

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO
INŽENÝRSTVÍ**

STUDIJNÍ OPORA

Název opory/předmětu: CHEMIE II.

Číslo předmětu: 617403/01

Autor/Autoři: Doc. RNDr. Hana KULVEITOVÁ, Ph.D.

Katedra: chemie – 617

**Tato studijní opora vznikla v rámci rozvojového projektu Tvorba elektronických studijních opor
pro studijní programy FMMI v r. 2008**

Obsah

	str.
Úvod	1
1. Periodická soustava prvků	1
1.1. Periodicita vlastností prvků – periodický zákon	2
1.2. Periodická soustava prvků (PSP)	2
1.3. Zákonitosti platné v PSP	3
2. Základní prvky a jejich sloučeniny	8
2.1. Vodík	8
2.2. Kyslík	11
2.3. Voda	15
2.4. Vzduch	17
3. Prvky 18. skupiny – p^6, vzácné (inertní) plyny	20
3.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 18. skupiny	20
3.2. Výskyt, výroba a použití prvků 18. skupiny	21
4. Prvky 17. skupiny – p^5, halogeny	23
4.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 17. skupiny	23
4.2. Fluor	24
4.3. Chlor	25
4.5. Brom	26
4.6. Jod	27
5. Prvky 16. skupiny – p^4, chalkogeny	29
5.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 16. skupiny	29
5.2. Síra	30
5.3. Selen a tellur	33
6. Prvky 15. skupiny – p^3	35
6.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 15. skupiny	35
6.2. Dusík	36
6.3. Fosfor	39
6.4. Arsen	40
6.5. Antimon	41
6.6. Bismut	42
7. Prvky 14. skupiny – p^2	44
7.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 14. skupiny	44
7.2. Uhlík	45
7.3. Křemík	51
7.4. Germanium	55
7.5. Cín	55
7.6. Olovo	55

	str.
8. Kovy	59
8.1. Obecná charakteristika kovů	59
8.2. Výskyt kovů v přírodě	61
8.3. Výroba kovů	61
9. Prvky 13. skupiny – p^1	65
9.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 13. skupiny	65
9.2. Bor	66
9.3. Hliník	67
9.4. Gallium, indium, thalium	69
10. Prvky 1. skupiny – s^1, alkalické kovy	71
10.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 1. skupiny	71
10.2. Lithium	73
10.3. Sodík	73
10.4. Draslík	74
10.5. Rubidium a cesium	75
11. Prvky 2. skupiny – s^2, kovy alkalických zemin	77
11.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 2. skupiny	77
11.2. Berylium	78
11.3. Hořčík	79
11.4. Vápník	79
11.5. Stroncium	80
11.6. Baryum	80
11.7. Radium	81
12. Prvky 3. skupiny – d^1	83
12.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 3. skupiny	83
12.2. Lanthanidy	84
12.3. Aktinidy	86
13. Prvky 4. skupiny – d^2	89
13.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 4. skupiny	89
13.2. Titan	90
13.3. Zirkonium a hafnium	90
14. Prvky 5. skupiny – d^3	92
14.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 5. skupiny	92
14.2. Vanad	93
14.3. Niob a tantal	93
15. Prvky 6. skupiny – d^4	95
15.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 6. skupiny	95
15.2. Chrom	96
15.3. Molybden	97
15.4. Wolfram	98

	str.
16. Prvky 7. skupiny – d^5	100
16.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 7. skupiny	100
16.2. Mangan	101
16.3. Technecium a rhenium	102
17. Prvky 8. skupiny – d^6	104
17.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 8. skupiny	104
17.2. Železo	105
17.3. Platinové kovy	108
17.4. Ruthenium a osmium	109
18. Prvky 9. skupiny – d^7	111
18.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 9. skupiny	111
18.2. Kobalt	112
18.3. Rhodium a iridium	113
19. Prvky 10. skupiny – d^8	115
19.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 10. skupiny	115
19.2. Nikl	116
19.3. Palladium a platina	117
20. Prvky 11. skupiny – d^9	119
20.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 11. skupiny	119
20.2. Měď	120
20.3. Stříbro	121
20.4. Zlato	122
21. Prvky 12. skupiny – d^{10}	124
21.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 12. skupiny	124
21.2. Zinek	125
21.3. Kadmium	126
21.4. Rtuť	127
Řešení otázek k opakování	129

SYSTEMATICKÁ CHEMIE – CHEMIE PRVKŮ

Úvod

Předmět Chemie II – Chemie prvků navazuje na základní znalosti z Obecné chemie, získané v předmětu Chemie I. Náplní je popis chování a vlastností prvků a jejich sloučenin v souvislosti s jejich postavením v periodické soustavě prvků.

Při výkladu látky se vychází důsledně z Mendělejevovy periodické soustavy prvků. Po zopakování základních vědomostí o periodickém systému jsou probrány nejdůležitější dva prvky – vodík a kyslík a jejich sloučeniny. Dále jsou postupně popsány jednotlivé skupiny periodické soustavy : p– prvky, s– prvky, d– prvky a f– prvky.

U každé skupiny je nejdříve vyložena charakteristika celé skupiny v souvislosti s elektronovou konfigurací a vazebnými možnostmi. Následuje popis fyzikálních a chemických vlastností jednotlivých prvků, jejich výskyt v přírodě, výroba, použití a nejdůležitější sloučeniny.

1. PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ



Studijní cíle



- Zopakovat látku týkající se periodicity vlastností prvků, probranou v předmětu Chemie I
- Připomenout logiku uspořádání prvků v periodické soustavě prvků (PSP)
- Připomenout souvislost mezi stavbou atomů prvků a jejich vlastnostmi



Obsah



- 1.1. Periodicita vlastností prvků – periodický zákon
- 1.2. Periodická soustava prvků (PSP)
- 1.3. Zákonitosti platné v PSP

1.1. Periodicita vlastností prvků – periodický zákon

Rozvoj chemického poznání v 19. stol. ukázal, že některé prvky vykazují podobné vlastnosti a vytvářejí tak přirozené skupiny. Při hledání systematiky prvků byla nejčastěji sledována souvislost mezi atomovou hmotností prvku a jeho fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Hlavním důvodem rozdělení prvků do skupin byla pro D. I. Mendělejeva podobnost jejich mocenství (podle dnešní terminologie oxidačních čísel). Na základě těchto podobností a souvislostí formuloval v r.1869 svůj periodický zákon.

Vlastnosti prvků i složení a vlastnosti jejich sloučenin jsou periodickou funkcí jejich atomové hmotnosti.

S dalším rozvojem vědy se ukázalo, že vlastnosti prvků souvisí s jejich protonovým číslem a od něj odvozeným uspořádáním elektronového obalu jejich atomů. Současná formulace zákona zní:

Fyzikální a chemické vlastnosti prvků a jejich sloučenin jsou periodickou funkcí jejich protonových čísel.

Periodicita chemických vlastností se zvláště výrazně projevuje ve složení chemických sloučenin prvků. Z fyzikálních vlastností vykazují výraznou periodicitu atomové a iontové objemy, optická spektra a body tání a varu prvků ve skupině.

1.2. Periodická soustava prvků (PSP)

Periodická soustava prvků (obr. 1) je grafickým vyjádřením periodického zákona.

Současná PSP obsahuje 112 prvků, uspořádaných podle rostoucího protonového čísla do 7 period (řádků) a 18 skupin (sloupců).

Prvky s protonovým číslem 104 – 112 se v přírodě nevyskytují a nejsou zde probírány.

Podle staršího dělení byly prvky 1., 2., a 13. – 18. skupiny (s- a p- prvky) označovány jako prvky hlavních podskupin, ostatní prvky (d- a f- prvky) jako prvky vedlejších podskupin.

Existuje celá řada grafických variant PSP. Nejčastěji jsou u jednotlivých prvků uvedeny následující údaje: protonové a nukleonové (hmotnostní) číslo, český a latinský název, hodnota elektronegativity, běžná oxidační čísla, někdy i elektronová konfigurace a skupenství. Barevně je vyznačena příslušnost prvku k určitému typu (s-, p-, d-, f-prvky, kovy, nekovy, radioaktivní prvky). V legendě jsou uvedeny i zvláštní názvy některých skupin (např. 17.skupina – halogeny).

Rozdělení prvků podle typu obsazovaných valenčních orbitalů a způsob jejich odlišení na obr. 1 jsou uvedeny v tabulce 1 – 1.

Tabulka 1 – 1 Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

s - prvky	skupiny 1 a 2, He	hlavní podskupiny I a II
p – prvky	skup. 13 –18 (kromě He)	hlavní podskupiny III – VIII
d – prvky	skupiny 3 – 12	vedlejší podskupiny
f – prvky	skupina 3 (v 6. a 7. periodě)	vedlejší podskupiny

Obr. 1 Periodická soustava prvků (PSP)

1 I A	2 II A	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 I B	12 II B	13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 0
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-70 Lantha- noidy	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-102 Akti- noidy	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
Lanthanoidy:			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinoidy:			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

1.3. Zákonitosti platné v PSP

Periodicita vlastností prvků je důsledkem výstavbového principu, tj. postupného periodického obsazování atomových orbitalů elektrony.

Každá perioda **začíná** prvkem, obsahujícím první elektron v orbitalu s v poslední valenční sféře (**1. perioda začíná vodíkem**, každá **další alkalickým kovem**).

Každá perioda **končí vzácným plynem**, u nějž je právě dokončeno obsazování nejvyšší valenční sféry – u helia je doplněn orbital 1s druhým elektronem, v dalších periodách je doplněn šestým elektronem orbital np.

Pořadové číslo periody (řádku) odpovídá **hlavnímu kvantovému číslu** poslední obsazované (valenční) sféry.

Chemické vlastnosti prvků závisí na uspořádání jejich valenčních elektronů. Od elektronové konfigurace je odvozena hodnota oxidačních čísel, počet a typ možných chemických vazeb a tím také typ předpokládaných sloučenin.

Fyzikální vlastnosti prvků závisí na typu a velikosti sil, kterými jsou základní částice k sobě vázány.

1.3.1. Podobnost prvků

Atomy prvků umístěné ve stejné skupině (sloupci) PSP mají stejné uspořádání valenční sféry a proto mají také velmi podobné chemické vlastnosti.

s- a p- prvky vykazují výraznou podobnost chemických vlastností ve skupinách (svisle). Označují se také jako prvky nepřechodné.

d- a zejména f- prvky, které mají stejný počet elektronů ve valenční sféře a liší se uspořádáním vnitřních elektronových vrstev, vykazují značnou podobnost v periodě (vodorovně). Označují se také jako prvky přechodné.

1.3.2. Valenční elektrony

Počet elektronů v poslední obsazované vrstvě je pro jednotlivé skupiny PSP dán výstavbovým principem a je pro ně charakteristický. Lze jej většinou určit jednoduše z postavení prvku v periodickém systému:

- pro skupiny 1. až 8. odpovídá počet valenčních elektronů číslu skupiny,
- pro skupiny 12. až 18. odpovídá počet valenčních elektronů číslu skupiny minus 10,
- ve skupinách 9. až 11. nelze jednoduché pravidlo odvodit, počet valenčních elektronů je v rozmezí 6 až 3.

1.3.3. Oxidační čísla

Hodnota možných oxidačních čísel (OČ) souvisí s počtem elektronů ve valenční sféře. Atomy prvků se snaží přijetím nebo uvolněním elektronů dosáhnout konfigurace atomu nejbližšího vzácného plynu s valenční sférou obsazenou osmi (u helia dvěma) elektrony.

Kladné oxidační číslo získá atom **ztrátou valenčních elektronů**, **záporné oxidační číslo** **přijetím elektronů** od atomu jiného prvku (až do nejvýše možného počtu valenčních elektronů v periodě).

- **Nejvyšší možné kladné oxidační číslo** u prvků **1. až 8. skupiny** odpovídá **číslu skupiny**.
- U prvků **9. až 11. skupiny** odpovídá rozdílu (**14 minus číslo skupiny**).
- U prvků **12. až 18. skupiny** odpovídá **číslu skupiny zmenšenému o 10**.
- **Záporná oxidační čísla** mohou mít **jen vodík a nekovové prvky 14. až 17. skupiny**.
- Kromě maximálních hodnot OČ mohou často p-prvky nabývat také oxidačních čísel nižších – v sudých skupinách sudých, v lichých skupinách lichých OČ.

1.3.4. Elektronegativita

Elektronegativita je schopnost atomu v molekule poutat valenční elektrony. Její hodnota v PSP roste zdola nahoru a zleva doprava a lze z ní odhadnout základní chování a vlastnosti prvků.

Vysokou hodnotu elektronegativity mají prvky se čtyřmi a více valenčními elektrony. Atom takového prvku má tendenci doplnit svoji valenční sféru na maximální počet elektronů a bude často vystupovat v záporném oxidačním čísle. Jeho sloučeniny mohou být iontové.

Nejvyšší hodnotu elektronegativity vykazují fluor, kyslík, dusík a chlor.

Prvky s nízkou hodnotou elektronegativity mají pouze kladná oxidační čísla. Nejnížší hodnoty elektronegativity mají prvky 1. skupiny.

Elektronegativita roste u s- a p- prvků zdola nahoru a zleva doprava. U d- prvků je elektronegativita střední a zvyšuje se s rostoucím oxidačním číslem.

1.3.5. Kovový a nekovový charakter

S hodnotou elektronegativity a s počtem elektronů ve valenční vrstvě souvisí také dělení prvků na dvě základní skupiny – **kovy** a **nekovy**.

S vyšší hodnotou elektronegativity je spojen nekovový charakter prvků, její nízká hodnota je typická pro kovy. Toto dělení není u některých prvků jednoznačné, jejich vlastnosti leží na přechodu mezi oběma skupinami. Pak je označujeme jako **polokovy**.

Charakteristické vlastnosti nekovů

- Patří sem **vodík a některé p- prvky** (celkem **16 prvků**).
- Mají **velkou elektronegativitu** ($>2,1$), snadno tvoří jednoduché anionty (kromě prvků 18. skupiny).
- Jejich atomy mají **čtyři a více valenčních elektronů** (s výjimkou H a He).
- Mohou mít kladné i záporné oxidační číslo (kromě prvků 18. skupiny).
- **Maximální kladná oxidační čísla odpovídají hodnotě (číslo skupiny minus 10), další možná OČ se snižují vždy o dvě jednotky.**
- **Záporné oxidační číslo je pro každou skupinu jediné**, odpovídá rozdílu (18 minus číslo skupiny).
- S výjimkou uhlíku a prvků 18. skupiny tvoří nekovy v elementárním stavu molekuly o nízkém počtu atomů, s kovalentními vazbami a nízkými teplotami varu a tání.
- Nekovy jsou nevodivé (s výjimkou grafitického uhlíku).
- **Jejich oxidy jsou kyselinotvorné** (kromě CO, N₂O a prvků 18. skupiny, které oxidy netvoří).

Charakteristické vlastnosti kovů

- Patří sem všechny **s- prvky** (kromě H a He), **d-, f- prvky a třetina p- prvků**, tj. celkem 89 prvků.
- Jejich atomy mají **malý počet valenčních elektronů**.
- Vykazují snahu odevzdávat elektrony, mají **vždy kladné oxidační číslo**.

- Netvoří jednoduché anionty.
- s- prvky mají nejnižší elektronegativitu, tvoří jednoduché kationty.
- **d- a f- prvky mají elektronegativitu střední, závislou na oxidačním čísle:**
 - v oxidačním čísle **< 4 mají nižší elektronegativitu** – tvoří jednoduché kationty, jejich oxidy jsou zásadotvorné (jako s- prvky),
 - v oxidačním čísle **> 4 mají vyšší elektronegativitu** – vystupují v aniontech kyselin, jejich oxidy jsou kyselinotvorné (jako nekovy).
- **Atomy kovů** jsou spojeny zvláštním typem vazby – **vazbou kovovou** (viz kap.8). Její podstatou je **vzájemné překrytí valenčních orbitalů všech sousedních atomů a vytvoření energetických a vodivostních pásů**.
- **Energie a pevnost kovové vazby** vzrůstá s počtem zapojených valenčních elektronů a na jejich množství přímo závisí **tvrdost a pevnost kovu**. Většina kovů (kromě kapalné rtuti) má v elementárním stavu krystalovou strukturu.
- Díky vlastnostem kovové vazby jsou kovy **tepelně i elektricky vodivé**, většinou **kujné a tažné**. Směsi kovů tvoří slitiny, které mají na rozdíl od původních lepší užité vlastnosti, např. nižší bod tání, lepší zpracovatelnost, korozivzdornost, apod.

Charakteristické vlastnosti polokovů

- ❖ Do této skupiny patří 7 p- prvků – B, Si, Ge, As, Sb, Te, At, které tvoří přechod mezi kovy a nekovy.
- ❖ Současně mají některé vlastnosti obou skupin, např. :
 - **netvoří jednoduché kationty** jako kovy – tím **se podobají nekovům**,
 - za určitých podmínek **jsou vodivé** – tím **se podobají kovům**,
 - jejich oxidy jsou kyselinotvorné – jako nekovy nebo kovy v oxidačním čísle větším než IV,
 - některé z těchto prvků mají vlastnosti tzv. **polovodičů** – jejich elektrická vodivost významně roste s teplotou (křemík, germanium).



Shrnutí



Periodický zákon vysvětluje souvislost mezi vnitřní stavbou atomů prvků a jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Nejdůležitější charakteristikou prvku je protonové číslo, od kterého se odvozuje počet a uspořádání jeho elektronů. Periodicita vlastností prvků je důsledkem postupného periodického obsazování atomových orbitalů elektrony. Podle typu orbitalu, v němž má prvek své valenční elektrony, se prvky dělí na s-, p-, d- a f- prvky. Z příslušnosti prvku k určité skupině lze odvodit řadu jeho vlastností, např. běžná oxidační čísla, elektronegativitu, reaktivitu, acidobazický charakter oxidů, kovový či nekovový charakter. Další důležitou charakteristikou prvku je elektronegativita, tj. je schopnost atomu v molekule poutat valenční elektrony. Z její hodnoty lze usuzovat, jaký charakter bude prvek mít, jaký typ vazeb bude uplatňovat ve sloučeninách, apod.



Opakování:



1.1. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení: Vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí

- a) atomové hmotnosti
- b) elektronegativity
- c) protonového čísla
- d) oxidačního čísla

1.2. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) kovy mohou mít jen kladná oxidační čísla
- b) elektronegativita roste v PSP zdola nahoru a zleva doprava
- c) prvky s nízkou elektronegativitou snadno uvolňují elektrony
- d) alkalické kovy mají oxidační čísla I a II

1-3. Který z uvedených prvků nepatří mezi s– prvky?

- a) vápník
- b) neon
- c) draslík
- d) helium

1-4. s– prvky (s výjimkou vodíku a helia) jsou:

- a) nekovy
- b) halogeny
- c) kovy
- d) plynné prvky

1-5. Který z uvedených prvků nepatří mezi p– prvky?

- a) bor
- b) helium
- c) síra
- d) argon

1-6. Prvek, jehož elektronová konfigurace valenční vrstvy je $ns^2 np^5$, je

- a) alkalický kov
- b) vzácný plyn
- c) halogen
- d) chalkogen

1-7. d-orbitály se zaplňují v hladině

- a) n-1
- b) n
- c) n-2
- d) n+1

1-8. V záporném oxidačním čísle mohou vystupovat jen:

- a) kovy v levé dolní části PSP
- b) s– prvky
- c) nekovy v pravé horní části PSP
- d) d– prvky

1-9. Tvorba jednoduchých kationtů je typická pro:

- a) plynné prvky
- b) kovy v oxidačním čísle větším než IV
- c) nekovy
- d) kovy v nízkém oxidačním stupni

1-10. Jako jednoduché anionty vystupují

- a) halogeny
- b) alkalické kovy
- c) lanthanidy
- d) s– prvky

Řešení všech otázek k opakování je uvedeno na str. 129.

2. ZÁKLADNÍ PRVKY A JEJICH SLOUČENINY



Studijní cíle



- Seznámit se s vlastnostmi a chováním nejdůležitějších dvou prvků – vodíku a kyslíku
- Poznat vlastnosti nejdůležitějších sloučenin kyslíku – oxidů a peroxidů
- Poznat vlastnosti a úpravu vody
- Seznámit se s vlastnostmi vzduchu



Obsah



- 2.1. Vodík
- 2.2. Kyslík
- 2.3. Voda
- 2.4. Vzduch

2.1. Vodík

Základní údaje o vodíku jsou uvedeny v tabulce 2 – 1.

Tabulka 2 – 1 Základní údaje o vodíku

Značka	H
Mezinárodní název	Hydrogenium
Protonové číslo	1
Molová hmotnost	1 g mol ⁻¹
Elektronová konfigurace	1s ¹
Elektronegativita	2,1
Oxidační čísla	-1, 0 , 1
Teplota varu	-252,8 °C

2.1.1. Elementární vodík

Vodík je na prvním místě v PSP. Má nejmenší a nejlehčí atom i molekulu. Jádru vodíku obsahuje jeden proton, v elektronovém obalu je jediný elektron. **Vodík je vždy jednovazný**, tvoří jen vazbu σ , často polární.

Vodík má **jediný elektron v orbitalu $1s^1$** .



2.1.2. Výskyt vodíku

V pořadí zastoupení prvků na Zemi zaujímá vodík deváté místo, hmotnostní zlomek je asi 1 %. Elementární vodík se vyskytuje jen ve vysokých vrstvách atmosféry, vázaný především ve vodě a v organických sloučeninách, zejména v uhlovodících (uhlí, ropě, živočišných a rostlinných organizmech).

2.1.3. Fyzikální vlastnosti vodíku

Vodík je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, obtížně zkapalnitelný.

Má nejmenší atom i molekulu, je to nejlehčí plyn. Svými vlastnostmi se ze všech plynů nejvíce blíží ideálnímu plynu.

Má dva izotopy:

^2H **Deuterium D** (v jádře má navíc 1 neutron)

^3H **Tritium T** (v jádře má navíc 2 neutrony). Byl uměle připraven, je radioaktivní (zářič β).

Oba izotopy jsou v přírodním vodíku velmi málo zastoupeny – cca 0,015 % D, tritia je ještě méně.

Vodík vytváří dvojatomové molekuly, které obsahují jednoduchou kovalentní σ vazbu.

Vodík **má střední hodnotu elektronegativity**, prvkům s vyšší elektronegativitou svůj elektron předává a získává náboj $+I$. Od elektropozitivnějších prvků může elektron přijmout, tím dosáhne konfigurace helia a náboje $-I$.

2.1.4. Chemické vlastnosti vodíku

Vodík se slučuje s většinou prvků, obvykle za zvýšené teploty. Nejochotněji reaguje s nekovy – **s fluorem za výbuchu i při teplotě $-200\text{ }^\circ\text{C}$** , **s kyslíkem explosivně po iniciaci při poměru objemů $\text{H} : \text{O} = 2 : 1$ za vzniku vody**.

Reakcí s nekovy vznikají plynné molekulové hydridy. Afinitu vodíku ke kyslíku se využívá k redukci oxidů kovů na elementární kov.

V molekulách je vodík většinou vázán **kovalentní vazbou**, často s polárním charakterem (při rozdílných elektronegativitách s vázaným atomem).

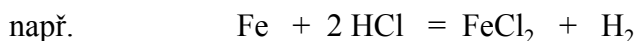
Při sloučení s elektronegativnějším prvkem odevzdá vodík elektron a zůstává kation H^+ . Ten **je nositelem kyselých vlastností**, ale není schopen samostatné existence (jde o osamocený proton) a musí se spojit s jinou molekulou, např. s vodou. Proces se nazývá **protolýza** (viz Chemie I). Ve vodném roztoku pak předpokládáme částici **H_3O^+** .

Záporné oxidační číslo $-I$ má vodík jen **ve sloučeninách s kovy o velmi nízké elektronegativitě (s -prvky)**. Ve vzniklých hydridových aniontech má vodík konfiguraci helia. Tyto sloučeniny mají iontový charakter.

Mezi výrazně polárními molekulami, jako jsou HF, HCl a H₂O, se uplatňuje významná mezimolekulární vodíková vazba. Vodíkovou vazbou se podstatně zesílí přitažlivé mezimolekulární síly, což vede ke zvýšení teploty tání a varu uvedených sloučenin. Důsledkem je např. kapalné skupenství vody za běžných teplot.

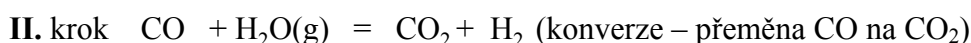
2.1.5. Laboratorní příprava vodíku

- **Elektrolýzou vody** (H₂ se uvolňuje na katodě).
- **Rozpouštěním neúšlechtilých kovů v neoxidující kyselině (HCl)**



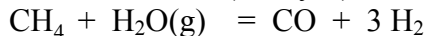
2.1.6. Průmyslová výroba vodíku

1. **Katalytickou konverzí vodního plynu** (směs CO a H₂), který vznikne rozkladem vodní páry na žhavém koksu (T = 670 K)



Vzniklý oxid uhličitý se ze směsi plynů odstraní vypíráním vodou, ve které se na rozdíl od vodíku dobře rozpouští.

2. **Katalytickou reakcí zemního plynu**, obsahujícího až 90 % CH₄ (T = 1100 K) s vodní parou a následnou konverzí (viz výše)



3. **Frakční (postupnou) kondenzací koksárenského plynu**, který vzniká jako vedlejší produkt při karbonizaci uhlí a obsahuje cca 50 % H₂. V koksárenském plynu jsou kromě vodíku přítomny plynné uhlovodíky, oxidy uhlíku a dusík. Principem metody je využití rozdílné teploty kondenzace (varu) jednotlivých složek technického plynu.

2.1.7. Použití vodíku

- k syntéze amoniaku,
- k výrobě syntetického benzínu,
- k redukcím a hydrogenacím,
- k plnění balónů (v minulosti),
- v kyslíkovodíkovém plameni k autogennímu svařování a řezání kovů (t = 2 500 °C),
- kapalný H₂ spolu s kyslíkem v palivových člancích a k pohonu raketových motorů.
- Vodík se distribuuje pod tlakem 15 MPa v ocelových lahvích označených červeným pruhem.

2.1.8. Hydridy

Hydridy jsou binární sloučeniny vodíku. V praxi se ale názvu hydrid používá jen pro iontové hydridy. Hydridy se dělí na čtyři typy:

- a) **Iontové (solné) hydridy** tvoří vodík s prvky 1. a 2. skupiny (mimo Be a Mg). Jsou to bezbarvé, krystalické, reaktivní látky. Jen v těchto hydridech je oxidační číslo vodíku -I.

- b) **Molekulové hydridy** tvoří vodík s prvky 14. až 17. skupiny. S výjimkou kapalných H_2O a HF jsou to plynné látky. Hydridy halogenů a chalcogenů se rozpouštějí ve vodě na bezkyslíkaté kyseliny (např. HCl , HI , H_2S). Vodné roztoky NH_3 a PH_3 se chovají jako slabé zásady.
- c) **Polymerní hydridy** tvoří vodík s Be a Mg a s prvky 12. a 13. skupiny. Jsou to tuhé látky s atomy navzájem propojenými kovalentními a vodíkovými vazbami. Bez vodíkových vazeb by vzhledem k jednovaznosti vodíku nemohly vzniknout prostorové útvary.
- d) **Kovové hydridy** vznikají reakcí vodíku s většinou d- prvků, jsou to netěkavé, tmavé, tuhé, elektricky vodivé látky. Mohou mít nestechiometrické složení.



Shrnutí



Vodík je jedním z nejdůležitějších chemických prvků. Má významné zastoupení na Zemi, je součástí pro život nejdůležitější sloučeniny – vody a v její podobě i všech rostlinných a živočišných organizmů. Elementární vodík se svými vlastnostmi nejvíc blíží ideálnímu plynu. Je to značně reaktivní prvek, za zvýšené teploty se ochotně slučuje se všemi nekovy. Binární sloučeniny vodíku se nazývají hydridy a jejich vlastnosti závisejí na jejich struktuře. Pro svou velkou afinitu ke kyslíku se vodík používá jako redukční činidlo. Vodíkový, resp. hydroxoniový kation je nositelem kyselých vlastností roztoků. Průmyslově se vodík získává z uhlovodíků nebo z vody.

2.2. Kyslík

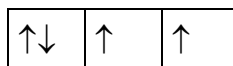
Základní údaje o kyslíku jsou uvedeny v tab. 2 – 2.

Tabulka 2 – 2 Základní údaje o kyslíku

Značka	O
Mezinárodní název	Oxygenium
Protonové číslo	8
Molová hmotnost	15,999 g mol ⁻¹
Elektronová konfigurace	[He] 2s ² 2p ⁴
Elektronegativita	3,5
Oxidační čísla	-2, -1, 0
Teplota varu	-183,0 °C

Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy kyslíku lze graficky vyjádřit :

2s² 2p⁴



2.2.1. Elementární kyslík

Kyslík je nejrozšířenější prvek na Zemi a současně **nejdůležitější biogenní prvek**. Vzhledem k jeho mimořádnému významu je mu věnována samostatná kapitola.

Kyslík patří do 16. skupiny PSP – prvků p^4 . Atomové jádro obsahuje 8 protonů. Ve valenční vrstvě má kyslík dva nepárové elektrony, může vytvořit dvě jednoduché nebo jednu dvojnou vazbu.

2.2.2. Výskyt kyslíku

Celkové hmotnostní zastoupení kyslíku v litosféře, hydrosféře a atmosféře je cca 50 %.

Volný je ve formě dvouatomových molekul obsažen ve vzduchu (20,9 %), vázaný ve vodě a oxidických sloučeninách, tvořících zemskou kůru.

2.2.3. Fyzikální vlastnosti kyslíku

Bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, obtížně zkapalnitelný. Je poměrně málo rozpustný ve vodě (32 mg dm⁻³, n.p.); i toto malé množství však postačuje pro existenci živých organismů ve vodě. Rozpustnost kyslíku výrazně klesá s rostoucí teplotou a v přítomnosti organických látek.

Působením tichého elektrického výboje nebo ultrafialového záření na molekuly kyslíku vzniká tříatomová alotropická modifikace – **ozon O₃**.

Ozon má pronikavý zápach, je značně jedovatý a je jedním z nejsilnějších oxidačních činidel. Používá se např. k dezinfekci vody.

Kyslík se dodává pod tlakem 15 MPa v ocelových lahvích označených modrým pruhem.

2.2.4. Chemické vlastnosti kyslíku

Kyslík je velmi reaktivní prvek, slučuje se s většinou prvků přímo (kromě zlata, platiny, vzácných plynů a halogenů).

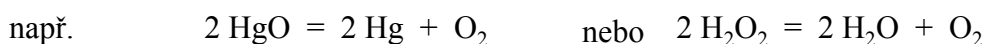
Kyslík má vysokou elektronegativitu, jeho kovalentní vazby s jinými prvky mají často polární charakter. S prvky 1. a 2. skupiny vytváří iontové oxidy. S nekovy vytváří oxidy molekulové. Kyslík může vytvářet dvojný (např. O₂, CO₂), výjimečně i trojný vazby (CO).

Má výjimečné oxidační vlastnosti. Samovolné exotermní reakce látek s kyslíkem, při nichž se uvolňuje světlo a teplo, se označují jako **hoření**. Pro iniciaci hoření je třeba látku zahřát na tzv. zápalnou teplotu, která je pro různé látky rozdílná. **Těkalé látky uvolněné z hořícího předmětu vytvářejí plamen**.

Binární sloučeniny kyslíku – oxidy – tvoří základ chemického systému. Od nich je možno reakcí s vodou odvodit oxokyseliny nebo hydroxidy.

2.2.5. Laboratorní příprava kyslíku

- Termickým rozkladem oxidů ušlechtilých kovů nebo peroxidů



- Elektrolýzou vody – vylučuje se na anodě.

2.2.6. Průmyslová výroba a použití kyslíku

Kyslík se **vyrábí frakční (postupnou) destilací zkapalněného vzduchu**, založenou na rozdílných teplotách varu jednotlivých složek vzduchu. Používá se

- k intenzifikaci metalurgických procesů,
- kyslíkovodíkový plamen slouží k autogennímu svařování a řezání kovů ($t = 2\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- do dýchacích přístrojů, v lékařství, v laboratořích k oxidaci a spalování,
- kapalný kyslík se spolu s vodíkem používá v palivových člancích a k pohonu raketových motorů.

2.2.7. Oxidy

Oxidy jsou binární sloučeniny kyslíku s dalšími prvky, v nichž má kyslík oxidační číslo -II. Neobsahují vzájemné vazby mezi kyslíkem. Vznikají přímou syntézou prvků (např. hořením) nebo termickým rozkladem kyslíkatých látek.

Názvosloví oxidů je základem českého názvosloví sloučenin.

Mnohé oxidy se vyskytují v přírodě jako kovové rudy a slouží k výrobě kovů. Mezi nejdůležitější charakteristické vlastnosti oxidů patří strukturní typ a acidobazický charakter.

2.2.7.1. Dělení oxidů podle struktury

Oxidy nekovů – většinou plynné látky (kromě oxidů fosforu a jodu). Jsou kyselinotvorné.

Oxidy kovů mají různou strukturu a acidobazický charakter :

- Iontovou strukturu** (velký rozdíl elektronegativit) mají **oxidy s– prvků, oxidy prvků 3. skupiny vč. lanthanidů a oxidy d– prvků v oxidačním čísle II**. Jsou to krystalické látky s vysokou teplotou tání a **jsou zásadotvorné**.
- Molekulovou strukturu** mají **oxidy d– prvků ve svých nejvyšších oxidačních číslech (VI – VIII)**. Mají nízké teploty varu a tání, většinou jde o plyny nebo těkavé kapaliny. **Jsou vždy kyselinotvorné**.
- Polymerní (až atomovou) strukturu mají oxidy polokovů**. Jsou krystalické, vesměs velmi tvrdé. Atomovou strukturu mají prostorové polymery. Polymerní oxidy mají amfoterní nebo slabě kyselé charakter.

2.2.7.2. Dělení oxidů podle reakce s vodou

Acidobazické vlastnosti oxidů – udávají **schopnost** oxidů **tvořit** sloučením **s vodou kyseliny nebo zásady**.

- Zásadotvorné oxidy** – oxidy kovů a polokovů s oxidačním číslem $< \text{IV}$. Často mají iontový charakter. Jejich reakcí s vodou vznikají hydroxidy.
- Kyselinotvorné oxidy** – oxidy všech nekovů a oxidy kovů a polokovů s oxidačním číslem $> \text{IV}$. Jsou to molekulové látky, jejich reakcí s vodou vznikají oxokyseliny. Označují se také jako anhydridy kyselin.
- Amfoterní oxidy** – reagují s kyselinami i zásadami za vzniku solí. Jsou to oxidy d– a p– prvků s oxidačním číslem III a IV. Jsou špatně rozpustné ve vodě.
- Netečné oxidy** – nereagují s vodou a nevytvářejí kyseliny ani zásady. Patří k nim např. CO a N_2O .

2.2.8. Peroxidy

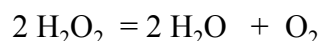
Peroxidy jsou **binární sloučeniny kyslíku, obsahující vazbu –O–O–**, která se v oxidech nevyskytuje. Formální oxidační číslo kyslíku zde je **-I**.

Peroxidový anion se uvádí ve tvaru **O_2^{2-} nebo O^{1-}** .

Peroxidy jsou odvozeny od **peroxidu vodíku H_2O_2** , který se chová jako **slabá dvojsytná kyselina**.

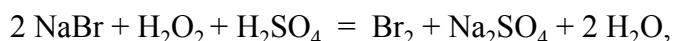
Peroxidy vznikají náhradou vodíkových atomů v H_2O_2 kovem nebo hořením kovů 1. a 2. skupiny v kyslíku. Draslík, rubidium a cesium hoří až na hyperoxidy (KO_2 , RbO_2 a CsO_2).

Peroxid vodíku je nestálá sloučenina, rozkládající se na vodu a kyslík podle rovnice

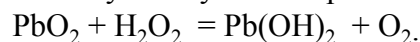


Podle podmínek se H_2O_2 chová jako oxidační nebo redukční činidlo:

V prvním případě se anion kyslíku v peroxidu **redukuje** **$O^{1-} \rightarrow O^{2-}$**



ve druhém případě se kyslíkový anion v peroxidu **oxiduje** **$O^{1-} \rightarrow O^0$**



Shrnutí



Kyslík je nejvíce zastoupeným prvkem na Zemi, jeho hmotnostní obsah v litosféře, hydrosféře a atmosféře je cca 50 %. Je pro život nezbytným biogenním prvkem. Kyslík má vysokou elektronegativitu a vykazuje značnou chemickou reaktivitu. S výjimkou halogenů a velmi ušlechtilých kovů se slučuje přímo se všemi prvky. Ve sloučeninách vystupuje převážně v oxidačním stupni -II. Jeho binární sloučeniny – oxidy – tvoří základ chemického systému a českého názvosloví. Vlastnosti oxidů závisí na jejich struktuře a acidobazickém chování, tj. na reakci s vodou. Zvláštní skupinou binárních sloučenin kyslíku jsou peroxidy, v nichž je formální oxidační číslo kyslíku hodnotu -I. Samovolná oxidace látek, doprovázená vývojem světla a tepla, je nazývána hoření. Kyslík i jeho sloučeniny mají velký význam v mnoha oblastech – od zdravotnictví až po těžký průmysl.

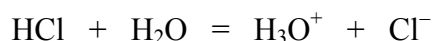
2.3. Voda H₂O

Voda je nejdůležitější sloučeninou vodíku a kyslíku, nezbytnou pro život na Zemi. Pokrývá cca ⅔ zemského povrchu v kapalně formě, je vázána v řadě minerálů a hornin, je důležitou součástí živých organismů. Vodní pára je stálou složkou atmosféry.

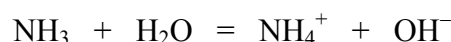
2.3.1. Vlastnosti chemicky čisté vody

Pro chemii je voda nejběžnějším a nejdůležitějším polárním rozpouštědlem a základní neutrální látkou. Chová se jako **amfolyt – může být donorem i akceptorem protonů**. Při reakci s vodou se projevují acidobazické vlastnosti látek:

- **vůči kyselinám** se voda chová jako zásada – **přijímá jejich proton**, např.



- **vůči zásadám** se voda chová jako kyselina – **odevzdá jim svůj proton**, např.

