n$ με n > 2 στη στερεά φάση και σε διάλυμα σε χαμηλή θερμοκρασία αλλά η μορφή Ga_2H_6 (διγαλλάνιο, digallane) φαίνεται ότι είναι η επικρατέστερη στην αέρια φάση [1]. Το διγαλλάνιο μελετήθηκε λεπτομερειακά στις αρχές της δεκαετίας του 1990 και μελέτες με περίθλαση ηλεκτρονίων έδειξαν ότι μοιάζει δομικά με το διβοράνιο, B_2H_6 . Υπάρχει μόνο σε χαμηλή θερμοκρασία ως λευκό στερεό

και αποσυντίθεται πάνω από τους -20,15 °C προς Ga και H_2 . Παρασκευάζεται από $GaCl_3$ και Me_3SiH και αναγωγή του προϊόντος από $LiAlH_4$ στους -33,15 °C $^{[54]}$. Αντιδρά με υδροχλώριο στους -95 °C δίνοντας Ga_2Cl_6 αλλά και με άλλα αντιδραστήρια όπως αμμωνία, αιθυλένιο, φωσφίνη κ.ά. πάντα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (< -20 °C $^{[1]}$).

Το τριγαλλάνιο, Ga_3H_9 έχει μελετηθεί μόνο με θεωρητικές υπολογιστικές μεθόδους [1].

Γαλλιλένιο, GaH. Το μήκος δεσμού Ga-H στο γαλλιλένιο (gallylene) είναι 1,67 Å και η ενθαλπία σχηματισμού + 239 KJ/mol. Σχηματίζεται με μορφή ασταθών σωματιδίων όταν ατομικό υδρογόνο διέλθει πάνω από Ga σε υψηλή θερμοκρασία ή κατά τη διάρκεια ηλεκτρικών εκκενώσεων μεταξύ ανοδικού ηλεκτροδίου από χαλκό και καθοδικού από γάλλιο σε ατμόσφαιρα H_2 [41].

Δυαδικές ενώσεις με N, P, As, Sb

Οι δυαδικές ενώσεις του γαλλίου με τα στοιχεία της 13ης ομάδας του περιοδικού πίνακα, έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της χρήσης τους ως ΙΙΙ-V ημιαγώγιμα υλικά όμοια με το πυρίτιο και το γερμάνιο^[20].

GaN. Το άχρωμο αζωτούχο γάλλιο(ΙΙΙ) ή νιτρίδιο του γαλλίου είναι αγωγός n-τύπου, κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα με δομή βουρτσίτη και είναι σταθερό σε κανονική πίεση αλλά και στο κυβικό σύστημα με δομή σφαλερίτη όταν αναπτύσσεται με μεθόδους επιταξίας σε κυβικό υπόστρωμα $^{[7]}$. Έχει πυκνότητα 6,15 g/cm³ που είναι η μεγαλύτερη από τις ενώσεις του Ga με τα στοιχεία της 15ης ομάδας $^{[69]}$. Μαζί με το GaAs αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 99 % του γαλλίου που καταναλώνεται στις Η.Π.Α. Χρησιμοποιείται για να κατασκευή διόδων $\frac{\lambda \dot{\epsilon} i \zeta \epsilon p}{\lambda \dot{\epsilon} i \zeta \epsilon p}$ και εκπομπής φωτός (LED) $^{[10]}$. Κρύσταλλοι GaN μπορούν να αναπτυχθούν σε τήγμα Na/Ga αφού πρώτα το GaN παρασκευαστεί με επίδραση αμμωνίας σε Ga ή Ga $_2$ O $_3$.



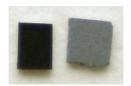
Κομμάτι από ενιαίο κρύσταλλο GaN, μήκους ~ 3 mm

Έχει μελετηθεί και το αζίδιο του γαλλίου(III), $Ga(N_3)_3$, το οποίο παρασκευάζεται με αποσύνθεση της ένωσης GaF_3 ·NH $_3$ στους 250 °C $^{[24]}$.

GaP. Το κίτρινο φωσφορούχο γάλλιο(ΙΙΙ) ή φωσφίδιο του γαλλίου κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, έχει δομή σφαλερίτη και είναι σταθερό σε κανονική πίεση αλλά σε πίεση > 21 - 30 GPa αποκτά δομή β-Sn (λευκός κασσίτερος)^[7]. Έχει πυκνότητα 4,138 g/cm³, σκληρότητα 5 και όταν εμφυτευθεί θείο ή τελλούριο σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις^[Σημ. 6] μετατρέπεται σε αγωγό n-τύπου. Είναι άοσμο στερεό αδιάλυτο στο νερό. Έχει πορτοκαλί χρώμα παραλλαγές

του οποίου εμφανίζονται ανάλογα με τις προσμίξεις. Χρησιμοποιείται ως υλικό τεχνολογίας LED από τη δεκαετία του 1960. Ως LED εκπέμπει φως διαφόρων χρωμάτων (πράσινο, κιτρινοπράσινο, κόκκινο) ανάλογα με το "ντοπάρισμα" που δέχεται [20].

GaAs. Το σκουρόχρωμο αρσενικούχο γάλλιο(ΙΙΙ) ή αρσενίδιο του γαλλίου κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, έχει δομή σφαλερίτη και είναι σταθερό σε κανονική πίεση αλλά σε πίεση > 17 GPa αποκτά ορθορομβική δομή^[7]. Έχει σκληρότητα 4-5 της κλίμακας Mohs, πυκνότητα 5,317 g/cm^{3[69]} και χρησιμοποιείται για να κατασκευή οπτοηλεκτρονικών συσκευών (δίοδοι λέιζερ, LED, φωτοανιχνευτές και ηλιακά κύτταρα) και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων^[10]. Αποτελεί το σημαντικότερο εμπορικό ΙΙΙ-V ημιαγωγό παγκοσμίως, πολυτιμότερο ακόμη και από το πυρίτιο για ηλεκτρονικά κυκλώματα υψηλής ταχύτητας^[54].

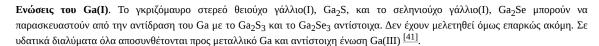


Κρύσταλλοι GaAs, περίπου 2 mm. Γυαλισμένη (αριστερά) και τραχεία πλευρά

GaSb. Το σκουρόχρωμο αντιμονιούχο γάλλιο(III) ή αντιμονίδιο του γαλλίου κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, έχει δομή σφαλερίτη και είναι σταθερό σε κανονική πίεση αλλά σε πίεση > 8 - 10 GPa αποκτά δομή β-Sn (λευκός κασσίτερος)^[7]. Έχει πυκνότητα 5,61 g/cm³, σκληρότητα 4,5 $\frac{[69]}{}$ και μετατρέπεται σε ημιαγωγό p-τύπου όταν "ντοπαριστεί" με αλκυλοπαράγωγα του κασσιτέρου(IV) όπως ο τετραμεθυλο- και τετραβουτυλο-κασσίτερος, Me_4 Sn και Bu_4 Sn αντίστοιχα, με ψευδάργυρο αλλά και με έρβιο $\frac{[54]}{}$.

Δυαδικές ενώσεις με S, Se, Te

Ενώσεις του Ga(III). Το θειούχο γάλλιο(III), Ga_2S_3 , είναι κίτρινο στερεό μέτρια διαλυτό στο νερό και στα οξέα, που έχει τρεις πολυμορφικές μορφές α-, β- και γ- Ga_2S_3 . Οι δύο πρώτες έχουν τη δομή του <u>βουρτσίτη</u> και η άλλη του <u>σφαλερίτη</u> στον οποίο το 1/3 των θέσεων των ιόντων Zn^{2+} είναι μη κατειλημμένες. Το σεληνιούχο και τελλουριούχο γάλλιο(III), G_2Se_3 και Ga_2Te_3 αντίστοιχα, έχουν τη δομή του γ- Ga_2S_3 [41]. Είναι p-ημιαγωγοί τύπου III-IV και χρησιμοποιούνται σε διόδους λέιζερ και φωτοβολταϊκά^[70].



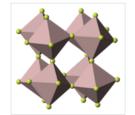


Το θειούχο γάλλιο(II), GaS

Ενώσεις του Ga(II). Είναι γνωστές οι δομές των GaS, GaSe, GaTe που παρασκευάζονται με ανάλογους τρόπους με τις αντίστοιχες ενώσεις του Ga(I). Το GaS είναι κίτρινο στερεό μέτρια διαλυτό στο νερό και στα οξέα που λειώνει στους 970 °C και το GaSe είναι σκούρο κόκκινο και χρησιμοποιείται ως ένα μη γραμμικό φωτοαγώγιμο οπτικό υλικό. Το GaTe είναι ημιαγωγός του ΙΙΙ-VΙ τύπου^[70]. Σε υδατικά διαλύματα όλα αποσυνθέτονται προς μεταλλικό Ga και αντίστοιχη ένωση Ga(III)^[41].

Αλογονίδια

 ${f GaX_3}$. Όλα τα τριαλογονίδια είναι ισχυρότατα οξέα κατά Λιούις και σχηματίζουν σύμπλοκα του τύπου ${f GaX_3L}$ (L= ligand δηλαδή υποκαταστάτης) $^{[52]}$. Το ${f GaF_3}$ είναι μη πτητικό στερεό με υψηλό σημείο τήξης που παρασκευάζεται με απευθείας αντίδραση του γαλλίου με φθόριο ή υδροφθόριο. Είναι ένωση αδιάλυτη στο νερό και σε ένυδρη ή άνυδρη μορφή έντυπα αποτελεί πηγή γαλλίου για εφαρμογές ευαίσθητες σε οξυγόνο, όπως η παραγωγή μετάλλων $^{[70]}$. Τα άλλα ${f GaX_3}$ (X = Cl, Br, I) προκύπτουν επίσης με απευθείας αντίδραση του ${f Ga}$ με τα αλογόνα. Είναι σχετικός πτητικά σώματα και στη στερεά κατάσταση έχουν κρυσταλλικά πλέγματα που περιέχουν διμερή ${f Ga_2X_6}$. Οι ατμοί αποτελούνται από μόρια διμερών τα οποία είναι επίσης παρόντα σε διαλύματα των ενώσεων σε ανόργανους διαλύτες. Μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται τα μονομερή ${f GaX_3}$. Τα ${f GaCl_3}$, ${f GaBr_3}$ σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα με αριθμούς συναρμογής 4, 5, ${f G^{[54]}}$. Το ${f GaCl_3}$ σε πολύ ξηρή κατάσταση χρησιμοποιείται σε ημιαγωγούς και σε εφαρμογές που απαιτούν ενώσεις υψηλής καθαρότητας ${f L^{[70]}}$.