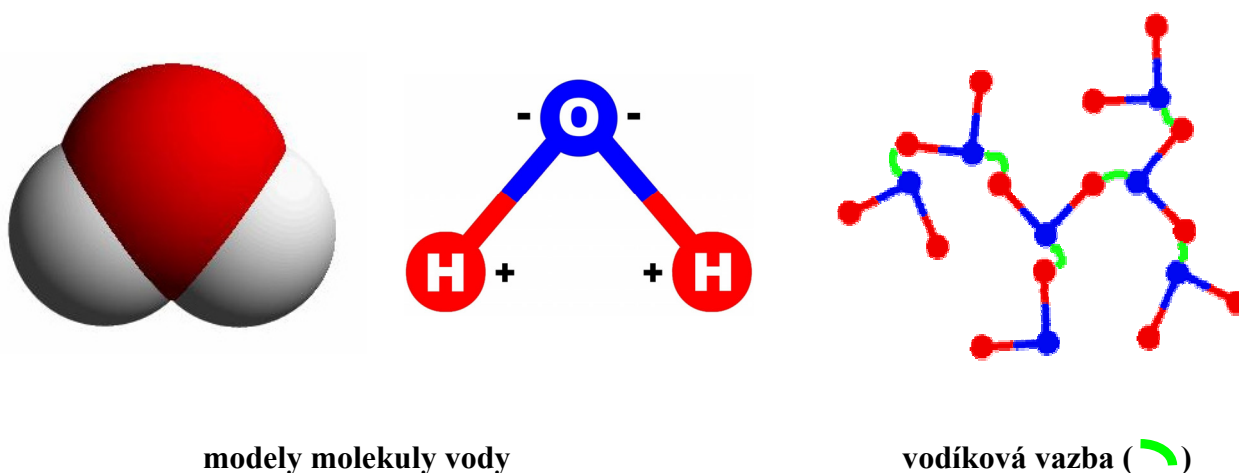


Chemicky čistá voda je bez barvy, chuti a zápachu. Její teplota tání za n.p. 0 °C a teplota varu za n.p. 100 °C jsou základními body Celsiový teplotní stupnice.

Voda je molekulová látka. Kovalentní vazby mezi vodíkem a kyslíkem jsou vzhledem k velkému rozdílu elektronegativit výrazně polární a proto se zde ve velké míře uplatňuje **mezimolekulární vodíková vazba**. Ta je příčinou anomálních vlastností vody:

- **vyššího bodu varu**, než mají ostatní hydridy, např. H₂S,
- **maximální hodnotu hustoty vody při teplotě 3,98 °C** za normálního tlaku,
- **menší hustoty ledu** (proti kapalně H₂O). Vrstva ledu zabraňuje promrzání vody do hloubky a umožňuje život ve vodě.

Obr. 2 Modely molekuly vody a vodíkové vazby



2.3.2. Přírodní vody

Podle původu se přírodní vody dělí na **vody srážkové, povrchové** (stojaté i tekoucí) a **podzemní**. Přírodní voda vždy obsahuje řadu rozpuštěných látek, s nimiž přišla do styku během svého koloběhu.

Běžně jsou obsaženy kationty : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , event. Fe^{2+} a anionty SO_4^{2-} , HCO_3^- a Cl^- . Přítomnost dalších iontů (zejména NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) svědčí o znečištění a často i závadnosti vody.

2.3.3. Tvrdost vody

Tvrdost vody je důležitou charakteristikou vody, je dána obsahem Ca^{2+} , Mg^{2+} . Nerozpustné sírany a uhličitany těchto kovů způsobují technologické problémy – vylučují se jako kotelní kámen, usazují se na vláknech textilií, znesnadňují barvení.

Rozlišujeme tvrdost:

- **karbonátovou (přechodnou)**, způsobenou rozpustnými **$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$** , které lze varem převést na nerozpustné CaCO_3 a MgCO_3 a posléze odstranit filtrací,
- **nekarbonátovou (stálou)**, způsobenou **CaSO_4 a MgSO_4** , které se varem nerozkládají.

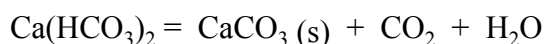
Celková tvrdost je součtem stálé a přechodné tvrdosti, udává se celková koncentrace Ca^{2+} a Mg^{2+} v mmol dm^{-3} .

Pitná voda má mít tvrdost 1,5 – 2,1 mmol dm^{-3} a musí být zdravotně nezávadná, tzn. nesmí obsahovat choroboplodné bakterie a překročit dané limity škodlivých iontů těžkých kovů, NH_4^+ , NO_3^- a NO_2^- .

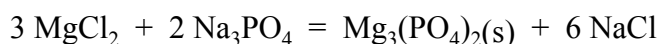
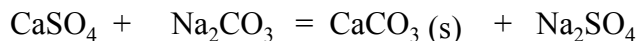
Jako **minerální** se označují vody, obsahující více než 1 g rozpuštěných látek vč. CO_2 v 1dm^3 .

2.3.4. Změkčování vody – odstranění tvrdosti

- **Dekarbonizací** – varem vody (jen přechodná tvrdost) a filtrací



- **Srážením** – převedením na nerozpustné sloučeniny a filtrací



- **Pomocí iontoměníčů** – ionexů.

Iontoměniče se používají zejména k odstranění iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} . Iontoměniče jsou buď přírodní nebo uměle připravené křemičitanové materiály nebo jde o látky na bázi syntetických organických pryskyřic. Ionexy vždy obsahují poměrně volně vázané kationty nebo anionty.

- Pokud měničem protéká roztok, obsahující ionty s větší afinitou k iontoměníči (s větším nábojem nebo vyšší koncentrací), jsou původní ionty vytěsněny.
- Obsahuje-li např. iontoměníč ionty H^+ nebo Na^+ a měničem protéká roztok s ionty Ca^{2+} , vytěsní vápenaté ionty původní kationty a zachytí se na hlinitokřemičitanové, resp. organické kostře.

- Proléváním iontoměníče koncentrovaným roztokem iontů H^+ nebo Na^+ se materiál převede zpět do původního stavu (tzv. regenerace ionexu)
- Katexy zachycují kationty, zejména Ca^{2+} a Mg^{2+} . Anexy zachycují anionty HCO_3^- , Cl^- a SO_4^{2-} .

2.3.5. Technologie úpravy povrchových vod v čistírnách vod

Pro vodárenské použití jsou nejvhodnější vody podzemní. Spotřeba však stále roste a je nutno pro tyto účely upravovat i vody povrchové v několika krocích:

Sedimentace – usazování hrubých částic v nádržích.

Čiření – sorbování jemných koloidních částic na vločkách $Al(OH)_3$ a $Fe(OH)_3$ a následná sedimentace.

Filtrace přes pískové filtry – odstranění posledních jemných nečistot.

Dezinfekce chlorem, fluorem nebo ozónem – odstranění bakterií a choroboplodných zárodků. Pro speciální případy se používá **destilace** (pro chemické účely) nebo **odplyňování** (pro parní kotle).

2.3.6. Čištění odpadních vod

Čištění splaškových vod – po zachycení hrubých nečistot na sítích a po sedimentaci se rozpuštěné organické látky odstraňují biologicky – vyhníváním nebo pomocí aktivovaného kalu.

Čištění průmyslových odpadních vod – může být velmi složité, znečištění závisí na druhu výroby. K odstranění tuhých částic se používá sedimentace a čiření, dávky koagulujících látek bývají mnohem vyšší než u povrchových vod. K neutralizaci kyselých vod slouží $Ca(OH)_2$, k neutralizaci alkalických vod odpadní kyseliny H_2SO_4 , HCl , aj. K odstranění olejů a dehtů se užívají speciální lapače. Horké vody se chladí v chladicích věžích. Jedovaté látky musejí být převedeny na nezávadné. Jsou-li obsaženy organické látky, je nutné i biologické čištění.

Pro vypouštění použitých vod do recipientu platí přísná pravidla a při porušení hrozí udělení sankce.

2.4. Vzduch

Vzdušný obal Země – atmosféra – má výšku asi 300 km. Vzduch je směsí plynů, jeho objemové složení se až na obsah vodní páry téměř nemění.

Suchý vzduch obsahuje:

dušík	78,1 %	vzácné plyny	cca 1 %
kyslík	20,9 %	CO₂	cca 0,03%
H₂O(g)	až několik %		

Vodní pára se vyskytuje pouze v troposféře do výše asi 12 km. Její obsah v plynném, kapalném i tuhém skupenství (oblaka) je proměnlivý, může dosáhnout až několik procent. S výškou ubývá

těžších plynů a rostou obsah lehkých prvků – vodíku a helia, na které nepůsobí gravitace a unikají do kosmu.

Vzduch je základním zdrojem kyslíku pro život na Zemi. Člověk spotřebuje asi 11 m³ vzduchu za den.

Stlačený vzduch se využívá v průmyslu (např. pneumatické nástroje), kapalný vzduch je surovinou pro výrobu dusíku, kyslíku a vzácných plynů frakční destilací.

Principem **frakční destilace** je využití rozdílných teplot varu jednotlivých plynů. Při zahřívání kapalného vzduchu se jednotlivé plyny začnou odpařovat při dosažení teploty svého bodu varu. Postupem se získá několik frakcí v určitém intervalu teplot, z nichž každá obsahuje kromě hlavní složky také určitý podíl plynů s blízkou teplotou varu. Jednotlivé frakce se zbavují příměsí fyzikálními nebo chemickými metodami.



Shrnutí



Voda je nejdůležitější a nejběžnější chemickou sloučeninou, nezbytnou pro život na Zemi. Pokrývá zhruba 2/3 zemského povrchu a je strukturně vázaná v řadě organických i anorganických materiálů. Pro chemii je voda důležitým polárním rozpouštědlem i základním neutrálním prostředím. Je nepostradatelnou látkou pro průmysl i zemědělství. Úprava vody před použitím v průmyslu spočívá zejména ve snížení obsahu vápenatých a hořecnatých solí, u pitné vody musí být zajištěna především zdravotní nezávadnost.

Vzduch tvoří zemskou atmosféru a je nezbytným zdrojem kyslíku pro život. Frakční destilací zkapalněného vzduchu se získává dusík a inertní plyny.



Opakování :



2-1. Ve kterých sloučeninách má vodík oxidační číslo -1?

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| a) v molekulových hydridech | b) v kyselinách |
| c) v hydroxidech | d) v iontových hydridech |

2-2. Který typ hydridů poskytuje reakci s vodou bezkyslíkaté kyseliny?

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| a) kovové hydridy | b) iontové hydridy |
| c) molekulové hydridy | d) polymerní hydridy |

2-3. Co je ozón?

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| a) NO _x | b) dvouatomová molekula kyslíku |
| c) tříatomová molekula kyslíku | d) inertní plyn |

2-4. Který plyn je ve vzduchu nejvíce zastoupen?

- | | | | |
|-----------|-----------------|----------|----------|
| a) kyslík | b) vzácné plyny | c) vodík | d) dusík |
|-----------|-----------------|----------|----------|

2-5. Vyberte trojici oxidů, které VŠECHNY mají výrazně kyselý charakter:

- | | |
|---|---|
| a) Na_2O , SO_2 , MgO | b) K_2O , CaO , MnO |
| c) BaO , SiO_2 , CO_2 | d) CO_2 , SO_3 , P_2O_5 |

2-6. Oxokyseliny vznikají reakcí vody s

- a) oxidy nekovů a oxidy kovů s oxidačním číslem $> \text{IV}$
- b) halogenidy kovů
- c) oxidy kovů s oxidačním číslem $< \text{III}$
- d) hydridy kovů

2-7. Oxid Cl_2O_5 je anhydridem kyseliny

- | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|
| a) HClO_2 | b) HClO_3 | c) $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_5$ | d) HClO_4 |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|

2-8. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení o peroxidu vodíku

- | | |
|--|---------------------------------|
| a) může být oxidačním činidlem | b) může být redukčním činidlem |
| c) kyslík v něm má oxidační číslo $-\text{II}$ | d) může se oxidovat i redukovat |

2-9. Které ionty způsobují tvrdost vody?

- a) Fe^{2+} , Fe^{3+}
- b) kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} a anionty SO_4^{2-} , HCO_3^- a Cl^-
- c) kationty Na^+ a K^+ a anionty NO_3^-
- d) křemičitanové anionty

2-10. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) ionexy odstraňují ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} převedením na sraženiny
- b) ionexy snižují obsah iontů způsobujících tvrdost vody
- c) ionexy vyměňují ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} za jiné ionty, které tvrdost neovlivňují
- d) vyměnitelné ionty jsou poměrně slabě vázány na skeletu ionexu

3. PRVKY 18. SKUPINY – p⁶

Vzácné (inertní) plyny



Studijní cíle



- Seznámit se s typickými vlastnostmi prvků 18. skupiny
- Poznat souvislost charakteru prvků s jejich elektronovou konfigurací
- Seznámit se s výskytem a využitím prvků 18. skupiny



Obsah



- 3.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 18. skupiny
- 3.2. Výskyt, výroba a použití prvků 18. skupiny

3.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 18. skupiny

Základní vlastnosti prvků 18. skupiny jsou uvedeny v tabulce 3 – 1.

Tabulka 3 – 1 Základní vlastnosti prvků 18. skupiny

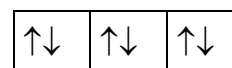
Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	% (obj.) ve vzduchu	Teplota varu (°C)	Zbarvení ve výboji
2	He	Helium	4,00	5,4.10 ⁻⁴	-268,9	žlutá
10	Ne	Neon	20,18	1,2.10 ⁻³	-245,9	červená
18	Ar	Argon	39,95	0,997	-185,7	červená
36	Kr	Krypton	83,80	1,1.10 ⁻⁴	-152,9	zelená
54	Xe	Xenon	131,30	9.10 ⁻⁶	-107,1	fialová
86	Rn	Radon	(222)	6.10 ⁻¹⁸	-61,8	bílá

Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy netečných plynů lze zobrazit graficky takto

helium 1s²



ostatní prvky ns² np⁶



Valenční sféru helia tvoří tzv. elektronový duet $1s^2$, valenční sféru ostatních prvků elektronový oktet s konfigurací $ns^2 np^6$.

Prvky 18. skupiny jsou **plyny bez barvy, chuti a zápachu**, s **plně obsazenou valenční vrstvou**.

Elektronová konfigurace prvků 18. skupiny – osm, resp. u helia dva elektrony ve valenční sféře, je **příčinou jejich vysoké stability** a také jejich odlišnosti od prvků všech ostatních skupin.

Prvky této skupiny mají maximální hodnoty ionizační energie a minimální hodnoty elektronové afinity. Jejich neochota měnit uspořádání svých valenčních elektronů způsobuje, že nereagují s ostatními prvky. Od této skutečnosti pochází jejich název – inertní (netečné) plyny.

Vzácné (inertní) plyny tvoří jednoatomové molekuly, poutané navzájem velmi slabými van der Waalovými silami. Proto mají **extrémně nízké teploty varu a jsou obtížně zkapalnitelné**.

S rostoucím protonovým číslem se jejich teplota varu zvyšuje.

Uměle byly připraveny **sloučeniny kryptonu, xenonu a radonu** s prvky s nejvyšší elektronegativitou – **fluorem a kyslíkem**. Tyto sloučeniny mají význam jen pro teoretický výzkum.

Všechny tyto plyny jsou ionizovatelné – poměrně dobře vedou elektrický proud a jimi plněné výbojky vyzařují barevné světlo. Svým chováním jsou blízké ideálnímu plynu.

3.2. Výskyt, výroba a použití prvků 18. skupiny

Objemový zlomek prvků 18. skupiny činí **ve vzduchu cca 1 %**, s výrazným zastoupením argonu.

Helium bývá složkou zemního plynu (až 7 %), doprovázejícího ropu, např. v ložiscích v Texasu v USA.

Vzácné plyny se vyrábějí z kapalného vzduchu frakční destilací spolu s kyslíkem a dusíkem.

Používá se jich jako **ochranné atmosféry v průmyslu**, slouží **k plnění žárovek** (Ar, Kr, Xe), **laserů** (He, Ne), He **jako chladicí médium v jaderných reaktorech** a pro svou nehořlavost a nižší hustotu oproti vzduchu k plnění balónů. Směs He a O_2 , méně rozpustnou v krvi než vzduch, se plní dýchací přístroje pro potápěče.

V osvětlovací technice slouží vzácné plyny **k plnění reklamních výbojek**.

Radon je radioaktivní, je produktem rozpadu některých radioaktivních prvků. Může se uvolňovat při důlní činnosti a je také součástí některých minerálních vod (Jáchymov).



Shrnutí



18. skupina PSP obsahuje prvky, které mají ve valenční vrstvě maximální počet elektronů pro danou periodu – u helia dva, u ostatních prvků osm elektronů. Tato elektronová konfigurace má mimořádnou stabilitu a je příčinou malé snahy prvků měnit uspořádání valenčních elektronů a slučovat se s jinými prvky. Všechny prvky této skupiny jsou plynného skupenství, jsou součástí vzduchu a získávají se z něj frakční destilací. V praxi se využívá jejich netečnosti zejména k ochraně reakčních prostředí před oxidací vzdušným kyslíkem a jejich ionizovatelnosti a zbarvení ve výboji při plnění reklamních trubic.



Opakování



3-1. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) Vzduch obsahuje téměř 1 % (obj.) argonu.
- b) Vzduch obsahuje asi 5 % (obj.) vzácných plynů.
- c) Vzácné plyny se získávají z kapalného vzduchu.
- d) Neon je ve vzduchu z prvků 18. skupiny druhým nejvíce zastoupeným plynem.

3-2. Které z uvedených uspořádání valenční vrstvy elektronů NEODPOVÍDÁ prvku 18. skupiny ?

- a) $3s^2 2d^{10} 3p^6$
- b) $4s^2 3d^{10} 4p^6$
- c) $1s^2$
- d) $3s^2 3p^6$

3-3. Vyberte SPRÁVNOU elektronovou konfiguraci kryptonu

- a) $[\text{Ar}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$
- b) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$
- c) $[\text{Ar}] 4s^2 4d^{10} 4p^6$
- d) $[\text{Ar}] 3s^2 3d^{10} 3p^6$

3-4. Příčinou netečnosti inertních plynů je

- a) pevná vazba v molekule prvku
- b) vysoká elektronegativita
- c) zcela zaplněná valenční vrstva
- d) silné mezimolekulární síly

3-5. Která vlastnost není pro inertní plyny typická?

- a) jednoatomové molekuly
- b) nízká teplota varu
- c) netečnost
- d) hořlavost

3-6. Který z prvků 18. skupiny bývá obsažen v zemním plynu, doprovázejícím ropu?

- a) neon
- b) helium
- c) argon
- d) radon

4. PRVKY 17. SKUPINY – p⁵ Halogeny



Studijní cíle



- Seznámit se s typickými vlastnostmi prvků 17. skupiny
- Poznat závislost charakteru prvků na protonovém čísle
- Seznámit se s využitím nejdůležitějších prvků 17. skupiny a jejich sloučenin



Obsah



- 4.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 17. skupiny
- 4.2. Fluor
- 4.3. Chlor
- 4.4. Brom
- 4.5. Jod

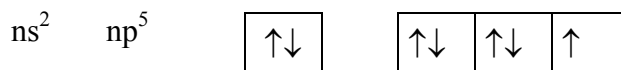
4.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 17. skupiny

Nejdůležitější údaje o prvcích jsou obsaženy v tabulce 4 – 1.

Tabulka 4 – 1 Základní údaje o prvcích 17. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační číslo	Elektro-negativita	Zbarvení a skupenství
9	F	Fluor	18,99	-I	4,1	žlutozelený plyn
17	Cl	Chlor	35,45	-I, I, III, V, VII	2,8	zelenožlutý plyn
35	Br	Brom	79,90	-I, I, III, V, VII	2,7	hnědočervená kapalina
53	I	Jod	126,90	-I, I, III, V, VII	2,2	černé, lesklé krystaly
85	At	Astat	(210)	-I, I, V	2,0	umělý prvek

Halogeny – prvky solitvorné, mají ve valenční sféře sedm elektronů. Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy halogenů lze zobrazit graficky takto:



Halogeny jsou **typické stabilní dvojjadrové molekulové látky**.

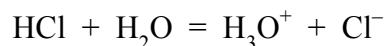
Mají vysokou elektronegativitu, jejich kovalentní vazby s jinými prvky jsou často polární.

Jejich **typickým oxidačním číslem je -I** (pro fluor jediným), ostatní prvky mohou nabývat také kladných oxidačních čísel I až VII, ale prakticky jen vůči kyslíku (event. fluoru a chloru).

S rostoucím protonovým číslem se mění skupenství prvků, klesá elektronegativita a roste kovový charakter.

Halové prvky **jsou velmi reaktivní a všechny jsou oxidačními činidly**.

Reakcí halogenů s vodíkem vznikají molekulové hydridy – **halogenovodíky**. Tyto sloučeniny nejsou v bezvodém stavu disociovány. Při reakci s vodou dojde k protolýze a vodné roztoky halogenovodíků se chovají jako poměrně silné kyseliny, např.:



Soli těchto bezkyslíkatých kyselin jsou vesměs dobře rozpustné ve vodě. Jsou to **krystalické iontové látky, vodivé v tavenině i v roztoku**. V přírodě se halogeny vyskytují pouze ve formě uvedených solí.

Halogenidy stříbrné, zejména bromid, se využívají ve fotografii k vyvolání obrazu, protože jejich osvětlením lze na exponovaných místech vyredukovat kovové stříbro.

S kyslíkem reagují halogeny neochotně, oxidy i oxokyseliny prvků 17. skupiny nejsou příliš významné. Větší praktické využití mají soli oxokyselin prvků této skupiny.

4.2. Fluor

4.2.1. Vlastnosti fluoru

Fluor **je nejreaktivnějším prvkem**, je to **prudce jedovatý plyn** dráždivého zápachu. **Má nejvyšší elektronegativitu** ze všech prvků a **je nejsilnějším oxidačním činidlem** ze všech halogenů. S vodíkem reaguje explosivně i v temnu a při velmi nízkých teplotách (-200 °C). Neslučuje se s kyslíkem ani s dusíkem.

4.2.2. Výskyt fluoru

V přírodě se fluor vyskytuje **jen vázaný**, nejčastěji jako kazivec CaF_2 , kryolit Na_3AlF_6 nebo fluoroapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. **V malém množství je obsažen v kostech a zubní sklovině.**

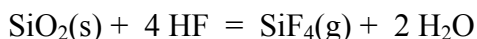
4.2.3. Použití fluoru

- Fluor se používá při výrobě speciálních plastů (teflon) a hasebních látek (freony).
- Fluoridy jsou součástí speciálních smaltů a skelných materiálů.
- Fluoridy se přidávají do zubních past i do pitné vody, protože se mohou zabudovat do zubní skloviny a zpevňovat ji.

4.2.4. Fluorovodík a kyselina fluorovodíková

Nejvýznamnější sloučeninou fluoru je **fluorovodík HF**. Je to **těkavá jedovatá kapalina**, dobře rozpustná ve vodě na středně silnou kyselinu fluorovodíkovou HF.

Tato kyselina **rozpouští většinu kovů kromě zlata a platinových kovů** a jako **jediná rozpouští i křemičitany, přičemž se uvolňuje těkavý SiF₄**. Uvedené vlastnosti se využívá k rozkladu křemičitanových materiálů i k leptání skla.



Náhradou vodíkového atomu v HF kovem vznikají **solí – fluoridy**. Vzhledem k vysoké elektronegativitě fluoru jsou mnohé fluoridy iontové.

4.3. Chlor

4.3.1. Vlastnosti chloru

Je to **jedovatý, snadno zkapalnitelný plyn**, charakteristického štiplavého zápachu. **Leptá sliznice**, v I. světové válce byl použit jako bojový plyn. V elementárním stavu **tvoří dvoatomové molekuly**.

Chlor **je velmi reaktivní**, s výjimkou kyslíku, dusíku, vzácných plynů a některých platinových kovů se přímo slučuje se všemi prvky. **Je silným oxidačním činidlem**.

Ve vodě se Cl₂ rozpouští za vzniku „chlorové vody“, tj. směsi HClO + HCl.

4.3.2. Výskyt chloru

Chlor je **nejrozšířenější halogen**. V **přírodě** se vyskytuje **jen vázaný**, zejména ve formě chloridů.

Chloridy jsou obsaženy v mořské vodě, v minerálních vodách a solných ložiscích, pocházejících z vyschlých prehistorických moří. Nejčastěji jde o minerály: sůl kamennou – halit NaCl, sylvin KCl a karnalit KCl.MgCl₂.6H₂O.

4.3.3. Výroba chloru

- Chlor se **vyrábí elektrolýzou vodného roztoku NaCl**. Chlor se vylučuje na anodě, na katodě se uvolňuje vodík a v roztoku vzniká NaOH.
- Chlor lze také připravit oxidací HCl silným oxidačním činidlem (MnO₂, KMnO₄).

4.3.4. Použití chloru

Chlor se používá **k výrobě chlorovaných organických sloučenin** (např. pro výrobu plastů), **k bělení textilií a celulózy** a **jako dezinfekčního prostředku** (např. při úpravě vody). Značné množství chloru slouží **k výrobě HCl** a dalších anorganických sloučenin.

4.3.5. Chlorovodík HCl

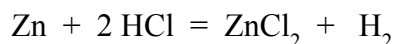
Chlorovodík je **bezbarvý plyn štiplavého zápachu**. Vyrábí se přímou syntézou prvků nebo vytěsněním z chloridů pomocí H₂SO₄. **Ve vodě je dobře rozpustný**, vzniká kyselina chlorovodíková (solná).

4.3.6. Kyselina chlorovodíková HCl

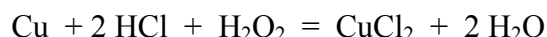
Kyselina chlorovodíková je **silná neoxidující kyselina**, jedna z nejpoužívanějších chemikálií.

Náhradou vodíkového kationtu v HCl kovem vznikají soli – chloridy.

HCl **dobře rozpouští neušlechtilé kovy**, přitom **se uvolňuje vodík**, např.:



Ušlechtilé kovy se v HCl rozpouštějí **jen v přítomnosti oxidačního činidla** a vodík se neuvolňuje, např.:



4.3.7. Chloridy

Chloridy jsou **tuhé krystalické látky**, vesměs **dobře rozpustné ve vodě**. Chloridy s– prvků obsahují prvky s velkým rozdílem elektronegativit a jsou iontové.

Chlorid sodný NaCl má velké využití **v potravinářském průmyslu**.

Nerostné, resp. málo rozpustné jsou jen AgCl, Hg₂Cl₂ a PbCl₂.

4.3.8. Sloučeniny chloru s kyslíkem

Chlor se s kyslíkem **slučuje velmi neochotně**, oxidy chloru jsou málo stálé látky, které nevznikají přímou syntézou prvků.

Od chloru jsou odvozeny **čtyři oxokyseliny** – **kyselina chlorná HClO**, **chloritá HClO₂**, **chlorná HClO₃** a **chloristá HClO₄**. Všechny mají **oxidační účinky** – nejsilnějším oxidačním činidlem je z nich nejméně stálá kyselina chlorná.

S rostoucím oxidačním číslem chloru klesá jeho standardní elektrodový potenciál a tím i oxidační vlastnosti kyseliny.

Naopak s rostoucím oxidačním číslem chloru roste síla příslušné oxokyseliny – nejsilnější kyselinou (tj. nejvíce disociovanou) je kyselina chloristá.

Větší význam než samotné kyseliny mají jejich soli – chlornany, chloritany, chlornany a chloristany. **Všechny mají silné oxidační účinky**.

Chlornanů a chloritanů se používá **k dezinfekci** a **do bělicích a čistících prostředků** (Savo, Domestos).

Chlornany a chloristany se při rychlém zahřátí rozkládají explozivně. Využívá se toho při výrobě zápalek, v pyrotechnice a při výrobě výbušnin.

4.4. Brom

4.4.1. Vlastnosti bromu

V přírodě se brom vyskytuje **vázaný**, nejčastěji ve formě bromidů s– prvků. Největší množství se nalézá **v mořské vodě**.

Brom **je hnědočervená těkavá ostře páchnoucí kapalina**. **Leptá pokožku a sliznice**. Chemickými vlastnostmi se podobá chloru, ale je méně reaktivní. Oxidační schopnosti jsou rovněž nižší. Silné oxidační účinky má jeho vodný roztok – bromová voda.

Brom se používá hlavně k bromaci organických sloučenin, používaných jako léčiva, pesticidy, fungicidy a barviva.

4.4.2. Bromovodík HBr a kyselina bromovodíková HBr

Bromovodík je **bezbarvý plyn pronikavého zápachu**, vzniká přímou syntézou prvků. **Ve vodě se rozpouští na kyselinu bromovodíkovou.**

Kyselina bromovodíková HBr je silnější kyselinou než HCl, je ale výrazně dražší. Významnější jsou její soli – bromidy, používané ve fotografii a také k bromaci organických sloučenin.

4.4.3. Kyslíkaté sloučeniny bromu

Brom vytváří podobné kyseliny i soli jako chlor. Oxokyseliny nemají praktický význam, využití jejich solí je vzhledem k vyšší ceně omezené.

4.5. Jod

4.5.1. Vlastnosti jodu

Jod je **poměrně vzácný prvek**, doprovázející chlor a brom **v mořské vodě a solných jezerech. Je obsažen zejména v mořských houbách a chaluhách.** Ve formě jodičnanu NaIO_3 je příměsí chilského ledku NaNO_3 (cca 0,1 %).

Jod je černá, tuhá látka se slabým kovovým leskem. Za atmosférického tlaku sublimuje. **Jeho páry jsou intenzivně fialově zbarveny, jsou zdraví škodlivé, leptají sliznice a oči.**

Ve vodě je jod málo rozpustný, dobře se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech (např. v etanolu na jodovou tinkturu).

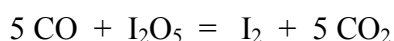
Je ještě méně reaktivní než brom, je poměrně slabým oxidačním činidlem. **Používá se k dezinfekci. S roztokem škrobu reaguje za vzniku modrého komplexu**; této reakce se využívá v analytické chemii k důkazu jodu.

4.5.2. Jodovodík a kyselina jodovodíková

Jodovodík je málo stálý. Jeho vodný roztok – kyselina jodovodíková HI je z halogenvodíkových kyselin nejsilnější. Její soli jsou jodidy.

4.5.3. Kyslíkaté sloučeniny jodu

Z kyslíkatých sloučenin má význam oxid jodičný I_2O_5 , který má silné oxidační účinky kvantitativně oxiduje CO na CO_2



Schopnosti oxidu jodičného oxidovat CO se využívá v ochranných plynových maskách.



Shrnutí



Halogeny – prvky solitvorné – jsou v přírodě přítomny nejčastěji ve formě svých bezkyslíkatých solí. Jde o velmi reaktivní prvky. Z jejich elektronové konfigurace je zřejmé, že k dosažení energeticky výhodného uspořádání valenčních elektronů – elektronového oktetu jim schází jediný elektron. Proto jsou silnými oxidačními činidly a snadno se redukují. Jejich nejběžnějším oxidačním číslem je -I.

S vodíkem tvoří těkavé molekulové hydridy, jejichž vodné roztoky jsou poměrně silnými kyselinami. S kyslíkem fluor nereaguje vůbec, ostatní halogeny reagují neochotně. Od jejich oxidů se ale odvozují oxokyseliny a kyslíkaté soli, které jsou běžné. Také tyto látky jsou silnými oxidačními činidly.

Prvky 17. skupiny tvoří dvojatomové molekuly, jejich skupenství se s rostoucím protonovým číslem mění od plynného fluoru po tuhý jod.



Opakování



4-1. Které halogeny jsou při 20 °C plynné?

- a) brom a jod b) fluor a chlor c) chlor a jod d) fluor a brom,

4-2. Který z halogenů je nejsilnějším oxidačním činidlem?

- a) chlor b) fluor c) brom d) jod

4-3. Který z halogenů netvoří žádné kyslíkaté sloučeniny?

- a) fluor b) chlor c) brom d) jod

4-4. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) fluor má nejvyšší elektronegativitu
b) brom může vystupovat pouze v záporném oxidačním čísle
c) chlor je oxidačním činidlem
d) brom a jod nejsou plynné prvky

4-5. Která z uvedených kyselin leptá sklo?

- a) HBr b) HCl c) HClO₃ d) HF

4-6. Vyberte jedinou SPRÁVNOU možnost: Při elektrolýze vodného roztoku NaCl se vylučuje:

- a) na katodě sodík, na anodě chlor b) na katodě chlor, na anodě sodík
c) na katodě chlor, na anodě vodík d) na katodě vodík, na anodě chlor

4-7. Vyberte jedinou NESPRÁVNOU odpověď:

- a) HCl rozpouští všechny kovy
b) všechny halogeny tvoří dvojatomové molekuly
c) halogeny se snadněji redukují než oxidují
d) kyselina jodovodíková je z halogenvodíkových kyselin nejsilnější

5. PRVKY 16. SKUPINY – p⁴

Chalkogeny



Studijní cíle



- Seznámit se s typickými vlastnostmi prvků 16. skupiny
- Poznat závislost charakteru prvků ve skupině na protonovém čísle
- Seznámit se s vlastnostmi síry a jejích sloučenin (kyslík byl probrán v kap. 2.2.)



Obsah



- 5.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 16. skupiny
- 5.2. Síra
- 5.3. Selen a tellur

5.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 16. skupiny

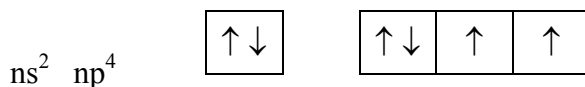
Chalkogeny – prvky rudotvorné, mají ve valenční sféře 6 elektronů. Nabývají záporného oxidačního čísla –II (kyslík v peroxidech a síra v disulfidech také formálně –I) nebo, s výjimkou kyslíku, také kladných oxidačních čísel (II až VI).

Základní vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 5 – 1 .

Tabulka 5 – 1 Základní údaje o prvcích 16. skupiny

Z	Značka prvku	Název	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)
8	O	Kyslík	15,99	-II, (-I)	3,5	- 218,8
16	S	Síra	32,07	-II, (-I), IV, VI	2,6	118,95
34	Se	Selen	78,96	-II, IV, VI	2,4	220,5
52	Te	Tellur	127,60	-II, II, IV, VI	2,1	452,0
84	Po	Polonium	(209)	-II, II, IV, (VI)	2,0	252

Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy chalkogenů lze graficky znázornit takto:



Název **chalkogeny** vyjadřuje skutečnost, že tyto prvky často **vystupují jako anionty v kovových rudách**. Kyslík se od ostatních prvků odlišuje vlastnostmi i významem a byl probrán samostatně. Polonium je velmi vzácný radioaktivní prvek.

Se stoupajícím protonovým číslem klesá hodnota elektronegativity a mění se i charakter prvků.

Kyslík a síra jsou typické nekovy, selen a tellur polokovy a polonium se chová jako ušlechtilý kov.

Elektronegativita síry a dalších prvků je výrazně nižší než má kyslík, její vazby jsou většinou kovalentní a nepolární. Chalkogeny tvoří **iontové sloučeniny jen s kovy 1. skupiny**.

S vodíkem tvoří prvky 16. skupiny **molekulové sloučeniny obecného typu H_2X** , tzv. chalkogenvodíky. S výjimkou vody jsou to plynné, silně zapáchající, prudce jedovaté látky.

Vodné roztoky chalkogenvodíků se chovají jako dvojsytné kyseliny. Jejich síla roste s protonovým číslem. Náhradou vodíku v těchto kyselinách jiným prvkem vznikají **bezokyslíkaté soli – sulfidy, selenidy a telluridy**.

S kyslíkem tvoří chalkogeny oxidy s oxidačním číslem IV a VI, tellur a polonium také s oxidačním číslem II.

5.2. Síra

5.2.1. Vlastnosti síry

Síra je žlutý, elektricky nevodivý a snadno tavitelný **nekov**, který vytváří řadu alotropických modifikací.

Molekuly jsou cyklické osmiatomové S_8 (tzv. oktasíra). Do 95 °C tvoří stálou kosočtverečnou modifikaci, nad touto teplotou modifikaci jednoklonnou. Molekuly S_8 obsahuje i tzv. **sírný květ**, vzniklý sublimací síry (např. ze sopečných plynů).

Chování síry odpovídá obecné charakteristice skupiny, s s-prvky může tvořit i iontové sulfidy. V menší míře může síra mít i násobné vazby. Velmi ochotně vytváří delší i rozvětvené řetězce.

Síra je středně reaktivní prvek. Za vyšších teplot se slučuje téměř se všemi prvky. Na vzduchu hoří na SO_2 . Reakce s kovy bývají exotermní. Za normální teploty se slučuje jen s fluorem, mědí, stříbrem a rtuť.

5.2.2. Výskyt síry

V přírodě se síra nalézá **elementární i vázaná**. Elementární síra je původu vulkanického nebo biologického, kdy vznikla redukcí síranů bakteriemi.

Vázanou formou jsou zejména sulfidy – **pyrit FeS_2** (disulfid železnatý), **sfalerit ZnS** , **galenit PbS** , podvojný sulfid měďnatoželeznatý **chalkopyrit $CuFeS_2$** nebo sírany – **baryt $BaSO_4$** , **anhydrit $CaSO_4$** a **sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$** .

5.2.3. Výroba a použití síry

Síra se získává **těžbou volné přírodní síry** buď hornickým způsobem nebo při vhodných geologických podmínkách vyháněním přehřátou párou z podzemních ložisek.

Lze ji získat také **oxidací sulfanu H_2S** obsaženého v zemním plynu nebo ve vedlejších produktech zpracování paliv.

Asi $\frac{3}{4}$ **světové produkce síry slouží k výrobě kyseliny sírové**, necelá $\frac{1}{4}$ **k vulkanizaci kaučuku** a zbytek k výrobě zápalek, střelného prachu a prostředků k ničení škůdců.

5.2.4. Sulfan H_2S

Sulfan **je bezbarvý, prudce jedovatý plyn, zapáchající po zkažených vejcích**. Vyskytuje se v sopečných plynech a sirných minerálních vodách.

Je snadno zkapalnitelný, ve vodě se rozpouští na slabou kyselinu sirovodíkovou H_2S .

Sulfan je poměrně silným redukčním činidlem, dochází přitom k oxidaci S^{-II} na S^0 .

Sulfan, obsažený v ovzduší, **reaguje s některými kovy (Ag, Cu) za vzniku povlaku černých sulfidů**.

5.2.5. Kyselina sirovodíková H_2S a sulfidy

Vodný roztok H_2S **je slabou dvojsytnou kyselinou**, která tvoří dvě řady solí – hydrogensulfidy a sulfidy.

Sulfidy kovů 1. a 2. skupiny PSP jsou iontové a ve vodě rozpustné.

Sulfidy ostatních kovů jsou ve vodě nerozpustné a s výjimkou **žlutého CdS , růžového MnS** a bílého ZnS **mají hnědou nebo černou barvu**.

Mnohé sulfidy jsou důležitými kovovými rudami (viz výskyt síry). Při získávání kovů z těchto rud je nutné napřed převést sulfid oxidačním pražením na oxid, protože sulfidy jsou termicky většinou těžce rozložitelné.

Některé sulfidy tvoří **polymery – polysulfidy (např. FeS_2 – pyrit)**.

5.2.6. Oxidy síry

Oxid siřičitý SO_2 je bezbarvý plyn pronikavého štiplavého zápachu, snadno zkapalnitelný, dobře rozpustný ve vodě.

Nachází se v sopečných plynech a v ovzduší průmyslových aglomerací, kde reakcí se vzdušnou vlhkostí způsobuje tzv. kyselé deště.

Do ovzduší se dostává zejména spalováním uhlí, které vždy obsahuje určitý podíl síry.

SO_2 se vyrábí spalováním síry nebo oxidačním pražením sulfidů kovů.

Oxid siřičitý je chemicky velmi reaktivní látka. Používá se k výrobě kyseliny sírové a pro jeho redukční schopnosti k bělení textilií, při výrobě celulózy a k dezinfekci.

Oxid sírový SO_3 je za normální teploty **kapalina** s teplotou varu $44\text{ }^{\circ}\text{C}$, tuhnoucí při $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ na průhlednou látku podobnou ledu. **Na vzduchu silně dýmá a se vzdušnou vlhkostí vytváří mlhu kyseliny sírové H_2SO_4 .**

Oxid sírový se vyrábí **oxidací SO₂** a je meziproduktem při výrobě kyseliny sírové.

Z chemického hlediska je **SO₃ oxidačním a dehydratačním činidlem**, organickým sloučeninám odebírá vodu a působí jejich uhelnatění.

SO₃ reaguje bouřlivě a za vývoje tepla s vodou za vzniku aerosolu kyseliny sírové.

Při zavádění oxidu sírového do kyseliny sírové vzniká kyselina disírová (tzv.oleum ~ dýmavá kyselina sírová).

5.2.7. Oxokyseliny síry a jejich soli

Kyselina siřičitá H₂SO₃ vzniká rozpouštěním oxidu siřičitého ve vodě, roztok však obsahuje **slabě disociovaný hydratovaný oxid SO₂ . x H₂O** a jen málo iontů H₃O⁺ a HSO₃⁻.

Kyselina siřičitá (resp. hydratovaný SO₂) **je středně silnou dvojsytnou kyselinou** a tvoří dvě řady solí.

Siřičitany i hydrogensiřičitany jsou na rozdíl od H₂SO₃ běžné a poměrně stálé sloučeniny s redukčními vlastnostmi. Vznikají zaváděním SO₂ do roztoků hydroxidů.

Kyselina sírová H₂SO₄ je **nejdůležitější a nejpoužívanější sloučeninou síry**, je **nejvíce vyráběnou sloučeninou vůbec**. Používá se k výrobě síranů, průmyslových hnojiv, detergentů, k rafinaci ropy, jako elektrolyt do olověných akumulátorů.

Bezvodá kyselina sírová je olejovitá kapalina, neomezeně se mísí s vodou. Při ředění vodou se uvolňuje tak velké množství tepla, že může dojít k varu roztoku a k jeho vystříknutí.



Z toho důvodu se při ředění musí vždy za stálého míchání lít kyselina sírová do vody a ne naopak !!

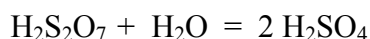


Kyselina sírová je silná dvojsytná kyselina. Za studena rozpouští jen neušlechtilé kovy za vývoje vodíku.

Horká koncentrovaná H₂SO₄ **má oxidační účinky** a rozpouští i některé ušlechtilé kovy za vzniku SO₂. Vodík se za těchto podmínek neuvolňuje.

H₂SO₄ má silné dehydratační vlastnosti – organickým látkám odebírá vodu a působí jejich uhelnatění.

Kyselina sírová se vyrábí tzv. kontaktním způsobem v několika krocích. **Oxid siřičitý**, získaný spalováním síry, **se na katalyzátoru (V₂O₅) při teplotách 440 – 600 °C oxidační na oxid sírový. Ten se jímá v koncentrované H₂SO₄ a vzniklá kyselina disírová H₂S₂O₇ se rozkládá vodou podle rovnice**



Při jímání SO₃ přímo ve vodě by vznikala jemná mlha H₂SO₄, která jen velmi obtížně kondenzuje.

Sírany a hydrogensírany jsou tuhé krystalické látky, většinou dobře rozpustné ve vodě. Málo rozpustné jsou Ag₂SO₄ a CaSO₄, prakticky nerozpustné jsou PbSO₄, SrSO₄ a BaSO₄.

Kyselina disírová H₂S₂O₇ vzniká při rozpouštění SO₃ v koncentrované H₂SO₄. Je silnější kyselinou než kyselina sírová.

Kyselina thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ má stejnou strukturu jako kyselina sírová, ale **jeden atom kyslíku je nahrazen sulfidickou sírou (S^{-II})**. Kyselina je na rozdíl od svých solí – thiosíranů nestálá.

Thiosírany jsou dobře rozpustné ve vodě a s těžkými kovy tvoří rozpustné komplexní sloučeniny. Slouží proto např. ve fotografii jako ustalovače k odstraňování nerozloženého bromidu stříbrného z citlivé emulze.

5.3. Selen a tellur

5.3.1. Selen

Selen patří mezi **vzácné prvky**. V přírodě většinou **doprovází síru v sulfidických rudách** ve formě selenidů. **Selen je stopovým prvkem důležitým pro zdraví.**

Selen je velmi podobný síře a tvoří obdobné sloučeniny, má však menší schopnost tvořit násobné vazby a proto bývají jeho sloučeniny strukturně odlišné od stejných sloučenin síry.

Tvoří také osmiatomové molekuly Se_8 , z nichž je složen tzv. **červený selen** – modifikace nekovového charakteru. Zahříváním přechází červený selen na stálější modifikaci – **šedý selen** s polymerní řetězovou strukturou.

Šedý selen je polovodičem, jeho elektrický odpor klesá s rostoucí teplotou i s osvětlením. Při osvětlení vzroste jeho vodivost tisíckrát. Toho se využívá **při konstrukci fotočlánků**.

5.3.2. Tellur

Tellur je ještě vzácnější než selen. Je strukturně podobný šedému selenu, ale jeho vodivost se osvětlením zvyšuje nepatrně.

Vlastnosti jeho sloučenin se od analogických sloučenin selenu a síry značně liší. Použití telluru je značně omezené, přidává se jen do některých slitin.



Shrnutí



Chalkogeny – prvky rudotvorné – se v přírodě nejčastěji vyskytují jako jednoduché anionty ve sloučeninách s kovy. Kyslík byl vzhledem ke svému významu probrán v kap. 2.2. Také v této skupině se s rostoucím protonovým číslem mění charakter prvku – od typicky nekovových kyslíku a síry až po ušlechtilý kov polonium. Na rozdíl od kyslíku mohou mít ostatní prvky také kladná oxidační čísla.

S vodíkem reagují chalkogeny na molekulové chalkogenvodíky, které se vyznačují toxicitou a výrazným zápachem. S kyslíkem tvoří oxidy v oxidačním stupni IV a VI. Vedle kyslíku je nejvýznamnějším prvkem skupiny síra, jejíž sloučeniny patří k velmi využívaným v laboratořích i různých průmyslových technologiích. Kyselina sírová je nejvíce vyráběnou sloučeninou vůbec a má využití v mnoha průmyslových odvětvích. Oxid siřičitý, který se do ovzduší dostává téměř výhradně lidskou činností, patří v průmyslových aglomeracích ke sloučeninám silně znečišťujícím životní prostředí. Selen má největší použití v polovodičové technice.



Opakování



5-1. Síra může mít na rozdíl od kyslíku kladná oxidační čísla, protože:

- a) může vytvářet i násobné vazby
- b) může použít d-orbitaly pro vznik dalších valenčních stavů
- c) má větší atomový poloměr
- d) může použít p-orbitaly pro vznik dalších valenčních stavů

5-2. Sulfidy jsou soli kyseliny:

- a) H_2Se
- b) H_2SO_4
- c) H_2S
- d) H_2SO_3

5-3. V pyritu FeS_2 má síra oxidační stupeň:

- a) -II
- b) +II
- c) -I
- d) -1/2

5-4. Který plyn způsobuje v ovzduší kyselá deště?

- a) SO_3
- b) HCl
- c) H_2S
- d) SO_2

5-5. Který plyn způsobuje černání stříbra na vzduchu?

- a) H_2S
- b) CO_2
- c) HCl
- d) SO_2

5-6. Která z uvedených solí kyseliny sirovovodíkové bude rozpustná ve vodě?

- a) FeS
- b) CuS
- c) K_2S
- d) Ag_2S

5-7. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) při teplotě 25°C je oxid siřičitý plynný a oxid sirový kapalný
- b) hořením síry a sulfidů vzniká SO_2
- c) reakcí SO_3 s vodou vzniká H_2SO_3
- d) síra i selen tvoří osmiatomové molekuly

5-8. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení

- a) všechny sírany jsou dobře rozpustné ve vodě
- b) v thiosíranech $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ mají atomy síry různá oxidační čísla
- c) reakcí H_2S s vodou vznikají hydrogensířičitany
- d) síra se dobře rozpouští ve vodě

5-9. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) zředěná H_2SO_4 za studena rozpouští neušlechtilé kovy za vývoje vodíku
- b) při míšení H_2SO_4 s vodou se uvolňuje velké množství tepla
- c) H_2SO_4 odnímá organickým látkám vodu a působí jejich uhelnatění
- d) horká koncentrovaná H_2SO_4 rozpouští jen neušlechtilé kovy za vývoje vodíku

5-10. Který z uvedených prvků se chová jako polovodič?

- a) tellur
- b) síra
- c) selen
- d) polonium

6. PRVKY 15. SKUPINY – p³



Studijní cíle



- Seznámit se s typickými vlastnostmi prvků 15. skupiny
- Poznat závislost charakteru prvků ve skupině na protonovém čísle
- Seznámit se s chováním nejdůležitějších prvků 15. skupiny – dusíku a fosforu a jejich sloučenin



Obsah



- 6.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 15. skupiny
- 6.2. Dusík
- 6.3. Fosfor
- 6.4. Arsen
- 6.5. Antimon
- 6.6. Bismut

6.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 15. skupiny

Prvky 15. skupiny mají pět valenčních elektronů, z toho tři nepárové v p-orbitalech. Od 3. periody mohou pro vytvoření valenčních stavů využívat také orbitály d.

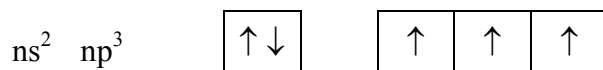
Záporné oxidační číslo je běžné jen u lehčích prvků.

Nejdůležitější údaje o prvcích jsou uvedeny v tabulce 6 – 1.

Tabulka 6 – 1 Základní údaje o prvcích 15. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)
7	N	Dusík	14,01	-III, -II, -I, I, II III, IV,V	3,1	-210,5
15	P	Fosfor	30,97	-III, I, III, (IV) V	2,1	44,1 (bílý)
33	As	Arsen	74,92	-III, III, V	2,0	817
51	Sb	Antimon	121,75	-III, III, V	2,0	630,5
83	Bi	Bismut	208,98	III, V	1,8	271

Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy prvků 15. skupiny lze graficky znázornit takto:



S rostoucím protonovým číslem se ve skupině projevuje **typický přechod od nekovů ke kovům** – **dusík a fosfor jsou nekovy, arsen a antimon polokovy a bismut se chová jako kov.** Současně klesá stabilita oxidačního stavu V.

Prvky vystupují **častěji v kladných oxidačních číslech**, v základním stavu mohou tvořit tři, v excitovaném (s výjimkou dusíku) pět jednoduchých vazeb. **Dusík se od ostatních prvků vazebnými schopnostmi odlišuje.** Vzhledem k poměrně nízké elektronegativitě vytvářejí prvky 15. skupiny většinou kovalentní vazby.

S vodíkem tvoří prvky této skupiny molekulové **hydridy** obecného vzorce **XH₃**. V těchto sloučeninách mají oxidační číslo -III. Jsou to **plynné, jedovaté, výrazně páchnoucí sloučeniny** s kovalentními vazbami. Jejich stálost klesá od NH₃ k BiH₃, při zahřívání se rozkládají na prvky.

Termického rozkladu těkavých hydridů AsH₃ a SbH₃ na prvky, při němž vzniká na chladném skleněném povrchu tzv. kovové zrcátko, se užívá k analytickému důkazu těchto prvků.

S kyslíkem tvoří prvky 15. skupiny **oxidy typu X₂O₃ a X₂O₅**. Dusík tvoří i řadu dalších oxidů, bismut jen jediný v oxidačním čísle III.

Acidobazický charakter oxidů se mění s rostoucím protonovým číslem prvku od kyselého po zásaditý. Oxid odvozený od oxidačního čísla V je vždy kyslejší než oxid téhož prvku s oxidačním číslem III.

6.2. Dusík

6.2.1. Vlastnosti dusíku

Dusík je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, ve vodě málo rozpustný. Tvoří **velmi stabilní dvouatomovou molekulu**. Díky tomu je **chemicky velmi stálý a málo reaktivní**.

Dusík je biogenní, pro živé organizmy nezbytný prvek. Podléhá koloběhu mezi živou a neživou přírodou. Do půdy se přidává ve formě dusíkatých hnojiv.

Dusík nemůže využít excitace elektronů do d– orbitalů (je ve 2. periodě). Může vytvořit tři kovalentní a jednu koordinačně kovalentní vazbu. **Často vytváří vazby násobné** – např. v molekule dusíku jsou atomy vázány trojnou vazbou N ≡ N. Ve sloučeninách se mohou vyskytovat i delokalizované π– vazby, což vede k výskytu sloučenin s různými oxidačními čísly dusíku.

6.2.2. Výskyt, výroba a použití dusíku

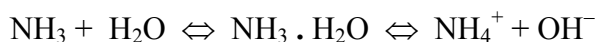
V přírodě je dusík obsažen **volný ve vzduchu (φ = 78,1 %)** nebo **vázaný v anorganických** (např. chilský ledek NaNO₃) **i organických sloučeninách** (např. **bílkoviny, chlorofyl**).

Průmyslově se **vyrábí výhradně frakční destilací kapalného vzduchu**. K přepravě se používají **ocelové lahve označené zeleným pruhem**.

Dusík se používá pro svou malou reaktivitu k vytváření inertní atmosféry, k hašení důlních požárů a k plnění žárovek. Je hlavní surovinou pro výrobu amoniaku. Kapalným dusíkem je významným chladicím médiem.

6.2.3. Amoniak NH₃

Amoniak je nejdůležitější sloučeninou dusíku. Je to bezbarvý, **jedovatý plyn pronikavého čpavého zápachu**. Je **snadno zkapalnitelný a dobře rozpustný ve vodě**. S vodou reaguje za tvorby hydrátu NH₃ · H₂O, který je jen částečně disociován. Proto se vodný roztok amoniaku chová jako slabá zásada.



Mezi všemi zúčastněnými částicemi se v roztoku ustaví rovnováha.

V amoniaku zůstává na dusíku **volný elektronový pár**, který může být využit pro koordinačně kovalentní vazbu, např. **při vzniku amonného kationtu**.



Plynný amoniak je poměrně stálá látka. Na vzduchu nehoří, ale **směs se vzduchem, obsahující 16 – 25 % NH₃, je explozivní**. **Kapalný amoniak je dobrým rozpouštědlem pro iontové sloučeniny a alkalické kovy**.

Laboratorně se amoniak připravuje **rozkladem amonných solí silnými zásadami**. Určité množství amoniaku vzniká i **v přírodě bakteriálním rozkladem živočišných a rostlinných organizmů**.

V průmyslu se amoniak vyrábí **přímou syntézou z prvků** na železném katalyzátoru při teplotě asi 500 °C a tlaku 20 – 100 MPa podle rovnice



Amoniak je po kyselině sírové druhou nejvíce vyráběnou sloučeninou. Slouží k výrobě různých sloučenin dusíku, zejména kyseliny dusičné, průmyslových hnojiv, amonných solí, apod. **Kapalný amoniak lze použít jako chladicí medium v chladicích strojích**.

Jeho **vodný roztok** je používán v laboratořích jako **slabá zásada i jako komplexotvorné činidlo**, dále slouží k odmašťování kovů a čištění skvrn z textilií. Distribuuje se ve formě 25 % roztoku.

Amoniak jako slabá zásada odebírá kyselinám proton a vytváří amonné soli, např.:



Amonné soli jsou tuhé, většinou bílé krystalické látky, obsahující **kation NH₄⁺**. Připravují se zaváděním amoniaku do roztoku kyseliny. **Jsou dobře rozpustné ve vodě** a jsou **zcela disociovány**. Kation NH₄⁺ je přibližně stejně velký jako kation K⁺.

Dusičnan amonný NH₄NO₃ se používá jako **průmyslové hnojivo** (ve směsi s vápenatými solemi) a k výrobě bezpečnostních trhavin.

Chlorid amonný NH₄Cl (salmiak) se používá k **čištění povrchu kovů** při pájení a je základem elektrolytu v tzv. suchých galvanických článcích (klasické monočlánky).

Nitridy jsou binární sloučeniny dusíku a vznikají náhradou všech tří atomů vodíku v NH₃ kovem. Technický význam mají nitridy d– prvků s kovovou strukturou, které **jsou velmi tvrdé, žáruvzdorné, elektricky vodivé a chemicky odolné**. Často nemají stechiometrické složení (tzv. nedaltonické sloučeniny).

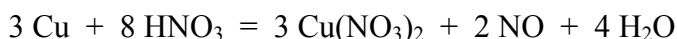
Azoimid HN₃ je **silně explozivní kapalina** se strukturou H–N–N–N. S vodou reaguje za vzniku středně silné kyseliny azidovodíkové. Její soli – **azidy**, zejména azidy některých **těžkých kovů** (Cu, Ag, Pb, Hg), **jsou prudce explozivní**. Rozkladem uvolňují velký objem dusíku. Azid sodný se používá v **air-bagu**.

6.2.4. Oxidy dusíku

Dusík tvoří s kyslíkem pět oxidů. **Všechny obsahují násobné, často delokalizované vazby.** Oxidy dusíku vznikají **v přírodě** v ovzduší **účinkem blesků**, ale **nejvíce spalováním motorových paliv a následnou reakcí zplodin se vzduchem.** Prvotně vzniká NO, který se dále oxiduje. Směs vzniklých oxidů se označuje NO_x.

Oxid dusný N₂O (rajský plyn) je bezbarvý plyn příjemného zápachu. Pro **své narkotické účinky** se používá v lékařství. Ve vodě se nerozpouští.

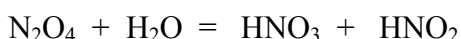
Oxid dusnatý NO je bezbarvý, ve vodě málo rozpustný plyn. Vzniká přímou syntézou z prvků nebo oxidací amoniaku. Uvolňuje se také při rozpouštění kovů v kyselině dusičné, např.:



Na vzduchu se rychle oxiduje na oxid dusičitý.

Oxid dusitý N₂O₃ nemá praktický význam, je anhydridem kyseliny dusité.

Oxid dusičitý existuje ve formě bezbarvého dimeru N₂O₄ nebo hnědočerveného monomeru NO₂. Při teplotách pod 150 °C je mezi oběma formami rovnovážný stav, při vyšších teplotách je plyn ve formě monomeru. NO₂ je konečným produktem oxidace NO kyslíkem. Ve vodě se rozpouští za vzniku směsi kyselin dusičné a dusité



Oxid dusičný N₂O₅ je relativně stálá tuhá bezbarvá látka. Při zahřívání se explozivně rozkládá. Má silně kyselé charakter a je anhydridem kyseliny dusičné.

6.2.5. Oxokyseliny dusíku a jejich soli

Kyselina dusitá HNO₂ je nestálá, rozkládá se na NO a HNO₃. Její vodný roztok je slabou kyselinou. Praktický význam mají její soli – dusitany.

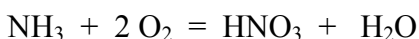
Dusitany jsou poměrně stálé sloučeniny, dobře rozpustné ve vodě. Mohou působit jako oxidační i redukční činidla. V prvním případě dochází k redukci N^{III} na N^{II} a vzniká NO, ve druhém případě k oxidaci N^{III} na N^V a vznikají dusičnany.

Dusitany jsou karcinogenní, jejich obsah ve vodě svědčí o její závadnosti a musí se sledovat. **Velmi nebezpečné jsou dusitany pro kojence a malé děti.**

Kyselina dusičná HNO₃ je bezbarvá, na vzduchu dýmající kapalina. Je to **silná kyselina se silnými oxidačními účinky.** Neomezeně se mísí s vodou, vytváří s ní azeotropní směs obsahující cca 68,5 % HNO₃. **Rozpouští všechny neušlechtilé a většinu ušlechtilých kovů** (kromě těch nejušlechtlejších – Au, Pt, Ir, Rh a těch, které se pasivují – Ti, Nb a Ta). Od pradávna se HNO₃ pod názvem **lučavka** používala **k oddělení zlata od stříbra.**

Lučavka královská je směs koncentrovaných kyselin chlorovodíkové a dusičné v objemovém poměru 3 : 1, která rozpouští i zlato a některé platinové kovy.

HNO₃ je jednou z deseti látek s největší produkcí. Vyrábí se podle sumární rovnice



Oxidací amoniaku vzduchem na Pt – katalyzátoru při teplotě 500 °C vznikne NO, ten se oxiduje vzdušným kyslíkem na NO₂. Zaváděním NO₂ do vody vzniká HNO₃ a NO, který se vrací do výroby.

Kyselina dusičná má široké použití – z větší části slouží k výrobě dusičnanů a dusíkatých hnojiv (především NH_4NO_3), dále k výrobě plastů, výbušnin, léčiv, barviv, v organické chemii k nitracím, atd.

Dusičnany jsou relativně stálé látky, **všechny jsou dobře rozpustné ve vodě**. V roztaveném stavu mají **silné oxidační účinky**.

6.3. Fosfor

6.3.1. Vlastnosti fosforu

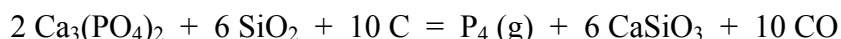
Fosfor se výrazně odlišuje od dusíku fyzikálními vlastnostmi i typem vazeb. Netvoří běžně násobné vazby, ale má sklon k řetězení. Je to pevná látka, vyskytující se ve třech alotropických modifikacích:

- **Bílý fosfor** – je bezbarvá až bílá, voskově měkká látka, nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v sírouhlíku. Bílý fosfor je prudce jedovatý, velmi reaktivní a na vzduchu samozápalný, proto se přechovává pod vodou. Je složen ze čtyřatomových molekul P_4 .
- **Červený fosfor** – vzniká zahříváním bílého fosforu v inertní atmosféře. Má polymerní řetězovitou strukturu, je málo reaktivní, nerozpustný a není samozápalný ani jedovatý. Se silnými oxidačními činidly reaguje explozivně.
- **Černý fosfor** – vzniká zahříváním bílého fosforu za velmi vysokých tlaků nebo na katalyzátoru. Jde o vysokopolymerní látku, vzhledem i elektrickou vodivostí podobnou grafitu.

6.3.2. Výskyt, výroba a použití fosforu

V přírodě se fosfor vyskytuje **pouze vázaný**, zejména jako apatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, kde X je halogen nebo skupina OH^- . **Fosfor je také součástí živé přírody**, je obsažen v zubní sklovině, kostech a exkrementech živočichů.

Fosfor se vyrábí z apatitu redukcí uhlíkem (koksem) v elektrické peci za vysokých teplot a v přítomnosti SiO_2 . Oxid křemičitý vytěsňuje z apatitu P_2O_5 a ten se už snadno redukuje na P_4 .



Fosfor se používá k výrobě kyseliny fosforečné (cca 80 %), zbytek k výrobě dalších sloučenin fosforu, zápalek a pro pyrotechnické účely.

6.3.3. Fosfan PH_3

Fosfan je obdobou amoniaku, je ale těkavější a méně stálý. Je to bezbarvý, jedovatý, odporně páchnoucí plyn. Je jen slabě zásaditý.

Fosfoniový kation PH_4^+ je obdobou amonného iontu, ale jeho sloučeniny jsou nestálé.

Fosfidy jsou binární sloučeniny fosforu s kovy, které lze odvodit náhradou atomu vodíku ve fosfanu. Častěji vznikají přímou syntézou z prvků. Technický význam mají **fosfidy s kovovou strukturou**, které fosfor tvoří s d- prvky. Ty jsou tvrdé a elektricky vodivé (podobně jako nitridy).

6.3.4. Oxidy fosforu

Oba existující oxidy fosforu tvoří diméry s tetraedrickou molekulovou strukturou.

Oxid fosforitý P_4O_6 vzniká hořením fosforu při nedostatku kyslíku. Jde o bílou, krystalickou, prudce jedovatou látku. Snadno se oxiduje na P_4O_{10} . Ve vodě se rozpouští na kyselinu trihydrogenfosforitou.

Oxid fosforečný P_4O_{10} se připravuje spalováním fosforu v přebytku vzduchu. Je to bílá sněhovitá látka, která po osvětlení silně zeleně fosforeskuje. Při teplotě 360 °C sublimuje.

Oxid fosforečný je silně hygroskopický, prudce reaguje s vodou za vzniku různých kyselin fosforečných. Jeho afinita k vodě je tak velká, že látkám odnímá i vodu pevně vázanou v molekule, např. v kyselině dusičné nebo sírové. Přitom vznikají anhydridy příslušných kyselin. Z těchto důvodů se P_4O_{10} používá jako účinné vysoušedlo, např. pro sušení plynů.

6.3.5. Oxokyseliny fosforu a jejich soli

Kyselina trihydrogenfosforitá H_3PO_3 i její soli fosforitany jsou silnými redukčními činidly.

Reakcí P_4O_{10} s vodou vzniká řada kyselin s různým poměrem molekul vody a oxidu. Při poměru vody a oxidu 3 : 1 vzniká kyselina trihydrogenfosforečná. S klesajícím počtem molekul vody dochází ke vzniku vícejaderných kyselin fosforečných se společně sdílenými atomy kyslíku.

Kyselina trihydrogenfosforečná H_3PO_4 je bílá krystalická látka s nízkým bodem tání (43,2 °C), snadno rozpustná ve vodě. Je to trojsytná, středně silná kyselina, která tvoří tři řady solí – dihydrogenfosforečnany $H_2PO_4^-$, hydrogenfosforečnany HPO_4^{2-} a fosforečnany PO_4^{3-} .

Kyselina trihydrogenfosforečná a její soli mají široké použití. **Kyselina slouží k povrchovým úpravám kovů (fosfátování) a jako odrezovač.**

Fosforečnany (fosfáty) většiny kovů jsou ve vodě prakticky nerozpustné, rozpouštějí se jen fosforečnany alkalických kovů a fosforečnany amonné. Hydrogen- a dihydrogenfosforečnany jsou mnohem rozpustnější a jsou základním materiálem pro výrobu důležitého minerálního hnojiva – superfosfátu.

Fosforečnany alkalických kovů jsou zásadité. Protože s vápenatými a hořečnatými ionty tvoří nerozpustné fosforečnany, **mají schopnost snižovat tvrdost vody**. Proto se přidávaly do pracích prášků. Fosfáty však **současně podporují růst vodních řas a sinic** a vodu tím silně znečišťují. Z těchto důvodů je v poslední době jejich užívání v pracích prostředcích zakázáno.

Kyselina hydrogenfosforečná $(HPO_3)_n$ (metafosforečná) je na rozdíl od HNO_3 sklovitá látka, obsahující základní částice spojené vazbami $-P-O-P-$ do velkých polymerních molekul. Podobnou strukturu mají **její soli, tzv. metafosforečnany**.

Metafosforečnany alkalických kovů jsou dobře rozpustné ve vodě. Jejich polymerní anionty jsou schopny vázat kationty kovů. Používá se jich ke změkčování vody.

6.4. Arsen

Arsen se po chemické stránce podobá fosforu, jeho sloučeniny jsou ale méně stálé. **V přírodě** se arsen nachází většinou **ve sloučeninách**, jen vzácně ryzí. Významnými minerály jsou disulfid-diarsenid železnatý – arsenopyrit $FeAsS$, auripigment As_2S_3 a nikelin $NiAs$, které bývají součástí sulfidických rud.

Arsen se vyskytuje ve dvou alotropických modifikacích:

- **Kovový (šedý) arsen** je ocelově šedá, kovově lesklá, křehká a málo vodivá látka. Při teplotě 633 °C kovový arsen sublimuje a plynná fáze obsahuje molekuly As_4 . Páry arsenu páchnou po česneku.
- **Žlutý arsen** je metastabilní fáze, která vzniká prudkým ochlazením par arsenu. Rychle se mění v šedou modifikaci. Žlutý arsen je obdobou bílého fosforu – je to měkká voskovitá látka.

Arsen se používá jako přísada do ložiskových kovů, některých bronzů a do olova na výrobu broků.

Všechny jeho rozpustné sloučeniny jsou jedovaté a používají se např. jako herbicidy.

Arsan AsH_3 je bezbarvý, **silně páchnoucí, prudce jedovatý plyn**. Je nestálý, termicky se rozkládá na prvky, přičemž **na skle vytváří tzv. arsenové zrcátko**. Dalším zahřátím lze vrstvičku arsenu odsublimovat. Tento důkaz arsenu je tak citlivý, že se používá i v kriminalistice k prokázání otravy arsenikem.

Při oxidaci kyslíkem tvoří arsen jen oxid arsenitý, podobných vlastností i struktury jako P_4O_6 . Oxid arseničný lze připravit jen oxidací As pomocí HNO_3 .

Oxid arsenitý As_4O_6 (arsenik) je prudce jedovatá látka, vznikající hořením arsenu na vzduchu. Se zásaditými oxidy dává arsenitany, které lze zoxidovat na arseničnany. As_4O_6 se používá jako jed na myši a krysy.

6.5. Antimon

Antimon tvoří podobné sloučeniny jako arsen, projevuje se u něj ale výraznější kovový charakter. **Stálejší jsou sloučeniny Sb^{III} než sloučeniny Sb^{V}** .

V přírodě antimon **doprovází zejména sulfidy mědi, olova a stříbra**, ryzí se vyskytuje zřídka. Technický význam mají minerály antimonit Sb_2S_3 (surma) a pyrargirit Ag_3SbS_3 .

Antimon také tvoří **několik alotropických modifikací**. Za normálních podmínek je běžná „kovová“ modifikace – stříbrolesklá křehká látka kovového vzhledu. Žlutý antimon, strukturou podobný bílému fosforu, je málo stálý.

Antimon podobně jako arsen sublimuje, v plynné fázi obsahuje **molekuly Sb_4** .

Antimon se vyrábí pražením antimonitu a redukcí vzniklého oxidu uhlíkem. Používá se k výrobě slitin s olovem (tzv. tvrdé olovo se 6 – 22 % Sb) nebo s olovem a cínem (liteřina).

Stiban SbH_3 je nestálá plynná látka, rozkládající se zahřátím na prvky za vytvoření antimonového „zrcátka“ na povrchu skla. Vrstvička kovového antimonu však na rozdíl od arsenového zrcátka netěká, což umožňuje rozlišení sloučenin arsenu a antimonu.

S kyslíkem tvoří antimon **podobné oxidy jako fosfor**.

Oxid antimonitý Sb_4O_6 vzniká jako bílý dým při hoření antimonu na vzduchu. Je amfoterní, se silnými kyselinami reaguje za vzniku antimonitých solí, s alkalickými hydroxidy poskytuje antimonitany. Používá se jako bílý pigment do emailů.

Oxid antimoničný Sb_2O_5 vzniká oxidací antimonu HNO_3 . Je nestálý a má stejně jako všechny sloučeniny Sb^{V} oxidační vlastnosti.

6.6. Bismut

Bismut se od ostatních prvků 15. skupiny vlastnostmi značně odlišuje, je už **téměř typickým kovem**. Je to narůžovělá, lesklá, křehká tuhá látka. **Má nízkou teplotu tání a je špatným vodičem tepla i elektřiny.**

V přírodě se vyskytuje ryzí i ve sloučeninách, zejména jako oxid – **okr bismutový** Bi_2O_3 a sulfid – bismuthin (leštěnec bismutový) Bi_2S_3 .

Bismut se vyrábí redukcí oxidických rud uhlíkem. Sulfidické rudy je třeba napřed převést oxidačním pražením na oxidy.

Bismut slouží **k výrobě snadno tavitelných slitin**, např. pro výrobu elektrických pojistek. Je to např. **Woodův kov** ($\text{Cd} : \text{Sn} : \text{Pb} : \text{Bi} = 1 : 1 : 2 : 4$) s teplotou tání 71°C nebo **Roseův kov** ($\text{Sn} : \text{Pb} : \text{Bi} = 1 : 1 : 2$) s teplotou tání 94°C . **Tyto slitiny tají i v horké vodě.**

Nejstabilnější jsou sloučeniny bismutu odvozené od oxidačního čísla III. Mnohé z nich mají i iontový charakter.

Oxid bismutitý Bi_2O_3 je žlutý prášek výrazně zásaditých vlastností. S kyselinami poskytuje soli bismutité, resp. oxidobismutité, obsahující kationty bismutylu BiO^+ . Oxid bismutitý se používá ve sklářství na výrobu optických skel s vysokým indexem lomu.

Sloučeniny Bi^V jsou nestálé, mají silné oxidační vlastnosti.



Shrnutí



Charakter prvků 15. skupiny se s protonovým číslem výrazně mění – dusík a fosfor jsou nekovy, arsen a antimon polokovy a bismut je kov. V přírodě jsou nejvíce zastoupeny první dva prvky, ostatní jsou poměrně vzácné.

Dusík je biogenní prvek, podléhá koloběhu v biogeochemickém cyklu voda – půda – vzduch. Tvoří hlavní, velmi stabilní součást vzduchu. Jeho důležitou sloučeninou je amoniak, využívaný k výrobě kyseliny dusičné, amonných hnojiv i jako chladicí medium. Dusík s kyslíkem vytváří celou řadu oxidů, které vznikají i v přírodě, např. účinkem blesků, ale hlavně lidskou činností – oxidací dusíku při hoření paliv na vzduchu.

Nejdůležitější kyselinou dusíku je kyselina dusičná. Má silné oxidační účinky, rozpouští většinu neušlechtilých a řadu ušlechtilých kovů. HNO_3 i dusičnany mají velké využití při výrobě průmyslových hnojiv, plastů, léčiv, výbušnin, barviv, apod.

Fosfor je biogenní prvek, je součástí rostlinných i živočišných těl. Z anorganických sloučenin jsou nejvýznamnější soli kyselin fosforečných – fosforečnany. V nerostné přírodě jsou pro svou nerozpustnost nejrozšířenější fosforečnany vápenaté a hořečnaté. Jejich malé rozpustnosti se využívá k odstraňování tvrdosti vody.

Arsen se v přírodě vyskytuje ve formě arsenidů jako součást sulfidických kovových rud. Všechny jeho rozpustné sloučeniny jsou velmi jedovaté. Při důkazu přítomnosti arsenu se i v kriminalistice využívá schopnosti arsenu sublimovat.

Antimon i bismut jsou poměrně vzácné prvky. Oxidy antimonu jsou kyselinotvorné, jediný oxid bismutu je zásadotvorný. Hlavní uplatnění mají oba prvky ve slitinách. Přítomnost antimonu zvyšuje tvrdost olovených slitin, slitiny bismutu vynikají nízkými teplotami tání a využívají se ve formě nízkotajících slitin např. na výrobu pojistek.



Opakování



6-1. Vyberte **jediné NESPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) NO se oxiduje na vzduchu na NO_2
- b) všechny prvky 15. skupiny patří mezi nekovy
- c) dusík na rozdíl od fosforu nemůže využívat orbitály d
- d) k vytvoření oxidačního stupně V využívá dusík koordinační vazbu

6-2. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení: Amonný kation vzniká z amoniaku

- a) uvolněním elektronu
- b) přijetím protonu
- c) redukcí
- d) reakcí s molekulárním vodíkem

6-3. Vyberte oxid dusíku, který způsobuje hnědé zbarvení plynů při rozpouštění kovů v HNO_3 ?

- a) NO_2
- b) N_2O_3
- c) NO
- d) N_2O_4

6-4. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení: HNO_3 rozpouští

- a) jen neušlechtilé kovy za vývoje H_2
- b) jen neušlechtilé kovy za vývoje NO
- c) většinu neušlechtilých a řadu ušlechtilých kovů za vývoje H_2
- d) většinu neušlechtilých a řadu ušlechtilých kovů za vývoje NO

6-5. Která z modifikací fosforu je prudce jedovatá a samozápalná?

- a) všechny tři modifikace
- b) bílý fosfor
- c) červený fosfor
- d) černý fosfor

6-6. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) fosfidy kovů jsou velmi tvrdé a elektricky vodivé látky
- b) bílý fosfor je ve vodě rozpustný
- c) všechny fosforečnany jsou dobře rozpustné ve vodě
- d) kyselina fosforečná vzniká rozpouštěním fosfanu ve vodě

6-7. Který z uvedených oxidů je zásadotvorný?

- a) Sb_2O_3
- b) As_2O_3
- c) Bi_2O_3
- d) As_2O_5

6-8. Vyberte trojici prvků, v níž **VŠECHNY** prvky tvoří v elementárním stavu víceatomové molekuly:

- a) As, Sb, Bi
- b) N, As, Bi
- c) P, Sb, Bi
- d) N, P, As

7. PRVKY 14. SKUPINY – p²



Studijní cíle



- Seznámit se s typickými vlastnostmi prvků 14. skupiny
- Seznámit se podrobněji s vlastnostmi uhlíku a křemíku i jejich sloučenin
- Poznat základní vlastnosti uhlovodíků
- Poznat přírodní zdroje uhlíku a jejich zpracování
- Poznat technicky důležité křemičitanové materiály



Obsah



- 7.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 14. skupiny
- 7.2. Uhlík
- 7.3. Křemík
- 7.4. Germanium
- 7.5. Cín
- 7.6. Olovo

7.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 14. skupiny

Uhlík je typický nekov, křemík a germanium jsou polokovy a cín s olovem jsou typické kovy. U křemíku převažují nekovové vlastnosti. Záporné oxidační číslo je běžné jen u uhlíku a křemíku.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 7 – 1.