Στερεοχημικό μοντέλο του ${\sf GaF}_3$

GaX. Τα μονοαλογονίδια είναι ασταθή ενώ το GaF δεν είναι γνωστό. Το GaCl σχηματίζεται με θέρμανση του $GaCl_3$ στους 1097 °C αλλά δεν έχει απομονωθεί ως καθαρή ένωση. Πάνω από τους 0 °C αυτοοξειδώνεται προς Ga(0) και Ga(III). Το GaBr επίσης σχηματίζεται σε υψηλή θερμοκρασία Ga(III). Τόσο το GaCl όσο και το GaBr είναι σταθερά μόνο σε κατάλληλους διαλύτες και τα μετασταθή αυτά διαλύματα χρησιμοποιούνται για την παρασκευή άλλων ενώσεων του γαλλίου.

 ${f GaX_2}$. Το ${f GaF_2}$ δεν είναι γνωστό. Όταν τα ${f GaX_3}$ θερμαίνονται με γάλλιο σχηματίζονται ενώσεις με τύπο " ${f GaX_2}$ " αλλά κρυσταλλογραφικά και μαγνητικά δεδομένα έδειξαν ότι έχουν τη δομή ${f Ga^+[GaX_4]^-}$ το γάλλιο δηλαδή περιέχεται με αριθμούς οξείδωσης +1 και +3 ${f [54]}$. Παρασκευάζονται με ηλεκτρόλυση μεταλλικού γαλλίου μέσα σε ισχυρό οξύ ${\bf [52]}$



Στερεοχημικό μοντέλο των ενώσεων GaX_3 με X = CI, Br. I

Αλλα αλογονίδια. Υπάρχουν και ενδιάμεσα χλωρίδια, βρωμίδια και ιωδίδια όπου το γάλλιο έχει αριθμούς οξείδωσης +1, +2, +3. Για παράδειγμα το Ga_3Cl_7 έχει παραπλήσια δομή με το διχρωμικό ανιόν, $Cr_2O_7^{2-}$, και ανταποκρίνεται περισσότερο στον τύπο $Ga^IGa^{III}{}_2Cl_7^{[71]}$. Τα Ga_2Br_3 και Ga_2I_3 έχουν δομές $Ga^I{}_2Ga^{II}{}_2Br_6$ and $Ga^I{}_2Ga^{II}{}_2I_6$ αντίστοιχα και περιέχουν δεσμούς Ga^IGa^{III} οξείδωσης +2.

Σύμπλοκα

Το γάλλιο εμφανίζει αριθμούς συναρμογής από 1 έως 6 με πιο συνηθισμένους το 4 και το $6^{[41]}$.

Το $GaCl_3$ και το $GaBr_3$ σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα αλλά με αριθμούς συναρμογής 4, 5 ή 6 : $[GaCl_6]^{3-}$, $[GaBr_6]^{3-}$, $[GaCl_5]^{2-}$, $[GaCl_4]^{-}$ και $[GaBr_4]^{-}$ οπότε έτσι δημιουργούνται και ενώσεις της μορφής $L \cdot GaX_3$ με $L = \text{ουδέτερη βάση κατά Lewis και } X = Cl, \text{Br} \frac{[54]}{2}$.

Το χηλικό σύμπλοκο με EDTA, $Ga(EDTA)^-$ γίνεται πάντα με αναλογία 1:1 ανεξάρτητα από το φορτίο του μετάλλου. Χρησιμοποιείται για δέσμευση ιόντων σε κονσερβοποιημένα τρόφιμα και ως αντίδοτο σε δηλητηριάσεις από $Pb^{2+[72]}$

Κράματα και διμεταλλικές ενώσεις

Το γάλλιο αναμιγνύεται πλήρως σε υγρή κατάσταση με το αργίλιο, το ίνδιο, τον κασσίτερο και τον ψευδάργυρο και δε σχηματίζονται ενώσεις αλλά τα κράματα αυτά έχουν τη δυαδική μορφή απλών ευτηκτικών συστημάτων $\frac{[Σημ. 7]}{1}$ που περιέχουν πάνω από 90 % Ga (το κράμα με In περιέχει 76 % Ga) και λιώνουν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 30 °C $\frac{[24]}{1}$. Αναφέρονται πολλές διμεταλλικές ενώσεις του γαλλίου της μορφής M_x Ga $_y$ όπου M_x Ga $_y$ όπου M_x Ga $_y$ όπου M_x Ga $_y$ όπου M_x Ga $_y$ ίπας και αλκάλια και αλκαλικές γαίες και M_x Ga $_y$ και αριθμοί π.χ. AgGa, Au $_y$ Ga $_y$, Ir $_y$ Ga $_y$ Ca $_y$



Κράμα galinstan από σπασμένο θερμόμετρο πάνω σε γυαλί

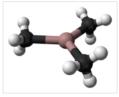
Από τη δεκαετία του 1980 έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί διάφορα κράματα του γαλλίου με τα άλλα στοιχεία της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως ως ημιαγωγοί. Οι ενώσεις αυτές αποδίδονται με μη στοιχειομετρικούς τύπους και περιέχουν επίσης και κάποιο αμέταλλο όπως αρσενικό, αντιμόνιο, φωσφόρο $^{[69]}$. Παραδείγματα: $G_{a_x}In_{1-x}As_ySb_{1-y}$, $G_{a_x}In_{1-x}As$,

ενώσεων αυτών εξαρτώνται από τις τιμές των παραμέτρων x, y που δεν είναι πάντα ακέραιες π.χ. οι πυκνότητες των ενώσεων $Ga_{0,47}In_{0,53}As_yP_{1-y}$ και $Ga_{0,47}In_{0,53}As_yP_{1-y}$ δίνονται από τον τύπο $(4,81+0,552\cdot y+0,138\cdot y^2)$ g/cm^3 όπου για την πρώτη ένωση είναι y=0,24 και για τη δεύτερη είναι y=0,6. Άρα η 1η ένωση γίνεται $Ga_{0,47}In_{0,53}As_{0,24}P_{0,76}$ με πυκνότητα d=4,95 g/cm^3 και η 2η γίνεται $Ga_{0,47}In_{0,53}As_{0,6}P_{0,4}$ με d=5,19 $g/cm^3\frac{[69]}{}$.

Galinstan. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για οικογένεια ευτηκτικών κραμάτων αποτελούμενων από γάλλιο (από το αγγλικό gallium), ίνδιο (από το αγγλικό indium) και κασσίτερο (από το λατινικό όνομα stannum του κασσιτέρου) τα οποία είναι άσσμα υγρά σε θερμοκρασία δωματίου αδιάλυτα στο νερό και τυπικά έχουν σημείο πήξης -19 °C και σημείο βρασμού πάνω από 1300 °C. Μια τυπική σύνθεση galinstan είναι 68,5 % Ga, 21,5 % In και 10 % Sn. Τα ιατρικά θερμόμετρα με galinstan θεωρούνται πιο ακριβή και ασφαλέστερα από τα παραδοσιακά θερμόμετρα υδραργύρου γιατί τα κράματα galinstan είναι μη τοξικά και δε δημιουργούν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα όπως ο υδράργυρος [73].

Φάσεις Zintl. Με τον όρο φάσεις Τσιντλ (Zintl phases) χαρακτηρίζεται μια μεγάλη ομάδα ουσιών που αποτελούν, κατά κάποιο τρόπο, τη γέφυρα-μετάβαση μεταξύ ιοντικών και πολυμεταλλικών ενώσεων. Ο όρος εισήχθη για πρώτη φορά από τον Γερμανό χημικό Φριτς Λάφες (Fritz Laves, 1906 – 1978) το 1941 σε αναγνώριση του έργου του επίσης Γερμανού χημικού Έντουαρντ Τσιντλ (Eduard Zintl, 1898 – 1941) που είχε αποβιώσει την ίδια χρονιά και τις μελέτησε πρώτος τη δεκαετία του 1930. Οι φάσεις Τσιντλ αποτελούνται από μέταλλο των ομάδων 1η (αλκάλια) και 2η (αλκαλικές γαίες) και ένα ή περισσότερα στοιχεία του τομέα ρ του περιοδικού πίνακα π.χ. NaTl, CaSi₂, NaGe, Ba₄SiAs₄, Ba₃AlSb₃ κ.ά. Είναι ουσίες ιοντικές όπου κατιόν είναι το πλέον ηλεκτροθετικό μέταλλο της ένωσης, εύθρυπτες, ημιαγώγιμες, διαμαγνητικές ή ελαφρά παραμαγνητικές ανάλογα με τη θερμοκρασία. Διακρίνονται γενικά τρεις τυπικές ομάδες φάσεων Τσιντλ : α) με μη-εντοπισμένους δεσμούς, β) με εντοπισμένους δεσμούς όπως π.χ. $K_3Ga_3As_4$ και γ) με διασυνδεδεμένες συστάδες (clusters) όπου έχουν περιγραφεί αρκετές ενώσεις με γάλλιο [46].

Οργανικές ενώσεις του γαλλίου



Στερεοχημικό μοντέλο του (CH₃)₃Ga

Δεν υπάρχουν δυαδικές ενώσεις του γαλλίου με άνθρακα. Έχουν μελετηθεί όμως κάποια τριαδικά καρβίδια με έμφαση κυρίως στη δομή και τις μαγνητικές τους ιδιότητες όπως Mn_3GaC , Nd_3GaC και $Mo_2GaC^{\frac{[24]}{2}}$.

Έχουν μελετηθεί πάνω από 1000 οργανικές ενώσεις του γαλλίου. Μεταξύ αυτών υπάρχουν οργανικά οξέα (οξικό, οξαλικό, κιτρικό), αλκοξείδια και παράγωγά τους π.χ. Ga(OCH₃), Ga(OC₆H₅)₃ κ.ά.

Από το 1980 και μετά, το ενδιαφέρον για τις οργανομεταλλικές ενώσεις του Ga έχει αυξηθεί, κυρίως επειδή αυτές χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες για να ημιαγωγικά υλικά όπως το GaAs. Έχουν μελετηθεί ενώσεις όπως το τριμεθυλογάλλιο, (CH₃)₃Ga (σημείο τήξης -16 °C, σημείο βρασμού 56 °C) και το τριαθυλογάλλιο (CH₃CH₂)₃Ga που περιέχουν δεσμό Ga-C μήκους 196 pm. Είναι μονομερή και σε διάλυμα και σε αέρια φάση και είναι άχρωμα πυροφορικά υγρά δηλαδή αναφλέγονται εύκολα όταν έρθουν σε επαφή με τον αέρα. Παρασκευάζονται από αντιδραστήρια Γκρινιάρ με αντιδράσεις

όπως[54]:

 $GaBr_3 + 3RMgBr \longrightarrow R_3Ga + 3MgBr_2$ $GaCl_3 + 3RLi \longrightarrow R_3Ga + 3LiCl$ $2Ga + 3R_2Hg \longrightarrow 2R_3Ga + 3Hg$

Με δότες ηλεκτρονίων (D) σχηματίζουν ενώσεις της μορφής GaR_3 ·D.

Το υδροξείδιο της μορφής $(CH_3)_2GaOH$ που μπορεί να παρασκευαστεί από υδρόλυση του $Ga(CH_3)_3$, έχει ελαφρά αλκαλικό χαρακτήρα. Αντιδρά με υδατικά διαλύματα ανόργανων οξέων όπως υπερχλωρικό, θειικό ή νιτρικό και σχηματίζει άλας $(CH_3)_3Ga(H_2O)_2^+$ που περιέχει το εφυδατωμένο κατιόν $Ga(CH_3)_2^{+[41]}$.

Τοξικότητα - Προφυλάξεις

Επαγγελματικές ασθένειες που οφείλονται στο γάλλιο δεν έχουν αναφερθεί και ο βιολογικός ρόλος του μετάλλου και των ενώσεών του έχουν μελετηθεί μόνο πειραματικά. Οι εργαζόμενοι στις βιομηχανίες ηλεκτρονικών όπου χρησιμοποιείται το αρσενίδιο του γαλλίου (GaAs) μπορεί να εκτεθούν σε επικίνδυνες ουσίες προερχόμενες από αυτό, όπως είναι το αρσενικό και η αρσίνη. Το GaAs συσσωρεύεται κυρίως στους πνεύμονες και στα νεφρά και έχει χαρακτηριστεί καρκινογόνο για τους ανθρώπους από το "Διεθνές Γραφείο Ερευνών για τον Καρκίνο" (International Agency for Research on Cancer, IARC) παρόλο που δεν υπάρχουν δεδομένα και οι αποδείξεις καρκινογένεσης σε πειραματόζωα είναι οριακές [74]. Το νιτρικό γάλλιο είναι πολύ επιβλαβές για το δέρμα και τα μάτια, ενώ η υψηλή τοξικότητα του οξικού και του κιτρικού γαλλίου έχει αποδειχθεί από θανάτους πειραματόζωων από παράλυση του αναπνευστικού συστήματος [23].

Η τοξικότητα του γαλλίου και των ενώσεών του εξαρτάται από τον τρόπο εισαγωγής τους στο σώμα. Πειράματα σε κουνέλια για μακρά περίοδο (4 έως 5 μήνες) έδειξαν ασήμαντες διαταραχές στις πρωτεΐνες και μικρή αναστολή της δράσης των ενζύμων που οφείλονταν στη μικρή απορρόφηση του γαλλίου από το σώμα^[23]. Επίσης, η απορρόφηση γαλλίου μετά από κατάποση σωματιδίων GaAs από πειραματόζωα, ήταν πάρα πολύ μικρή.

Η κύρια οδός απέκκρισης του γαλλίου από το σώμα είναι μέσω των ούρων, με μικρότερες ποσότητες να αποβάλλονται με τα κόπρανα. Στους ανθρώπους, το 67 Ga έχει αναφερθεί στο γάλα θηλασμού μητέρων που είχαν υποβληθεί σε θεραπεία με το ραδιοϊσότοπο ενώ σε βρέφη που θήλαζαν αυτό εντοπίστηκε μόνο στο γαστρεντερικό σωλήνα. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι το γάλλιο έχει υψηλό συντελεστή μεταφοράς από κατάποση τροφής στο γάλα των μητέρων. Οι ατμοί γαλλίου είναι επιβλαβείς όταν εισπνέονται και το μέταλλο δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με το δέρμα ή να καταπίνεται. Σε περίπτωση επαφής με τα μάτια, πρέπει αυτά να πλυθούν αμέσως με άφθονο νερό και να ζητηθεί ιατρική συμβουλή. Οι χειριστές γαλλίου πρέπει να φοράνε κατάλληλη προστατευτική ενδυμασία και κατάλληλα γάντια και γυαλιά.

Εφαρμογές

Το γάλλιο και οι ενώσεις του βρίσκουν πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα σε τεχνολογίες αιχμής. Έτσι, το μεταλλικό γάλλιο χρησιμοποιείται σε θερμόμετρα, σε ανιχνευτές ροής ηλιακών νετρίνων, σε κράματα συγκόλλησης και στη δημιουργία "υγρών" κραμάτων, σε οδοντιατρικά κράματα κ.ά. Οι ενώσεις του, κυρίως με Ν, Αs, Ρ όπως GaN, GaAs κλπ. χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ως ημιαγωγοί, σε διόδους <u>laser</u> και <u>LED</u>, σε στρατιωτικές εφαρμογές, σε φωτοβολταϊκά κ.ά. Πολλά άλατα όπως το γαλλικό νάτριο και σύμπλοκα όπως το μαλτολικό γάλλιο χρησιμοποιούνται στην καταπολέμηση κακοηθών όγκων. Το οξείδιο του γαλλίου χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό καταλυτών στην πετροχημική βιομηχανία.

Σχεδόν το 95 % του παραγομένου παγκοσμίως γαλλίου διοχετεύεται σε εφαρμογές ημιαγωγών, παρόλο που ανακαλύπτονται συνεχώς καινούργιες χρήσεις του μετάλλου σε νέα κράματα και κυψέλες καυσίμων. Το 2010, στις Η.Π.Α. περίπου το 64% του γαλλίου που καταναλώθηκε χρησιμοποιήθηκε σε ολοκληρωμένα κυκλώματα (Integrated Circuits). Σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, οι οποίες περιλαμβάνουν διόδους λέιζερ, διόδους LED, φωτοανιχνευτές και ηλιακά κύτταρα, χρησιμοποιήθηκε το 35 % και το υπόλοιπο 1% χρησιμοποιήθηκε στην έρευνα και ανάπτυξη, σε κράματα και άλλες εφαρμογές [12].

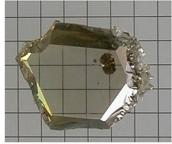
Ημιαγωγοί

Το μεταλλικό γάλλιο χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσμιξη σε ημιαγωγούς. Το υπερκαθαρό πυρίτιο, αλλά και το γερμάνιο, μπορούν να "ντοπαριστούν" με γάλλιο για να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα μικροεξαρτήματα στερεάς κατάστασης, όπως τρανζίστορ. [40] Οι πιο κοινές εφαρμογές του γαλλίου είναι με τη μορφή των ημιαγωγών p-τύπου αρσενικούχου και αζωτούχου γαλλίου(ΙΙΙ), GaAs και GaN αντίστοιχα των οποίων η ζήτηση αυξάνεται συνεχώς. Πάνω από το 90 % των εφαρμογών του γαλλίου σε βιομηχανικές χώρες γίνεται μέσω του GaAs^[15]. Οι δύο αυτές ενώσεις χρησιμοποιούνται σε αναλογικά ολοκληρωμένα κυκλώματα, σε ενισχυτές για την καλωδιακή τηλεόραση και ασύρματους σταθμούς βάσης επικοινωνιών $^{[76]}$, σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, σε διόδους εκπομπής φωτός (LED), σε διόδους λέιζερ, σε φωτοανιχνευτές, σε ηλιακά κύτταρα αλλά και σε "smartphones" 3ης και 4ης γενιάς $\frac{[11]}{}$ τα οποία χρησιμοποιούν τέσσερις φορές περισσότερο GaAs από παλαιότερα κινητά τηλέφωνα $^{[10]}$. Ήδη αναπτύσσεται νέα γενιά LED με νιτρίδιο γαλλίου-ινδίου, GaInN. Αυτά τα νέα LED λέγεται ότι θα μπορούν να προσφέρουν εξαιρετική φωτεινότητα σε διάφορα χρώματα του φάσματος^[15]. Το Σεπτέμβριο του 2009, επιστήμονες στο <u>Τεχνολογικό Ινστιτούτο Μασαχουσέτης</u> κατασκεύασαν υβριδικό <u>μικροτσίπ</u> με GaN-πυρίτιο που αναμένεται να είναι μικρότερο, πιο γρήγορο και πιο αποδοτικό από τους μικροεπεξεργαστές που βασίζονται μόνο στο πυρίτιο. Η αυξημένη ζήτηση σε GaAs και GaN οφείλεται επίσης σε νέες ασύρματες εφαρμογές επικοινωνιών και tablet $PC^{[10]}$. Τα ολοκληρωμένα κυκλώματα που βασίζονται στο GaAs χρησιμοποιούνται σε πολλές στρατιωτικές εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, και δεν υπάρχουν ουσιαστικά υποκατάστατα του υλικού αυτού στις εφαρμογές αυτές^[12]. Δίοδοι λέιζερ 405 nm από GaN χρησιμοποιούνται ως πηγές ιώδους φωτός για ανάγνωση δίσκων Blu-ray.