Tabulka 7 – 1 Základní údaje o prvcích 14. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Tvrдость (Mohs)
6	C	Uhlík	12,01	-IV až IV	2,5	Diamant 10 Grafit 1
14	Si	Křemík	28,09	-IV, IV	1,9	7,0
32	Ge	Germanium	72,59	(II), IV	2,0	6,2
50	Sn	Cín	118,69	II, IV	1,9 (IV) 1,7 (II)	1,8
82	Pb	Olovo	207,19	II, IV	1,8 (IV) 1,6 (II)	1,5

Prvky 14. skupiny mají **čtyři valenční elektrony**, z toho dva nepárové v p-orbitalech. všechny mohou vytvářet čtyři kovalentní vazby. Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 14. skupiny lze graficky znázornit takto:

$ns^2 \quad np^2$



Elektronegativita prvků 14. skupiny **klesá s rostoucím protonovým číslem**. Na vlastnostech prvků se tento trend projevuje přechodem od nekovového ke kovovému charakteru prvků.

Všechny prvky 14. skupiny se váží kovalentními vazbami, určitou iontovost vykazují vazby uhlíku a křemíku v některých karbidech a silicidech.

Uhlík jako jediný ze skupiny tvoří i násobné vazby, křemík a těžší prvky se mohou díky volným d-orbitalům vázat také koordinačně kovalentními vazbami.

Prvky této skupiny mají schopnost řetězení, tj. tvorby vazeb mezi stejnými atomy. Zcela mimořádnou schopnost vytvářet dlouhé rozvětvené řetězce má uhlík, u dalších prvků je tato tendence i maximální počet spojených atomů výrazně menší.

S vodíkem tvoří prvky 14. skupiny **molekulové hydridy obecného typu XH_4** . Díky řetězení vzniká řada sloučenin typu X_nH_{2n+2} , přičemž n (počet spojených atomů) klesá od vysoké hodnoty u uhlíku až na hodnotu $n = 1$ u olova.

S kyslíkem reagují prvky za vzniku **oxidů**, odvozených **od oxidačních čísel IV a II**. Oxidy uhličitý a křemičitý mají kyselý charakter, PbO je zásadotvorný. Oxid uhelnatý s vodou nereaguje, ostatní oxidy jsou amfoterní.

Nejpevnějších vazeb s vodíkem dosahuje uhlík, kdežto **křemík a ostatní prvky jsou pevněji vázány na kyslík**. Proto jsou nejrozšířenějšími sloučeninami uhlíku uhlovodíky, zatímco u křemíku to jsou křemičitany.

Uhlík a křemík tvoří stálější sloučeniny v oxidačním čísle IV, cín a olovo má stabilnější sloučeniny odvozené od oxidačního čísla II.

7.2. Uhlík

7.2.1. Vlastnosti uhlíku

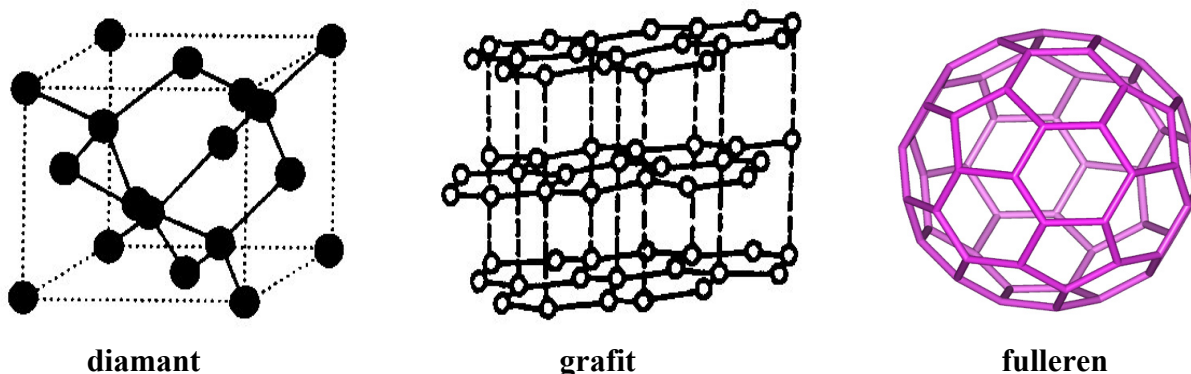
Uhlík je tuhý nekovový prvek. Volný existuje v alotropických modifikacích – **diamantu a grafitu**, které se svými vlastnostmi velmi liší. Méně známou modifikací je **fulleren**.

Diamant má typickou **atomovou strukturu**. Každý atom uhlíku je v tetraedrickém uspořádání obklopen dalšími čtyřmi uhlíkovými atomy. Vazby mezi atomy jsou rovnocenné, kovalentní a velmi pevné. Z jejich síly vyplývají charakteristické vlastnosti diamantu – jeho mimořádná tvrdost, vysoká teplota tání i malá reaktivita. Na vzduchu diamant hoří na CO_2 , zahříváním nad $1\,800\,^{\circ}C$ bez přístupu vzduchu přechází v druhou modifikaci – grafit.

Grafit je měkká, snadno štěpitelná látka s **vrstevnatou strukturou**. Ve vrstvách je každý atom uhlíku pevně vázán se třemi dalšími uhlíkovými atomy. Čtvrté elektrony vytvářejí delokalizovanou vazbu π . Mezi vrstvami působí jen slabé mezimolekulární síly. Toto uspořádání umožňuje vzájemný posun jednotlivých vrstev a tím štěpitelnost grafitu. Pohyblivé π - elektrony způsobují tepelnou i elektrickou vodivost grafitu.

Fulleren je modifikací s molekulovou krystalickou stavbou. Střídáním pěti- a šestičlenných kruhů se uhlíkatá plocha zakřivuje a vznikají kulové útvary se 60 atomy uhlíku. Fullereny vznikají při laserovém vypařování grafitu.

Obr. 3 Struktura alotropických modifikací uhlíku



Chemická reaktivita uhlíku závisí na jeho struktuře, mikrokrytalický uhlík je reaktivnější než grafit. Za vyšších teplot se uhlík slučuje s vodíkem, kyslíkem, halogeny, sírou, dusíkem a s mnoha kovy tvoří karbidy.

7.2.2. Výskyt a použití uhlíku

Uhlík se v přírodě vyskytuje jednak **volný**, jednak **vázaný** v anorganických a zejména organických sloučeninách. Díky jeho schopnostem vytvářet nejrůznější typy řetězců existuje obrovské množství sloučenin odvozených od uhlovodíků. **Chemie uhlíku je předmětem široké samostatné oblasti – organické chemie.**

Stabilnější modifikací uhlíku je grafit, ale za normálních podmínek samovolná přeměna diamantu na grafit neprobíhá. Umělé diamanty se vyrábějí pro průmyslové účely při teplotách kolem 3 000 K a tlaku 10 000 MPa.

V přírodě se většina uhlíku nachází **ve formě uhlí, ropy a zemního plynu**, z anorganických sloučenin především **ve formě uhličitánů**.

Uhlík je stavebním prvkem všech rostlinných i živočišných organismů a je součástí tzv. biochemického uhlíkového cyklu. Jde o soubor přírodních procesů, kdy rostliny při fotosyntéze přijímají CO_2 ze vzduchu a za uvolnění kyslíku použijí získaný uhlík na stavbu svých těl. Živočiškové přijímají O_2 a při dýchání uvolní CO_2 , vzniklý zpracováním organické hmoty v těle.

Uhličitany kovů, s výjimkou prvků 1. skupiny, jsou málo rozpustné ve vodě a mnohé **patří k horotvorným minerálům**.

Diamant se používá ve **šperkařství** a k **výrobě řezných a vrtných nástrojů**. Práškový (uměle vyrobený) diamant slouží jako **brusný materiál**.

Z **grafitu** se vyrábějí různé **elektrody, žáruvzdorné materiály, tužky, mazadla, pigmenty** a náterové hmoty. V jaderných elektrárnách se grafitové tyče užívají k zachycování a zpomalování neutronů, jako tzv. **moderátory**.

7.2.3. Uhlovodíky

Uhlík tvoří s vodíkem celou řadu binárních sloučenin – uhlovodíků. Atomy uhlíku jsou spojeny do základního řetězce a každý, k těmto vazbám nevyužitý elektron, tvoří jednoduchou vazbu s vodíkem. Studium uhlovodíků a jejich derivátů se zabývá **organická chemie**.

Velká různorodost a počet uhlovodíků je dána mimořádnými vlastnostmi uhlíku :

- schopností atomů uhlíku vytvářet čtyři vazby,
- schopností vytvářet variabilní řetězce i s velmi vysokým počtem uhlíkových atomů,
- schopností vytvářet násobné vazby.

Uhlovodíky se rozdělují podle několika kritérií:

a) Dělení uhlovodíků podle struktury:

- Acyklické (alifatické) uhlovodíky mají otevřený, přímý nebo rozvětvený řetězec. Mohou obsahovat jednoduché i násobné vazby.
- Alicyklické uhlovodíky mají uhlíkové atomy spojené do kruhu, který může obsahovat i přes 30 uhlíkových atomů. Nejstálejší jsou kruhy s 5 nebo 6 uhlíkovými atomy.
- Aromatické uhlovodíky jsou zvláštní podskupinou alicyklických uhlovodíků. Obsahují vždy nejméně jedno benzenové jádro, tj. útvar se šestičlenným kruhem, v němž se vyskytují delokalizované π -vazby necelistvého řádu. Struktura a vazby v typickém představiteli aromatických uhlovodíků – benzenu, byly probrány v předmětu Chemie I.

b) Dělení uhlovodíků podle charakteru vazeb (s otevřeným i uzavřeným řetězcem):

- Nasycené uhlovodíky obsahují jen jednoduché vazby mezi atomy uhlíku.
- Nenasycené uhlovodíky obsahují nejméně jednu násobnou vazbu (dvojnou, trojnou). Do této skupiny patří také aromatické uhlovodíky.

Fyzikální vlastnosti uhlovodíků závisejí na počtu atomů uhlíku a vodíku v molekule a také na její struktuře. Čím je více atomů uhlíku v řetězci, tím vyšší jsou např. teploty tání a varu. Nasycené uhlovodíky s jedním až čtyřmi atomy uhlíku ($C_1 - C_4$) jsou plynné, uhlovodíky $C_5 - C_{16}$ jsou kapalné až olejovité, uhlovodíky s vyšším počtem atomů uhlíku jsou tuhé látky.

Chemické vlastnosti uhlovodíků závisí hlavně na typu vazby mezi uhlíkovými atomy.

Jednoduché vazby σ mezi uhlíkovými atomy jsou velmi stálé a proto **chemické reakce probíhají hlavně na vazbách uhlík – vodík**. Vodíkový atom se přitom nahrazuje jiným prvkem nebo skupinou prvků. Takovým reakcím se říká **substituce** (náhrada).

Násobné vazby obsahují pevnou vazbu σ a jednu nebo dvě méně pevné vazby π . Ty jsou situovány mimo spojnicí jader sousedních atomů uhlíku a mohou se vnějším zásahem snadno rozštěpit. Proto jsou nenasycené uhlovodíky mnohem reaktivnější než uhlovodíky nasycené.

Při reakci nenasyceného uhlovodíku s jinou molekulou se na každý původně dvojně nebo trojně vázaný atom uhlíku připojí část druhé molekuly a původní dvojná vazba přejde v jednoduchou (trojná vazba ve dvojnou). Tento typ reakce se nazývá **adice** (na vazbě uhlík – uhlík).

Deriváty uhlovodíků jsou sloučeniny, získané náhradou jednoho nebo více vodíkových atomů v uhlovodíku atomem jiného prvku (např. kyslíkem, sírou, halogenem) nebo skupinou atomů (např. $-OH$, $-NO_2$, $-COOH$).

Důsledkem schopnosti uhlíkových atomů řetězit se je tzv. **homologie uhlovodíků** i jejich derivátů. Od jednoduchých základních sloučenin (např. methanu, ethenu, ethinu) lze vytvořit řady, v nichž má každý následující člen v řetězci o jednu skupinu $-CH_2-$ více. Vznikají tím tzv. homologické řady.

Názvosloví uhlovodíků se odvozuje od nejjednodušších sloučenin. První čtyři uhlovodíky mají nesystematické, tzv. triviální názvy, počínaje pentanem je název odvozen od řeckých číslovek s koncovkou, která popisuje typ vazeb v řetězci.

- Uhlovodíky, obsahující jen **jednoduché vazby**, mají koncovku **–an** (obecně **alkany**).
- Uhlovodíky s **dvojnou vazbou** mají koncovku **–en** (obecně **alkeny**).
- Sloučeniny s **trojnou vazbou** mají koncovku **–in** (obecně **alkiny**).
- Uhlovodíky s **uzavřeným řetězcem** mají v názvu předponu **cyklo-** (např. cyklohexan).
- **Benzenoidní aromatické uhlovodíky** mají obecný název **areny** a jejich názvosloví je většinou triviální.

Příklady názvosloví methanové řady uhlovodíků jsou uvedeny v tabulce 7 – 2:

Tabulka 7 – 2 Názvosloví nejjednodušších uhlovodíků metanové řady

	Uhlovodíky s otevřeným řetězcem					
Obecný název	Alkany		Alkeny		Alkiny	
Vazba	jednoduchá		dvojná		trojná	
Obecný vzorec	C_nH_{2n+2}		C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}	
Název a vzorec	methan	CH ₄	–	–	–	–
	ethan	C ₂ H ₆	ethen	C ₂ H ₄	ethin	C ₂ H ₂
	propan	C ₃ H ₈	propen	C ₃ H ₆	propin	C ₃ H ₄
	butan	C ₄ H ₁₀	buten	C ₄ H ₈	butin	C ₄ H ₆
	pentan	C ₅ H ₁₂	penten	C ₅ H ₁₀	pentin	C ₅ H ₈

7.2.4. Oxidy uhlíku

Uhlík vytváří dva oxidy – oxid uhelnatý a oxid uhličitý.

Oxid uhelnatý CO je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, velmi málo rozpustný ve vodě. **Není anhydridem** žádné kyseliny.

Je prudce jedovatý, protože se váže v krvi přednostně na atom železa v hemoglobinu (vzniká karboxyhemoglobin) a **blokuje tím přenos kyslíku v organismu**.

Uhlík **je** s kyslíkem v molekule **vázán trojnou vazbou** (stejnou strukturu má molekula dusíku). Proto je oxid uhelnatý za nízkých teplot málo reaktivní. Za zvýšené teploty se CO snadno oxiduje na CO₂, tzn. působí jako redukční činidlo.

S d– prvky 5. až 10. skupiny vytváří oxid uhelnatý stabilní karbonyly, např. Fe(CO)₅. Jsou to těkavé látky, jejichž tepelným rozkladem je možno získat mimořádně čisté práškové kovy.

Oxid uhelnatý vzniká nedokonalým spalováním uhlíkatých materiálů (při nedostatku kyslíku) vždy společně s CO₂. Vzájemné reakce obou oxidů, elementárního uhlíku a vodní páry mají velký význam v metalurgii, plynárenství a syntéze organických látek.

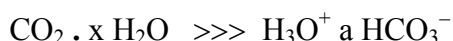
Oxid uhličitý CO₂ je bezbarvý plyn slabě kyselé chuti. Je konečným produktem oxidace uhlíkatých látek. Je součástí koloběhu kyslíku a uhlíku v přírodě.

Je dobře zkapalnitelný, jeho kritická teplota je +31 °C, v tlakových lahvích se přepravuje v kapalném stavu. Při náhlé expanzi se prudce ochladí a ztuhne na bílou látku podobnou sněhu – suchý led. Tuhý CO₂ za normálního tlaku sublimuje a tím se ochlazuje na teplotu pod -70 °C. **CO₂ se rozpouští ve vodě**, vzniká při tom **hydrát CO₂ . x H₂O**, který je v rovnováze s ionty

slabé kyseliny uhličitě H_2CO_3 . Používá se jako chladicí medium, ve sněhových hasících přístrojích a v potravinářství.

7.2.5. Kyselina uhličitá a její soli

Kyselina uhličitá H_2CO_3 je **slabá kyselina**, kterou nelze izolovat v čistém stavu. Vzniká rozpouštěním CO_2 ve vodě. Je jen **málo disociovaná** a její vodný roztok obsahuje hydratovaný oxid uhličitý a jen málo iontů H_3O^+ a HCO_3^- .



Je to dvojsytná kyselina, odvozují se od ní dvě řady solí: hydrogenuhličitany a uhličitany.

Hydrogenuhličitany všech kovů jsou ve vodě **dobře rozpustné**. Význam mají hydrogenuhličitany prvků 2. skupiny, které jsou rozpuštěny v přírodních vodách a způsobují tzv. přechodnou tvrdost (viz **kap. 2.3.3.**). Zahříváním se z nich uvolňuje CO_2 a přecházejí v nerozpustné uhličitany.



Reakce probíhá za určitých podmínek oběma směry a **je také základem tzv. krasových jevů**. Průběh zleva doprava popisuje růst krápníků, průběh zprava doleva rozpouštění vápence vlivem vlhkosti a oxidu uhličitého.

Uhličitany jsou látky v přírodě hojně rozšířené jako **velmi nerozpustné a horotvorné minerály**, jde ale prakticky jen o soli prvků 2. skupiny PSP – **vápenec CaCO_3 , magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$** .

Uhličitany prvků 1. skupiny jsou naopak **dobře rozpustné ve vodě** (kromě lithného). Pro svou alkalickou reakci jsou využívány k neutralizacím a přípravě tavících směsí. Výhodou uhličitánů alkalických kovů je, že se roztaví bez rozkladu. Průmyslově se využívá zejména Na_2CO_3 (soda) a K_2CO_3 (potaš), které jsou základními surovinami při výrobě skla, papíru, textilií, mýdla, při mytí, praní, čištění a při změkčování vody.

7.2.6. Ostatní sloučeniny uhlíku

Karbidy jsou binární sloučeniny uhlíku s prvky o nižší elektronegativitě, tj. s kovy a polokovy. Mají různou strukturu a tím i různé užité vlastnosti.

- **Atomové karbidy** mají prostorovou strukturu, v níž se pravidelně střídají atomy uhlíku a druhého prvku (např. karbid křemičitý SiC s diamantovou strukturou). Tyto sloučeniny mají velký technický význam, jsou tvrdé, žáruvzdorné a chemicky odolné.
- **Kovové karbidy** tvoří uhlík s některými d- prvky. Přítomnost uhlíku zlepšuje vlastnosti kovů, zejména tvrdost. Některé z nich (TiC , WC) se jako tzv. slinuté karbidy používají jako brusné materiály nebo jako povlaky rezných nástrojů. Vyrábějí se práškovou metalurgií (**kap. 15.1**).

Kyanovodík HCN je **prudce jedovatá**, snadno těkává **kapalina, zapáchající po hořkých mandlích**. Ve vodě se rozpouští na velmi slabou kyselinu kyanovodíkovou. Její soli – kyanidy se rozpustností i strukturou podobají chloridům. Kyanidový anion $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ je častým ligandem v komplexních sloučeninách. **Všechny rozpustné kyanidy jsou velmi jedovaté**, např. kyanid draselný KCN , známý jako cyankáli.

Chlorid uhličitý CCl_4 (tetrachlormethan) je naslédle páchnoucí nehořlavá kapalina s narkotickými účinky. Výborně rozpouští mnohé organické látky.

Sulfid uhličitý CS_2 (sirouhlík) je bezbarvá, velmi hořlavá kapalina aromatické vůně. Je výborným rozpouštědlem tuků, živic, kaučuku. Užívá se k výrobě viskózy.

7.2.7. Přírodní zdroje uhlíku a jejich zpracování

Uhlíkaté materiály, především **uhlí, ropa a zemní plyn jsou nepostradatelné pro všechna odvětví průmyslu**. Slouží pro výrobu pohonných hmot, plastů, léčiv, jsou základní surovinou v energetice, chemickém průmyslu, metalurgii, aj.

Uhlí je hořlavá hornina, která **vznikla biologickými, chemickými a fyzikálními pochody z rostlinné hmoty pravěkých rostlin**, tvořené především celulózą ($C_6H_{10}O_5$)_n. Proces prouhelnění trval stovky milionů let. Složení a vlastnosti uhlí se různí podle stáří a lokality ložiska. Obsah uhlíku a výhřevnost klesají v řadě od geologicky nejstaršího uhlí – antracitu přes černé a hnědé uhlí k rašelině. Uhlí se používá nejvíce jako palivo, daleko efektivnější je však jeho chemické zpracování.

Karbonizace uhlí je nejpoužívanější technologií chemického zpracování uhlí. Uhlí se při něm zahřívá **bez přístupu vzduchu**. Látky tvořící hořlavinu při tom částečně destilují, rozkládají se, polymerují a navzájem reagují. Výsledným produktem je **koks, dehet, čpavková voda a koksárenský plyn (svítiplyn)**.

- **Nízkoteplotní karbonizací (při 600 °C)** se zpracovává **hnědé uhlí**, hlavním produktem je dehet, který obsahuje hlavně alifatické uhlovodíky a využívá se **k výrobě pohonných hmot**.
- **Vysokoteplotní karbonizací (při 1 000 – 1 300 °C)** se zpracovává **černé uhlí**. Hlavním produktem je podle typu uhlí **koks** nebo svítiplyn. Koks obsahuje až 90 % uhlíku a užívá se jako redukční činidlo např. ve vysoké peci při výrobě železa. Je také hodnotným palivem. Černouhelný dehet obsahuje především aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, fenoly, anthracen), které se z něj získávají frakční destilací.

Ropa je kapalná surovina, složená převážně z alifatických uhlovodíků. Její původ se vysvětluje buď bakteriálním rozkladem mořských sedimentů (planktonu) před cca 500 miliony let nebo rozkladem kovových karbidů vodou a reakcemi vzniklého ethinu C_2H_2 .

Ropa je směsí obrovského množství uhlovodíků s různou délkou řetězce. Její složení závisí na lokalitě ložiska. Zpracovává se palivářsky nebo petrochemicky.

- **Palivářské (fyzikální) zpracování** vede k výrobě pohonných hmot frakční destilací na základě rozdílné teploty varu jednotlivých složek ropy. Za atmosférického tlaku se v rozsahu teplot 50 až 360 °C postupně oddestilují plynné uhlovodíky ($C_1 - C_4$), pak benzíny ($C_5 - C_{11}$), petroleje ($C_{12} - C_{15}$) a plynové oleje (nafta) ($C_{16} - C_{19}$). Uhlovodíky s ještě delšími řetězci mají vyšší teploty varu, ale zahřívání nad 360 °C vede k jejich rozkladu. Destilují se proto ve vakuu (tím se sníží teplota varu) a získají se mazací oleje, vazelíny a parafín. Zbytek po vakuové destilaci je asfalt, který se používá k izolacím a při stavbě silnic.
- **Petrochemické zpracování** je destrukční postup, používaný k rozkladu uhlovodíků s dlouhým řetězcem na nižší uhlovodíky. Pro výrobu pohonných hmot je totiž nejvhodnější frakce benzínů, ale té se získá frakční destilací jen 20 až 30 %. Další podíl uhlovodíků s vhodnou délkou řetězce lze získat tzv. krakováním uhlovodíků s delším řetězcem.
Krakování spočívá ve zkracování (roztržení) uhlíkatého řetězce působením tepla nebo hydrogenací (reakcí s vodíkem) na katalyzátoru.

Zemní plyn vznikl současně s ropou a zpravidla ji doprovází. Je tvořen směsí alkanů, nahromaděnou v pórovitých geologických útvech nebo dutinách pod tlakem několika MPa. **Hlavní součástí je methan (80 až 99 %)**, dále jsou obsaženy ostatní plynné uhlovodíky.

Zemní plyn je využíván hlavně jako palivo. **Má vysokou výhřevnost a neobsahuje jedovatý CO** jako svítiplyn. Velký význam má chemické zpracování, kdy slouží k výrobě vodíku, acetylenu (ethinu C_2H_2) a sazí.

Mikrokrystalický uhlík je souhrnný název pro uhlíkaté materiály se zvláštní strukturou, které vznikají zahříváním látek bohatých na uhlík za nepřístupu vzduchu. Patří sem již zmíněné saze a aktivní uhlí.

Saze mají velký význam pro gumárenský průmysl, kde se přidávají jako plnivo do materiálu na výrobu pneumatik. Užívají se také k výrobě tiskařských pigmentů.

Aktivní uhlí se získá pyrolýzou (tj. tepelným rozkladem bez přístupu vzduchu) přírodních organických materiálů jako jsou kosti, krev, ořechové skořápky, apod. Vyznačuje se velkým specifickým povrchem (až 1 m^2 na 1 mg), který je příčinou jeho velké adsorpční schopnosti. Aktivní uhlí se používá jako sorbent při čištění plynů, pitné vody i dalších kapalin. Je také náplní ochranných plynových masek.

7.3. Křemík

7.3.1. Vlastnosti křemíku

Křemík je tmavošedá, kovově lesklá látka se strukturou podobnou diamantu. Je to značně tvrdý, křehký nekovový prvek, který ale částečně vede elektrický proud a vodivostí se přibližuje polokovům.

Křemík není příliš reaktivní, za normální teploty **reaguje pouze s fluorem** (za vzniku SiF_4), za zvýšené teploty s ostatními nekovy i většinou kovů. **Je čtyřvazný**, vytváří kovalentní vazby, mnohdy s polárním charakterem. Křemík netvoří ani násobné vazby ani dlouhé řetězce pouze křemíkových atomů. **Nejpevněji je vázán na kyslík.**

V kyselinách s výjimkou kyseliny fluorovodíkové se křemík nerozpouští. Reaguje však s roztoky alkalických hydroxidů za vzniku křemičitanů a uvolnění vodíku.

7.3.2. Výskyt, výroba a použití křemíku

Křemík je po kyslíku **druhým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře**, v níž je zastoupen cca 26 %. Vyskytuje se **výhradně ve formě kyslíkatých sloučenin**, zejména různých forem oxidu křemičitého a křemičitanů.

Vyrábí se redukcí SiO_2 uhlíkem nebo termickým rozkladem halogenidů křemíku.

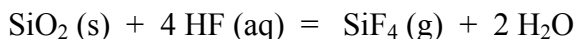
Velmi čistý křemík se používá v polovodičové technice k výrobě elektronických součástek. V metalurgii se křemík používá jako desoxidovadlo (má velkou afinitu ke kyslíku) nebo se přidává jako legující prvek do speciálních ocelí.

7.3.3. Oxid křemičitý SiO_2

Oxid křemičitý je nejdůležitější a nejrozšířenější sloučeninou křemíku (písek). Je to tuhá, těžko tavitelná látka s atomovou strukturou. **Neobsahuje samostatné molekuly SiO_2 .** Každý atom křemíku je vázán kovalentními vazbami se čtyřmi atomy kyslíku v tetraedrickém uspořádání. **Čtyřstěny $[\text{SiO}_4]$ jsou spojeny společnými atomy kyslíku ve vrcholech útvaru.** SiO_2 krystaluje ve třech hlavních modifikacích – jako **křemen, tridymit a cristobalit**, které se liší jen krystalovými úhly.

Roztavením SiO_2 a následujícím prudkým ochlazením vznikne amorfni forma oxidu křemičitého – křemenné sklo. Křemenné sklo je tepelně velmi odolné.

Oxid křemičitý je nerozpustný ve vodě a chemicky velmi odolný. **Reaguje jen s kyselinou fluorovodíkovou** za vzniku **plynného fluoridu křemičitého**



Stejná reakce probíhá **při rozpouštění křemičitanů v kyselině fluorovodíkové**.

S alkalickými oxidy a hydroxidy reaguje SiO_2 za vzniku křemičitanů.

7.3.4. Kyselina křemičitá

I přes velké množství křemičitanů **není** v čistém stavu **známa žádná kyselina křemičitá**. Jen okyselením alkalických křemičitanů vzniká zpočátku kyselina tetrahydrogenkřemičitá H_4SiO_4 . Ta je však nestálá, ztrácí vodu a přechází na **polymerní rosolovitě koloidní produkty**, nazývané **gel kyseliny křemičité**.

Dehydratací a vysušením tohoto gelu lze získat amorfni látku zvanou **silikagel**, která má velké sorpční schopnosti a používá se jako vysoušedlo např. v exsikátorech.

7.3.5. Křemičitany

Křemičitany jsou spolu s SiO_2 nejběžnějšími a nejdůležitějšími sloučeninami křemíku. Křemičitanové minerály **tvoří podstatnou část zemské kůry**. Velká rozmanitost přírodních křemičitanů je dána jejich rozdílnou vnitřní strukturou.

Stejně jako oxid křemičitý jsou **křemičitany tvořeny tetraedry $[\text{SiO}_4]$, které jsou navzájem spojeny společnými atomy kyslíku ve vrcholech útvaru**.

Část atomů křemíku může být v křemičitanové struktuře **nahrazena atomy hliníku**. Vznikají **hliníkokřemičitany**, které tak zvyšují počet a různorodost křemičitanových materiálů v přírodě. Patří k nim velmi rozšířené živce (žuly, ruly, čediče), slídy a zeolity.

Fyzikální vlastnosti křemičitanů přímo **souvisí s jejich vnitřní strukturou**. Od sloučenin uhlíku se zásadně odlišují v tom, že nikdy nejsou vázány dva atomy křemíku na sebe přímo, vždy je mezi nimi atom kyslíku. Postupný vznik křemičitanových struktur od jednoduchých ke složitějším lze vysvětlit změnou poměru počtu atomů Si : O v materiálu. **Ve vodě jsou rozpustné jen křemičitany kovů 1. skupiny**.

Chemicky jsou křemičitany velmi odolné, rozpouštějí se jen působením HF. Rozkládají se také tavením s alkalickými hydroxidy a uhličitany, kdy přecházejí na rozpustné křemičitany alkalických kovů.

Podle způsobu spojení základních čtyřstěnů a podle strukturní složitosti se rozlišuje několik typů křemičitanů:

- Ostrůvkovou strukturu** mají křemičitany s malým počtem aniontů SiO_4^{4-} (< 6). Vznikají neutralizací kyselého SiO_2 zásaditým oxidem (např. MgO). Příkladem mohou být minerály olivín $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ nebo zirkon ZrSiO_4 . Pokud při reakci není dostatek zásaditého oxidu a chybí atomy kyslíku, dochází k dalšímu spojování tetraedrů
- Řetězovité křemičitany**, obsahující dlouhé polyanionty $(\text{Si}_2\text{O}_6^{4-})_n$, se nazývají pyroxeny. Při dalším snížení poměru Si : O dochází ke zdvojení řetězců za vzniku nekonečných pásů $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$. Křemičitany s touto pásovou strukturou se nazývají amfiboly. Řetězce nebo pásy jsou uloženy rovnoběžně a jsou spojeny kationty, ležícími mezi nimi. Vazby uvnitř řetězce nebo pásu jsou velmi pevné, vazby křemičitanových aniontů s kationty kovů mnohem slabší. Proto jsou tyto **křemičitany vláknité nebo štípatelné** podél vrstvy. Patří sem např. **asbesty**, sloužící k výrobě žáruvzdorných tkanin.

- c) **Vrstevnaté křemičitany** obsahují plošné polyanionty $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ spojené do čtyř-, šesti- nebo osmičlenných kruhů. Tři atomy kyslíku každého čtyřstěnu jsou uloženy v rovině a čtvrtý vyčnívá nad vrstvu. Mezi vyčnívající atomy se často váže vrstva hydroxidů např. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a tím je spojuje. Vrstvy nemají náboj, jsou vázány jen van der Waalsovými silami a mohou po sobě klouzat. Patří sem např. minerál mastek.

U hlinitokřemičitanů je část atomů křemíku (Si^{IV}) nahrazena atomy hliníku (Al^{III}). Při stejném počtu atomů kyslíku O^{II} jako u obyčejného křemičitanu nadbývá jeden elektron a vrstvy mají záporný náboj. Ten je kompenzován kationty kovů (např. slídy). **Hliník může mít v těchto materiálech dvojí úlohu.** Pokud vystupuje jako kation, je umístěn mezi křemičitanovými vrstvami nebo je součástí hlinitokřemičitanového aniontu a jeho náboj je kompenzován ionty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

- d) **Prostorovou strukturu** mají materiály s poměrem $\text{Si} : \text{O}$ nebo $(\text{Al} + \text{Si}) : \text{O} = 1 : 2$. V prvním případě jde o čistý oxid křemičitý. Pokud je ve struktuře zapojen hliník, má prostorová síť záporný náboj a jedná se o trojrozměrný hlinitokřemičitan. Poměr $\text{Al} : \text{Si}$ odpovídá poměru malých celých čísel. Tento typ hlinitokřemičitanů, hlavně živce a zeolity, patří k nejrozšířenějším a nejvyužívanějším minerálům.

- **Živce** jsou hlavní složkou vyvřelých hornin jako jsou žuly, ruly, čediče, aj. Kationty, vyrovnávající záporný náboj hlinitokřemičitanové kostry, jsou uloženy uvnitř útvarů a jsou tak izolovány od vnějších vlivů. Proto jsou živce kompaktní, tvrdé a velmi stálé.
- **Zeolity** mají hlinitokřemičitanovou kostru otevřenější a obsahují vždy vodu. Základem struktury jsou přibližně kulovité útvary s velkými dutinami, spojenými do kanálků. V nich jsou uloženy jednak kationty, jednak molekuly vody vázané van der Waalsovými silami. Toto uspořádání je příčinou významných sorpčních vlastností zeolitů a umožňuje jejich využití jako měničů iontů (viz kap. 2.3.3.).
- **Molekulová síta** jsou syntetické zeolity s definovanou velikostí pórů, užívané jako selektivní sorbenty nebo vysoušedla.

Jílové minerály vznikají v přírodě z křemičitanů a hlinitokřemičitanů působením vody, CO_2 a povětrnostních vlivů. Proces se označuje jako **zvětrávání**. Původní minerály se nejdříve rozrušují mechanicky, posléze i chemicky. Nejprve se vyluhují nejrozpustnější sloučeniny kovů 1. a 2. skupiny a zůstávají křemičitany hlinité (např. kaolinit), které jsou základem tzv. **jílů**. Pak dojde i k vyplavení $\text{Al}(\text{OH})_3$ a zůstává přírodou nerozložitelný písek s obsahem SiO_2 přes 90 %.

Jíly obsahují kromě jílových minerálů také úlomky dalších hornin a písčité příměsi. Pro svou plasticitu, formovatelnost a žáruvzdornost jsou základní surovinou pro keramický průmysl.

Hlíny se obecně nazývají směsí jílů s pískem, s hydroxidy železa a se zbytky dalších hornin.

7.3.6. Technicky významné křemičitanové materiály

Materiály na bázi křemičitanů mají řadu významných vlastností jako je chemická odolnost, žáruvzdornost, plasticita a proto jsou používány v mnoha odvětvích průmyslu. Jde především o skla, keramiku, žáruvzdorné materiály a staviva nebo anorganická pojiva. Podobné složení mají také metalurgické strusky.

- a) **Křemičitá skla** jsou amorfni ztuhlé taveniny, vzniklé tavením přebytku kyselého oxidu křemičitého (event. P_2O_5 nebo B_2O_3) a zásaditých oxidů kovů 1. a 2. skupiny PSP. Velké složité křemičitanové anionty zabraňují krystalizaci a usnadňují podchlazení taveniny. Výchozím materiálem jsou křemenný písek nebo mletý křemen, uhličitan a síran sodný nebo draselný a mletý vápenec. Promíchaná směs se roztaví na čirou taveninu a z ní se odlévají do forem, lisují nebo vyfukují užité předměty.

Křemenné sklo SiO_2 je velmi odolné vůči kyselým roztokům a prudkým změnám teploty. Tepelně odolná skla se používají v laboratořích i jako varné sklo v domácnostech.

Sodnokřemičité sklo (vodní sklo) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ je jediné rozpustné ve vodě. Vznikající hydratovaný $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ časem polymerizuje na gel, který tuhne a tvrdne. Vodní sklo se používá jako lepidlo, jako pojivo pro slévárenské formy a je součástí nehořlavých nátěrů.

Užitkové sklo $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ ploché i obalové se vyrábí bezbarvé i barevné. K barvení skla se užívá Cr_2O_3 a Fe_2O_3 pro zelený odstín a Fe_2O_3 a MnO pro hnědý odstín. Barevná skla chrání obsah před slunečním zářením.

Draselné sklo $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ je odolnější proti vysokým teplotám než užitkové sklo.

Křišťálové sklo obsahuje navíc až 32 % PbO . Má vysoký lesk i světelnou propustnost. Povrch těchto skel se upravuje broušením, rytím nebo leptáním kyselinou fluorovodíkovou.

- b) **Keramika** je zpracovaný porézní křemičitanový materiál na bázi jílových minerálů. Má heterogenní strukturu, tvořenou krystalickými látkami a skelnou fází. Patří sem porcelán, kamenina a cihlářské zboží.

Porcelán se vyznačuje bílou barvou, průsvitností a malou průlinčivostí. Hlavní surovinou k jeho výrobě je rozemletá směs kaolinu, živce a křemene, zpracovaná s vodou na tvárné těsto. Z něj zhotovené výrobky se nejdříve suší a vypalují při teplotě 900 °C, pak se pokrývají glazurou z těžkovatelné skloviny a znovu vypalují při teplotě 1 450 °C.

Kamenina je tvrdá a hutná jako porcelán a také velmi dobře odolává chemickým vlivům. Je vyráběna z různých druhů jílu a je jimi zbarvena žlutě až hnědě. Výrobky z kameniny se používají v chemickém průmyslu, stavebnictví i v domácnostech.

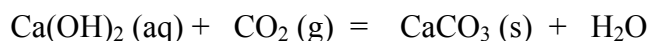
Cihlářské zboží se vyrábí z nejméně hodnotných jílu, které jsou oxidem železitým zbarveny červeně. Tento materiál bývá velmi pórovitý, protože se vypaluje při poměrně nízké teplotě. Vyrábějí se z něj cihly, střešní tašky, apod.

- c) **Žárovzdorné materiály a staviva** jsou materiály odolávající teplotám do 1 600 °C bez tavení. Mají velký význam jako vyzdívky průmyslových pecí, konvertorů, apod. Vyrábějí se z nich také různé kelímky, trubice a další výrobky. Většina z nich obsahuje SiO_2 a Al_2O_3 v různých poměrech.

Žárovzdorné jsou také materiály jiného složení – magnezit a dolomit s hlavními složkami $\text{MgO} + \text{CaO}$, chromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), čisté oxidy (ZrO_2), grafit, různé karbidy, nitridy, aj.

- d) **Anorganická pojiva** jsou materiály, které mají schopnost samovolně se zpevňovat a spojovat zrnité soustavy v pevný celek. Patří sem stavební hmoty na bázi křemičitanů jako jsou cementy a maltoviny i další materiály jiného složení, např. sádra.

Malta je směs písku, hašeného vápna – Ca(OH)_2 a vody. K tuhnutí dojde na vzduchu reakcí s CO_2 . Hašené vápno se vyrábí pražením vápence CaCO_3 a reakcí vzniklého CaO s vodou za vzniku roztoku Ca(OH)_2 (aq). Tuhnutí malty je pak opačný proces:



Cementy jsou pojiva tuhnoucí pomocí vody. Hlavními surovinami jsou vápenec, jíly, železná ruda, struska a hlavními složkami pak CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . Směs surovin se zahřívá na teplotu cca 1 450°C, vzniklý slínek se rozemele na cement. Jeho směs s vodou tuhne za vzniku krystalických hydratovaných křemičitanů a hlinitanů a vlivem prostorového prorůstání těchto krystalů.

Beton je pojivo, vyrobené ze směsi cementu, různých zrnitostních frakcí písku a drobného šterku. Tuhne po smíchání s vodou obdobně jako samotný cement.

Sádra je pojivo odlišného typu. Vyrábí se zahříváním sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ při 160 °C. Sádrovec přitom ztrácí vodu a přechází na tzv. hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Smícháním s vodou probíhá zpětná reakce, materiál zvětšuje svůj objem a tuhne.

7.4. GERMANIUM

Germanium je v přírodě obsaženo v tisícinách hmotnostního procenta, je však velmi rozptýlené a těžce dostupné. V sulfidické formě většinou doprovází cínové a zinkové rudy. Čisté germanium je šedá, kovově lesklá látka se strukturou podobnou diamantu. **Řadí se k polokovům, má typické vlastnosti polovodičů** – jeho nízká elektrická vodivost výrazně stoupá s rostoucí teplotou.

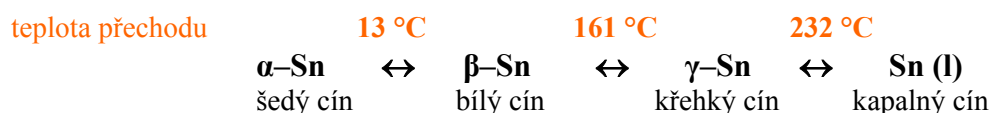
Germanium je málo reaktivní, odolává působení vzduchu, vody i zředěným kyselinám a louhům. Koncentrovanou HNO_3 se oxiduje na hydratovaný oxid germaničitý.

Používá se v polovodičové a supravodičové technice a jako součást speciálních slitin. Např. v klenotnictví se jeho slitina se zlatem používá jako pájka s nízkým bodem tání.

7.5. CÍN

Hmotnostní zastoupení cínu v přírodě je několik tisícín procenta. Nejznámějšími rudami cínu jsou kassiterit (cínovec) SnO_2 a stannit (kyz cínový) $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

Cín se vyrábí především redukcí kassiteritu uhlíkem s předřazeným odstraněním doprovodných kovů. Cín se vyskytuje v závislosti na teplotě ve třech alotropických modifikacích:



Běžný, tzv. bílý cín je stříbrolesklý, měkký kov s nízkou teplotou tání. Je málo houževnatý, ale **velmi tažný a kujný**. Jeho tenké, ohebné folie – **staniol** – byly využívány v potravinářství (dnes jsou nahrazeny levnějším hliníkem). Dlouhodobým ochlazením přechází bílý cín v šedou práškovitou modifikaci a cínové předměty se rozpadají (tzv. cínový mor).

Cín je **neušlechtilý kov, snadno se však pasivuje** a je odolný proti působení vzduchu, vody i zředěných kyselin a zásad. Koncentrovanou HNO_3 se oxiduje na hydratovaný oxid cíničitý.

Cín se používá hlavně na pocínování plechu pro výrobu potravinářských konzerv. Velké množství cínu se spotřebuje **na výrobu slitin**, zejména **bronzů** ($\text{Cu}+\text{Sn}$), **pájek** ($\text{Sn}+\text{Pb}$) a **ložiskových kovů** ($\text{Sn}+\text{Pb}+\text{Sb}+\text{Cu}$).

Vzhledem k omezeným zdrojům a velkému použití se cín získává zpět z odpadu, zejména z pocínovaných plechů.

7.6. OLOVO

Hmotnostní zastoupení olova v přírodě je přibližně 0,001 %. Významným minerálem je **galenit** (leštěnec olověný) **PbS**, dále se olovo vyskytuje ve formě málo rozpustného uhličitanu nebo síranu.

Olovo je **měkký, málo pevný kov, je však kujný a tažný**, dá se dobře válcovat i odlévat. Olovo je **neušlechtilý kov, rozpouští se snadno v kyselinách**. V H_2SO_4 se **pokrývá vrstvou nerozpustného síranu a dál se nerozpouští**. Na vzduchu se olovo pokrývá vrstvičkou oxidu a tím se pasivuje. S kovy snadno tvoří slitiny. **Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.**

Olovo slouží **k výrobě akumulátorových desek, na ochranné obaly kabelů, k výrobě vodovodních a odpadních trubek**. Používá se také **jako ochranná vrstva proti radioaktivnímu záření**. Mnoho olova se spotřebuje **k výrobě slitin**, jako je např. tvrdé olovo ($\text{Pb}+\text{Sn}$), liteřina ($\text{Pb}+\text{Sn}+\text{Sb}$), různé pájky a ložiskové kovy. Značná část olova se ve formě tetraethylolova $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ používala ke zlepšení vlastností pohonných hmot (zvýšení oktanového

čísla). Zplodiny spalování však silně znečišťovaly životní prostředí jedovatými olovnatými sloučeninami. Proto se dnes užívají jen bezolovnatá motorová paliva.

Oxid olovnatý PbO se používá pro výrobu olovnatého broušeného skla.

Směsný oxid olovnato-olovičitý $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ je červená látka s oxidačními účinky, která je součástí antikorozních nátěrů (minium).

Oxid olovičitý PbO_2 je účinnou složkou kladných desek v olověném akumulátoru, na nichž se tvoří při nabíjení akumulátoru.



Shrnutí



Prvky 14. skupiny, zejména uhlík a křemík jsou v přírodě zcela mimořádně zastoupeny. Uhlík je stavebním prvkem všech rostlinných i živočišných organismů a je součástí tzv. biochemického uhlíkového cyklu. Množství sloučenin odvozených od uhlovodíků je tak velké, že je jim věnováno samostatné odvětví – organická chemie.

Rozdílné vlastnosti a chování dvou modifikací uhlíku – diamantu a grafitu, související s jejich vnitřní strukturou, jsou důkazem závislosti vlastností prvku na jeho vnitřním uspořádání. Odlišné jsou také vlastnosti oxidů uhlíku – na jedné straně málo reaktivní a jedovatý CO, na druhé straně ve vodě dobře rozpustný, snadno zkapalnitelný CO_2 , který je součástí dýchacího cyklu a koloběhu uhlíku v přírodě.

Nejběžnějšími anorganickými sloučeninami uhlíku jsou horotvorné uhličitánové minerály. Největší průmyslové využití mají přírodní materiály na bázi uhlovodíků – uhlí, ropa a zemní plyn. Jsou důležitými palivy, ale hlavně surovinami pro výrobu pohonných hmot, koksu, plastů, sazí, sorbentů, léčiv, technických plynů a celé řady chemických sloučenin.

Křemík je po kyslíku druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi. V přírodě se vyskytuje pouze v kyslíkatých sloučeninách, které tvoří základ zemské kůry. SiO_2 a křemičitany jsou velmi stabilní a atmosférickými vlivy obtížně rozložitelné. Mají většinou složitou strukturu, vytvářejí řetězce, vrstvy i prostorové útvary. Na vnitřním uspořádání křemičitanů jsou závislé jejich fyzikální vlastnosti. Křemičitanový skelet má záporný náboj, který je kompenzován kationty kovů. Hliník může být přítomen jednak jako kation Al^{3+} , jednak v hliníkokřemičitanovém aniontu.

Křemičitanové materiály jsou většinou velmi odolné vůči kyselinám, rozpouštějí se jen v HF. Mají velké průmyslové využití, jsou hlavní surovinou pro výrobu skla, keramiky i žáruvzdorných materiálů. Jsou také součástí strusek a anorganických pojiv, jako jsou cementy a beton.

Germanium má velké využití v polovodičové technice. Cín a olovo jsou měkké, kujné a tažné neušlechtilé kovy, používané hlavně na přípravu různých slitin. Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.



Opakování



7-1. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení: Vodivost grafitu je způsobena

- a) přítomností mimořádně silných vazeb σ
- b) přítomností čtyř rovnocenných kovalentních vazeb
- c) přítomností atomů jiných nekovů (zejména vodíku) v řetězcích
- d) přítomností delokalizovaných vazeb π

7-2. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) tvrdost diamantu je způsobena násobnými vazbami mezi uhlíkovými atomy
- b) CO je anhydridem kyseliny uhličitě
- c) vazby uhlíku s vodíkem jsou silnější než vazby uhlíku s kyslíkem
- d) CO₂ je obtížně zkapalnitelný

7-3. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) nasycené uhlovodíky obsahují v řetězci jen jednoduché vazby
- b) nasycené uhlovodíky obsahují v řetězci jednoduché i násobné vazby
- c) plynné uhlovodíky mají vysoké body varu
- d) V molekule benzenu C₆H₆ jsou obsaženy jednoduché a dvojné vazby

7-4. Který z uvedených plynů je silně jedovatý?

- a) CO₂
- b) CO
- c) CH₄
- d) C₂H₄

7-5. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) Na₂CO₃ a K₂CO₃ jsou základem horotvorných minerálů
- b) kyselina uhličitá je silnou kyselinou
- c) hydrogenuhličitany kovů jsou prakticky nerozpustné ve vodě
- d) přechod hydrogenuhličitanů v uhličitany a zpět vlivem vnějších podmínek způsobuje krasové jevy

7-6. Vyberte **jediné NESPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) koks se vyrábí karbonizací uhlí, tj. zahříváním za nepřístupu vzduchu
- b) koks se vyrábí karbonizací uhlí, tj. zahříváním za přístupu vzduchu
- c) při palivářském zpracování ropy se uhlovodíky rozdělí na frakce podle teplot varu
- d) rozpouštěním karbidů ve vodě se uvolňuje acetylen

7-7. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) zemní plyn obsahuje hlavně nenasycené uhlovodíky s dlouhým řetězcem
- b) aromatické uhlovodíky obsahují v molekule alespoň jedno benzenové jádro
- c) zemní plyn má vysokou výhřevnost, ale je jedovatý
- d) uhlovodíky se z uhlí uvolňují oxidací

7-8. Se kterým prvkem tvoří křemík nejpevnější vazbu?

- a) s vodíkem
- b) s chlorem
- c) s kyslíkem
- d) s kovy

7-9. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) jíly jsou hlinitokřemičitanové materiály
- b) křemičitany s prostorovou strukturou jsou nejpevnější
- c) kyselina tetrahydrogenkřemičitá je silnou kyselinou
- d) křemičitanové materiály jsou velmi odolné proti působení kyselin (s výjimkou HF)

7-10. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) sklo se vyrábí tavením křemíku s oxidy kovů 1. a 2. skupiny PSP
- b) skla jsou ztuhlé taveniny kyselých a zásaditých oxidů
- c) hlavní složkou skelné taveniny je SiO_2
- d) sklo má amorfni strukturu

7-11. Jako polovodiče se používají

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| a) uhlík a křemík | b) křemík a germanium |
| c) germanium a cín | d) germanium a olovo |

7.12. Vyberte z nabídky vlastnosti charakteristické pro olovo:

- a) Pb je měkký, neúšlechtilý kov, jeho rozpustné sloučeniny jsou jedovaté
- b) Pb je kov nerozpustný v kyselinách, ale rozpustný v zásadách
- c) Pb tvoří slitiny pouze s ušlechtilými kovy
- d) Pb vzhledem ke své vysoké molové hmotnosti už patří mezi d- prvky

8. KOVY



Studijní cíle



- Kovové prvky, mezi něž patří s výjimkou boru všechny prvky v následujících kapitolách, mají řadu společných vlastností. Proto je jejich obecný popis spojen do jedné kapitoly
- Poznat charakteristické vlastnosti kovů a jejich příčinu
- Seznámit se s formami, v nichž se kovy v přírodě nacházejí
- Poznat rozdíly mezi ušlechtilými a neušlechtilými kovy
- Seznámit se s různými typy výroby kovů a jejich rafinace



Obsah



- 8.1. Obecná charakteristika kovů
- 8.2. Výskyt kovů v přírodě
- 8.3. Výroba kovů

8.1. Obecná charakteristika kovů

Mezi kovové prvky patří více než $\frac{3}{4}$ přirozeně se vyskytujících prvků. Elementární kovy, event. jejich slitiny, mají určité specifické vlastnosti, díky kterým mají mimořádný technický význam.

Tyto **typické vlastnosti** – tepelná a elektrická vodivost, kujnost, tažnost, schopnost tvořit slitiny **souvisí s charakterem vazby v kovech.**

Kovová vazba vzniká mezi atomy prvků, které mají málo valenčních elektronů k vytvoření lokalizovaných kovalentních vazeb v prostoru. **Vzájemným překrytím valenčních orbitalů jednotlivých atomů dojde k vytvoření soustavy energetických hladin, tzv. valenčně – vodivostního pásu. Jde o extrémně delokalizovanou kovalentní vazbu, která umožňuje volný pohyb elektronů a tím elektrickou vodivost.**

Kovy jsou vodiče 1. řádu – tzv. elektronové vodiče, jejichž vodivost klesá s rostoucí teplotou (na rozdíl od iontové vodivosti u vodičů 2. řádu).

Tepelná vodivost je důsledkem těsného uspořádání atomů v kovu a **uskutečňuje se pomocí kmitů atomových jader i pohybu elektronů.**

Tvrdost a pevnost kovů je velmi různá – některé kovy lze krájet nožem (alkalické kovy, Sn, Pb.), jiné jsou velmi tvrdé (Fe, Cr, W, Ta). Tyto vlastnosti **souvisí přímo s počtem elektronů, které se v atomu mohou zapojit do kovové vazby** (Na – jen jediný elektron, W – šest elektronů).

Na pevnosti kovů v tahu závisí jejich kujnost a tažnost, která je u některých kovů mimořádně velká (např. Pt, Au, Ag).

S počtem elektronů, zapojených do kovové vazby také souvisí teploty tání a varu kovů a tím jejich tavitelnost. **Extrémně vysoké body tání mají nejtěžší prvky 6. až 8. skupiny PSP.**

Z chemického hlediska jsou pro kovy charakteristické následující vlastnosti:

- malý počet elektronů v poslední sféře,
- schopnost tvořit v nižším oxidačním čísle jednoduché kationty,
- schopnost ztrácet elektrony a vystupovat jako redukční činidlo,
- neschopnost přijímat elektrony a vytvářet jednoduché anionty.

Jediným kapalným kovem je za běžných teplot rtuť.

Jednou z důležitých vlastností kovů je jejich ušlechtilost, na níž je často chování kovu závislé. **Kovy se dělí na ušlechtilé a neušlechtilé podle hodnoty elektrodového potenciálu.**

Elektrodový potenciál E^0 je náboj, na který se po ustavení rovnováhy nabije soustava vodivě spojené oxidované a redukované formy jednoho prvku. Takovou soustavu, např. kov ponořený do roztoku svých kationtů, nazýváme elektrodou.

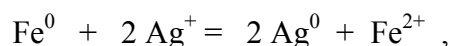
Elektrodový potenciál nelze měřit přímo, **měří se jen rozdíl mezi dvěma elektrodami.** Tabelované hodnoty E^0 jsou tedy relativní a jsou vztaženy na tzv. standardní vodíkovou elektrodu ($2\text{H}^+/\text{H}_2$), jejíž potenciál je považován za nulový (podrobněji je vysvětleno v předmětu Chemie I).

Neušlechtilé kovy mají zápornou hodnotu potenciálu, ušlechtilé kovy mají hodnotu E^0 kladnou.

Např.:	$E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,762 \text{ V}$	neušlechtilý kov
	$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34 \text{ V}$	ušlechtilý kov

Neušlechtilé kovy (prvky 1., 2. a 3. skupiny PSP, Zn, Al, Fe, Mn, Pb, Sn, lanthanidy, aktinidy)

- jsou velmi reaktivní, **v přírodě se vyskytují jen ve sloučeninách,**
- **rozpuštějí se v neoxidujících kyselinách** (HCl, zředěné H_2SO_4 za studena) **za vývoje H_2**
- **rozpuštějí se také v oxidujících kyselinách** (HNO_3 , konc. H_2SO_4 za horka) **za vývoje plynů (NO , SO_2), ale nikdy se neuvolňuje vodík,**
- **elektrolyticky** se mohou vyrábět **jen z bezvodých tavenin.** V přítomnosti vody by se na katodě místo kovu vylučoval vodík, protože při elektrolýze se vždy jako první redukuje prvek s vyšším potenciálem,
- jsou stabilnější ve své oxidované formě, **snadno se oxidují** a jsou redukčními činidly,
- **vytěsňují ušlechtilé kovy z roztoku** – redukují jejich kationty na kov a samy se oxidují, např.:



- **mají velkou afinitu ke kyslíku**, reagují se vzduchem a vlhkostí – korodují,
- **některé se v oxidačním prostředí** pokrývají kompaktní, těžce rozpustnou oxidickou vrstvičkou, která je před korozí chrání – **pasivují se (Zn, Al, Mg, Ca).**

Ušlechtilé kovy (Cu, Ag, Au, Hg, Os, Pt, Ir, Rh)

- **nerozpuštějí se v neoxidujících kyselinách** (HCl, zředěné H_2SO_4),

- **některé (Cu, Ag, Hg) se rozpouštějí v oxidujících kyselinách (HNO₃, konc. H₂SO₄ za horka) za vývoje plynů (NO, SO₂), ale nikdy se neuvolňuje vodík,**
- **ostatní se rozpouštějí jen v lučavce královské (směs HNO₃ + HCl) nebo za přítomnosti silného oxidačního činidla (Cl₂),**
- **elektrolyticky se mohou připravovat i z roztoků,**
- **jsou stabilnější v elementárním stavu** (ve své redukované formě) a tak se také mohou vyskytovat v přírodě,
- jsou méně reaktivní než neušlechtilé kovy,
- **jsou mimořádně kujné a tažné** (kromě kapalné rtuti).

8.2. Výskyt kovů v přírodě

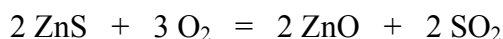
Kovy se v přírodě vyskytují buď **ryzí nebo** častěji **ve sloučeninách**. V **elementární formě** se mohou nacházet **jen kovy ušlechtilé**, jejich velká ložiska však už byla většinou vytěžena. Některé kovy jsou rozptýleny v přírodních materiálech a jejich získávání je velmi obtížné.

Nerosty, z nichž lze ekonomicky kovy vyrábět, se nazývají **kovové rudy**. Zpravidla se jedná o **sloučeniny oxidické** (oxidy, hydratované nebo podvojně oxidy) nebo **sulfidické** (často polymetalické). Kromě oxidů a sulfidů slouží k získání kovů také další, v přírodě hojně zastoupené sloučeniny jako jsou uhličitany, sírany, halogenidy, fosforečnany, aj.

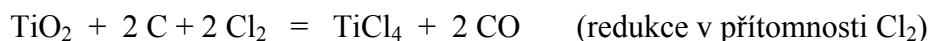
8.3. Výroba kovů

Průmyslové získávání kovů lze rozdělit do čtyř částí:

- a) těžba rud a jejich úprava,
 - b) chemické zpracování a příprava suroviny,
 - c) vlastní chemický děj vedoucí ke získání surového kovu,
 - d) rafinace vyrobeného kovu.
- a) **Vytěžené kovové rudy** je třeba zbavit balastních materiálů, tj. **obohatit je čistou složkou** a upravit je tak k vlastnímu zpracování. Úprava a obohacování rud spočívá nejčastěji v mechanických nebo fyzikálně chemických separačních postupech, jako je např. plavení, magnetická separace, sedimentace, aj.
- b) **Při chemické úpravě se základní surovina převádí na sloučeniny, vhodné vlastní výrobě** kovů, většinou na oxidy, event. chloridy. Z oxidů je možno poměrně snadno získat kov redukcí např. uhlíkem.
- U sulfidických rud, z nichž není možné získat kov redukcí, se k rozkladu používá oxidačního pražení, tj. zahřívání za přístupu vzduchu, kdy vzniká oxid kovu a uniká SO₂, např.



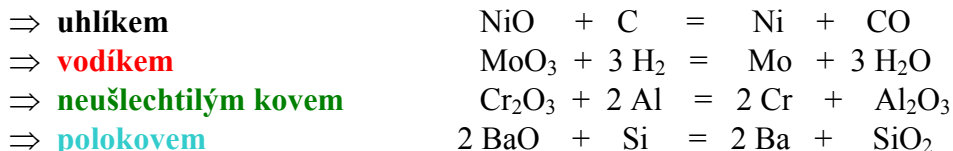
Tam, kde by redukce vzniklého oxidu nevedla k čistému kovu, ale k nové stabilní sloučenině, např. karbidu, se užívá k úpravě redukční chlorace, např. :



Chlorid titaničitý, vznikající redukční chlorací, je na rozdíl od karbidu titaničitého TiC při následujícím zpracování snadno rozložitelný na prvky.

c) **Vlastní výroba kovu** je závislá na tom, v jaké formě je upravená surovina. Hlavním dějem může být:

➤ **redukce** (pokud je surovinou **oxidická sloučenina**)



Redukční činidlo se volí tak, aby mělo větší afinitu ke kyslíku než k vyráběnému kovu.

Uhlík (koks) je nejlevnější, ale s některými kovy tvoří pevné karbidy.

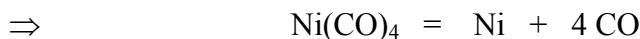
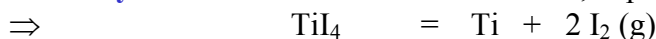
Vodík je dražší a jeho použití je složitější z hlediska bezpečnosti. Co do účinnosti redukce jsou oba prvky téměř rovnocenné, oba jsou středně silnými redukujícími.

Reakce s neušlechtilým kovem nebo **polokovem** bývá označován jako metalotermie (např. při použití hliníku aluminotermie). Tyto reakce jsou většinou silně exotermické a vyredukovaný kov vzniká v kapalném skupenství.

➤ **vytěšňování ušlechtilého kovu kovem neušlechtilým** (tzv. cementace)



➤ **termický rozklad** málo stabilních sloučenin, např. halogenidů, hydridů nebo karbonylů



Termický rozklad se používá pro přípravu malých množství kovu o vysoké čistotě nebo k rafinaci.

➤ **elektrolýza**

⇒ **z vodných roztoků** – **ušlechtilé a některé neušlechtilé kovy** s hodnotou potenciálu vyšší než $E^0 = -0,4 \text{ V}$ Cu, Ag, Au, Ni, Pb, Sn, Zn, aj.

⇒ **z tavenin halogenidů, oxidů nebo hydroxidů** – **velmi neušlechtilé kovy a polokovy** Al, Na, Mg, Si, B, Ti, aj.

➤ **vyluhování**

⇒ některé kovy lze selektivně vyloužit z rozemleté rudy roztokem látky, která tvoří jen s vyráběným kovem rozpustnou sloučeninu (např. kyanidové loužení Au a Ag, které tvoří rozpustné kyano-komplexy a mohou se tak oddělit od ostatního, v tomto prostředí nerozpustného materiálu).

➤ **prášková metalurgie**

⇒ používá se u těžce tavitelných kovů. Práškovitý materiál se slisuje na požadovaný tvar výrobku a zahřívá se za tlaku několika set MPa na teplotu cca 2500 °C. Zrníčka kovu se povrchově nataví, vysokým tlakem slinou a po ochlazení vytvoří jednolitý pevný materiál. Stejnou technikou se vyrábějí také tzv. slinuté karbidy, používané jako tvrdokovy pro výrobu obráběcích nástrojů.

d) **Rafinace kovů** se používá ke zvýšení čistoty vyrobeného kovu, který bývá často doprovázen kovy podobných vlastností. Nejčastěji se k rafinaci užívá elektrolýza a zonální přetavování.

Při elektrolýze je surový kov v elektrolyzátoru zapojen jako anoda, katodou je plíšek velmi čistého vyráběného kovu. Anoda se při elektrolýze rozpouští, z ní uvolněné kationty čistěného kovu putují ke katodě kde se vylučují. Nečistoty se při rozpouštění hromadí v anodovém prostoru jako tzv. anodové kaly, které jsou pak surovinou pro získání doprovodných, často vzácných kovů.

Zonální přetavování spočívá v pomalém, opakovaném průchodu protáhlého ingotu surového kovu úzkou zónou, v níž je kov zahříván na teplotu blízkou jeho teplotě tání. Ty nečistoty, které jsou dobře rozpustné v roztaveném kovu, neopouštějí roztavenou zónu a po projití celého ingotu zůstanou na jeho konci. Příměsi, které v roztaveném kovu nejsou rozpustné, se posunují s ingotem a jsou pak zakonzentrovány v jeho přední části. Čistý kov je uprostřed ingotu.



Shrnutí



Kovy jsou prvky, které mají řadu specifických vlastností a díky nim mimořádný technický význam. Kovový charakter vykazuje 75 % prvků PSP. V přírodě se kovové prvky vyskytují převážně ve sloučeninách – rudách, nejčastěji oxidických nebo sulfidických. Ryzí se v přírodě vyskytují pouze ušlechtilé kovy.

Typické fyzikální vlastnosti kovů – tepelná a elektrická vodivost, kujnost, tažnost a schopnost tvořit slitiny souvisí s charakterem vazby v kovech. Kovovou vazbu je možno považovat za extrémně delokalizovanou kovalentní vazbu, umožňující do jisté míry volný pohyb elektronů.

S charakterem kovové vazby a s počtem zapojených valenčních elektronů souvisí kromě jmenovaných vlastností také tvrdost, pevnost i teplota tání a varu určitého kovu. Proto mají nejlepší mechanické vlastnosti d- prvky.

Z chemického hlediska jsou nejtypičtějšími kovy prvky, které mají malý počet elektronů ve valenční sféře a nízkou elektronegativitu, které snadno uvolňují elektrony a vytvářejí jednoduché kationty (prvky I. a II. skupiny PSP).

Důležitým kritériem pro využití kovu je ušlechtilost, která je charakterizována jeho elektrodovým potenciálem. Ušlechtilé kovy jsou odolné proti vnějším podmínkám, jsou ale drahé a vzácné. Velký technický význam mají levnější neušlechtilé kovy (zejména železo), jejichž vlastnosti se zlepšují tepelným zpracováním, povrchovými úpravami nebo přidávkou dalšího prvku (legováním). Velké využití mají neušlechtilé kovy (Al, Zn), které se atmosférickým kyslíkem pasivují a dále nekorodují.

Kovy se z rud získávají v závislosti na typu sloučeniny: z oxidů redukcí, ze sulfidů oxidačním pražením a redukcí, z roztoků nebo tavenin elektrolyticky, z dalších materiálů vyluhováním nebo práškovou metalurgií.



Opakování



8-1. Srovnáme-li vlastnosti kovů a nekovů, pak kovy:

- a) vystupují pouze v kladných oxidačních číslech
- b) mají vyšší elektronegativitu
- c) tvoří jednoduché anionty
- d) všechny mají ve valenční sféře více než čtyři elektrony

8-2. V přírodě se kovy vyskytují:

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| a) jen ve formě rozpustných sloučenin | b) jen v tuhém skupenství |
| c) elementární nebo ve sloučeninách | d) jen elementární |

8-3. Velmi neušlechtilé kovy lze vyrábět:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| a) nelze elektrolyticky vyrábět | b) elektrolyticky z vodných roztoků |
| c) elektrolyticky pouze z tavenin | d) elektrolyzou z jakéhokoli prostředí |

8-4. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení:

- a) neušlechtilé kovy se v přírodě vyskytují převážně elementární
- b) neušlechtilé kovy se snadno redukují
- c) ušlechtilé kovy se rozpouštějí v oxidačních kyselinách za vývoje vodíku
- d) ušlechtilé kovy mají kladnou hodnotu elektrodového potenciálu

8-5. Vyberte název typu reakce, při níž se některé neušlechtilé kovy pokrývají kompaktní oxidickou vrstvičkou a nekorodují:

- | | | | |
|-------------|------------|-------------|--------------|
| a) pasivace | b) redukce | c) rafinace | d) hydratace |
|-------------|------------|-------------|--------------|

8-6. V neoxidujících kyselinách (HCl, zředěné H₂SO₄ za studena) se rozpouštějí

- a) všechny kovy za vývoje vodíku
- b) neušlechtilé kovy za vývoje vodíku
- c) všechny neušlechtilé kovy a některé ušlechtilé kovy za vývoje vodíku
- d) ušlechtilé kovy za vývoje vodíku

8-7. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení: V reakci $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ se

- | | |
|--------------------|-------------------|
| a) redukuje kyslík | b) redukuje uhlík |
| c) redukuje železo | d) oxiduje železo |

8-8. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení: Cementace je reakce, při níž:

- a) neušlechtilý kov vytěsňuje kov ušlechtilý tím, že jej redukuje
- b) ušlechtilý kov vytěsňuje kov neušlechtilý tím, že jej oxiduje
- c) neušlechtilý kov vytěsňuje kov ušlechtilý tím, že jej oxiduje
- d) dojde ke zpevňování kovových materiálů cementem

8-9. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení: Aluminotermie je

- a) reakce založená na velké afinitě hliníku k jiným kovům
- b) reakce založená na velké afinitě ušlechtilých kovů ke kyslíku
- c) metoda výroby hliníkových slitin oxidací
- d) metoda výroby ušlechtilejších kovů z jejich oxidů redukcí hliníkem

8-10. Vyberte z nabídnutých možností častý způsob výroby kovů:

- a) oxidace halogenidů
- b) redukce síranů
- c) redukce oxidů
- d) redukce sulfidů

9. PRVKY 13. SKUPINY – p¹



Studijní cíle



- Seznámit se s vlastnostmi prvků 13. skupiny
- Poznat odlišnost charakteru boru od kovových prvků skupiny
- Podrobněji se seznámit s vlastnostmi a využitím hliníku i jeho sloučenin



Obsah



- 9.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 13. skupiny
- 9.2. Bor
- 9.3. Hliník
- 9.4. Gallium, indium, thalium

9.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 13. skupiny

S výjimkou boru patří všechny prvky 13. skupiny mezi kovy. Ve valenční sféře mají tři elektrony, jejich nejběžnějším oxidačním číslem je III.

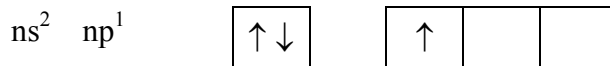
Prvky této skupiny s výjimkou boru nevystupují v záporných oxidačních číslech, s rostoucím protonovým číslem roste stabilita oxidačního čísla I.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 9 – 1.

Tabulka 9 – 1 Základní údaje o prvcích 13. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)	Barva plamene
5	B	Bor	10,8	III	2,02	300	zelená
13	Al	Hliník	26,98	III	1,5	660	bílá
31	Ga	Gallium	69,72	III	1,6	29,8	fialová
49	In	Indium	114,82	I, III	1,7	157	modrá
81	Tl	Thalium	204,37	I, III	1,8	304	zelená

Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy prvků 13. skupiny lze graficky znázornit takto:



Prvky této skupiny mají nejčastěji oxidační číslo III, u thalia je hlavním oxidačním číslem I.

Bor je nekov (s některými vlastnostmi polokovů). Od ostatních prvků 13. skupiny se značně liší typem vazeb i ostatními vlastnostmi. Bor vytváří jen kovalentní vazby, kdežto ostatní prvky tvoří i vazby polární se značnou iontovostí.

Elementární bor se vyskytuje ve velmi tvrdých modifikacích s vysokým bodem tání, ostatní prvky jsou měkké, snadno tavitelné neušlechtilé kovy.

S vodíkem dávají kovové prvky této skupiny tuhé polymerní hydridy, bor podobně jako nekovy tvoří borovodíky (borany).

S kyslíkem tvoří všechny prvky **oxidy typu M_2O_3** , z nichž je jen **oxid boritý kyselinotvorný**, ostatní oxidy mají **amfoterní nebo zásaditý charakter**.

Těkavé sloučeniny prvků 13. skupiny barví charakteristicky plamen.

9.2. Bor

9.2.1. Vlastnosti a výskyt boru

V přírodě se bor nalézá **pouze v kyslíkatých sloučeninách** – jako kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 (minerál sassolín) nebo různé boritany. Nejznámějším z nich je borax (tinkal) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Bor se některými vlastnostmi podobá křemíku (diagonální podobnost) a velmi se odlišuje od ostatních prvků skupiny. Má poměrně vysokou elektronegativitu.

Typem vazeb se podobá nekovům – netvoří jednoduché kationty B^{3+} . V elementárním stavu má vlastnosti polovodičů.

Elementární bor je atomová látka, vyznačující se vysokou teplotou tání a vysokou tvrdostí. Vyskytuje se ve třech alotropických modifikacích, v nichž jsou atomy vázány v mnohastředových útvarech. Nejběžnější je tetragonální bor. Krystalický bor je **velmi tvrdý, kovově lesklý, šedočerná látka, elektricky jen slabě vodivá**.

9.2.2. Sloučeniny boru

Bor není za nízkých teplot chemicky příliš reaktivní, na vzduchu hoří při teplotě nad 700 °C za současného vzniku B_2O_3 a nitridu boritého BN.

S vodíkem vytváří bor řadu **boranů** (borovodíků) s obecnými vzorci B_nH_{n+4} nebo B_nH_{n+6} . Nejlehčí borany jsou plynné. Všechny jsou velmi reaktivní a na vzduchu samozápalné.

Oxid boritý B_2O_3 je bezbarvá sklovitá látka, vlastnostmi připomínající SiO_2 . Jde o kyselinotvorný oxid, je anhydridem kyseliny trihydrogenborité. Používá se k výrobě speciálních borosilikátových skel s malou tepelnou roztažností, např. chemické sklo Pyrex.

Kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 je velmi slabou kyselinou. Je to bílá krystalická látka, v níž jsou jednotlivé molekuly navzájem propojeny vodíkovými vazbami do větších útvarů. Od

kyseliny trihydrogenborité je možno odvodit řadu složitějších kyselin. Borité kyseliny jsou výborným antiseptikem, používají se jako tzv. borová voda v očním lékařství.

Boritany – soli kyselin boritých, obsahují složité anionty, které jsou spojeny společnými atomy kyslíku do řetězců a kruhů (podobně jako křemičitany). Jednoduché boritanové ionty BO_3^- neexistují.

Tetraboritan sodný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (borax) i další boritany se používají na výrobu keramických glazur a smaltů, jsou součástí speciálních optických skel a užívají se při pájení a svařování kovů.

S kovy reaguje bor za vzniku **boridů**, které jsou velmi tvrdé, žáruvzdorné a chemicky netečné, některé z nich také elektricky vodivé. Mnohé z nich patří k polovodičům. Užívají se ke konstrukci chemických reaktorů, lopatek turbín i kosmických raket.

Nitrid boritý BN krystaluje ve dvou modifikacích, které se strukturně podobají diamantu a grafitu. Krychlová modifikace odpovídá diamantu strukturně i vlastnostmi, používá se jako velmi tvrdý brusný materiál.

Karbid tetraboru B_4C je černá, těžkotavitelná, mimořádně tvrdá a chemicky odolná látka.

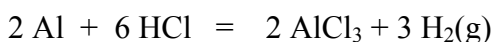
9.3. Hliník

9.3.1. Vlastnosti hliníku

Hliník je stříbrolesklý, lehký, netoxický, dobře kujný a tažný kov, s velkou tepelnou i elektrickou vodivostí.

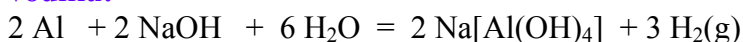
Je značně neušlechtilý, ale odolává vzdušné korozi v důsledku tvorby kompaktní vrstvy oxidu na povrchu (**pasivuje se**). Hliník poměrně snadno reaguje s kyslíkem i ostatními nekovy.

Hliník se **rozpouští v silných neoxidujících kyselinách** (HCl , H_2SO_4 za studena) **za vzniku** hlinitých solí a **vývoje vodíku**:



V koncentrované kyselině dusičné se hliník pasivuje a nerozpouští se.

Za horka **se rozpouští v alkalických hydroxidech za vzniku hydroxohlinitanů a opět vývoje vodíku**:



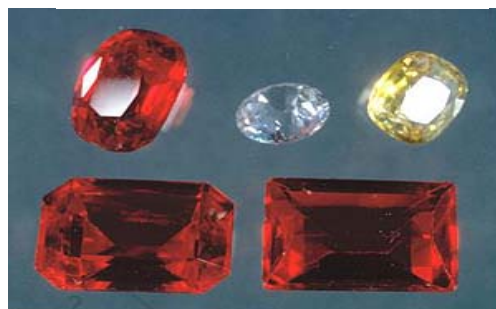
9.3.2. Výskyt hliníku

Hliník je po kyslíku a křemíku **třetím nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře** (asi 8,3 %), jde především **o některou z forem hlinitokřemičitanových minerálů** – živců, slídy, kaolinitu, apod. Dalšími významnými materiály jsou **korund Al_2O_3** , **kryolit** (hexafluorohlinitan sodný Na_3AlF_6) a zvláště **bauxit**, který je směsí hydroxidu a hydroxido-oxidů hlinitých.

Vzácnými odrůdami korundu jsou drahokamy:

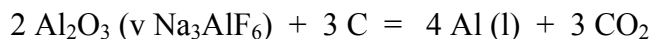
- **safir**, vyskytující se v různých barevných odstínech a vzácně i bezbarvý. Nejběžnější je modrý, který je zbarvený příměsí Fe a Ti.
- **rubín**, zbarvený přítomností chromitých iontů.

Obr. 4 Odrůdy Al_2O_3



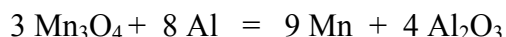
9.3.3. Výroba a využití hliníku

Hliník se vyrábí **výhradně elektrolyticky z taveniny oxidu hlinitého**, získaného z bauxitu. Pro snížení teploty tavení se Al_2O_3 rozpouští v roztaveném kryolitu. Elektrolyza probíhá při teplotě 970°C na grafitových elektrodách, vyloučený kapalný hliník se ukládá na dně elektrolyzéro.