Το γάλλιο αποτελεί συστατικό των νέων φωτοβολταϊκών ενώσεων, όπως τα μονοφασικά κράματα χαλκού-ινδίου-γαλλίου-σεληνίου-θείου, Cu(In,Ga)(Se,S)₂, που ανακοινώθηκαν από ερευνητές της Νότιας Αφρικής και των Η.Π.Α. για χρήση σε ηλιακούς συλλέκτες ως εναλλακτική λύση του κρυσταλλικού πυριτίου, του οποίου η προμήθεια είναι προς το παρόν μειωμένη^[77].



Μπλε LED βασισμένα σε γάλλιο



Κρύσταλλος GaN

Αρκετοί δορυφόροι αλλά και οχήματα εξερεύνησης της επιφάνειας του <u>πλανήτη Άρη</u>, χρησιμοποιούν τριπλή επίστρωση GaAs σε ηλιακά κύτταρα από γερμάνιο.^[78]

Ανιχνευτές νετρίνων

Πολύ ενδιαφέρουσα από επιστημονικής άποψης εφαρμογή του γαλλίου είναι η χρήση του ισοτόπου ⁷¹Ga σε δύο πειράματα ανίχνευσης της ροής των ηλιακών νετρίνων. Τα δύο πειράματα στηρίζονταν στη μετατροπή του ισοτόπου ⁷¹Ga στο ισότοπο ⁷¹Ge, το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί, σύμφωνα με την αντίδραση :

71
Ga + $v_e \rightarrow ^{71}$ Ge + e^- .

- Στο Παρατηρητήριο Νετρίνων με Γάλλιο στο Γκραν Σάσσο, ανατολικά της Ρώμης, το σχέδιο <u>GALLEX</u> συνέλεγε συνεχώς στοιχεία από το 1991 έως το 1997 χρησιμοποιώντας δεξαμενή με 12,2 τόνους ενυδατωμένου γαλλίου^[79]. Τον Απρίλιο του 1998 ξεκίνησε νέο σχέδιο παρατήρησης των ηλιακών νετρίνων που διήρκεσε μέχρι τον Ιανουάριο του 2002. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 83 τόνοι διαλύματος GaCl₃-HCl^[80], που περιείχαν 30 τόνους καθαρού Ga, και τοποθετήθηκαν σε τούνελ στο Grand Sasso, περιμένοντας κάποια επιτυχημένη μετατροπή του ⁷¹Ga σε ⁷¹Ge από τη διέλευση των νετρίνων μέσα από τη Γη^[15].
- Ένα άλλο πείραμα ανίχνευσης της ροής ηλιακών νετρίνων, με την επωνυμία SAGE (Soviet-American Gallium Experiment μετάφραση: Σοβιετοαμερικανικό πείραμα γαλλίου, ή μερικές φορές Russian-American Gallium Experiment μετάφραση: Ρωσοαμερικανικό πείραμα γαλλίου) ξεκίνησε με τη συνεργασία Ρώσων και Αμερικανών επιστημόνων στο Παρατηρητήριο νετρίνων του Μπακσάν (Baksan) στον Καύκασο της Ρωσίας από τον Δεκέμβριο του 1989 και μέχρι τον Ιανουάριο του 2010 συνεχιζόταν κανονικά με ελάχιστες διακοπές. Χρησιμοποιήθηκαν 50 τόνοι λιωμένου ⁷¹Ga^[80] μέσα σε 10 αντιδραστήρες και τα άτομα ⁷¹Ge που παράγονταν συγκεντρώνονται σε αέριο μίγμα γερμανίου-ξένου. Τα άτομα ⁷¹Ge στη συνέχεια μετρούνταν ένα-ένα σε μικρό αναλογικό μετρητή καθώς μετατρέπονταν και πάλι σε ⁷¹Ga^[81].

Ιατρικές εφαρμονές

Τα <u>ραδιονουκλίδια</u> του γαλλίου, και ειδικότερα το κιτρικό γάλλιο επισημασμένο με ⁶⁸Ga αλλά και το ⁶⁷Ga, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη διάγνωση ασθενειών των οστών αλλά και του εγκεφάλου όπως η <u>ασθένεια Hodgkin</u>, το <u>λέμφωμα</u> και η <u>ενδιάμεση πνευμονοπάθεια^[82].</u> Άλατα γαλλίου, όπως το κιτρικό ή το νιτρικό γάλλιο που περιέχουν ραδιενεργό ισότοπο του γαλλίου, έχουν χρησιμοποιηθεί στην πυρηνική ιατρική απεικόνιση. Αυτή η χρήση, ωστόσο, έχει σε μεγάλο βαθμό αντικατασταθεί από τομογραφία εκπομπής ποζιτρονίων (PET) με χρήση της 2-δεοξυ-2-φθορογλυκόζης που περιέχει το ισότοπο ¹⁸F.

Οι θεραπευτικές ιδιότητες του Ga^{3+} έχουν αναγνωριστεί πριν από σχεδόν 1 αιώνα, όταν βρέθηκε ότι το θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη θεραπεία της σύφιλης. [83] Η αποτελεσματικότητα του κατιόντος Ga^{3+} φαίνεται να οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της μεγάλης χημικής ομοιότητας που παρουσιάζει με το κατιόν Fe^{3+} , προσκολλάται στα ίδια σημεία του οργανισμού και είναι εξίσου βιοσυμβατό με αυτό 100. Στα επόμενα χρόνια, αποδείχθηκε ότι το ένυδρο νιτρικό γάλλιο(III), $Ga(NO_3)_3$:9 H_2O , παρά την τοξικότητά του 100, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως αντικαρκινικό φάρμακο για το καρκινοσάρκωμα Walker 256 και για τη λευχαιμία L1210 επειδή το ιόν απορροφάται από τον όγκο μέσω της κυκλοφορίας του αίματος. Το άλας αυτό είναι αποτελεσματικό ακόμη και αν εγχυθεί σε σημείο του σώματος μακριά από τον όγκο. Το νιτρικό ανιόν δε φαίνεται να παίζει ιδιαίτερο ρόλο οπότε το ίδιο αποτελεσματικά είναι και το χλωριούχο ($GaCl_3$) αλλά και το θειικό γάλλιο(III) ($Ga_2(SO_4)_3$) 100. Το 1000 σατεοπόρωση και το σύνδρομο 1000 1000 1000 εκφυλισμό των οστών ή/και τον καρκίνο, την υπερασβεστιαιμία, την 1000 στεοπόρωση και το σύνδρομο 1000 1000 1000 εκφυλισμό των οστών ή/και τον καρκίνο, ομαλοποιεί τα επίπεδα ασβεστίου, προσθέτει οστική μάζα και σκοτώνει τα καρκινικά κύτταρα 1000 100

Μια άλλη ένωση του γαλλίου που χρησιμοποιείται για θεραπευτικούς σκοπούς είναι το σύμπλοκο με τρία μόρια μαλτόλης (μαλτολικό γάλλιο)[83], που λαμβάνεται από το στόμα, και σε κλινικές και δοκιμές έδωσε θετικά αποτελέσματα ως πιθανή θεραπεία για διάφορους τύπους καρκίνου, λοιμώδεις νόσους και φλεγμονές[56]. Το μαλτολικό γάλλιο είναι σε θέση να προμηθεύσει γάλλιο με υψηλή βιοδιαθεσιμότητα[Σημ. 8] που είναι πολλές φορές υψηλότερη από εκείνη των αλάτων γαλλίου όπως το νιτρικό ή το χλωριούχο γάλλιο[86].

Σε οδοντιατρικές εφαρμογές τα κράματα με γάλλιο-παλλάδιο-κασσίτερο δεν υφίστανται χρώση και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή και επισκευή ειδών οδοντικής προσθετικής. Αυτά τα κράματα παρουσιάζουν αρκετά υψηλή θερμοκρασία συγκόλλησης που επιτρέπει την προ-συγκόληση του κράματος χωρίς παραμόρφωση της αποκατάστασης [87].

Εφαρμογές κραμάτων γαλλίου

- Γρανάτης γαδολινίου-γαλλίου (Gadolinium Gallium Garnet, GGG) με χημικό τύπο Gd₃Ga₅O₁₂ και με εμπορικά ονόματα όπως Galliant ή Diamonique II χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του διαμαντιού γιατί είναι σχεδόν άχρωμος, έχει υψηλό δείκτη διάθλασης, λάμπει σαν διαμάντι και είναι σκληρός και κατεργάσιμος^[88].
- Κράμα βαναδίου-γαλλίου χρησιμοποιείται στην παρασκευή υπεραγώγιμου μαγνήτη πεδίου 17,5 Τ^[40].
- Το κράμα galinstan, αποτελούμενο από γάλλιο, <u>ίνδιο</u> και <u>αντιμόνιο</u>, είναι ρευστό δε θερμοκρασία δωματίου και επειδή έχει χαμηλή τοξικότητα αντικαθιστά τον υδράργυρο στα θερμόμετρα. Το κράμα αυτό έχει επίσης υψηλότερο ανακλαστικότητα και μικρότερη πυκνότητα από τον υδράργυρο, γι' αυτό τον αντικαθιστά και στους υγρούς καθρέπτες των τηλεσκοπίων της αστρονομίας[89].
- Πολλά κράματα γαλλίου με στοιχεία της 13ης και 15ης ομάδας του περιοδικού πίνακα χρησιμοποιούνται ευρέως ως ημιαγωγοί. Οι ενώσεις αυτές αποδίδονται με μη στοιχειομετρικούς τύπους όπως π.χ. Ga_xIn_{1-x}As_vSb_{1-v}, Ga_xIn_{1-x}P κ.ά. [69]

Στρατιωτικές εφαρμογές

Οι ενώσεις GaAs ή GaN, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές εφαρμογές και μάλιστα δεν υπάρχουν επί του παρόντος αποτελεσματικά υποκατάστατα. Για παράδειγμα, στα ραντάρ, τρία ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του GaN το καθιστούν ιδιαίτερα πολύτιμο: πολύ υψηλή αντίσταση εξόδου, καλό υπόστρωμα θερμικής αγωγιμότητας και κατανομή ηλεκτρικού πεδίου που είναι δέκα φορές μεγαλύτερο από αυτό του GaAs. Επιπλέον, μια σειρά από σύγχρονες ενεργές κεραίες που χρησιμοποιούν GaN σε μαχητικά και περιπολικά αεροσκάφη, έχουν το κατάλληλο εύρος ζώνης και την ισχύ για επικοινωνίες και εκτέλεση επίθεσης παρεμβολών. Σε αυτό το πλαίσιο, η χρήση του GaN είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη των ενισχυτών που έχουν τόσο πολύ υψηλό εύρος ζώνης και μεγάλη ισχύ^[76].

Το γάλλιο είναι επίσης σημαντικό για αμυντικούς σκοπούς, επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εξειδικευμένες φωτογραφικές μηχανές που λειτουργούν σε υπεριώδη μήκη κύματος και φωτογραφίζουν εκτοξεύσεις πυραύλων ή εντοπίζουν εργοστάσια παραγωγής βιολογικών όπλων και επειδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ειδικά διαμορφωμένες, συμπαγείς υπέρυθρες κάμερες για τη χρήση σε μη επανδρωμένα οχήματα^[76].

Στο παρελθόν, το γάλλιο είχε χρησιμοποιηθεί στη μηχανική κατεργασία του <u>πλουτωνίου</u> των πυρηνικών όπλων, για τη σταθεροποίηση των αλλοτροπικών μορφών του^[76].

Άλλες εφαρμογές

- Το γάλλιο έχει χρησιμοποιηθεί σε καταλύτες στην πετροχημική βιομηχανία. Η μετατροπή του προπανίου σε βενζολικά παράγωγα (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο) βελτιώνεται με χρήση ζεολίθων ως καταλύτες που έχουν εμποτιστεί με διάλυμα νιτρικού γαλλίου. Η δραστική ουσία φαίνεται να είναι το οξείδιο του γαλλίου που είναι διάσπαρτο στον ζεόλιθο παρά τα κατιόντα του μετάλλου σε θέση ανταλλαγής^[90].
- Το γαλλικό μαγνήσιο, που περιέχει προσμίξεις όπως Mn²⁺, έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται σε υπεριώδεις ακτίνες που ενεργοποιούνται από σκόνη φωσφόρου.
- Επειδή το γάλλιο μπορεί να υγράνει το γυαλί ή την πορσελάνη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πολύ λαμπρών καθρεπτών.
- Όταν το γάλλιο προστίθεται σε ποσότητες έως 2 % στο υλικό κοινών συγκολλήσεων, μπορεί να βελτιώσει τα χαρακτηριστικά τους.
 Χρησιμοποιείται ακόμη ως "κόλλα" πολυτίμων λίθων πάνω σε μεταλλικά κοσμήματα^[91].

Δευτερογενής παραγωγή - Ανακύκλωση γαλλίου

Το γάλλιο που ανακτάται από ανακύκλωση, κυρίως από το GaAs και από τα απόβλητα που προκύπτουν από την υγρή φάση της επιταξίας[11], αποτελεί σημαντική πηγή του μετάλλου και μπορεί να αποτελεί μέχρι και το μισό της προσφοράς στην παγκόσμια αγορά. Η ανακύκλωση μπορεί να γίνει είτε από τα κατάλοιπα της παραγωγής νέων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων, είτε μετά το τέλος της ζωής χρησιμοποιημένων συσκευών. Από μια ράβδο GaAs μόνο το 15 %

καταστρέφεται κατά τη χρήση· το υπόλοιπο 85 % μπορεί να ανακυκλωθεί^[39]. Ωστόσο, ειδικοί εκτιμούν ότι είναι σχεδόν αδύνατο να αυξηθούν οι ανακυκλούμενες ποσότητες επειδή, λόγω της αξίας του Ga και της τοξικότητας του As, αυτές έχουν ήδη βελτιστοποιηθεί^[76].

Όπως ήδη αναφέρθηκε, [12] οι χώρες που ανακυκλώνουν γάλλιο είναι ο Καναδάς, οι Η.Π.Α., η Ιαπωνία, η Μεγάλη Βρετανία και η Γερμανία. Είναι πιθανό όμως ότι γίνεται σημαντική ανακύκλωση και στην Κίνα. [39]

Δείτε επίσης

- Γαλλίτης
- Βόριο
- Αργίλιο
- Ίνδιο★
- Θάλλιο

Σημειώσεις

- 1. Το ελληνικό site για την ιπτάμενη τέφρα (http://www.flyash.gr/) Αρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/20121129185059/http://www.flyash.gr/) 2012-11-29 στο Wayback Machine. (ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ & ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ). Η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Λαμβάνεται από τα ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία τη δεσμεύουν από τα απαέρια των λεβήτων καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα
- 2. Τριπλό σημείο καθαρής ουσίας είναι η θερμοκρασία στην οποία οι τρεις καταστάσεις αέρια, στερεά και υγρή βρίσκονται σε ισορροπία. Στο σημείο αυτό τέμνονται οι τρεις καμπύλες ισορροπίας αέριο–υγρό, υγρό–στερεό και αέριο–στερεό, αποτελεί αμετάβλητη θερμοκρασία, δηλαδή χαρακτηριστική ιδιότητα της κάθε ουσίας
- 3. Ο Aaron John Ihde στο βιβλίο του The development of modern chemistry (http://books.google.gr/books?id=34KwmkU4LG0C&dq), Courier Dover Publications, 1984, ISBN 0-486-64235-6 στη σελ. 248, αναφέρει ότι ήταν φυσικό να δοθεί το όνομα «γάλλιο» προς τιμή της Γαλλίας με σκοπό την ανύψωση του ηθικού της, καθώς είχε πρόσφατα ηττηθεί στον Γαλλο-Πρωσικό Πόλεμο (1870-1871).
- 4. Βαθμός καθαρότητας μετάλλου 4Ν σημαίνει τέσσερα εννιάρια δηλαδή 99.99 %, 5Ν σημαίνει πέντε εννιάρια 99,999 % κ.ό.κ.
- 5. Η ευαισθησία στην ΑΑS, σχετίζεται με την κλίση της καμπύλης αναφοράς, και ορίζεται ως η συγκέντρωση του ελεγχόμενου στοιχείου σε υδατικό διάλυμα που παράγει απορρόφηση 1 %. Συνήθως εκφράζεται σε μg/mL ή μg/g ανά 1 % απορρόφηση
- 6. Η πρακτική της εμφύτευσης κάποιων χημικών στοιχείων, σε πολύ μικρή συγκέντρωση, σε ένα υλικό με σκοπό αυτό να γίνει ημιαγωγός ή να βελτιωθούν οι οπτοηλεκτρονικές του ιδιότητες είναι γνωστή ως "ντοπάρισμα"
- 7. Το ευτηκτικό σύστημα αποτελείται από δύο συστατικά με χαρακτηριστική αναλογία μεταξύ τους έτσι ώστε μόνο αυτή εξασφαλίζει μικρότερη θερμοκρασία τήξης από το σημείο τήξης κάθε συστατικού χωριστά
- 8. Ο ορισμός της βιοδιαθεσιμότητας όπως τον καθορίζει η ακαδημία των Φαρμακευτικών επιστημών είναι: "Η καταμέτρηση της σχετικής ποσότητας ενός χορηγημένου φαρμάκου που φθάνει στη γενική κυκλοφορία του αίματος σε συνάρτηση με τον ρυθμό που συμβαίνει". Κατά την ενδοφλέβια χορήγηση ενός φαρμάκου έχουμε πλήρη βιοδιαθεσιμότητα του φαρμάκου, δηλαδή F = 1 ενώ οποιαδήποτε άλλη οδός χορήγησης και αν ακολουθηθεί, η βιοδιαθεσιμότητα θα είναι F < 1

Παραπομπές

- Downs, A.J., επιμ. (1993). Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium (http://books.google.gr/books?id=v-04Kn758ylC&print sec=frontcover&dq=Chemistry+of+aluminium,+gallium,+indium,+an d+thallium&hl=el&ei=ixMyTlm1NqCUsQbv0aDOBA&sa=X&oi=book _result&ct=book-thumbnail&resnum=1&ved=0CCQQ6wEwAA#v=o nepage&q&f=false). ISBN 978-0-7514-0103-5.
- The Photographic Periodic Table of the Elements. Technical data for Gallium (http://www.periodictable.com/Elements/031/data.html)
- 3. Gregory F. Strouse (August 2004). «Standard Reference Material 1751: Gallium Melting-Point Standard» (http://www.nist.gov/srm/upl oad/SP260-157.pdf) (PDF). NIST Special Publication 260-157. http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-157.pdf. Ανακτήθηκε στις 2011-07-09.
- 4. Preston—Thomas, H. (1990). «The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)» (http://www.bipm.org/utils/common/pdf/its-90/ITS-90_metrologia.pdf). Metrologia 27: 3–10. doi:10.1088/0026-1394/27/1/002 (https://dx.doi.org/10.1088%2F0026-1394%2F27%2F1%2F002). http://www.bipm.org/utils/common/pdf/its-90/ITS-90_metrologia.pdf.
- 5. WebElements. Gallium (http://www.webelements.com/gallium/)
- Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds (h ttp://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps_info/engineering/elementm agn.pdf) Αρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/2012011201 2253/http://www-d0.fnal.gov/hardware/cal/lvps_info/engineering/elementmagn.pdf) 2012-01-12 στο Wayback Machine., in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition, CRC press.

- 7. Martienssen W., Warlimont H., επιμ. (2005). «Classes of materials». Springer handbook of condensed matter and materials data (http://books.google.gr/books?id=TnHJX79b3RwC&printsec=fr ontcover&dq=Springer+handbook+of+condensed+matter+and+mat erials+data&lr=&as_brr=3&ei=HPwFTLL8HpWizQTe6bG5DA&cd=1 #v=onepage&q&f=false). Springer. ISBN 978-3-540-44376-6.
- Michael E. Wieser and Tyler B. Coplen (December 2010). <u>«Atomic weights of the elements 2009(IUPAC Technical Report)» (http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8302x0359.pdf)</u> (PDF). <u>Pure Appl. Chem. 83 (2): 371.</u> http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2011/pdf/8302x0359.pdf. Aνακτήθηκε στις 8/7/2011.
- 9. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρος Larousse "Britannica" τομ. 16ος, σελ.169.
- 10. Brian W. Jaskula (Απριλίου 2011). 2009 Minerals Yearbook.