Hliník má **velmi široké použití**. Slouží především:

- **k výrobě tzv. lehkých slitin**, používaných hlavně v leteckém a automobilovém průmyslu. Nejdůležitějšími slitinami hliníku jsou hliníkový bronz (Al – Cu), magnalium (Al – Mg), duraluminium (Al – Mg – Cu – Mn), elektron (Mg – Al) a silumin (Al – Si),
- **k výrobě nádobí, potravinářských folií** (alobal) i průmyslových zařízení.
- Pro svou dobrou vodivost a nižší cenu **nahrazoval** hliník mnohdy **měď v elektrotechnice**. Hliníkové vodiče však mají proti ušlechtilé mědi nižší trvanlivost a proto se od jejich použití ustupuje.
- Velké afinity hliníku ke kyslíku se využívá **v aluminotermii**, např. k výrobě neušlechtilých kovů, které nelze vyrobit redukcí uhlíkem:



- Stejného principu se používá **ke svařování kolejnic, armatur, apod.** Prášková směs termitu – $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}$, umístěná mezi svařovanými předměty, se překryje zápalnou směsí (Al + BaO_2) a zapálí. Prudkou exotermickou reakcí se vyredukuje roztavené železo, které při tuhnutí spojí svařované plochy.

9.3.4. Sloučeniny hliníku

Oxid hlinitý Al_2O_3 je nejdůležitější sloučeninou hliníku. Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích s velmi rozdílnými vlastnostmi.

- **$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** se v přírodě nalézá jako minerál korund, který je jednou z nejtvrdších látek (tvrdost 9 v Mohsově stupnici). V čistém stavu se získává silným žháním Al(OH)_3 jako bílý, těžko tavitelný prášek, odolný vůči vodě, kyselinám i zásadám. Ze slinutého oxidu hlinitého se vyrábějí žáruvzdorné kelímky, žhací trubice a další pomůcky.
- Modifikace **$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** se získá mírným žháním Al(OH)_3 . Je to látka, která dobře přijímá vodu a snadno se rozpouští v kyselinách i hydroxidech.

Oxid hlinitý je amfoterní, se silnými kyselinami dává hlinité soli, s hydroxidy hlinitany.

Hydroxid hlinitý Al(OH)_3 vzniká hydratací oxidu a má stejné amfoterní vlastnosti. Je základní součástí vrstevnatých křemičitanů.

Síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ je nejpoužívanější hlinitou solí. Slouží k čištění vody čiřením, používá se v papírenství, koželužství a textilním průmyslu.

Křemičitany hlinité a hlinitokřemičitany jsou základem zemské kůry. Jsou hlavní součástí hlin používaných v keramickém průmyslu.

9.4. Gallium, indium a thalium

9.4.1. Gallium

Gallium patří mezi vzácné, v přírodě velmi rozptýlené prvky. Je to měkký, tažný, lesklý kov. Je neušlechtilý, za běžných teplot se však pasivuje.

Gallium má neobvyklé fyzikální vlastnosti – nízký bod tání (cca 30 °C) a vysoký bod varu (cca 1 500 °C). Těchto vlastností se využívá v křemenných teploměrech s velkým rozsahem. Slitin gallia se používá v zubním lékařství na plomby.

9.4.2. Indium

Indium je ještě vzácnější než gallium, které často doprovází.

Indium je světlý, silně lesklý, velmi měkký a snadno tavitelný kov. Používá se např. ke galvanickému pokovování (na vzduchu si ponechává vysoký lesk), je také součástí nízkotavitelných slitin a speciálních pájek.

Těkavých sloučenin india se používá také jako příměsí do pyrotechnických složí, protože barví plamen modře.

9.4.3. Thalium

Thalium v přírodě také doprovází těžké kovy v sulfidických rudách. Je to měkký, lesklý kov, snadno rozpustný v kyselinách za vývoje vodíku. Reaguje se vzduchem a proto se přechovává v netečných kapalinách. Thalium se od předešlých kovů odlišuje vysokou stabilitou oxidačního čísla I.

Všechny sloučeniny thalia jsou jedovaté.



Shrnutí



Bor je jediný nekov ve 13. skupině, ostatní čtyři prvky jsou kovy. Hliník je třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi, gallium, indium i thalium jsou velmi vzácné. Bor i hliník se v přírodě vyskytují jen v kyslíkatých sloučeninách, tři poslední kovy častěji ve formě sulfidů. Nejdůležitějšími sloučeninami boru jsou kyseliny borité a boritany, jako tvrdokovy se uplatňují nitrid a karbid boru.

Nejvýznamnějším prvkem skupiny je hliník, jak co do zastoupení, tak pro své užité vlastnosti. Je využíván zejména na výrobu lehkých slitin, v aluminotermii i jako levný vodič. V metalurgii se využívá velké afinity hliníku ke kyslíku k desoxidaci. Nejpoužívanější hlinitou solí je síran hlinitý, slouží hlavně k úpravě vody čiřením.

Oxid hlinitý, který se v přírodě nachází jako velmi tvrdý minerál korund, má široké uplatnění jako žáruvzdorný materiál.

Gallium má pro svůj velký rozsah teplot tání a varu využití ve výrobě křemenných teploměrů, použitelných do vysokých teplot. Indium má vysoký lesk a používá se ke galvanickému pokovování. Thalium nemá velký technický význam, jeho rozpustné sloučeniny jsou jedovaté.



Opakování



9-1. Která z nabídnutých odpovědí nejlépe charakterizuje bor:

- a) je to nekov, netvoří ionty B^{3+}
- b) je to nekov, tvoří jednoduché anionty B^{3-}
- c) je to nekov, tvoří ionty B^{3+}
- d) je to polokov, tvoří kationty B^{3+}

9-2. Kterému z okolních prvků v PSP se bor vlastnostmi nejvíce podobá?

- a) hliníku
- b) uhlíku
- c) berylliu
- d) křemíku

9-3. Která ze sloučenin boru se používá v očním lékařství?

- a) roztok kyseliny tetrahydrogenborité
- b) roztok nitridu boritého
- c) tavenina oxidu boritého
- d) karbid tetraboru

9-4. Hliník se v přírodě vyskytuje nejčastěji ve formě

- a) hydroxidu
- b) oxidu
- c) hlinitokřemičitanu
- d) chloridu

9-5. Proč hliník – neušlechtilý kov – na vzduchu nekoroduje?

- a) pokrývá se nepropustnou vrstvičkou uhličitanu
- b) nereaguje s kyslíkem
- c) pokrývá se nepropustnou vrstvičkou oxidu
- d) je chráněn vzdušnou vlhkostí

9-6. Hliník se vyrábí elektrolýzou :

- a) roztoku směsi oxidu hlinitého a hexafluorohlinitanu sodného
- b) roztoku Al_2O_3
- c) taveniny směsi oxidu hlinitého a hexafluorohlinitanu sodného
- d) hlinitokřemičitanů

9-7. Jak reaguje hliník s koncentrovanou HNO_3 ?

- a) pasivuje se a nerozpouští se
- b) rozpouští se za vývoje H_2
- c) rozpouští se za vývoje NO
- d) rozpouští se za vzniku dusičnanu

10. PRVKY 1. SKUPINY – s¹

Alkalické kovy



Studijní cíle



- Seznámit se s vlastnostmi, společnými pro celou skupinu alkalických kovů
- Poznat typické vlastnosti sodíku a draslíku i jejich sloučenin
- Seznámit se s výrobou a použitím alkalických kovů i jejich sloučenin



Obsah



- 10.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 1. skupiny
- 10.2. Lithium
- 10.3. Sodík
- 10.4. Draslík
- 10.5. Rubidium, cesium, francium

10.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 1. skupiny

Prvky 1. skupiny se pro silnou zásaditost svých hydroxidů nazývají alkalické kovy. Mají jednoduchou elektronovou strukturu s jediným valenčním elektronem v orbitalu ns. Vystupují v jediném oxidačním čísle I.

Nejdůležitější vlastnosti alkalických kovů jsou uvedeny v tabulce 10 – 1.

Tabulka 10 – 1 Základní údaje o prvcích 1. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Elektro-negativita	Tvrdość (Mohs)	Teplota tání (°C)	Barva plamene
3	Li	Lithium	6,94	1,0	0,6	180,5	červená
11	Na	Sodík	22,99	0,9	0,4	97,8	žlutá
19	K	Draslík	39,10	0,8	0,5	63,2	fialová
37	Rb	Rubidium	85,47	0,8	0,3	39,0	červenofialová
55	Cs	Cesium	132,91	0,7	0,2	28,5	červenofialová
87	Fr	Francium	(223)	0,7		27	

Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy prvků 1. skupiny lze graficky znázornit takto:

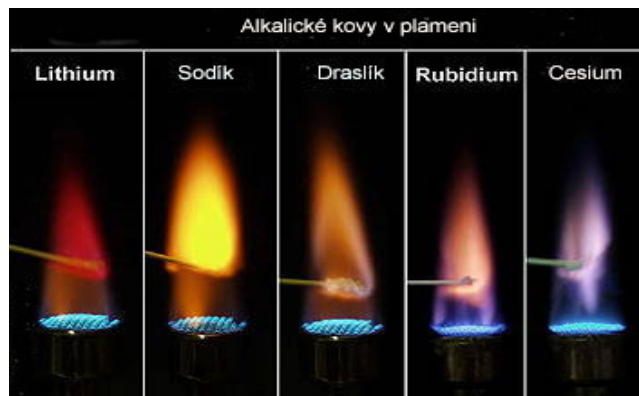


Prvky 1. skupiny mají **velmi nízké hodnoty ionizační energie i elektronegativity** a proto snadno odevzdávají svůj elektron elektronegativnějším prvkům. Z toho plynou jednoduché vazebné možnosti alkalických kovů – **jediné možné oxidační číslo je I**.

Alkalické kovy vytvářejí ve sloučeninách **většinou iontové vazby**, jen u lithia převažují vazby kovalentní. Iontový charakter mají také tuhé sloučeniny alkalických kovů, kdy se v krystalu pravidelně střídají kationty prvků 1. skupiny se zúčastněnými anionty. Prostorové uspořádání je pak určeno především velikostí jednotlivých iontů a stechiometrickými poměry ve sloučenině.

Kovy 1. skupiny jsou **velmi měkké, dají se krájet i nožem**. Mají nízké teploty tání i varu a nízkou hustotu – sodík a draslík plavou na vodě, lithium i na petroleji. Tyto vlastnosti jsou způsobeny **slabou kovovou vazbou**, tvořenou jediným elektronem.

Obr. 5 Vlastnosti alkalických kovů



Všechny alkalické kovy **barví charakteristicky plamen** v důsledku snadné excitace valenčního elektronu. Zbarvení plamene bylo dříve využíváno v analytické chemii k důkazu těchto kovů.

Alkalické kovy **jsou velmi reaktivní** a reaktivita s protonovým číslem ještě vzrůstá. Protože reagují s mnoha složkami atmosféry – kyslíkem, vlhkostí i CO_2 , **musí se uchovávat pod inertními kapalinami**. Velmi bouřlivě reagují kovy 1. skupiny s vodou, exotermní reakcí vzniká příslušný hydroxid a vodík. Sodík se při reakci taví a ostatní prvky s výjimkou lithia se vznítí.

Alkalické hydroxidy (louhy) jsou nejsilnějšími zásadami, v roztocích i v tavenině jsou zcela disociovány a dobře vedou elektrický proud.

Všechny alkalické kovy jsou **silnými redukčními činidly**, lze jimi vyredukovat téměř všechny ostatní kovy z jejich sloučenin.

S vodíkem reagují za vzniku iontových hydridů, v nichž má vodík oxidační číslo -I. Tyto hydridy mají také silné redukční schopnosti. **S vodou reagují za uvolnění vodíku.**

Při hoření lithia na vzduchu vzniká oxid lithný, při hoření ostatních prvků skupiny se tvoří peroxidy.

Soli alkalických kovů jsou bezbarvé iontové sloučeniny (pokud není barevný anion) a jsou **všechny dobře rozpustné ve vodě**.

Alkalické kovy se připravují elektrolýzou tavenin svých solí, nejčastěji halogenidů.

Sodík a draslík jsou důležité biogenní prvky.

Poslední prvek skupiny – **francium je radioaktivní a velmi vzácný**. Byl **připraven uměle**. Vzniká při jaderném rozpadu těžších radioaktivních prvků. Má velmi krátký poločas rozpadu – jen 21 minut, proto u něj není dostatek experimentálních údajů.

10.2. Lithium

Lithium je **poměrně vzácný prvek**, v přírodě je součástí některých složitých křemičitanů. Je to **stříbrolesklý tažný kov**, je z **alkalických kovů nejtvrdší**, má nejvyšší teploty tání a varu a je nejméně reaktivní. Vyrábí se elektrolýzou taveniny $\text{LiBr} + \text{LiCl}$.

Na vzduchu se pasivuje vznikem vrstvičky oxidu a nitridu lithného. **Má nejmenší hustotu ze všech kovů.**

Lithiem se **zlepšují vlastnosti různých slitin** – přidává se k olovu pro výrobu ložiskových kovů, jeho lehké a pevné slitiny s hliníkem a hořčíkem se používají v letectví a kosmonautice.

Lithium **je součástí galvanických článků**, používaných např. k napájení mobilních telefonů.

10.3. Sodík

10.3.1. Výskyt a výroba sodíku

Sodík je z alkalických kovů **nejvíce v přírodě rozšířen**. Je součástí mnoha křemičitanů, z nichž se ve formě chloridu vyloužil do mořské vody. **Odpařením prehistorických moří vznikla ložiska minerálu halitu – NaCl .**

Dále se sodík vyskytuje jako chilský ledek – NaNO_3 , Glauberova sůl – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a kryolit Na_3AlF_6 , v menším množství také ve formě uhličitanu Na_2CO_3 .

Sodík je biogenní prvek, je součástí živočišných i rostlinných organizmů.

Kovový sodík se vyrábí elektrolýzou roztaveného NaOH při $330\text{ }^\circ\text{C}$ nebo taveniny směsi $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ při $600\text{ }^\circ\text{C}$.

10.3.2. Vlastnosti a použití sodíku

Sodík je **stříbrolesklý, měkký, velmi reaktivní kov**. **Slučuje se přímo s kyslíkem, sírou, halogeny. Bouřlivě reaguje s vodou**, při reakci se uvolňuje značné množství tepla, kterým se sodík roztaví. Velké afinity sodíku ke kyslíku se využívá k redukci při metalotermické přípravě některých kovů (Ti , Zr , Th , U) i v organické chemii.

Sodík barví plamen žlutě, jeho páry se užívají ve výbojkách. Kapalný sodík také slouží jako chladicí kapalina v jaderných reaktorech.

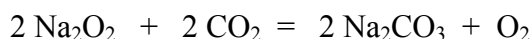
10.3.3. Sloučeniny sodíku

Hydroxid sodný NaOH je **jedním z klíčových produktů chemické výroby**. Je to bílá, krystalická, silně hygroskopická látka, dobře rozpustná ve vodě (za uvolnění tepla). Je to velmi silná (iontová) zásada. Vyrábí se elektrolýzou nasyceného roztoku NaCl . Používá se ke zmýdelňování tuků, k výrobě vodního skla (Na_4SiO_4), sody (Na_2CO_3) i dalších sodných sloučenin.

Hydrid sodný NaH je ještě silnějším redukovadlem než sodík. Používá se také k výrobě některých kovů a k odstranění povrchových oxidických vrstev (okují) při zpracování železa (odokujování).

Chlorid sodný NaCl se získává výhradně přečištěním přírodních surovin. Je to bílá krystalická látka s iontovou strukturou, dobře rozpustná ve vodě. **Je základní surovinou** pro výrobu NaOH, Cl₂, Na, HCl, Na₂CO₃ a dalších látek praktického významu. **Velké použití má v potravinářství (sůl kuchyňská) i v keramickém a mydlářenském průmyslu.**

Peroxid sodný Na₂O₂ je žlutý prášek, vznikající hořením sodíku na vzduchu. **Je silným oxidačním a bělicím činidlem.** Používá se také do dýchacích přístrojů, protože váže CO₂ a uvolňuje kyslík podle rovnice:



Uhličitan sodný Na₂CO₃ · 10 H₂O (soda) je jedním ze základních výrobků chemického průmyslu. Je to bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Žiháním přechází na bezvodý uhličitan, tzv. kalcinovanou sodu. Ve velkém množství se používá **při výrobě skel, mýdel, papíru, při čištění a praní a při změkčování vody.**

Hydrogenuhlíčan sodný NaHCO₃ je poměrně málo rozpustná bílá látka zásaditých vlastností, která vzniká zaváděním CO₂ do roztoku uhličitanu sodného. Zahříváním na teplotu asi 300 °C se NaHCO₃ rozkládá podle rovnice



Oxid uhličitý se z NaHCO₃ uvolňuje také reakcí s vodou. Pro uvedené vlastnosti se hydrogenuhlíčan sodný používá **v potravinářství jako kypřicí prášek do pečiva a k přípravě šumivých prášků, v lékařství ke snížení kyselosti žaludečních šťáv** (jedlá soda).

Azid sodný NaN₃ je krystalická látka podobná NaCl. Při zahřátí nebo úderu se za výbuchu rozkládá a během 40 ms uvolňuje velký objem dusíku podle reakce



Používá se k naplnění air-bagu v automobilech. Azidy těžkých kovů jsou mnohem razantnějšími třaskavinami a pro tento účel se nemohou použít.

10.4. Draslík

10.4.1. Výskyt a výroba draslíku

Draslík je **v přírodě hodně zastoupen, je však více rozptýlen** než sodík. Jako sodík je součástí různých křemičitanů a je obsažen v mořské vodě. Jeho významnými minerály jsou sylvin KCl, podvojný chlorid karnalit KCl · MgCl₂ · 6H₂O. **Draslík je obsažen v rostlinách a pro podporu jejich růstu se jim dodává ve formě draselných hnojiv.**

Draslík se vyrábí převážně elektrolyticky z taveniny KOH.

10.4.2. Vlastnosti a použití draslíku

Draslík je měkký stříbřitý kov, mnohem reaktivnější než sodík. Vykazuje fotoelektrický jev, toho se využívá ve fotočláncích. **Draslík je důležitý biogenní prvek.** Používá se hlavně k redukcím. S vodou draslík reaguje tak prudce, že dochází ke vznícení uvolněného vodíku.

Draslík barví plamen červenofialově.

10.4.3. Sloučeniny draslíku

Hydroxid draselný KOH je bílá látka, dobře rozpustná ve vodě. **Je velmi silnou zásadou.** Vyrábí se elektrolýzou roztoku KCl. **Hydroxid draselný je silně hygroskopický, reakcí se vzdušnou vlhkostí se roztéká a váže na sebe CO₂.** Používá se jako sušidlo i jako sorbent pro CO₂. **Roztavený KOH leptá sklo, porcelán i platinu.**

Uhličitan draselný K₂CO₃ (potaš) se ve velké míře využívá ve sklářském, textilním a mydlářském průmyslu. Je zdrojem oxidu draselného, který je součástí speciálních skel pro optiku a barevné televizní obrazovky.

Chlorid draselný KCl slouží jako **draselné hnojivo** a jako výchozí surovina pro výrobu ostatních draselných solí.

Chlorečnan draselný KClO₃ je silným oxidačním činidlem. Používá se při výrobě zápalek, v pyrotechnice a při výrobě bezpečnostních trhavin. Stejné použití, ale větší stálost má chloristan draselný KClO₄.

Dusičnan draselný KNO₃ je také **silné oxidační činidlo.** Používá se jako **draselné hnojivo** a v pyrotechnice – je součástí střelného prachu.

Kyanid draselný KCN je bílá, tuhá látka, dobře rozpustná ve vodě. **Jako všechny kyanidy je KCN velmi jedovatý (cyankáli).** Má však schopnost tvořit s některými kovy (Ag, Au) rozpustné komplexní sloučeniny. Toho se využívá k vyluhování těchto kovů ze směsných přírodních materiálů.

10.5. Rubidium a cesium

Oba kovy jsou **velmi vzácné**, v přírodě doprovázejí ve sloučeninách ostatní alkalické kovy, zejména draslík. Připravují se redukcí příslušných chloridů kovovým vápníkem. Svými vlastnostmi se podobají ostatním prvkům 1. skupiny, jsou však ještě reaktivnější. **Oba kovy barví plamen fialově.**

Cesium, vykazuje **fotoelektrický jev** při osvětlení jakýmkoliv světlem bez ohledu na vlnovou délku (barvu) a užívá se **do fotonásobičů**. Je důležitým materiálem také v televizní technice (televizní kamery, barevné obrazovky).



Shrnutí



Prvky 1. skupiny se od ostatních kovů značně odlišují. Je to dáno jejich elektronovou konfigurací a velmi nízkou elektronegativitou. Jediný elektron ve valenční sféře je příčinou slabé kovové vazby a z ní vyplývajících fyzikálních vlastností – nízké tvrdosti, pevnosti, hustoty, apod. Všechny prvky této skupiny jsou velmi neušlechtilé, ochotně se oxidují a jsou silnými redukčními činidly. Odevzdáním elektronu získají elektronovou konfiguraci předcházejícího vzácného plynu a velkou stabilitu. Proto vystupují jen v kladném oxidačním čísle.

Alkalické kovy nemají z technického hlediska dobré užité vlastnosti jako jiné kovy, ale díky nejnižším elektronegativitám jsou z chemického hlediska nejvýraznějšími kovy. Jejich oxidy, hydroxidy i většina solí jsou iontové a dobře rozpustné ve vodě. Hydroxidy alkalických kovů jsou nejsilnějšími zásadami, protože jsou zcela disociovány ve vodném roztoku i v tavenině. Sodík a draslík jsou důležitými biogenními prvky, draslík je nezbytný i pro rostliny.



Opakování



10-1. Alkalické kovy se nevyskytují v přírodě elementární, protože:

- a) obtížně se slučují s jinými prvky
- b) jsou velmi reaktivní a jejich sloučeniny jsou nestálé
- c) jsou velmi reaktivní a mají velmi stabilní sloučeniny
- d) se vzduchem tvoří nerozpustné uhličitany

10-2. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení: Hydridy alkalických kovů (např. NaH) jsou:

- a) silnými redukčními činidly
- b) silnými oxidačními činidly
- c) jedinými sloučeninami, kde má alkalický kov záporné oxidační číslo
- d) látkami velmi neochotně reagujícími

10-3. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení: Alkalické kovy se převážně vyrábějí elektrolýzou

- a) roztoků halogenidů
- b) taveniny halogenidů nebo hydroxidů
- c) taveniny alkalických křemičitanů
- d) roztoku svého hydroxidu

10-4. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení: Reakcí alkalických kovů s vodou vznikají

- a) kyseliny
- b) oxidy
- c) peroxidy
- d) iontové hydroxidy

10-5. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení: Fotoelektrický jev vykazují:

- a) draslík a cesium
- b) sodík a draslík
- c) sodík a cesium
- d) rubidium a cesium

10-6. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) soli alkalických kovů jsou dobře rozpustné ve vodě
- b) soli alkalických kovů jsou bezbarvé (pokud není barevný anion)
- c) alkalické kovy jsou stabilní jen v oxidačním čísle +1 a jsou proto oxidačními činidly
- d) alkalické kovy jsou stabilní jen v oxidačním čísle +1 a jsou proto redukčními činidly

10.7. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení: Při elektrolýze vodného roztoku NaCl se na katodě vylučuje:

- a) Na
- b) H₂
- c) Cl₂
- d) H₂O

10-8. Hlavním zdrojem alkalických kovů jsou:

- a) příslušné křemičitany obsažené v zemské kůře
- b) naleziště volných kovů
- c) anorganický popel a zbytky po rozkladu organismů
- d) mořská voda a solná ložiska

11. PRVKY 2. SKUPINY – s²

Kovy alkalických zemin



Studijní cíle



- Poznat společné vlastnosti prvků 2. skupiny PSP.
- Seznámit se s charakteristikou jednotlivých prvků Seznámit se se způsoby výroby a s použitím jednotlivých prvků



Obsah



- 11.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 2. skupiny
- 11.2. Beryllium
- 11.3. Hořčík
- 11.4. Vápník
- 11.5. Stroncium
- 11.6. Baryum
- 11.7. Radium

11.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 2. skupiny

Oxidy čtyř těžších prvků skupiny (Ca, Sr, Ba a Ra) se dříve pro svůj výskyt v přírodě nazývaly zeminy a odtud pochází historický název celé skupiny.

Nejdůležitější vlastnosti kovů 2. skupiny jsou uvedeny v tabulce 11 – 1.

Tabulka 11 – 1 Základní údaje o prvcích 2. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Elektro-negativita	Tvrdost (Mohs)	Teplota tání (°C)	Barva plamene
4	Be	Beryllium	9,01	1,5	5,0	1 285	
12	Mg	Hořčík	24,31	1,2	2,0	650	oslnivě bílá
20	Ca	Vápník	40,08	1,0	1,5	850	cihlová
38	Sr	Stroncium	87,62	1,0	1,8	757	červená
56	Ba	Baryum	137,34	0,9	2,5	710	zelená
88	Ra	Radium	226,03	0,9		(700)	červená

Prvky 2. skupiny mají ve valenční sféře jen **dva elektrony v orbitalu ns**. Proto vystupují **jen v oxidačním čísle II**. Elektronovou konfiguraci valenční vrstvy prvků 2. skupiny lze graficky znázornit takto:

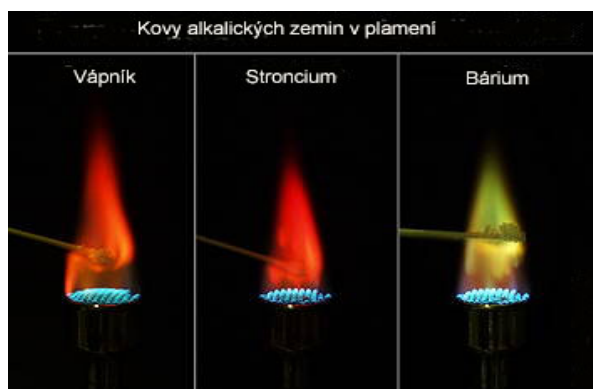


Některými vlastnostmi se však od sebe výrazně liší. Různý je způsob vazby, který souvisí s elektronegativitou prvků – beryllium se nikdy neváže iontovou vazbou a netvoří jednoduché ionty Be^{2+} , hořčík vystupuje v kationtu Mg^{2+} , ale často se váže i kovalentně. Ostatní prvky už preferují iontovou vazbu.

Kovy alkalických zemin jsou stříbrolesklé, neušlechtilé a až na beryllium **měkké kovy**. S výjimkou barya a radia patří mezi lehké kovy. Reakcí s kyslíkem vznikají **oxidy**, jen BeO je amfoterní, všechny ostatní **jsou zásadotvorné**. S vodíkem reagují za vzniku tuhých hydridů.

Většina z nich barví charakteristicky plamen.

Obr. 6 Reakce prvků alkalických zemin v plameni



Prvky této skupiny jsou **velmi reaktivní a mají silné redukční vlastnosti**. Jejich reaktivita stoupá s protonovým číslem. Např. s vodou beryllium nereaguje vůbec, hořčík jen za varu, vápník zvolna za běžných teplot a ostatní kovy reagují bouřlivě. Vznikají hydroxidy a vodík. **V přírodě se kovy alkalických zemin vyskytují pouze ve sloučeninách**, nejvíce je zastoupen hořčík a vápník, nejméně radioaktivní radium.

Prvky 2. skupiny se vyrábějí elektrolýzou svých roztavených solí, většinou halogenidů.

11.2. Beryllium

Beryllium se v přírodě vyskytuje v hliníkokřemičitanovém **minerálu berylu** $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Odrůdami berylu jsou drahokamy **smaragd** a **akvamarin**. Beryllium je nejméně reaktivním kovem ze skupiny, na vzduchu se pokrývá vrstvičkou oxidu a ztrácí lesk.

Beryllium je **poměrně tvrdý a křehký kov, s lepší mechanickou pevností než železo a přitom je lehčí než hliník**.

Používá se hlavně **na výrobu různých slitin** např. konstrukčních materiálů pro letectví. V jaderných reaktorech slouží jako zdroj rychlých neutronů. **Všechny sloučeniny beryllia jsou jedovaté a karcinogenní**.

Oxid beryllnatý BeO se získává hořením kovu nebo rozkladem uhličitanu. Je **to žáruvzdorný materiál**, použitelný do teplot 2 500 °C.

Hydroxid beryllnatý $\text{Be}(\text{OH})_2$ je také amfoterní, s kyselinami dává beryllnaté soli, se silnými zásadami komplexní tetrahydroxyberyllnatany.

11.3. Hořčík

11.3.1. Výskyt a výroba hořčíku

Hořčík je **v přírodě vždy vázaný**, nejčastěji ve formě uhličitanu. Jeho minerály – **dolomit** $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a **magnezit** MgCO_3 tvoří celá pohoří. Vyskytuje se také jako podvojný chlorid karnalit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Kation Mg^{2+} se uplatňuje v různých křemičitanech (olivín, granát).

Vyrábí se redukcí oxidu hořečnatého uhlíkem nebo elektrolyticky z roztaveného chloridu.

11.3.2. Vlastnosti a použití hořčíku

Hořčík je **stříbrolesklý, lehký, kujný a tažný kov**. Na vzduchu je stálý, neboť **se pokrývá vrstvičkou oxidu**. S vodou reaguje jen za varu.

Hořčík **hoří oslnivě bílým plamenem**, této vlastnosti se v počátcích fotografie využívalo k osvětlování, dnes v pyrotechnice. V žáru odebírá hořčík oxidům jiných kovů kyslík a je jím možno tyto kovy vyredukovat.

Hořčík je biogenní prvek, je důležitý pro iontovou rovnováhu v lidském těle a je součástí pro život nepostradatelného chlorofylu.

Největší význam má hořčík **pro výrobu lehkých slitin** s hliníkem, používaných v leteckém a automobilovém průmyslu (elektron, magnalium).

11.3.3. Nejdůležitější sloučeniny hořčíku

Oxid hořečnatý MgO , tzv. pálená magnezie, je lehký, bílý, kyprý prášek, zásaditého charakteru. Je žáruvzdorný (do 2 800°C) a slouží k výrobě kelímků, cihel a dalších výrobků.

Hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je bílá látka, ve vodě prakticky nerozpustná. S kyselinami reaguje za vzniku hořečnatých solí.

Uhličitan hořečnatý MgCO_3 je velmi nerozpustný, horotvorný minerál, který se žháním rozkládá na oxidy hořečnatý a uhličitý.

Síran hořečnatý MgSO_4 je na rozdíl od síranů ostatních kovů 2. skupiny ve vodě dobře rozpustný. **Je součástí mořské vody** i minerálních vod a **způsobuje jejich hořkou chuť**.

11.4. Vápník

11.4.1. Výskyt a výroba vápníku

Vápník se vyskytuje **v přírodě jen vázaný**. Nejrozšířenější sloučeninou je uhličitan vápenatý CaCO_3 , který se nalézá jako šesterečný kalcit (vápenec) a kosočtverečný aragonit. Velmi čistým kalcitem je mramor, který může být přísadami různě zbarven.

Dalšími důležitými minerály jsou sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, anhydrit CaSO_4 , fluorit CaF_2 a apatit $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl},\text{F})_2$.

11.4.2. Vlastnosti a použití vápníku

Vápník je **stříbrolesklý, neušlechtilý, měkký kov**, který lze krájet nožem. **Barví plamen cihlově červeně**. Má velkou afinitu ke kyslíku.

Vápník **je důležitým biogenním prvkem**, v lidském těle je vázán jako uhličitan a fosforečnan v kostech. Jeho sloučeniny ovlivňují krevní oběh a řídí srdeční činnost.

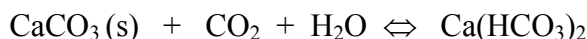
Vápník se používá jako přísada do ložiskových kovů, je dobrým redukčním činidlem a v metalurgii slouží ke snižování obsahu kyslíku v tekuté oceli.

11.4.3. Nejdůležitější sloučeniny vápníku

Oxid vápenatý CaO (pálené vápno) se získává termickým rozkladem CaCO_3 nebo přímou syntézou prvků. Reaguje bouřlivě s vodou za vzniku Ca(OH)_2 (hašení vápna).

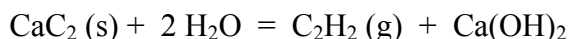
Hydroxid vápenatý Ca(OH)_2 (hašené vápno) je málo rozpustný ve vodě. Využívá se k průmyslovým neutralizacím a ve stavebnictví. Jako součást malty reaguje se vzdušnou vlhkostí a CO_2 na nerozpustný CaCO_3 a způsobuje její tvrdnutí.

Uhličitan vápenatý CaCO_3 je bílá, ve vodě nerozpustná látka. V přítomnosti CO_2 reaguje s vodou na rozpustný hydrogenuhličitan $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Reakce je vratná a způsobuje krasové jevy ve vápencových minerálech.



Síran vápenatý $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ se v přírodě vyskytuje jako minerál sádrovec. Po zahřátí ztrácí část vody a přechází na hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Tento produkt se používá pod názvem sádra jako stavební pojivo, protože po smíchání s vodou znovu vytvoří nerozpustný dihydrát.

Dikarbid vápenatý CaC_2 vzniká reakcí CaO s koksem v elektrické peci. Slouží k výrobě ethinu (acetylenu) C_2H_2 podle rovnice



11.5. Stroncium

Stroncium je v přírodě zastoupeno méně než vápník a hořčík, většinou tyto kovy doprovází v uhličitanových a síranových minerálech. **Rozpustné sloučeniny stroncía jsou jedovaté.**

Vlastnostmi je podobný vápníku, ale je reaktivnější a samozápalný. Strontnaté soli **barví plamen karmínově červeně** a proto se používají v pyrotechnice.

Při štěpných reakcích vzniká **radioaktivní izotop ^{90}Sr** , zářič β s poločasem rozpadu 28 let.

V technickém měřítku se stroncium používá jen jako přísada do některých slitin.

11.6. Baryum

Baryum se v přírodě nalézá hlavně v podobě minerálu barytu BaSO_4 (těživce). Je to stříbrolesklý, vápníku podobný kov. Je ještě reaktivnější než stroncium.

Rozpustné barnaté soli jsou velmi jedovaté a barví plamen zeleně.

Baryum se používá jako přísada do ložiskových kovů, protože zvyšuje tvrdost olova.

Síran barnatý BaSO_4 je prakticky nerozpustný ve vodě i kyselinách a proto není jedovatý. Používá se také jako **stálá běloba** a jako plnidlo v papírenském a gumárenském průmyslu. V lékařství se používá jako **kontrastní látka při RTG vyšetření zažívacího traktu**. Protože **pohlcuje RTG a γ -záření**, používá se k ochrannému stínění (barytový beton) .

11.7. Radium

Radium je **radioaktivní prvek s poločasem rozpadu 1620 let**. V přírodě je obsaženo v rudách uranu, z něhož vzniká jaderným rozpadem. Radium je **zářičem α -, β - i γ - záření**. Radium je reaktivnější a těkavější než baryum, jeho sloučeniny **barví plamen karmínově**. Radium se používá pro svou radioaktivitu v lékařství.



Shrnutí



Prvky 2. skupiny mají všechny stejnou elektronovou konfiguraci, ale nejlehčí beryllium se mnohými vlastnostmi odlišuje. Tvoří jen kovalentní vazby, nereaguje s vodou a jeho sloučeniny jsou jedovaté. V přírodě je vzácnější než ostatní prvky skupiny.

Vápník a hořčík jsou důležité biogenní prvky. Díky nerozpustnosti většiny svých sloučenin jsou v přírodě významně zastoupeny. Jsou nejdůležitějšími kationty v řadě horotvorných minerálů – v křemičitanech a hlinitokřemičitanech i uhličitánových a síranových materiálech, jako jsou žuly, ruly, čediče, vápenec, dolomit, sádrovec, aj. Nerosty na křemičitanové bázi jsou jedny z nejodolnějších materiálů. Uhličitany a další málo rozpustné soli se zvětváváním a vymýváním z půd dostaly do vody a způsobují její tvrdost. Na rozdílné rozpustnosti uhličitánů a hydrogenuhličitánů vápenatých a hořečnatých je založeno odstraňování tvrdosti vody, ale také krasové jevy ve vápencových jeskyních. Uhličitany a oxidy vápenaté a hořečnaté jsou také důležitou součástí metalurgických strusek a stavebních hmot.

Další tři kovy 2. skupiny mají mnohem menší využití. Soly barya se využívají k ochraně proti radioaktivnímu záření.



Opakování



11-1. Kterou dvojici tvoří dva biogenní prvky ?

- a) Be, Mg b) Mg, Ca c) Ca, Ba d) Ca, Sr

11-2. Jedovaté a karcinogenní jsou rozpustné sloučeniny

- a) radia b) vápníku c) hořčíku d) beryllia

11-3. Krasové jevy jsou způsobeny

- a) oxidací vápence b) působením CO_2 a H_2O na CaCO_3
c) rozpouštěním $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d) redukcí vápence

11-4. Vápník a hořčík lze charakterizovat následujícími vlastnostmi:

- a) lehké, neušlechtilé kovy se silnými oxidačními účinky
- b) ušlechtilé, těžké, biogenní kovy
- c) kovy, reagující s vodou za vzniku kyselin
- d) lehké, neušlechtilé, biogenní kovy

11-5. Hašení páleného vápna popisuje rovnice:

- | | |
|---|--|
| a) $2 \text{Ca} + \text{O}_2 = 2 \text{CaO}$ | b) $\text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| c) $\text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ | d) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ |

11-6. Oxidy kovů 2. skupiny jsou:

- | | |
|----------------------|-----------------|
| a) kyselinotvorné | b) zásadotvorné |
| c) nereagují s vodou | d) amfoterní |

12. PRVKY 3. SKUPINY – d^1



Studijní cíle



- Seznámit se s uspořádáním 3. skupiny PSP
- Pochopit, proč jsou do této skupiny zařazeny f– prvky, tj. lanthanidy a aktinidy
- Poznat vlastnosti základních prvků 3. skupiny
- Poznat společné vlastnosti skupiny lanthanidů a aktinidů



Obsah



- 12.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 3. skupiny
- 12.2. Lanthanidy
- 12.3. Aktinidy

12.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 3. skupiny

Prvky 3. skupiny PSP už mají **první elektron v d - orbitalu**. Proto tato skupina začíná až od 4. periody, protože teprve v ní se mohou zaplňovat d - orbitaly v hladině $(n-1)$.