 GALLIUM (ADVANCE RELEASE) (https://minerals.usgs.gov/minera
 ls/pubs/commodity/gallium/myb1-2009-galli.pdf) (PDF). U.S.

 GEOLOGICAL SURVEY. Ανακτήθηκε στις 9 Ιουλίου 2011.
- Gallium: Global Industry Markets and Outlook (http://www.the-infoshop.com/report/ros192333-gallium-global-industry-markets-outlook-8th.html) (8 έκδοση). Roskill Information Services, Ltd. Μάιος 2011. Ανακτήθηκε στις 9 Ιουλίου 2011.
- 12. Brian W. Jaskula (Ισνουαρίου 2011). *Mineral Commodity Summaries. Gallium* (https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gallium/mcs-2011-galli.pdf) (PDF). U.S. Geological Survey. Ανακτήθηκε στις 9 Ιουλίου 2011.
- 13. Gregory F. Strouse. *NIST REALIZATION OF THE GALLIUM TRIPLE POINT* (http://www.nist.gov/customcf/get_pdf.cfm?pub_id=
 830622) (PDF). National Institute of Standards and Technology
 Gaithersburg, Maryland. σελ. 1. Ανακτήθηκε στις 9 Ιουλίου 2011.

- 14. Mary Elvira Weeks (1933) (2003). Discovery of the Elements (http:// 27. Barbara Sherwood Lollar (2005). Barbara Sherwood Lollar, επιμ. books.google.gr/books?id=SJIk9BPdNWcC&printsec=frontcover&s ource=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) (3 έκδοση). Kessinger Publishing. ISBN 0766138720.
- 15. Per Enghag (2004). Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications (http://books.google.gr/books?id=f UmTX8yKU4gC&hl=) (εικονογραφημένη έκδοση). John Wiley and Sons. ISBN 3527306668.
- 16. P.E. Lecoq de Boisbaudran (1877). «About a New Metal, Gallium (Απόδοση στα Αγγλικά)» (http://www.chemteam.info/Chem-History/ Disc-of-Gallium.html). Annales de Chimie 10 (5): 100-141. http://www.chemteam.info/Chem-History/Disc-of-Gallium.html. Ανακτήθηκε στις 13/7/2011.
- 17. de Boisbaudran, Lecoq. «Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le gallium, découvert dans une blende de la mine de Pierrefitte, vallée d'Argelès (Pyrénées)» (http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3038w/f490.table). Comptes rendus 81: 493 http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3038w/f490.table. Ανακτήθηκε
 - στις 12/7/2011
- 18. Gallium (http://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=Ga). Elementymology & Elements Multidict by Peter van der Krogt
- 19. Darrell Ebbing, Steven D. Gammon (2010). General Chemistry (htt p://books.google.gr/books?id=8_7iGj4QLR4C&dq=) (9η έκδοση). Cengage Learning. σελ. 312. ISBN 0538497521
- 20. Simon Aldridge, Tony Downs, Anthony J. Downs (2011). Simon Aldridge, Anthony J. Downs, επιμ. The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities (http://books.google.gr/books?id=0AazLrNPoMEC&printsec=frontco ver&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) (εικονογραφημένη έκδοση). John Wiley and Sons. ISBN 0470681918.
- 21. J.D Burton, F Culkin and J.P Riley (May 1959). «The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials» (http://www.scien cedirect.com/science/article/pii/0016703759900523). Geochimica et Cosmochimica Acta **16** (1-3): 151-180 http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703759900523
 - Ανακτήθηκε στις 8/7/2011.
- 22. Chemical Society (Great Britain) (1982). Specialist periodical report. Environmental chemistry (volume 2) (http://books.google.gr/books?i d=5AmW5RnQ0KMC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summ ary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false). Royal Society of Chemistry. ISBN 0851867650.
- 23. Jeanne Mager Stellman (1998). Jeanne Mager Stellman, επιμ. Encyclopaedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations (http://books.google.gr/books?id=nDhpL a1rl44C&source=gbs_navlinks_s) (4, εικονογραφημένη έκδοση). International Labour Organization. ISBN 9221098168
- 24. Kirk-Othmer (2005), «GALLIUM AND GALLIUM COMPOUNDS». Στο: Arza Seidel, επιμ. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (vol. 12) (5η έκδοση). Wiley-Interscience. σελίδες 337-364. ISBN 047148511X.
- 25. TH. DITTRICH, TH. SEIFERT AND J. GUTZMER. «Gallium in bauxite deposits» (https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:jA QaKV_PHbQJ:www.goldschmidt2011.org/abstracts/finalPDFs/765. pdf+TH.+DITTRICH,+TH.+SEIFERT+AND+J.+GUTZMER.+%22Ga llium+in+bauxite+deposits%22&hl=el&gl=gr&pid=bl&srcid=ADGEE ShWN9f3u iTllh91T8hKEnhThkCqdRovfV2bYhYrK5o wSEP3eQZ et1YeN6oz2-VoZ9iEqskxa8 SDgPPd-tgsjU8f3d3DECCRDx3ZOSW pAOyWOZjLgq0VpQAJykklYnWnq-FPV&sig=AHIEtbQdpTIIwIDCR 34SVYYxC7ga0Yv15w) (PDF). Mineralogical Magazine: 765.
 - tgsjU8f3d3DECCRDx3ZOSWpAOyWOZjLgq0VpQAJykklYnWnq-
 - FPV&sig=AHIEtbQdpTIIwIDCR34SVYYxC7ga0Yv15w. Ανακτήθηκε στις 23/7/2011.
- 26. V. Ya. Prokhorenko, V. V. Roshchupkin, M. A. Pokrasin, S. V. Prokhorenko and V. V. Kotov (2000). «Liquid Gallium: Potential Uses as a Heat-Transfer Agent» (http://www.springerlink.com/conte nt/nx50xu753765rr94/). Physics and Astronomy (SpringerLink) 38 http://www.springerlink.com/content/nx50xu753765rr94/.

- Environmental Geochemistry: Treatise on Geochemistry, Volume 9 (http://books.google.gr/books?id=_NdjXZ4IU0EC&source=gbs_navl inks_s) (εικονογραφημένη έκδοση). Elsevier. σελ. 153. ISBN 0080446434.
- Aleksandr Petrovich Lisitsyn (1996). James P. Kennett, επιμ. Oceanic sedimentation: lithology and geochemistry (https://web.arc hive.org/web/20110921004817/http://books.google.gr/books?id=yF GZqUsKC4MC&dq=). American Geophysical Union. σελ. 203 ISBN 087590243X. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://book s.google.gr/books?id=yFGZqUsKC4MC&dq=) στις 21 Σεπτεμβρίου
- 29. Geochemical Atlas of Europe. Ga text (http://weppi.gtk.fi/publ/foregs atlas/map_compare.html) Ανακτήθηκε 1/8/2012
- 30. «Ecole des Mines de Paris: GALLITE» (https://web.archive.org/we b/20120111131815/http://www.musee.ensmp.fr/gm//mineralGALLIT E.html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.musee.ens mp.fr/gm//mineralGALLITE.html) στις 11 Ιανουαρίου 2012. Ανακτήθηκε στις 17 Ιουλίου 2011.
- 31. Hand Book of Mineralogy. Gallite (Mineral Data Publishing, version (http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/gallite.pdf)
- 32. TEIICHI UENO, KATSUYOSHI NAGASAKI, TOMOMASA HORIKAWA, MUTSUNORI KAWAKAMI AND KATSUHIKO KONDO (2005). «PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Cu-Ga-S AT 500° AND 400 °C» (http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol43/CM43 1 653.pdf) (PDF). The Canadian Mineralogist 43: 1653-1661 http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol43/CM43_1653.pdf. Ανακτήθηκε στις 17/7/2011.
- 33. Mineral Species containing Gallium (Ga) (http://webmineral.com/ch em/Chem-Ga.shtml)
- 34. Z.Urmosi, M.C.Mirica, M.Iorga, D.Buzatu, I.Popa, I.Balcu (2010). **«ELECTROCHEMICAL REACTOR FOR GALLIUM RECOVERY** FROM THE BAUXITE TREATING BAYER PROCESS» (http://www. elearning-chemistry.ro/awut/userfiles/magazine1 acc/57-68 Urmos iZ-MicicaMC.pdf) (PDF). Annals of West University of Timisoara 19 (2): 57-68. http://www.elearningchemistry.ro/awut/userfiles/magazine1_acc/57-68_UrmosiZ-MicicaMC.pdf. Ανακτήθηκε στις 3/8/2012.
- 35. «Μεταλλουργία Αλουμινίου (αρχείο ppt). Πάνιας Δημήτριος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ» (https://web.archive.org/web/2015100 3184847/http://www.metal.ntua.gr/uploads/3266/ .ppt) Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.metal.ntua.gr/uploa ds/3266/_.ppt) στις 3 Οκτωβρίου 2015. Ανακτήθηκε στις 22 Ιουλίου 2011.
- 36. A. Varadharaj, R. Srinivasan and G. Prabhakara Rao (1 December 1987). «Effect of impurities on gallate reduction in alkaline solution - a linear stripping voltammetry study» (http://www.springerlink.co m/content/q061335497l61n70/). Journal of Applied Electrochemistry (SpringerLink) 19 (1989) (1): 61-64. http://www.springerlink.com/content/q061335497l61n70/.
- 37. «MinorMetals» (https://web.archive.org/web/20110714101406/htt p://www.minormetals.com/?tab=1&site=4&lang=EN). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.minormetals.com/?t ab=1&site=4&lang=EN) στις 14 Ιουλίου 2011. Ανακτήθηκε στις 23 Ιουλίου 2011
- «Recapture Metals Limited. Gallium» (https://web.archive.org/web/2 0110416005643/http://www.recapturemetals.com/products/1/). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.recapturemetals.co m/products/1/) στις 16 Απριλίου 2011. Ανακτήθηκε στις 23 Ιουλίου 2011.
- 39. Minor Metals Trade Association (MMTA). Gallium By a Special Contributor (PDF) (http://www.mmta.co.uk/uploaded_files/GalliumMa=v&q=cache:jAQaKV_PHbQJ:www.goldschmidt2011.org/abstracts/finalPDfay/65.pdf+TH.+DITTRICH,+TH.+SEIFERT+AND+J.+GUTZMER.+VoZ9iEqskxa8_SDgPPd-
 - 40. François Cardarelli (2008). Materials handbook: a concise desktop reference (http://books.google.gr/books?id=ArsfQZig_9AC&dq=) (2η, εικονογραφημένη έκδοση). Springer. ISBN 1846286689.
 - 41. Egon Wiberg, Nils Wiberg, Arnold Frederick Holleman (2011) Inorganic chemistry (http://books.google.gr/books?id=Mtth5g59dEI C&dq=) (εικονογραφημένη έκδοση). Academic Press. ISBN 0123526515.
 - 42. Chemicool. Ga (http://www.chemicool.com/elements/gallium.html)
 - 43. Matthias Driess, Heinrich Nöth (2004). Matthias Driess, Heinrich Nöth, επιμ. Molecular clusters of the main group elements (http://bo oks.google.gr/books?id=4iPRVx4ofu0C&source=gbs_navlinks_s) (εικονογραφημένη έκδοση). Wiley-VCH. ISBN 3527306544.

- 44. O. Züger and U. Dürig (1992). «Atomic structure of the α-Ga(001) surface investigated by scanning tunneling microscopy: Direct evidence for the existence of Ga₂ molecules in solid gallium» (htt p://prb.aps.org/abstract/PRB/v46/i11/p7319_1). Phys. Rev. B 46 (11): 7319–7321. http://prb.aps.org/abstract/PRB/v46/i11/p7319_1.
- 45. BRAHAMA D. SHARMA and JERRY DONOHUE (1962). «A refinement of the crystal structure of gallium» (http://rruff.geo.arizon a.edu/doclib/zk/vol117/ZK117_293.pdf) (PDF). Zeitschrift fur Kristallographie 117: 293. http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/zk/vol117/ZK117_293.pdf.
- Riccardo Ferro, Adriana Saccone (2008). Intermetallic chemistry (ht tp://books.google.gr/books?id=RYITsE21J3MC&dq=) (εικονογραφημένη έκδοση). Elsevier. ISBN 0080440991.
- 47. L. Bosio, A. Defrain, H. Curien et A. Rimsky (1969). <u>«Structure</u> cristalline du gallium β» (http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567 740869003360). *Acta Crystallographica* **B25** (5): 995. http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740869003360.
- L. Bosio, H. Curien, M. Dupont et A. Rimsky (1972). «Structure cristalline du gallium y» (http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S05677 40872005357). Acta Crystallographica B28 (6): 1974-1975. http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740872005357.
- L. Bosio, H. Curien, M. Dupont et A. Rimsky (1973). «Structure cristalline de Ga δ» (http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S05677408 73002530). Acta Crystallographica Section B 29 (2): 367-368. http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567740873002530.
- 50. Takemura Kenichi*, Kobayashi Kazuaki, and Arai Masao (1998). «High-pressure bct-fcc phase transition in Ga» (http://prb.aps.org/abstract/PRB/v58/i5/p2482_1). Phys. Rev. B 58 58 (5): 2482-2486. http://prb.aps.org/abstract/PRB/v58/i5/p2482_1.
- 51. Μπαζάκης Ι.Α. Γενική Χημεία. Αθήνα.
- Henderson W. (2000). Main Group Chemistry (http://books.google.g r/books?id=twdXz1jfVOsC&dq=). Cambridge: Royal Society of Chemistry. ISBN 978-0-85404-617-1.
- 53. LAWRENCE R. BERNSTEIN (1998). «Mechanisms of Therapeutic Activity for Gallium» (http://pharmrev.aspetjournals.org/content/50/4/665.full) (PDF). PHARMACOLOGICAL REVIEWS 50 (4): 665-682. http://pharmrev.aspetjournals.org/content/50/4/665.full. Ανακτήθηκε στις 5/8/2011.
- 54. Catherine E. Housecroft, A. G. Sharpe (2005). A. G. Sharpe, επιμ. Inorganic chemistry (http://books.google.gr/books?id=_1gFM51qpA MC&dq=) (2η, εικονογραφημένη έκδοση). Pearson Education. ISBN 0130399132.
- 55. Pradyot Patnaik, John A. Dean (2004). *Dean's analytical chemistry handbook* (http://books.google.gr/books?id=CQt7shHsze4C&printsec=frontcover&dq#v=onepage&q&f=false) (2η έκδοση). New York: McGraw-Hill. ISBN 0071410600.
- 56. Lawrence R. Bernstein (2005). «Therapeutic Gallium Compounds». Στο: Gielen, Μ.; Tiekink, Ε.R.Τ., επιμ. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine* (htt ps://web.archive.org/web/20110629052836/http://home.earthlink.ne t/~alixapharm/GAMReferences/MetallotherapeuticsChapter14.pdf) (PDF). Wiley, New York. σελίδες 259–277. ISBN 978-0-470-86403-6. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (https://home.earthlink.net/~alixapharm/GAMReferences/MetallotherapeuticsChapter14.pdf) (PDF) στις 29 Ιουνίου 2011. Ανακτήθηκε στις 5 Αυγούστου 2011.
- 57. Freshney periodic table on line (http://freshney.co.uk/)
- 58. Δημητριάδης, Θεόφιλος Γ. (1989). Τεστ οξειδοαναγωγής: 1000 αναλυτικά λυμένες αντιδράσεις: Με θεωρία οξειδοαναγωγικών συστημάτων: Για την 1η και 2η δέσμη και την Α και Β λυκείου. ΓΡΗΓΟΡΗ. ISBN 960-222-060-0.
- 59. American Chemical Society. Committee on Analytical Reagents (2006). *Reagent chemicals: specifications and procedures* (http://books.google.com/books?id=JXO-HdRnTl0C&vq=) (10η, εικονογραφημένη, επισημειωμένη έκδοση). Oxford University Press. σελ. 58. ISBN 0841239452.
- 60. Anatoliĭ Ivanovich Samchuk, Anatoliĭ Terent'evich Pilipenko (1987). Analytical chemistry of minerals (http://books.google.gr/books?id=z 3_5Y1qpTmsC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false). VSP. σελ. 154. ISBN 906764076X.

- 61. J. R. DE LAETER, J. K. BÖHLKE, P. DE BIÈVRE, H. HIDAKA, H. S. PEISER, K. J. R. ROSMAN AND P. D. P. TAYLOR (2003). «Atomic weights of the elements: REVIEW 2000(IUPAC Technical Report)» (https://web.archive.org/web/20120612050247/http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2003/pdf/7506x0683.pdf) (PDF). Pure Appl. Chem. 75 (6): 755. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2003/pdf/7506x0683.pdf) στις 2012-06-12.
 - https://web.archive.org/web/20120612050247/http://pac.iupac.org/put Ανακτήθηκε στις 1/8/2012.
- 62. NuDat 2.6 database (http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/reCenter.jsp? z=31&n=36) Αρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/2013031 0030828/http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/reCenter.jsp?z=31&n=36) 2013-03-10 στο Wayback Machine. Brookhaven National Laboratory
- 63. NuDat 2.6 database (http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/reCenter.jsp? z=31&n=37) Αρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/2013031 0031131/http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/reCenter.jsp?z=31&n=37) 2013-03-10 στο Wayback Machine. Brookhaven National Laboratory
- 64. Εξετάσεις Πυρηνικής Ιατρικής (http://www.eeae.gr/gr/docs/presiden t/_piriniki_iatriki.pdf) Αρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/2 0111223141305/http://www.eeae.gr/gr/docs/president/_piriniki_iatriki.pdf) 2011-12-23 στο Wayback Machine. Υπουργείο Ανάπτυξης. Ελληνική Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας
- 65. WolframAlpha: Gallium isotopes (http://www.wolframalpha.com/inpu t/?i=gallium+isotopes)
- 66. 68Ga (http://www.wolframalpha.com/input/?i=68Gallium)
- 67. Loc'h C, Mazièré B, Comar D. (1980). <u>«A new generator for ionic gallium-68» (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6965408)</u>. *Journal of Nuclear Medicine* **21** (2): 171-173. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/6965408.
- 68. A. AL-NAHHAS, Z. WIN, T. SZYSZKO, A. SINGH, C. NANNI, S. FANTI and D. RUBELLO (2007). «Gallium-68 PET: A New Frontier in Receptor Cancer Imaging» (http://ar.iiarjournals.org/content/27/6 B/4087.full.pdf) (PDF). International Journal of Cancer Research and Treatment 27: 4087-4094. http://ar.iiarjournals.org/content/27/6B/4087.full.pdf. Ανακτήθηκε στις 1/8/2012.
- New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties (htt p://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html)
- «American elements. The World's Manufacturer of Engineered & Advanced Materials» (https://web.archive.org/web/2011072622525
 6/http://www.americanelements.com/ga.html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.americanelements.com/ga.html) στις 26 Ιουλίου 2011. Ανακτήθηκε στις 28 Ιουλίου 2011.
- Die Kristallstruktur von Ga₃Cl₇ Frank W., Hönle W., Simon A., Z. Naturforsch. Teil B (1990) 45B 1
- 72. «Πανεπιστήμιο Πατρών. Τμήμα Χημείας. Καθ. Ν. Δ. Κλούρας. "Γενική Χημεία-Παραδόσεις-Κεφάλαιο 9: Ενώσεις σύνταξης (ή ένταξης)" » (https://web.archive.org/web/20140925062400/http://www.chemistry.upatras.gr/~klouras/edu/chem_gen_files/Lectures/9Coordination_Compounds%20S69.pdf) (PDF). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.chemistry.upatras.gr/~klouras/edu/chem_gen_files/Lectures/9Coordination_Compounds%20S69.pdf) (PDF) στις 25 Σεπτεμβρίου 2014. Ανακτήθηκε στις 2 Αυγούστου 2011.
- 73. «What is Galinstan?» (https://web.archive.org/web/2012111823031 7/http://metals.about.com/od/properties/a/What-Is-Galinstan.htm). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://metals.about.com/od/properties/a/What-Is-Galinstan.htm) στις 18 Νοεμβρίου 2012. Ανακτήθηκε στις 2 Αυγούστου 2012.
- Gunnar Nordberg (2007). Gunnar Nordberg, επιμ. Handbook on the toxicology of metals (http://books.google.gr/books?id=nKulgztuzL8
 C&dq=) (3η, εικονογραφημένη έκδοση). Academic Press. ISBN 0123694132.
- 75. «The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University. MSDS Gallium» (https://web.archive.org/web/20100515 054715/http://msds.chem.ox.ac.uk/GA/gallium.html).
 Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://msds.chem.ox.ac.uk/GA/gallium.html) στις 15 Μαΐου 2010. Ανακτήθηκε στις 27 Ιουλίου 2011.
- 76. <u>Gallium: The Slippery Metal (https://seekingalpha.com/article/11789</u> 4-gallium-the-slippery-metal)