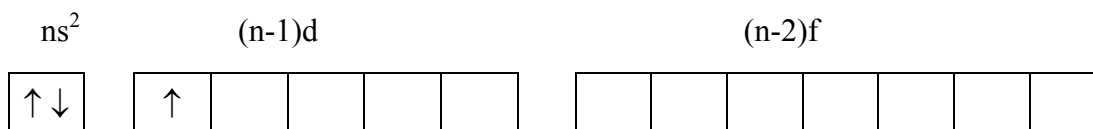
V 6. a 7. periodě se za lanthanem, resp. aktiniem začíná u dalších prvků zaplňovat orbital f v hladině $(n-2)$. Proto formálně patří f– prvky, lanthanidy a aktinidy, do této skupiny a budou jako její součást probrány.

Nejdůležitější vlastnosti základních prvků jsou uvedeny v tabulce 12 – 1.

Tabulka 12 – 1 Základní údaje o prvcích 3. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol^{-1})	Elektro-negativita	Oxidační číslo	Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)
21	Sc	Skandium	44,96	1,3	III	1 539
39	Y	Yttrium	88,91	1,2	III	1 509
57	La	Lanthan	138,91	1,1	III	920
89	Ac	Aktinium	227,03	1,1	III	1 050

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 3. skupiny lze graficky znázornit takto:



Prvky 3. skupiny mají nízké hodnoty ionizační energie a elektronegativity, které se s rostoucím protonovým číslem dále snižují. Díky tomu od skandia k aktiniu roste kovový charakter prvku. Prvky **snadno ztrácejí elektrony** a vytvářejí samostatné kationty Me^{3+} . Jejich sloučeniny mají **často iontový charakter**.

Prvky d^1 jsou **velmi reaktivní**, mají **velkou afinitu ke kyslíku**, mohou vyredukovat kovy z jejich stálých oxidů, jako např. hliník z Al_2O_3 .

S vodou a zředěnými kyselinami reagují za vývoje vodíku. Na vzduchu hoří za vzniku zásaditých oxidů.

V elementární formě jsou tyto **kovy měkké a velmi neušlechtilé**. V přírodě se vyskytují rozptýlené v různých sloučeninách (křemičitanech, uhličitanech), často ve směsi s lanthanidy. **Vyrábějí se elektrolýzou roztavených chloridů.**

Oxidy kovů 3. skupiny jsou bílé krystalické látky, vznikající termickým rozkladem hydroxidů nebo uhličitánů. S vodou reagují za vzniku hydroxidů.

Prvky d^1 se používají jako přísada do speciálních ocelí a slitin. Mají i v malém množství (desetiny %) výborné desoxidační vlastnosti a výrazně zlepšují fyzikálně – chemické vlastnosti materiálů. **Slitiny lanthanu s hořčíkem se využívají v leteckém průmyslu.**

Yttrium se používá jako luminofor do televizních obrazovek pro vyvolání červené barvy.

Oxid lanthanitý La_2O_3 se užívá při výrobě speciálních skel na čočky a pro brýle.

Aktinium je radioaktivní prvek, slouží k výrobě čistého francie.

12.2. Lanthanidy

12.2.1. Charakteristika a vlastnosti skupiny lanthanidů

Do skupiny lanthanidů patří **prvky 6. periody, zaplňující orbitaly 4f**.

Energie f– orbitalů je vyšší než energie orbitalu 6s, ale nižší než energie orbitalu 5d, proto se f– orbitaly zaplňují přednostně.

Důsledkem je skutečnost, že většina lanthanidů elektrony v d– orbitalu nemá. Výjimkou je konfigurace ceru, který má podobně jako lanthan jeden elektron v orbitalu d a další elektron už v orbitalu f. Odlišné je také uspořádání gadolinia a lutecia s jedním elektronem v orbitalu d, způsobené stabilitou konfigurace f^7 a f^{14} .

Zvláštností této skupiny je tzv. **lanthanidová kontrakce** – zmenšování iontového poloměru s rostoucím protonovým číslem. Tento jev je způsoben silnějším přitahováním f– orbitalů atomovým jádrem po odštěpení valenčních elektronů. Iontový poloměr prvků má velký vliv na jejich chemické vlastnosti. **Lanthanidová kontrakce je proto důvodem velké podobnosti lanthanidů.**

Lanthanidová kontrakce se uplatňuje i u dalších d– prvků. Jejím důsledkem jsou prakticky stejné atomové a iontové poloměry (a tím také chemické vlastnosti) d–prvků 5. a 6. periody (např. Nb – Ta, Mo – W, platinové kovy).

Vzhledem k tomu, že se u lanthanidů zaplňují vnitřní orbitaly f, aniž by se měnilo uspořádání poslední a předposlední sféry, **vykazují tyto prvky mimořádnou horizontální podobnost**. Elektrony v f– orbitalech se jen málo podílejí na chemických vazbách. Proto jsou chemické vlastnosti všech čtrnácti prvků prakticky stejné.

Základní údaje o prvcích skupiny lanthanidů jsou uvedeny v tabulce 12 – 2.

Tabulka 12 – 2 Základní údaje o prvcích skupiny lanthanidů ($\Sigma = 100\%$)

Z	Značka prvku	Název prvku	Elektronová konfigurace	Teplota tání (°C)	Poměrné zastoupení ze všech prvků skupiny v přírodě
58	Ce	Cer	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ¹	804	45,05 %
59	Pr	Praseodym	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ³	935	5,33 %
60	Nd	Neodym	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ⁴	1 024	23,36 %
61	Pm	Promethium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ⁵	1 045	0,00%
62	Sm	Samarium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ⁶	1 052	6,39 %
63	Eu	Europium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ⁷	826	1,08 %
64	Gd	Gadolinium	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ⁷	1 312	6,27 %
65	Tb	Terbium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ⁹	1 364	0,84 %
66	Dy	Dysprosium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ¹⁰	1 407	4,38 %
67	Ho	Holmium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ¹¹	1 461	1,08 %
68	Er	Erbium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ¹²	1 531	2,50 %
69	Tm	Thulium	[Xe] 6s ² 5d ⁰ 4f ¹³	1 545	0,26 %
70	Yb	Ytterbium	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴	824	2,61 %
71	Lu	Lutecium	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ¹⁴	1 650	0,84 %

Lanthanidy jsou stříbrolesklé, kujné, tažné, velmi neušlechtilé kovy.

V přírodě se vyskytují jen ve formě směsných minerálů, průmyslově se získávají z fosforečnanu – monazitu nebo fluoridu-uhličitanu – bastnezitu.

Lanthanidy jsou velmi reaktivní, na vzduchu se pokrývají vrstvičkou oxidu. S vodou reagují za vzniku hydroxidů a uvolnění vodíku. S neoxidujícími kyselinami reagují za vývoje vodíku.

Získávají se jako slitiny (ve směsi) elektrolýzou taveniny halogenidů nebo vyluhováním a následným rozdělením na iontoměničích.

Nejběžnější sloučeniny lanthanidů jsou odvozeny od oxidačního čísla III. Většinou jsou výrazně zbarveny. Dobře rozpustné jsou dusičnany a chloridy, málo rozpustné jsou fluoridy, oxidy, hydroxidy, šťavelany, fosforečnany a uhličitany.

Oxidy lanthanidů jsou práškovité, obtížně tavitelné sloučeniny.

12.2.2. Použití prvků skupiny lanthanidů

Lanthanidy se používají v metalurgii k legování ocelí a výrobě tzv. superslitin pro potřeby leteckého a raketového průmyslu. Jejich mikropříměsi výrazně zlepšují mechanické a fyzikální vlastnosti materiálů.

Oxidy lanthanidů se využívají při výrobě barevných skel.

Cer a samarium jsou důležitými složkami permanentních magnetů.

12.3. Aktinidy

12.3.1. Charakteristika a vlastnosti skupiny aktinidů

Aktinidy jsou prvky následující v PSP za aktiniem. Postupně doplňují elektrony do orbitalu 5f. V několika případech, pokud to je energeticky výhodnější, mají některé z nich také jeden nebo dva elektrony v orbitalu 6d (podobně jako u lanthanidů).

Základní údaje o prvcích skupiny aktinidů jsou uvedeny v tabulce 12 – 3.

Tabulka 12 – 3 Základní údaje o prvcích skupiny aktinidů

Z	Značka prvku	Název prvku	Elektronová konfigurace	Teplota tání (°C)
90	Th	Thorium	[Rn] 7s ² 6d ² 5f ⁰	1 750
91	Pa	Protaktinium	[Rn] 7s ² 6d ¹ 5f ²	1 300
92	U	Uran	[Rn] 7s ² 6d ¹ 5f ³	1 133
93	Np	Neptunium	[Rn] 7s ² 6d ¹ 5f ⁴	640
94	Pu	Plutonium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ⁶	640
95	Am	Americium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ⁷	830
96	Cm	Curium	[Rn] 7s ² 6d ¹ 5f ⁷	
97	Bk	Berkelium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ⁹	
98	Cf	Kalifornium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ¹⁰	
99	Es	Einsteinium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ¹¹	
100	Fm	Fermium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ¹²	
101	Md	Mendelevium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ¹³	
102	No	Nobelium	[Rn] 7s ² 6d ⁰ 5f ¹⁴	
103	Lr	Lawrencium	[Rn] 7s ² 6d ¹ 5f ¹⁴	

Všechny aktinidy jsou radioaktivní, v přírodě se vyskytují pouze thorium, protaktinium a uran. Ostatní prvky byly připraveny uměle jadernými reakcemi a bývají nazývány transurany.

Th, Pa, U mají chemické vlastnosti spíše podobné d- prvkům 4. až 6. skupiny (Hf, Ta, W) než aktiniu. Mají však výrazně nižší teploty tání. U ostatních prvků lze pozorovat velkou horizontální podobnost. Neptunium, plutonium a americium se vlastnostmi velmi podobají uranu.

Aktinidy také vykazují tzv. lanthanidovou kontrakci.

Aktinidy jsou stříbrolesklé, těžké, značně neušlechtilé kovy. Jsou velmi reaktivní, v práškové formě jsou mnohé samozápalné. Na vzduchu se pokrývají vrstvou oxidů.

Běžným oxidačním stupněm aktinidů je III, často tvoří ionty Me^{3+} . **Oxidy Me_2O_3 jsou zásadité.** **Aktinidy**, jak elementární tak ve formě sloučenin, nacházejí největší **uplatnění v jaderné energetice a při aplikaci radionuklidů v různých vědních oborech.**

12.3.2. Thorium

Thorium je nejrozšířenějším prvkem ze skupiny aktinidů. V přírodě se nachází nejčastěji společně s lanthanidy v monazitových pískách a z nich se získává.

Thorium je **poměrně měkký a kujný kov**, vysokou teplotou tání a elektronovou konfigurací se thorium podobá prvkům 4. skupiny.

Izotopy thoria jsou α -zářiče. Kovové thorium se používá v **elektrotechnice na výrobu rentgenových trubíc**, v menší míře pro přípravu speciálních slitin. V jaderné technice slouží thorium k výrobě izotopu uranu ^{233}U .

12.3.3. Uran

Uran se v **přírodě** vyskytuje v řadě minerálů, nejznámější jsou **smolinec U_3O_8** (podvojný oxid uraničito–uranový $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) a uraninit UO_2 . **Rudy uranu jsou velmi chudé**, uran se získává převedením na fluorid uraničitý UF_4 a z něj vytěsněním hořčíkem nebo vápníkem.

Uran je měkký kov, kujný i za normální teploty. Všechny jeho izotopy jsou α -zářiče.

Přírodní uran obsahuje méně než 1 % štěpitelného izotopu ^{235}U a je nutno jej obohacovat. Obohacený ^{235}U se využívá jako **jaderné palivo**. Zbylý uran se používá k legování ocelí.

Uran vystupuje ve sloučeninách v různých oxidačních stavech, nejstálější jsou sloučeniny s oxidačním číslem IV a VI. Většina sloučenin je barevná. Ochoťně reaguje s nekovy.

Oxid uranový UO_3 je amfoterní, s hydroxidy tvoří **uranany UO_4^{2-}** , při reakci s kyselinami vzniká **kation uranylu UO_2^{2+}** .



Shrnutí



Třetí skupina PSP obsahuje mimořádně velký počet prvků. V 6. a 7. periodě rozšiřuje o prvky, které umísťují valenční elektrony do f- orbitalů čtvrté a páté kvantové hladiny (n-2). Vzhledem k tomu, že se zaplňují vnitřní orbitály, aniž by se podstatně měnilo uspořádání poslední a předposlední sféry, vykazují tyto prvky mezi sebou značnou podobnost. Nazývají se proto také prvky vnitřně přechodné.

Energie f- orbitalů je vyšší než energie orbitalu 6s, ale výrazně nižší než energie orbitalu 5d. Proto se f- orbitály zaplňují přednostně a většina lanthanidů elektrony v orbitalu d nemá.

Prvky skupiny skandia jsou měkké a velmi neušlechtilé kovy, s vodou a zředěnými kyselinami reagují za vývoje vodíku. Slouží jako přísada do speciálních ocelí a slitin.

Lanthanidy jsou stříbrolesklé, kujné, tažné, velmi neušlechtilé kovy. Mimořádná vzájemná podobnost jejich chemických vlastností je důsledkem tzv. lanthanidové kontrakce. Používají se hlavně v metalurgii k legování ocelí, protože zlepšují jejich mechanické a fyzikální vlastnosti.

Všechny aktinidy jsou radioaktivní, značně neušlechtilé, velmi reaktivní kovy. V přírodě se vyskytují pouze thorium, protaktinium a uran.



Opakování:



12-1. Do 3. skupiny PSP patří prvky, jejichž valenční elektrony zaplňují orbitály:

- a) jen d b) s + d c) s + f d) d + f

12-2. Lanthanidy jsou prvky:

- a) 5. periody b) 6. periody c) 4. periody d) 7. periody

12-3. V přírodě jsou z lanthanidů zastoupeny nejvíce:

- a) cer a samarium b) cer a praseodym
c) praseodym a neodým d) cer a neodým

12-4. Horizontální podobnost ve skupině lanthanidů a aktinidů je způsobena

- a) malým počtem elektronů v f– orbitalech
b) stejným uspořádáním poslední a předposlední elektronové sféry
c) velkou elektronovou afinitou
d) blízkými protonovými čísly

12-5. Jako transurany jsou označovány

- a) prvky stojící v PSP před uranem b) celá skupina aktinidů
c) všechny prvky 7. periody d) uměle vyrobené aktinidy

12-6. Vyberte CHYBNÉ tvrzení:

- a) lanthanidy se v přírodě vyskytují pouze ve směsi
b) lanthanidy jsou kovy neušlechtilé
c) lanthanidy se nerozpouštějí v neoxidujících kyselinách
d) lanthanidy tvoří většinou barevné sloučeniny

13. PRVKY 4. SKUPINY – d^2



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny titanu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití kovů 4. skupiny



Obsah



- 13.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 4. skupiny
- 13.2. Titan
- 13.3. Zirkonium a hafnium

13.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 4. skupiny

Prvky 4. skupiny mají čtyři valenční elektrony a na rozdíl od dalších skupin d - prvků ve sloučeninách preferují oxidační číslo IV. Nižší oxidační stupně jsou prokázány pouze u titanu.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 13 – 1.

Tabulka 13 – 1 Základní údaje o prvcích 4. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol^{-1})	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání ($^{\circ}\text{C}$)
22	Ti	Titan	47,87	(II), III, IV	1,6 (IV)	1 667
40	Zr	Zirkonium	91,22	(III), IV	1,5 (IV)	1 857
72	Hf	Hafnium	178,49	(III), IV	1,4 (IV)	2 467

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 4. skupiny lze graficky znázornit takto:



Samostatné ionty M^{4+} prvky 4. skupiny netvoří, protože energie, potřebná k úplnému odtržení elektronů je příliš velká. Prvky 4. skupiny patří mezi **neušlechtilé kovy** a v přírodě se vyskytují pouze ve sloučeninách. Jsou však **málo reaktivní a odolávají působení nekovů i kyselin**. Jedinou **výjimkou je kyselina fluorovodíková**, která je rozpouští.

Roztavené kovy 4. skupiny mají velkou schopnost rozpouštět jiné kovy a vytvářet slitiny. S kyslíkem tvoří kovy této skupiny **tuhé, málo rozpustné oxidy**. Ty mají **vysoké teploty tání** a jsou **odolné proti působení kyselin i zásad**.

13.2. Titan

13.2.1. Výskyt a výroba titanu

Titan je v zemské kůře **hojně zastoupen** (7 x více než síra), je ale **rozptýlen a proto vzácný**.

Vyskytuje se v oxidických minerálech, zejména v různých odrůdách oxidu titaničitého nebo ve formě titaničitanů – ilmenitu FeTiO_3 a perowskitu CaTiO_3 . Doprovází také železo v jeho rudách.

Čistý titan se vyrábí redukcí chloridu titaničitého kovovým sodíkem nebo hořčíkem v ochranné atmosféře. Redukcí ilmenitu koksem nebo hliníkem se vyrábí **slitina titanu se železem – ferrotitan** (40 % Ti), která se využívá v metalurgii.

13.2.2. Vlastnosti a použití titanu

Titan je **lehký kov ocelového vzhledu, pevný a tvrdý**, v čistém stavu kujný a tažný.

Je **odolný vůči kyselinám i zásadám**, **rozpouští se jen v kyselině fluorovodíkové** za vzniku fluorokomplexů.

Za obvyklých teplot **nereaguje prakticky s žádným prvkem**.

Nejstálější sloučeniny tvoří titan v oxidačním čísle IV, sloučeniny titanu v nižších oxidačních stavech jsou barevné, nestálé a snadno se oxidují.

Pro svoji lehkost a korozivzdornost je vyhledávaným materiálem v letectví, raketové technice a chemickém průmyslu i pro konstrukci spalovacích motorů a turbín. Jeho kujnost a tažnost umožňuje výrobu tenkých plechů, folií a rour válcováním za studena.

13.2.3. Významné sloučeniny titanu

Oxid titaničitý TiO_2 je bílý prášek s výbornými krycími schopnostmi. Používá se jako bílá barva, tzv. titanová běloba. TiO_2 je také součástí smaltů v keramickém průmyslu.

Karbid titanu TiC je mimořádně tvrdá šedočerná látka s vysokou teplotou tání (3 450 °C). Slouží k výrobě tzv. slinutých karbidů, používaných na výrobu obráběcích nástrojů.

Nitrid titanu TiN má podobné vlastnosti a použití jako TiC . Používá se k vytváření povlaku na obráběcích nástrojích a tím ke zvyšování jejich kvality a životnosti.

13.3. Zirkonium a hafnium

Zirkonium je vzácný prvek, v přírodě se vyskytuje jako křemičitan – **minerál zirkon** ZrSiO_4 využívaný ve šperkařství a jako oxid – minerál baddekit ZrO_2 . Vyrábí se stejně jako titan redukcí chloridu zirkoničitého. Pro použití v ocelářství se vyrábí ve formě **ferrozirkonia**.

Zirkonium je **kov ocelového vzhledu**, který se dá velmi dobře leštit. Má **výborné užitné vlastnosti jako pevnost, tvárnost, vysokou teplotu tání a korozivzdornost**. Reaktivní je jen za vyšších teplot. Zirkonium i jeho sloučeniny a slitiny mají **podobné použití jako titan**, jako konstrukční materiály v letecké a raketové technice, v chemickém průmyslu i elektrotechnice.

Oxid zirkoničitý ZrO_2 je bílý prášek nerozpustný ve vodě, s vysokou teplotou tání. Při 2700 °C přechází v tzv. zirkonové sklo, které je velmi odolné proti chemickým vlivům. ZrO_2 se používá na výrobu žáruvzdorných kelímků a do bílých smaltů v keramickém průmyslu.

Hafnium je ještě **vzácnější než zirkonium**. V důsledku lanthanidové kontrakce je hafnium fyzikálními i chemickými vlastnostmi zirkonu velmi podobné a **obtížně se od něj odděluje**. Hafnium **má schopnost pohlcovat neutrony** a používá se jako moderátor v jaderných reaktorech. Používá se také při **výrobě žáruvzdorných slitin** s wolframem, tantalem, niobem a molybdenem.



Shrnutí



Kovy 4. skupiny jsou neušlechtilé, v přírodě se vyskytují pouze ve sloučeninách. Jsou málo reaktivní a odolávají působení nekovů i kyselin. Rozpouštějí se jen v kyselině fluorovodíkové. Vystupují většinou v oxidačním čísle IV.

Titan je pro svoji lehkost a korozivzdornost důležitým konstrukčním materiálem pro letectví a kosmonautiku, chemický průmysl i pro konstrukci spalovacích motorů a turbín. Jeho kujnosti a tažnosti se využívá k výrobě tenkých plechů a folií. Velký technický význam mají také mimořádně tvrdé slinuté karbidy a nitridy titanu.

Zirkonium má pro svou pevnost a korozivzdornost podobné využití jako titan. Minerál zirkon se používá ve šperkařství a oxid zirkoničitý jako žáruvzdorný materiál.

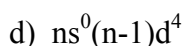
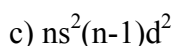
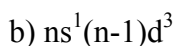
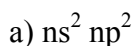
Hafnium je vzácný prvek, používá se na výrobu těžce tavitelných slitin a jako moderátor v jaderném průmyslu.



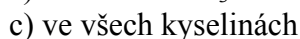
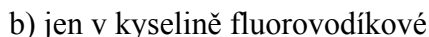
Opakování



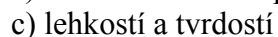
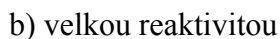
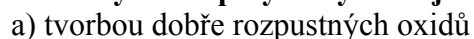
13-1. Valenční elektrony prvků 4. skupiny mají elektronovou konfiguraci:



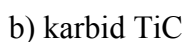
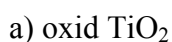
13-2. Prvky 4. skupiny se rozpouštějí:



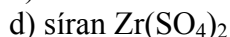
13-3. Prvky 4. skupiny se vyznačují



13-4. Titanová běloba je



13-5. Zirkon je:



14. PRVKY 5. SKUPINY – d³



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny vanadu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití kovů 5. skupiny



Obsah



14.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 5. skupiny

14.2. Vanad

14.3. Niob a tantal

14.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 5. skupiny

Atomy prvků této skupiny mají pět valenčních elektronů a **oxidační stupeň V** je u všech těchto prvků **nejstálější**. **Nejvýraznější je podobnost mezi niobem a tantalem**, které mají v důsledku lanthanidové kontrakce prakticky stejné atomové i iontové poloměry a velmi obtížně se od sebe oddělují.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 14 – 1.

Tabulka 14 – 1 Základní údaje o prvcích 5. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)
23	V	Vanad	50,94	III, IV, V	1,9 (V)	1 920
41	Nb	Niob	92,91	(III), IV, V	1,7 (V)	2 470
73	Ta	Tantal	180,95	(III), IV, V	1,7 (V)	3 000

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 5. skupiny lze graficky znázornit takto:

vanad a tantal	$ns^2(n-1)d^3$	↑↓	↑	↑	↑		
niob	$ns^1(n-1)d^4$	↑	↑	↑	↑	↑	

Prvky 5. skupiny jsou **těžké neušlechtilé kovy, které se na vzduchu pasivují**. Za studena **odolávají** všem kyselinám s výjimkou HF.

V přírodě se vyskytují jen ve sloučeninách. Jednoduché kationty M^{5+} netvoří. V kyslíku hoří na kyselinotvorné oxidy Me_2O_5 , které v alkalických roztocích tvoří řadu barevných izopolysloučenin, např. vanad tvoří mnoho polyvanadičnanů jako $(V_3O_9)^{9-}$, $(V_4O_{12})^{4-}$ aj.

S kovy triády železa (Fe, Ni a Co) tvoří prvky této skupiny technicky důležité slitiny.

14.2. Vanad

14.2.1. Výskyt a výroba vanadu

Vanad je v přírodě značně rozšířen, ale je velmi rozptýlen. Jeho významnými minerály jsou vanadičnany – vanadinit $3 Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ a karnotit $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ a polysulfid – patronit VS_4 .

Vanad **bývá také součástí železných rud**. Hromadí se také v některých organizmech a s nimi se dostal do uhlí a ropy. Při výrobě vanadu se nejdříve ze suroviny získá oxid vanadičný a z něj se vyredukuje vanad vápníkem. Pro velkou afinitu vanadu k nekovům je obtížné získat jej ve vysoké čistotě. Pro legování ocelí se vyrábí slitina se železem – **ferrovanad** (35 – 95 % V).

14.2.2. Vlastnosti a použití vanadu

Vanad je **lesklý kov ocelového vzhledu**, je odolný vůči vlivům chemikálií a je značně tvrdý. V oxidačním prostředí se pasivuje, kromě HF odolává všem kyselinám.

S kyslíkem **tvoří řadu oxidů** – VO, V_2O_3 , VO_2 a V_2O_5 . Se stoupajícím oxidačním číslem v oxidu se mění jeho charakter od zásaditého oxidu vanadnatého po kyselý V_2O_5 . Zbylé dva oxidy jsou amfoterní.

Vanad má rozsáhlé použití při výrobě oceli. Oceli legované vanadem se používají pro výrobu pružin, vysokotlakých potrubí a kotlů, ozubených kol, hřídelí, pancířů, apod. Ke zvýšení tvrdosti přispívá tvorba karbidů vanadu a proto se vanad používá k výrobě rychlořezných a nástrojových ocelí. **Slitiny vanadu mají vysokou odolnost vůči mořské vodě** a používají se také v loďařství.

14.2.3. Významné sloučeniny vanadu

Oxid vanadičný V_2O_5 je nejstálějším oxidem vanadu. Rozpouští se snadno v alkalických hydroxidech za vzniku polyvanadičnanů. V technickém měřítku se používá jako katalyzátor při výrobě kyseliny sírové.

Karbidy vanadu VC a V_4C_3 se vyznačují mimořádnou tvrdostí. V_4C_3 vzniká reakcí vanadu s uhlíkem při legování oceli a zjemňuje její zrnitost.

Nitrid vanadu VN má podobnou tvrdost a velkou stabilitu jako karbidy.

14.3. Niob a tantal

Niob a tantal jsou v přírodě velmi málo zastoupeny. Mají velmi podobné vlastnosti a v přírodě se vyskytují společně. Nejdůležitějším minerálem je směsný niobičnan – tantaličnan.

Niob a tantal jsou **těžké, neušlechtilé**, šedobílé lesklé **kovy, které se pasivují** a odolávají roztokům kyselin. Reagují s taveninami hydroxidů, které jejich pasivní vrstvu rozpouštějí.

Niob je **středně tvrdý, kujný a tažný kov**. Odolává i lučavce královské, rozpouští se jen v HF a koncentrované kyselině sírové. Používá se jako **důležitá přísada do nerezavějících, žáruvzdorných a kyselinovzdorných ocelí**. Pro snadnou spájitelnost se sklem se niob používá při výrobě žárovek.

Tantal je **velmi tvrdý a nezvykle tažný kov**. Fyzikálními vlastnostmi **připomíná platinu**. Rozpouští se jen v HF a v roztavených hydroxidech. Pro svou chemickou odolnost se používá k výrobě slitin pro výrobu chirurgických a laboratorních nástrojů, zubářských pomůcek, atd.

Tantal **nedráždí živé tkáně** a proto se používá v chirurgii **na zhotovení kloubních a kostních náhrad, drátů**, apod. V elektrotechnice se tantal používá **na výrobu vláken žárovek a při konstrukci elektronek, usměrňovačů a radarů**.



Shrnutí



Vanad, niob i tantal jsou těžké, neušlechtilé kovy. V oxidačním prostředí se snadno pasivují a pak odolávají kyselinám (s výjimkou HF). Nejčastěji vystupují v oxidačním stupni V. S kyslíkem tvoří kyselinotvorné oxidy. V přírodě se nacházejí pouze v oxidických sloučeninách. Všechny tři kovy mají značný technický význam. Vanad má rozsáhlé použití při výrobě oceli, v nichž zlepšuje zejména pružnost, kujnost a houževnatost. Mimořádná tvrdost je způsobena tvorbou karbidů a nitridů vanadu, proto se vanad využívá k výrobě nástrojových a rychlořezných ocelí. Také niob se používá hlavně k legování ocelí, které tím získají velkou chemickou a tepelnou odolnost. Tantal je vhodným kovem pro výrobu lékařských nástrojů i kostních a kloubních náhrad, protože nedráždí živé tkáně.



Opakování



14-1. Vyberte SPRÁVNOU odpověď. Kovy 5. skupiny

- a) nerozpouštějí se v žádné kyselině ani v hydroxidech
- b) nereagují s kyselinami kromě HF, protože se pasivují
- c) rozpouštějí se snadno ve všech kyselinách
- d) působením HNO_3 se mění v těkavé hydridy

14-2. Oxidy prvků 5. skupiny v oxidačním stupni V jsou

- a) amfoterní
- b) zásadotvorné
- c) kyselinotvorné
- d) netečné

14-3. Karbidy vanadu se vyznačují neobyčejnou

- a) kujností
- b) tvrdostí
- c) pružností
- d) tažností

14-4. Mimořádnou snášenlivostí pro živé tkáně se vyznačuje

- a) vanad
- b) niob
- c) tantal
- d) všechny tři kovy

15. PRVKY 6. SKUPINY – d^4



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků 6. skupiny
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití kovů 6. skupiny



Obsah



- 15.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 6. skupiny
- 15.2. Chrom
- 15.3. Molybden
- 15.4. Wolfram

15.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 6. skupiny

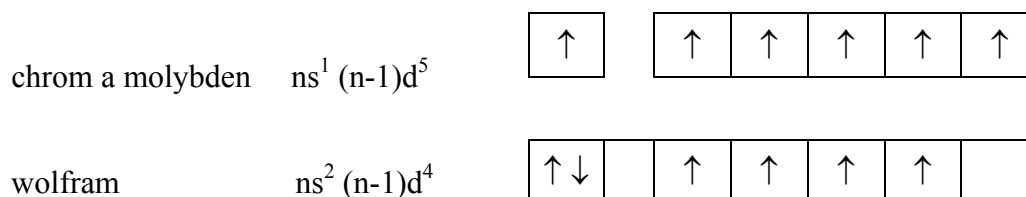
Kovy 6. skupiny mají šest valenčních elektronů, ale jejich elektronová konfigurace je různá. Přes rozdílnost uspořádání elektronů je největší podobnost mezi molybdenem a wolframem.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 15 – 1.

Tabulka 15 – 1 Základní údaje o prvcích 6. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)
24	Cr	Chrom	51,99	II, III, (IV), (V), VI	1,6	1 900
42	Mo	Molybden	95,94	(III), IV, (V), VI	1,6	2 620
74	W	Wolfram	183,85	(III), IV, V, VI	1,6	3 380

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 6. skupiny lze graficky znázornit takto:



Také stálost oxidačních stupňů chromu a ostatních dvou prvků je odlišná – chrom tvoří nejstabilnější sloučeniny v oxidačním stupni III, molybden a wolfram v oxidačním stupni VI.

V podskupině chromu se stejně jako v předešlé skupině ukazuje, že **na chemické vlastnosti prvků má větší vliv velikost atomových a iontových poloměrů než rozdílná elektronová konfigurace**. Molybden a wolfram mají díky lanthanidové kontrakci atomové a iontové poloměry stejné (viz **kap. 12.2.1.**).

Všechny tři **kovy jsou neušlechtilé**, ale protože se pasivují jsou málo reaktivní a obtížně se rozpouštějí v kyselinách.

Reaktivita prvků d^4 je závislá na teplotě. Za obvyčné teploty jsou tyto kovy stálé, za vysokých teplot reagují se všemi nekovy.

Všechny tři prvky **vystupují v oxidačním stupni VI**, ale jen chrom je stabilnější v oxidačním stupni III a má proto ve vyšším oxidačním čísle silné oxidační účinky.

S kyslíkem vytvářejí kovy 6. skupiny řadu oxidů, jejichž acidobazické vlastnosti závisí na oxidačním čísle. **S růstem oxidačního stupně roste kyselý charakter oxidů.**

Nepárové elektrony v jednotlivých oxidačních stupních všech tří prvků způsobují **výrazná charakteristická zbarvení sloučenin**.

S kovy triády železa vytvářejí slitiny velkého technického významu.

Molybden a wolfram mají extrémně vysoké teploty tání a nelze je zpracovávat běžnými hutnickými postupy. Zpracovávají se tzv. **práškovou metalurgií** (viz **kap. 8.3.**)

15.2. Chrom

15.2.1. Výskyt a výroba chromu

Chrom se v přírodě vyskytuje v podobě minerálů krokoitu $PbCrO_4$ a chromitu –podvojného oxidu chromito-železnatého $FeO.Cr_2O_3$.

Čistý kovový chrom se vyrábí aluminotermicky z oxidu chromitého nebo elektrolyticky z roztoku jeho solí. Pro hutnické účely se redukcí chromitu uhlíkem vyrábí jeho ferroslitina – ferrochrom, obsahující 60 – 70 % Cr.

15.2.2. Vlastnosti a použití chromu

Chrom je **stříbrolesklý, velmi tvrdý a křehký kov**. Rozpouští se ve zředěných neoxidujících kyselinách chlorovodíkové a sírové, **V oxidujícím prostředí se pasivuje** – proto se v HNO_3 nerozpouští. Po vytvoření pasivující vrstvy odolává i zředěným neoxidujícím kyselinám.

Nejstálější sloučeniny chromu jsou odvozeny od oxidačního čísla III.

Všechny látky obsahující Cr^{VI} mají silné oxidační vlastnosti.

Všechny rozpustné sloučeniny chromu v oxidačním stupni VI jsou jedovaté.

Jeho odolnosti vůči vlivu atmosféry se využívá k vytváření ochranných povrchů zejména na železných předmětech. Aby se chromový povlak neodlupoval, nanáší se na pokovovaný předmět mezivrstva niklu nebo mědi.

Chrom je důležitým legujícím prvkem, jeho přítomnost v oceli zvyšuje její odolnost proti korozi, tepelnou odolnost, tvrdost a pevnost.

V chemickém a potravinářském průmyslu mají velké použití **chromniklové oceli, obsahující 18 % Cr a 8 % Ni**. Tyto materiály se používají např. na výrobu dělostřeleckých pancířů. Chrom je také součástí slitin pro výrobu odporových těles pro vytápění elektrických pecí.

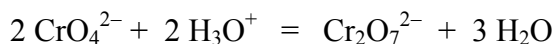
15.2.3. Významné sloučeniny chromu

Oxid chromitý Cr_2O_3 je nejstálejším oxidem chromu. Je to **zelený**, ve vodě nerozpustný prášek. Uplatňuje se jako pigment (**chromová zeleň**) a jako barvicí přísada do skloviny a keramických glazur. Je také součástí některých žáruvzdorných keramických materiálů.

Oxid chromový CrO_3 tvoří tmavě červené krystaly. Má extrémně silné oxidační vlastnosti. Jeho rozpouštěním ve vodě vznikají kyseliny chromové.

Kyselina chromová H_2CrO_4 je silnou kyselinou, praktický význam mají její soli – chromany.

Chromany jsou sloučeniny obsahující anion CrO_4^{2-} . **Všechny jsou žluté**, mají oxidační vlastnosti a jsou stálé jen v zásaditém prostředí. Jako pigmenty slouží např. PbCrO_4 (chromová žlut') a BaCrO_4 . Okyselením přecházejí chromany ve stabilnější dichromany s aniontem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ podle rovnice



Dichromany mají oranžovou barvu a silné oxidační vlastnosti. Slouží jako barviva, dále v keramickém a gumárenském průmyslu.

Dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je důležitým oxidačním činidlem v odměrné analýze, kde se používá např. ke stanovení oxidovatelnosti látek.

15.3. Molybden

15.3.1. Výskyt a výroba molybdenu

Molybden se v **přírodě** nachází **jako sulfid** – minerál molybdenit MoS_2 nebo molybdenan – minerál vulfenit PbMoO_4 .

Vyrábí se redukcí oxidu molybdenového vodíkem nebo hliníkem. Vzniklý práškový materiál se zpracovává **práškovou metalurgií** na kov (kap. 15.1.). Pro metalurgické účely se vyrábí **ferromolybden**, obsahující cca 55 % Mo.

15.3.2. Vlastnosti a použití molybdenu

Molybden je stříbrobílý kov, **velmi těžko tavitelný**. Za zvýšených teplot je kujný.

Vzhledem ke snadné pasivaci je molybden za běžných teplot **značně odolný vůči kyselinám** i atmosférickým vlivům. Kovový molybden má pro **vyšokou tepelnou stálost** (za nepřístupu vzduchu), **velkou pevnost v žáru** a **dobrou elektrickou vodivost** rozsáhlé použití v elektrotechnice.

V ocelářství je molybden důležitým legujícím prvkem. **Molybdenové oceli jsou pevné, houževnaté a mimořádně odolné proti vysokým teplotám**. Užívají se na výrobu mechanicky namáhaných konstrukčních součástí jako jsou **nápravy a pružiny**. Ve zbrojařském průmyslu se používají na výrobu pancířových obložení vojenské techniky, v chemickém průmyslu na výrobu zařízení, odolávajících působení kyseliny chlorovodíkové.

Molybden má podobný koeficient tepelné roztažnosti jako sklo a může se s ním spájet. Toho se využívá při zatahování elektrod a vodičů do skla.

15.3.3. Významné sloučeniny molybdenu

Oxid molybdenový MoO_3 je nejstálějším oxidem molybdenu, je podobně jako CrO_3 kyselinotvorný, ale je ve vodě nerozpustný a nemá oxidační vlastnosti. Rozpouští se v alkalických hydroxidech za vzniku molybdenanů s aniontem MoO_4^{2-} .

Sulfid molybdeničitý MoS_2 má stejnou **strukturu jako grafit** a také stejné **mazací schopnosti**. Používá se jako přísada do mazacích olejů.

Karbidy molybdenu Mo_2C a MoC jsou kovově šedé práškové materiály, které se práškovou metalurgií zpracovávají na slinuté karbidy – tvrdokovy.

15.4. Wolfram

15.4.1. Výskyt a výroba wolframu

Wolfram se v přírodě nachází společně s molybdenem a cínem. Jeho hlavními minerály jsou wolframany – wolframit $(\text{Mn,Fe})\text{WO}_4$, scheelit CaWO_4 a stolzit PbWO_4 .

Při výrobě wolframu se wolframové rudy převedou na oxid wolframový a ten se redukuje vodíkem. Práškový kov se **metodou práškové metalurgie** převede na kompaktní materiál. Pro ocelářské využití se redukcí wolframitu koksem vyrábí slitina **ferowolfram** (65 – 70 % W).