- V. Alberts, J. Titus and R. W. Birkmire (22/3/2004). «Material and device properties of single-phase Cu(In,Ga)(Se,S)2 alloys prepared by selenization/sulfurization of metallic alloys» (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003014809). Thin Solid Films 451-452 (46): 207-211. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003014809. AVακτήθηκε στις 3/8/2011.
- D. Crisp, A. Pathare and R. C. Ewell (Ιανουάριος 2004). «The performance of gallium arsenide/germanium solar cells at the Martian surface» (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S 0094576502002874). Acta Astronautica 54 (2): 83-101. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0094576502002874. Avaκτήθηκε στις 3/8/2011.
- 79. NEUTRINO DETECTION EXPERIMENTS.GALLEX (http://lappweb.in2p3.fr/neutrinos/anexp.html#gallex)
- Tino Ahrens (2000). From Dirac to neutrino oscillations (http://book s.google.gr/books?id=fxvd1kKWO9MC&dq=) (εικονογραφημένη έκδοση). Springer. ISBN 0792378865.
- 81. «SAGE : The Russian-American Gallium solar neutrino Experiment» (https://web.archive.org/web/20100705232418/http://e wi.npl.washington.edu/SAGE/). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://ewi.npl.washington.edu/sage/) στις 5 Ιουλίου 2010. Ανακτήθηκε στις 4 Αυγούστου 2011.
- 82. C. Lowell Edwards and R. L. Hayes (1/2/1969). <u>«Tumor Scanning</u> with ⁶⁷Ga Citrate» (http://jnm.snmjournals.org/content/10/2/103.full. <u>pdf+html)</u> (PDF). *The Journal of Nuclear Medicine* **10** (2): 103-105. http://jnm.snmjournals.org/content/10/2/103.full.pdf+html. Ανακτήθηκε στις 4/8/2011.
- James C. Dabrowiak (2010). <u>Metals in Medicine</u> (http://books.googl e.gr/books?id=tBz4PlWW_8YC&dq=) (εικονογραφημένη έκδοση). John Wiley and Sons. ISBN 0470681969.
- 84. MICHAEL M. HART AND RICHARD H. ADAMSON (Ιούλιος 1971).
 «Antitumor Activity and Toxicity of Salts of Inorganic Group IIIa
 Metals: Aluminum, Gallium, Indium, and Thallium» (http://www.ncbi.
 nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC389254/pdf/pnas00082-0244.pdf)
 (PDF). Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68 (7): 1623-1626.
 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC389254/pdf/pnas00082-0244.pdf. Ανακτήθηκε στις 4/8/2011.

- 85. «Gallium Nitrate» (https://web.archive.org/web/20110323114434/htt p://www.cancer.org/Treatment/TreatmentsandSideEffects/GuidetoC ancerDrugs/gallium-nitrate). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.cancer.org/Treatment/TreatmentsandSideEffects/GuidetoCancerDrugs/GALLIUM-NITRATE) στις 23 Μαρτίου 2011.
 Ανακτήθηκε στις 4 Αυγούστου 2011.
- 86. Bernstein, L.R.; Tanner, T.; Godfrey, C.; Noll, B. (2000). «Chemistry and pharmacokinetics of gallium maltolate, a compound with high oral gallium bioavailability» (http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?tool=pmcentrez&artid=2365198). Metal Based Drugs 7 (1): 33–48. doi:10.1155/MBD.2000.33 (https://dx.doi.org/10.1155% 2FMBD.2000.33). PMID 18475921 (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18475921).
- 87. R.M. Waterstrat (1/3/1969). «Evaluation of a gallium-palladium-tin alloy for restorative dentistry». *J. Am. Dent. Assoc.* **78** (3): 536-541.
- 88. Rayner W. Hesse (2007). <u>Jewelrymaking through history: an encyclopedia</u> (http://books.google.gr/books?id=DIWEi5Hg93gC&dq =) (εικονογραφημένη έκδοση). Greenwood Publishing Group. σελ. 74. ISBN 0313335079.
- 89. William E. Brooks (Σεπτεμβρίου 2011). 2010 Minerals Yearbook.

 MERCURY (ADVANCE RELEASE) (https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/mercury/myb1-2010-mercu.pdf) (PDF). U.S. Geological Survey. σελ. 48.4. Ανακτήθηκε στις 3 Αυγούστου 2012.
- 90. N.S. Gnep, J.Y. Doyemet, A.M. Seco, F. Ramoa Ribeiro and M. Guisnet (1988). «Conversion of light alkanes to aromatic hydrocarbons: II. Role of gallium species in propane transformation on GaZSM5 catalysts» (http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166983400809082). Applied Catalysis 43 (1): 155-166. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166983400809082
- 91. Robert E. Krebs (2006). *The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide* (http://books.google.gr/books?id=yb9x Tj72vNAC&dq=) (2η, εικονογραφημένη έκδοση). Greenwood Publishing Group. σελ. 183. ISBN 0313334382.

Επιλεγμένη βιβλιογραφία

- Aldridge, Simon & Downs, Anthony John, επιμ. (2011). The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities (https://archive.org/details/chemistryofgroup0000unse). Chichester: John Wiley and Sons. ISBN 978-0-470-68191-6.
 OCLC 803852190 (https://www.worldcat.org/oclc/803852190).
- Downs, Anthony John (1993). Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium (http://books.google.gr/books?id=v-04Kn758yIC&printsec=frontcover&hl=el&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false). Glasgow: Blackie Academic & Professional. ISBN 0-7514-0103-X. Ανακτήθηκε στις 29 Ιανουαρίου 2014.
- Ebbing, Darrell D. Gammon, Steven D. (2008). General Chemistry (9η έκδοση). Cengage Learning. ISBN 0-618-85748-6.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements* (https://archive.org/details/naturesbuildingb0000emsl). Oxford University Press. ISBN 0-198-50340-7.
- Greenwood, Norman Neill- Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2η έκδοση). Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4.
- Heather, Hasan (2010). *The Boron Elements: Boron, Aluminum, Gallium, Indium, Thallium (Understanding the Elements of the Periodic Table)* (https://archive.org/details/boronelementsbor0000hasa). New York: Rosen Publishing Group. ISBN 978-1-43585-333-1.
- Housecroft, Catherine E. Sharpe, Alan G. (2005). *Inorganic chemistry* (2η έκδοση). Prentice Hall. ISBN 978-0-1303-9913-7.
- Μανουσάκης, Γεώργιος Ε. (1994). Γενική και Ανόργανη Χημεία. Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη. ISBN 960-343-272-5.
- Pauling, Linus (1988). General Chemistry (https://archive.org/details/generalchemistry00paul_0) (3η έκδοση). Dover Publications. ISBN 978-04866-5622-9.
- Roesky, Herbert W. & Atwood, David A., επιμ. (2003). Group 13 Chemistry III: Industrial Applications (Structure and Bonding Series, No. 105).
 Berlin: Springer. ISBN 978-3-54044-105-2. OCLC 773435020 (https://www.worldcat.org/oclc/773435020).
- Schwartz, Mel (2002). Encyclopedia and Handbook of Materials, Parts and Finishes (2η έκδοση). CRC Press. ISBN 978-15667-6661-6.
- Shapiro, Pamela J. & Atwood, David A., επιμ. (2002). Group 13 Chemistry: From Fundamentals to Applications (Acs Symposium Series, No. 822) (https://archive.org/details/group13chemistry0000unse). Washington: American Chemical Society. ISBN 978-0-84123-785-8.
 OCLC 48837793 (https://www.worldcat.org/oclc/48837793).
- Weeks, Mary Elvira (1933). Discovery of the elements. Journal of Chemical Education. ISBN 0-766-13872-0.
- Wiberg, Egon· Holleman, Arnold Frederick· Wiberg, Nils· Aylett, Bernhard J. · Brewer, William & Eagleson, Mary (2001). *Inorganic chemistry*. San Diego, California: Academic Press. ISBN 0-123-52651-5. OCLC 833903147 (https://www.worldcat.org/oclc/833903147).

Εξωτερικοί σύνδεσμοι

- Theodore Gray: Elements Display (http://www.theodoregray.com/periodictabledisplay/Elements/031/index.s9.html)
- Mineral Species containing Gallium (Ga) (http://www.webmineral.com/chem/Chem-Ga.shtml)
- Library of Inorganic Structures: Ga (http://www.3dchem.com/element.asp?selected=Ga)
- Pictures of Gallium, its minerals and applications (http://periodictable.com/Elements/031/pictures.pr.html)

- High-resolution photographs of molten gallium, gallium crystals and gallium ingots under Creative Commons licence (http://france-gallium.co
- Pure Gallium crystals ~99,9999% picture in the element collection from Heinrich Pniok (http://www.pse-mendelejew.de/bilder/ga.jpg)

 Aρχειοθετήθηκε (https://web.archive.org/web/20081219162654/http://www.pse-mendelejew.de/bilder/ga.jpg) 2008-12-19 στο Wayback Machine.
- Κουτάλι από γάλλιο που λειώνει (http://www.videoman.gr/?p=1643)
- Recapture Metals Limited, Germany (https://web.archive.org/web/20110827052204/http://www.recapturemetals.com/)
- Dowa Holdings, Japan (http://www.dowa.co.jp/index_e.html)

Ανακτήθηκε από "https://el.wikipedia.org/w/index.php?title= Γ άλλιο&oldid=10959143"