15.4.2. Vlastnosti a použití wolframu

Wolfram je lesklý bílý kov s **extrémně vysokou teplotou tání (3380 °C)**. Je to **nejobtížněji tavitelný kov**. Za nepřístupu vzduchu se vyznačuje **mimořádně vysokou tepelnou stálostí a mechanickou pevností v žáru**. Na vzduchu je stálý, v žáru hoří na WO_3 . V kyselinách se nerozpouští, **reaguje jen se směsí kyseliny dusičné a fluorovodíkové**.

Wolfram je **technicky velmi využívaný kov**. Vyrábějí se z něj **vlákna do žárovek, termočlánky**, používá se k výrobě elektronek, odporových drátů, elektrod do zapalovacích svíček výbušných motorů, apod.

Oceli legované wolframem, tzv. nástrojové oceli, se vyznačují **mimořádnou tvrdostí a odolností proti opotřebení**. Používají se při výrobě rychlořezných nožů, pilníků a namáhaných součástek (např. lopatek turbín).

15.4.3. Významné sloučeniny wolframu

Oxid wolframový WO_3 je žlutý prášek, nerozpustný ve vodě. Nemá oxidační účinky. Jeho reakcí s alkalickými hydroxidy vznikají wolframany.

Wolframové bronzy jsou intenzivně barevné, bronzově lesklé tuhé látky, které vznikají redukcí wolfranů vodíkem za vysokých teplot.

Karbidy wolframu WC a WC_2 jsou práškovité látky kovového vzhledu, z nichž se za přídavku asi 10 % kobaltu vyrábějí práškovou metalurgií slinuté karbidy. Ty jsou základem tzv. tvrdokovů (vidium, diadur), používaných na výrobu nástrojů, např. vrtáků.



Shrnutí



Chrom, molybden i wolfram mají rozdílné uspořádání valenční sféry, ale stejně jako v okolních skupinách má elektronová konfigurace menší vliv na vlastnosti než atomové poloměry prvků. Podobnější chemické vlastnosti mají dva těžší kovy a chrom se od nich mnoha vlastnostmi liší. Výrazný rozdíl je ve stálosti oxidačních čísel, který způsobuje oxidační vlastnosti chromu. Velký počet nepárových valenčních elektronů způsobuje barevnost sloučenin všech tří prvků.

Prvky této skupiny jsou ušlechtilé kovy, snadno se však pasivují a odolávají pak kyselinám. Široké uplatnění mají kovy 6. skupiny jako legující prvky při výrobě ušlechtilých ocelí. Chrom zlepšuje tvrdost, pevnost a zejména korozivzdornost oceli. Molybdenové oceli slouží hlavně k výrobě extrémně namáhaných součástek a chemicky i mechanicky odolných materiálů. Použití wolframu souvisí jednak s jeho mimořádně vysokou teplotou tání, jednak se schopností zvyšovat tvrdost oceli. Významné technické využití mají mimořádně tvrdé karbidy a nitridy kovů 6. skupiny. Pro své vysoké teploty tání se stejně jako čistý molybden a wolfram zpracovávají práškovou metalurgií.



Opakování



15-1. Jak kovy 6. skupiny reagují s kyselinami?

- a) rozpouštějí se v kyselinách, protože jsou ušlechtilé
- b) nerozpouštějí se v kyselinách, protože jsou ušlechtilé
- c) snadno se rozpouštějí ve všech kyselinách
- d) jsou sice ušlechtilé, ale snadno se pasivují a pak se nerozpouštějí

15-2. Cr^{VI} je silným oxidačním činidlem, protože:

- a) svou oxidací přejde na stabilnější Cr^{III}
- b) svou redukcí přejde na stabilnější Cr^{III}
- c) protože se snadno oxiduje
- d) protože snadno odevzdává elektrony

15-3. Barevnost sloučenin prvků 6. skupiny je způsobena

- a) velkým počtem nepárových elektronů ve valenčních orbitalech
- b) vysokou elektronegativitou prvků
- c) velkou reaktivitou prvků
- d) velkým počtem elektronových párů ve valenčních orbitalech

15-4. Která ze sloučenin molybdenu má stejnou strukturu a mazací schopnosti jako grafit?

- a) MoO_3
- b) MoS_2
- c) MoC
- d) Mo_2C

15-5. Které sloučeniny molybdenu a wolframu vynikají mimořádnou tvrdostí ?

- a) oxidy
- b) sulfidy
- c) chloridy
- d) karbidy

16. PRVKY 7. SKUPINY – d⁵



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků 7. skupiny
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití manganu



Obsah



- 16.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 7. skupiny
- 16.2. Mangan
- 16.3. Technecium a rhenium

16.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 7. skupiny

Prvky 7. skupiny mají sedm valenčních elektronů, uspořádání valenční sféry je u jednotlivých kovů podobně jako v předešlé skupině různé.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 16 – 1.

Tabulka 16 – 1 Základní údaje o prvcích 7. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)
25	Mn	Mangan	54,94	II, (III), IV, (V), VI, VII	1,4 (II) 2,5 (VII)	1244
43	Tc	Technecium	(98,91)	(III), IV, V, VI, VII	2,3 (VII)	2200
75	Re	Rhenium	186,21	III, IV, V, VI, VII	2,2 (VII)	3180

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 7. skupiny lze graficky znázornit takto:

mangan a rhenium ns² (n-1)d⁵



technecium ns¹ (n-1)d⁶



Technecium i rhenium nebyly v době vzniku PSP známy, byly ale D. I. Mendělejevem předpovězeny.

Stejně jako ve skupinách 4. – 6. se chemickými vlastnostmi odlišuje nejlehčí prvek – mangan, zatímco další dva kovy jsou si velmi podobné i přes rozdílné uspořádání elektronů ve valenčních orbitalech. V důsledku lanthanidové kontrakce mají **technecium a rhenium téměř stejné atomové a iontové poloměry** a tyto hodnoty mají na jejich vlastnosti mimořádný vliv.

Počet valenčních elektronů umožňuje prvkům vystupovat v mnoha oxidačních číslech. Různá je ale stabilita oxidačních stupňů jednotlivých prvků. Zatímco mangan je nejstabilnější v oxidačním čísle II, zbývající dva prvky jsou stálejší v nejvyšších oxidačních stavech.

Prvky 7. skupiny jsou těžké kovy, mangan je neušlechtilý, další dva prvky jsou ušlechtilé kovy.

Mangan je v přírodě hodně rozšířen, rhenium je vzácné. **Radioaktivní technecium bylo připraveno uměle a v přírodě se nevyskytuje.**

S kyslíkem tvoří všechny tři kovy řadu oxidů. Oxidy v nejnižších oxidačních stupních jsou zásadotvorné, s růstem oxidačního čísla roste jejich kyselý charakter.

Vlivem přítomnosti nepárových elektronů ve valenční sféře jsou **sloučeniny prvků této skupiny obvykle barevné** a tvoří řadu koordinačních sloučenin.

Se železem, kobaltem a niklem tvoří kovy této skupiny technicky významné slitiny.

16.2. Mangan

16.2.1. Výskyt a výroba manganu

Mangan je v přírodě **velmi rozšířen**, většinou **doprovází rudy železa**. Jeho minerály jsou oxidické sloučeniny, nejdůležitějšími jsou pyrolusit (burel) MnO_2 , braunit Mn_2O_3 , manganit MnO(OH) a dialogit MnCO_3 . Burel se používal už ve starém Egyptě k barvení skla.

Mangan se **vyrábí aluminotermicky** ze svých oxidů nebo elektrolyticky z vodných roztoků svých solí.

16.2.2. Vlastnosti a použití manganu

Mangan je mimořádně křehký, velmi neušlechtilý kov.

Vyskytuje se ve třech modifikacích: α - a β -modifikace, které vznikají při aluminotermické výrobě, jsou velmi tvrdé a tak křehké, že je lze rozdrtit na prášek. Při elektrolytické výrobě vzniká γ -modifikace, která je poměrně měkká a kujná.

Mangan se rozpouští v roztocích kyselin i hydroxidů za vývoje vodíku, v práškové formě reaguje i s vodou.

Mangan je nejstabilnější v oxidačním stavu II. Pokud vystupuje ve vyšším oxidačním čísle, přijímá ochotně elektrony a redukuje se na Mn^{2+} . Proto jsou všechny jeho **sloučeniny, odvozené od vyšších oxidačních stavů, silnými oxidačními činidly.**

Na rozdíl od kovů předešlých skupin **se nepasivuje**. Ochotně se slučuje se všemi nekovy, s kovy tvoří řadu slitin.

Čistý mangan nemá technické využití, **důležité jsou jeho slitiny** jako např. manganin (84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni), využívaný na výrobu odporových cívek v přístrojové technice.

Největší význam má mangan při výrobě oceli. Slitiny se železem **ferromangan** (30 – 80 % Mn) a **zrcadlovin** (5 – 20 % Mn) se používají pro jejich legování. Mangan působí jako desoxidovadlo, částečně váže i nadbytečnou síru. Manganové oceli (s obsahem do 10 % Mn) jsou velmi tvrdé a odolné proti opotřebení. Používají se např. na výrobu kolejnic.

16.2.3. Významné sloučeniny manganu

Mangan tvoří čtyři jednoduché oxidy – MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 a Mn_2O_7 . První dva mají zásaditý charakter, MnO_2 je amfoterní a oxid manganistý je kyselinotvorný.

Manganaté soli jsou nejstálějšími sloučeninami manganu, rozpustností se podobají solím hořečnatým.

Oxid mangančitý MnO_2 (burel) je černý krystalický prášek, nerozpustný ve vodě. V kyselém prostředí je silným oxidačním činidlem.

Manganistan draselný KMnO_4 je fialově červená krystalická látka, rozpustná na fialový roztok. Je silným oxidačním činidlem. Jeho roztoky se užívají k dezinfekci a v analytické chemii k titracím v odměrné analýze (v manganometrii).

Manganistan stříbrný AgMnO_4 je ještě silnějším oxidačním činidlem než KMnO_4 – i při běžné teplotě oxiduje CO na CO_2 . Používá se proto jako náplň ochranných plynových masek.

16.3. Technecium a rhenium

Technecium se získává při zpracování vyhořelého jaderného paliva. Technické využití má jako inhibitor v protikorozních povlácích.

Rhenium je velmi vzácný, lesklý, bílý kov. Rozpouští se jen v HNO_3 , ostatním kyselinám včetně HF odolává.

Pro svou **vysokou teplotu tání** se kovové rhenium i jeho slitiny používají v **elektrotechnice** jako **stykače**, **žhavicí vlákna** a k výrobě **termočlánků**. Rhenium se přidává do drahých kovů ke **zvýšení jejich tvrdosti a chemické odolnosti**. Rhenium i jeho slitiny se používají jako **katalyzátory**.



Shrnutí



V 7. skupině PSP lze pozorovat podobné závislosti, jako v okolních skupinách. Neušlechtilý mangan se od ušlechtilých rhenia a technecia odlišuje snadnou rozpustností v kyselinách, alkalických hydroxidech i reakcí s vodou. V přírodě je mangan velmi rozšířen, rhenium je velmi vzácné a technecium je prvek uměle vyrobený. Všechny tři kovy mohou vystupovat v celé řadě oxidačních stavů, včetně pro tuto skupinu nejvyššího stupně VII. Jen mangan má však v tomto oxidačním stupni silné oxidační vlastnosti, protože má snahu redukovat se na svůj nejstabilnější oxidační stupeň II. Mangan má velkou afinitu ke všem nekovům. Kovový mangan nemá velké technické využití, je ale běžnou součástí všech ocelí. Vytváří také průmyslově významné slitiny s dalšími kovy, zejména s mědí a niklem. Sloučeniny manganu ve vyšším oxidačním stavu, zejména MnO_2 a manganistany, jsou používány jako silná oxidační činidla. Rhenium se v technice používá zejména pro vysokou teplotu tání (žhavicí vlákna, termočlánky), pro chemickou odolnost a katalytické účinky.



Opakování



16-1. Mangan se v přírodě vyskytuje převážně ve formě:

- a) kyslíkatých sloučenin b) síranu c) hydridu d) chloridu

16-2. S růstem oxidačního čísla roste u oxidů manganu:

- a) redukční schopnost b) zásaditost
c) kyselý charakter d) oxidovatelnost

16-3. Barevnost sloučenin manganu je způsobena:

- a) kyselým charakterem
b) velkým počtem nepárových elektronů
c) typem krystalické struktury sloučeniny
d) oxidačním stupněm

44

16-4. Silná oxidační schopnost manganistanů je dána

- a) velkou stabilitou oxidačního stupně Mn^{VII}
b) velkou stabilitou oxidačního stupně Mn^{II}
c) schopností oxidovat se
d) schopností odevzdávat elektrony

16-5. Vyšší obsah manganu v oceli způsobuje její:

- a) odolnost proti zásadám
b) tvrdost, pružnost a kujnost
c) snadnou tavitelnost
d) dobrou svařitelnost

16-6. Ve sloučenině K_2MnO_4 má mangan oxidační stupeň

- a) II b) V c) VI d) VII

17. PRVKY 8. SKUPINY – d^6



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny železa
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s výrobou a využitím technického železa



Obsah



- 17.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 8. skupiny
- 17.2. Železo
- 17.3. Platinové kovy
- 17.4. Ruthenium a osmium

17.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 8. skupiny

Kovy 8. skupiny vykazují výraznou podobnost s prvky dalších dvou skupin ve své periodě. Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 17 – 1.

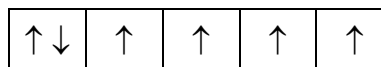
Tabulka 17 – 1 Základní údaje o prvcích 8. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Teplota tání (°C)	Hustota (kg dm ⁻³)
26	Fe	Železo	55,85	II, III, VI	1 535	7,87
44	Ru	Ruthenium	101,07	II, III, IV, VI, VII, VIII	2 282	12,41
76	Os	Osmium	190,20	II, III, IV, VI, VIII	3 045	22,57

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 8. skupiny lze graficky znázornit takto:

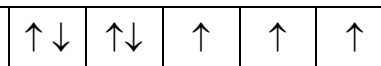
železo a osmium

$ns^2(n-1)d^6$



ruthenium

$ns^1(n-1)d^7$



Prvky 8., 9. a 10. skupiny byly původně spojovány do tzv. triád – triády železa (Fe, Co, Ni) ve 4. periodě, triády lehkých platinových kovů (Ru, Rh, Pd) v 5. periodě a triády těžkých platinových kovů (Os, Ir, Pt) v 6. periodě.

V 8. skupině roste s protonovým číslem elektroodový potenciál – železo je neušlechtilé, ruthenium a osmium jsou ušlechtilé kovy.

Nejvyššího oxidačního stupně VIII dosahuje jen ruthenium a osmium, oxidační číslo železa má maximální hodnotu VI. Tyto málo běžné sloučeniny – železany FeO_4^{2-} – jsou silnými oxidačními činidly.

Ve sloučeninách jsou prvky 8. skupiny vázány převážně kovalentními vazbami s různou polaritou. Iontový charakter mají jen některé sloučeniny Fe^{II} . Pro všechny tři kovy je charakteristická schopnost tvořit komplexní sloučeniny.

Ve skupině roste s rostoucím protonovým číslem výrazně teplota tání i hustota kovů. Všechny tři prvky **snadno vytvářejí s ostatními kovy intermetalické sloučeniny a slitiny**, mají také schopnost rozpouštět vodík. Často se používají jako katalyzátory.

Při zvýšené teplotě reagují všechny tři kovy ochotně s nekovy – kyslíkem, sírou i halogeny.

Železo se od ostatních dvou prvků odlišuje zejména svou chemickou reaktivitou a rozpustností v kyselinách. Na rozdíl od ruthenia a osmia se však železo nerozpouští v roztocích ani taveninách alkalických hydroxidů.

17.2. Železo

17.2.1. Výskyt a výroba železa

Železo je po kyslíku, křemíku a hliníku čtvrtým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. V elementární formě tvoří zemské jádro, výjimečně se nachází ryzí i v přírodě.

Většinou je vázáno ve sloučeninách – v rudách. Nejvýznamnějšími z nich jsou oxid železnatoželezitý – magnetit (magnetovec) Fe_3O_4 , limonit (hnědel) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hematit (krevel) Fe_2O_3 , siderit (ocelek) FeCO_3 a pyrit (kys železný) FeS_2 – disulfid železnatý.

Laboratorně lze železo získat redukcí oxidů železa vodíkem, elektrolýzou vodných roztoků železnatých solí nebo termickým rozkladem karbonylu.

Průmyslově se železo vyrábí vysokopečným hutnickým způsobem. Výrobní proces je podrobněji popsán v kap. 17.2.4.

Produktem vysokopeční výroby je surové železo, které není technicky využitelné a zpracovává se rafinačními technikami na tzv. technická železa – ocel a litinu. Princip ocelářského procesu je popsán v kap. 17.2.5.1.

17.2.2. Vlastnosti a použití železa

Železo je základním a nejdůležitějším průmyslovým kovem. Čisté železo je světle šedý, stříbrolesklý kov, poměrně měkký, kujný a tvárný.

Železo je neušlechtilý, značně reaktivní prvek. Charakteristickou vlastností železa je jeho snadná oxidace vlhkým vzduchem na hydratované oxidy, označované jako rez. Tento proces koroze železa lze vyjádřit sumární rovnicí:



Vrstva rzi není kompaktní a neposkytuje ochranu před další korozi. Proto se železné předměty a konstrukce chrání různými nátěry nebo povlaky kovů, které korozi nepodléhají (Zn, Sn, Ni, Cr).

Vysoce čisté železo, mnohé jeho slitiny a také železo, obsahující grafitický uhlík nebo karbidy, **korozi** způsobené vlhkým vzduchem **odolávají**.

Železo běžně vystupuje v oxidačních stupních II a III.

S kyslíkem **tvoří** železo **tři oxidy**: oxid železnatý FeO , oxid železitý Fe_2O_3 a podvojný oxid železnato – železitý Fe_3O_4 (resp. $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Všechny tři oxidy mají tendenci k nestechiometrickému složení, které pak mnohdy neodpovídá uvedeným vzorcům.

V neoxidujících kyselinách se železo **rozpouští na železnaté soli za uvolnění vodíku**, rozpouštěním **v kyselinách s oxidačními vlastnostmi** vznikají **soli železité**, ale **vodík se neuvolňuje**.

Se zředěnými roztoky hydroxidů železo nereaguje, ale působením alkalických hydroxidů na železnaté, resp. železité sloučeniny vznikají sraženiny příslušných hydroxidů.

Železo má schopnost rozpouštět vodík, definované sloučeniny však přitom nevznikají. S **oxidem uhelnatým reaguje za vzniku těkavého pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$** , jehož termickým rozkladem lze získat velmi čisté železo.

Chemicky čisté železo má jen omezené použití, **rozhodující technický význam však mají technická železa** – ocel a litina i slitiny železa s dalšími prvky. **Mnohé z nich jsou důležitými konstrukčními materiály**. Kromě výborných užitečných vlastností je jejich výhodou také **poměrně snadná recyklovatelnost**.

17.2.3. Významné sloučeniny železa

Oxid železnatý FeO je černý prášek, stálý jen za vyšších teplot bez přístupu vzduchu.

Oxid železitý Fe_2O_3 je hnědočervená práškovitá látka, dobře rozpustná v kyselinách. Je součástí rud pro výrobu železa, dále se používá jako barvivo, leštící prostředek na mechanickou úpravu povrchu materiálů a jako katalyzátor. Slouží také k výrobě ferritů, používaných pro ukládání dat v elektronice.

Hydroxid železnatý $\text{Fe}(\text{OH})_2$ je bílá sraženina, která se na vzduchu rychle oxiduje na hydroxid železitý a tmavne.

Hydroxid železitý je červenohnědá gelovitá sraženina, která nemá definované složení. Jde spíše o amfoterní hydratovaný oxid železitý $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Používá se např. na čiření (zachycování koloidů) v čistírnách vody.

Železnaté soli jsou většinou zbarveny **modrozeleně** a na vzduchu se oxidují na **červenohnědé sloučeniny železité**.

Heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tzv. zelená skalice, je dobře rozpustný ve vodě. Se sírany alkalických kovů a síranem amonným vytváří řadu podvojných síranů.

Síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ slouží jako mořidlo. S alkalickými sírany dává podvojně sírany – kamence typu $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Chlorid železitý FeCl_3 je **tmavě červená krystalická látka**. Má široké uplatnění při výrobě tištěných spojů, jako oxidační činidlo nebo katalyzátor v organické chemii a jako mořidlo v textilním průmyslu.

17.2.4. Výroba surového železa

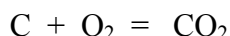
Surové železo se vyrábí ve **vysoké peci** (šachtové peci, vysoké až 25 m) s vnějším ocelovým pláštěm a vnitřní žáruvzdornou vyzdívkou. **Základními surovinami pro jeho výrobu jsou kovonosná surovina, palivo a struskotvorné přísady.**

Kovonosnými surovinami jsou železné rudy a odpady obsahující železo.

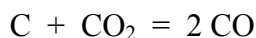
Palivem je nejčastěji koks, vyráběný karbonizací černého uhlí (viz kap.7.2.7.). Koks slouží jako zdroj tepla, ale především jako důležité redukční činidlo.

Struskotvorné přísady (vápenec, dolomit) zabezpečují vznik strusky, jejíž podstatu tvoří křemičitany vápenaté. **Struska** vzniká z hlušiny (SiO_2 , Al_2O_3) a struskotvorných přísad při teplotách kolem 1200°C a **má důležitou rafinační a ochrannou funkci při vzniku surového železa.**

Vysoká pec je shora plněna vsázkou, do spodní části se přivádí přehřátý vzduch, obohacený kyslíkem. Ten reaguje s koksem na oxid uhličitý podle rovnice:



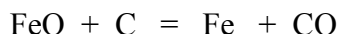
Reakce je exotermní a zvyšuje teplotu ve spodní části pece až na 2000°C . Při postupu vzhůru reaguje CO_2 s koksem



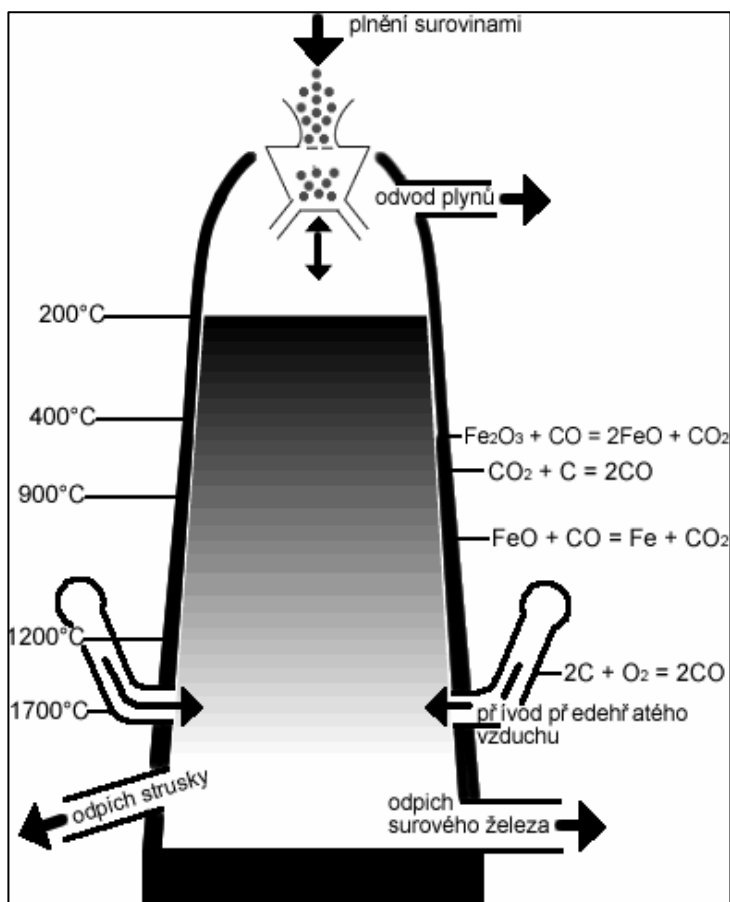
V horní části vysoké pece, kudy odcházejí spalné plyny, dosahuje teplota asi 150°C .

Ve střední části vysoké pece, při teplotách $500 - 800^\circ\text{C}$ probíhá postupná **nepřímá redukce** oxidů železa **oxidem uhelnatým** až na železo.

Ve spodní části pece při nejvyšších teplotách probíhá i **přímá redukce uhlíkem**



Obr. 7. Vysoká pec



Současně se rozkládá vápenec na CO_2 a CaO , který na sebe váže křemičitany, obsažené v rudě. Vzniklá **struska klesá s vyredukovaným železem** do spodní části pece a **vytváří na něm ochrannou vrstvu proti oxidaci** přiváděným kyslíkem.

Vedlejšími produkty vysokopečního procesu jsou **struska**, která se používá jako druhotná surovina na výrobu žáruvzdorných vláken, cementu, hnojiv, při konstrukci vozovek, a **vysokopeční plyn**, který se využívá k topným účelům.

17.2.5. Zpracování surového železa

Vyrobené surové železo nemá požadované mechanické vlastnosti jako je pevnost, pružnost a proto se zpracovává dále na litinu nebo ocel.

Litina obsahuje 2 – 5 % uhlíku, je křehká a nedá se tvářet (tj. válcovat ani kovat). Zpracovává se ve slévárnách odléváním do forem. Podle formy výskytu uhlíku se dělí na šedou a bílou. V šedé litině je uhlík přítomen ve formě grafitu. Bílá litina obsahuje uhlík vázaný ve formě karbidu triželeza Fe_3C .

Ocel má oproti litině řadu výhodnějších vlastností – je kujná, tvrdá a pružná. Obsah uhlíku se u oceli pohybuje kolem 1 %. Mechanické vlastnosti oceli se zlepšují tzv. legováním, tj. přidávkou dalších kovů (např. Cr, Ni, V, W).

17.2.6. Výroba oceli

Ocelářské pochody se také nazývají **zkujňováním surového železa**. Účelem těchto procesů je **odstranění nebo snížení obsahu nežádoucích prvků** v surovém železe.

Principem zkujňování je **oxidace**. Za vysokých teplot jsou nežádoucí prvky spalovány, vzniklé oxidy jsou vázány struskou (SiO_2 , MnO , P_2O_5) nebo odváděny v plynné formě (CO_2).

Ocel se vyrábí v konvertorech, martinských, tandemových nebo elektrických pecích. Oxidačním činidlem je vzduch, kyslík nebo struska.

Dalšími procesy, tzv. **sekundární nebo mimopecní metalurgií**, se z oceli odstraňuje přebytek kyslíku (desoxidace přidávkou kovu, který má ke kyslíku větší afinitu než železo, např. Al) a síry (odsíření přidávkou CaO).

Pro zlepšení vlastností oceli a získání kvalitnějších nebo speciálních materiálů se oceli **legují**, tzn. do taveniny se přidávají jiné kovy, které i v malém množství výrazně vlastnosti oceli ovlivňují, např.:

- Cr zlepšuje pevnost, tvrdost, korozivzdornost, žáruvzdornost
- Mn pevnost, tvrdost, pružnost, kujnost
- Ni houževnatost, korozivzdornost, žáruvzdornost
- Mo pevnost, tvrdost, houževnatost, svařitelnost
- Co magnetičnost, pevnost, tepelnou vodivost
- V pružnost, kujnost, houževnatost, svařitelnost
- W pevnost, žáruvzdornost, magnetičnost, houževnatost

17.3. Platinové kovy

Kovy, patřící v páté a šesté periodě do 8., 9. a 10. skupiny jsou si natolik podobné, že je souhrnně označujeme jako **skupinu tzv. platinových kovů**. Patří mezi velmi vzácné prvky, v přírodě se vyskytují ryzí, případně jako vzájemné slitiny s převahou platiny.

Všechny tyto kovy – **Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt** – jsou typickými přechodnými kovy s možností zapojení elektronů, umístěných v orbitalu $(n-1)d$, do vazeb.

Podobnost chemických vlastností dvojic platinových kovů ve jednotlivých skupinách je způsobena **lanthanidovou kontrakcí** (viz kap. 12.2.1.).

Charakteristickou vlastností platinových kovů je **ušlechtilost, obtížná tavitelnost, velká hustota, odolnost vůči kyselinám a snadná tvorba slitin**.

Reaktivita platinových kovů není příliš velká. Za studena reagují jen některé z nich s lučavkou královskou nebo se silnými kyselinami za přítomnosti oxidačních činidel. V červeném žáru reagují s některými nekovy (C, S a halogeny).

Přítomnost nepárových elektronů v d– orbitalech způsobuje **barevnost** většiny **sloučenin** platinových kovů. Všechny platinové kovy **jsou velmi ušlechtilé**, mají vysoké hodnoty standardního potenciálu. Důležitou vlastností platinových kovů je jejich **mimořádná schopnost katalytického působení**.

17.4. Ruthenium a osmium

Ruthenium i osmium jsou v přírodě **velmi vzácné**, vyskytují se ryzí a ve slitinách s ostatními platinovými kovy. Doprovázejí také měď a nikl v sulfidických rudách a získávají se z anodických kalů při jejich elektrolytické rafinaci.

Ruthenium je stříbrobílý kov, nejvzácnější ze všech platinových kovů. Odolává všem kyselinám, ale nečekaně snadno se slučuje s kyslíkem. Je **dobrým katalyzátorem i vhodným kovem na galvanické pokovování zrcadel** do reflektorů a světlometů. **Většinou se používá ve slitinách.**

Osmium je namodralý, lesklý, tvrdý kov s nejvýraznějšími katalytickými vlastnostmi. Ochotně se slučuje s kyslíkem na **oxid osmičelý** OsO_4 , který **je těkavý a jedovatý**. **Používá se v elektrotechnice na výrobu kontaktů**. Dříve sloužilo také k výrobě žhavicích vláken žárovek, postupně je však nahrazováno rheniem.

Slitiny ruthenia i osmia s platinou a paládiem jsou **velmi tvrdé a odolné proti otěru**. Slitiny ruthenia s platinou se používají **na výrobu kontaktů leteckých motorů a na chirurgické nástroje**. **Termočlánky** ze slitin ruthenia a iridia slouží k měření vysokých teplot.



Shrnutí



Prvky 8. skupiny vykazují ve svých periodách mimořádnou podobnost vlastností s prvky 9. a 10. skupiny. Proto s nimi byly dříve spojovány do tzv. triád.

Ve skupině mají podobné vlastnosti dva těžší kovy; od železa se odlišují ušlechtilostí a dalšími vlastnostmi odvozenými od hodnot standardního elektrodového potenciálu, např. reakcí s kyselinami. Železo na rozdíl od ruthenia a osmia nikdy nedosahuje oxidačního stupně VIII, jeho běžnými oxidačními čísly jsou II a III. Je také proti platinovým kovům mnohem reaktivnější, má velkou afinitu ke kyslíku i dalším nekovům a neodolává kyselinám ani vlhkému vzduchu.

Železo má ale velmi dobré mechanické vlastnosti, pro které je nejdůležitějším konstrukčním materiálem. Jeho negativní vlastnosti se dají zlepšovat jednak tepelným zpracováním, jednak úpravou obsahu dalších prvků, tj. snížením obsahu nekovů a legováním jinými kovy. Velkou výhodou materiálů na bázi železa je možnost jejich recyklace. V kapitole jsou vyloženy základy výroby surového železa a oceli.

Ruthenium a osmium mají řadu vlastností společných s kovy 5. a 6. periody v následujících skupinách. Pro tuto skupinu prvků se používá souhrnný název platinové kovy. Všechny platinové kovy jsou velmi vzácné, ušlechtilé a odolné vůči působení chemikálií. Využívají se hlavně jako katalyzátory nebo součásti slitin.

Ruthenium a osmium jsou velmi ušlechtilé a vzácné kovy. Jsou využívány hlavně na výrobu speciálních slitin pro elektrotechniku.



Opakování



17-1. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení:

- a) všechny tři kovy 8. skupiny jsou odolné vůči chemikáliím
- b) železo je neušlechtilé, ruthenium a osmium jsou ušlechtilé kovy
- c) všechny tři kovy 8. skupiny patří mezi platinové kovy
- d) ruthenium a osmium se v přírodě vyskytují ve formě oxidických rud

17-2. Vsázku do vysoké pece tvoří

- a) železná ruda, koks a vápník
- b) železo, uhlí a vápenec
- c) železná ruda, koks a vápenec
- d) železná ruda, koks a struska

17-3. Redukčním činidlem při nepřímé redukci ve vysoké peci je

- a) koks
- b) oxid uhelnatý
- c) vodík
- d) vápenec

17-4. Při zkujňování surového železa dochází

- a) ke zlepšení vlastností železa zvýšením obsahu nekovů
- b) k odstranění nebo snížení obsahu nežádoucích prvků jejich redukcí
- c) k odstranění nebo snížení obsahu nežádoucích prvků jejich oxidací
- d) k úplnému odstranění zbytkového uhlíku

17-5. Funkci strusky při výrobě železa a oceli vystihuje tvrzení

- a) má rafinační účinky
- b) váže nežádoucí prvky
- c) chrání rozžhavený kov před oxidací
- d) všechny možnosti jsou správné

17-6. Rez jako produkt koroze železa je:

- a) směs hydratovaných oxidů železa
- b) oxid železitý
- c) zásaditý uhličitán železnatý
- d) oxid železnatý

18. PRVKY 9. SKUPINY – d⁷



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků 9. skupiny
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 9. skupiny



Obsah



- 18.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 9. skupiny
- 18.2. Kobalt
- 18.3. Rhodium a iridium

18.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 9. skupiny

Kobalt se podobá železu a niklu, rhodium a iridium mají řadu společných vlastností s ostatními platinovými kovy 8. a 10. skupiny.

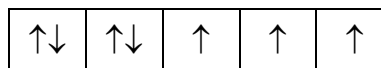
Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 18 – 1.

Tabulka 18 – 1 Základní údaje o prvcích 9. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Teplota tání (°C)	Hustota (kg dm ⁻³)
27	Co	Kobalt	58,93	II, III	1 490	8,9
45	Rh	Rhodium	102,91	III, IV	1 960	12,5
77	Ir	Iridium	192,22	III, IV	2 410	22,42

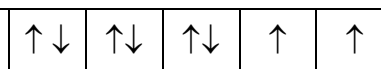
Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 9. skupiny lze graficky znázornit následovně:

kobalt a iridium $ns^2 (n-1)d^7$



rhodium

$ns^1 (n-1)d^8$



Nejstabilnějšími oxidačními stavy jsou: u kobaltu II, u rhodia III a u iridia IV. Prvky 9. skupiny na rozdíl od prvků 8. skupiny nedosahují oxidačního stupně VIII.

Rhodium a iridium mají sice odlišně obsazeny orbitály d, ale mají **stejný atomový poloměr**, který je u těchto těžkých kovů pro **podobnost** vlastností důležitější.

Kobalt se od ostatních dvou kovů značně **odlišuje** nižší elektronegativitou, vyšší reaktivitou a **neušlechtilostí**.

Sloučeniny prvků 9. skupiny jsou **vázány převážně kovalentními vazbami**, určitou iontovost vykazují jen kobaltnaté sloučeniny. Všechny tři kovy ochotně **tvorí** nejrůznější **komplexní sloučeniny**.

Všechny tři **prvky** reagují s nekovy jen za vysokých teplot, **v oxidujících kyselinách se nerozpouštějí vůbec**. Kobalt se rozpouští jen ve zředěných neoxidujících kyselinách. **Iridium** se **nerozpouští ani v lučavce královské**.

18.2. Kobalt

18.2.1. Výskyt a výroba kobaltu

Kobalt je v přírodě dosti rozšířen, ale hodně rozptýlen. Z minerálů mají význam jen smaltin CoAs_2 a kobaltin CoAsS . Kobalt často doprovází nikl, měď a železo v jejich sulfidických rudách.

Vyrábí se z polymetalických rud pražením a vzniklé oxidické sloučeniny se zpracovávají hydrometalurgicky s postupnou separací jednotlivých kovů. Kovový kobalt se pak získává elektrolyticky z vodného roztoku.

18.2.2. Vlastnosti a použití kobaltu

Kobalt je **bílý, lesklý, kujný, tažný kov**. Je **mechanicky velmi pevný a poměrně tvrdý**.

Je neušlechtilý, v kyselinách se rozpouští neochotně; v oxidujících kyselinách se pasivuje.

S nekovy reaguje jen při vyšších teplotách. S oxidem uhelnatým reaguje za vzniku těkavého tetrakarbonylu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Snadno vytváří slitiny s ostatními kovy **a celou řadu nejrůznějších komplexních sloučenin**.

Kobalt má hlavní význam jako **legující prvek**, který **výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti oceli a její odolnost proti korozi**. Slouží k výrobě závaží, magnetů, chemických přístrojů a ostří nástrojů.

Je také důležitou součástí tvrdokovů (slinutých karbidů, např. $\text{WC} + 10\% \text{Co}$) **a speciálních slitin** pro raketovou a jadernou techniku.

Speciální kobaltové slitiny se používají **na výrobu endoprotéz** a dalších výrobků, které jsou v dlouhodobém styku s živou tkání.

Ve sklářství se kobalt používá na výrobu smaltů, porcelánu a **k barvení skla** jako barvivo kobaltová modř. Slouží také k výrobě keramickokovových materiálů, tzv. cermetů.

Ve zdravotnictví se izotop kobaltu ^{60}Co užívá **na ozařování zhoubných nádorů**. Tento radioaktivní izotop je γ -**zářičem** a používá se také v defektoskopii na nedestruktivní zjišťování chyb v pevných materiálech.

Kobalt je také obsažen ve vitamínu B (4,5%).

18.2.3. Významné sloučeniny kobaltu

Oxid kobaltnatý CoO je olivově zelená látka se strukturou NaCl . Žiháním v proudu kyslíku vzniká podvojný oxid kobaltato-kobaltitý Co_3O_4 .

Kobaltnaté soli jsou známy od všech běžných kyselin. **V hydratovaném stavu jsou růžové** a obsahují ionty $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. **Bezvodé soli jsou tmavomodré**. Této změny barvy se využívá k **indikování vlhkosti látek**, např. silikagelu v exsikátorech.

Ze sloučenin Co^{III} jsou stálé **jen komplexní soli**. Mají rozmanitou strukturu a jsou všechny charakteristicky zbarveny.

18.3. Rhodium a iridium

Oba kovy jsou stříbrolesklé a tažné, velmi stálé vůči kyselinám. Mají **typické vlastnosti platinových kovů** (viz kap. 17.3.). V přírodě doprovázejí platinu.

Rhodium se pro svůj vysoký lesk používá na výrobu zrcadel, reflektorů a světlometů a k ochraně stříbrných povrchů proti zčernání. Jeho slitina s platinou slouží k výrobě termočlánků pro měření vysokých teplot.

Iridium spolu s osmiem jsou nejtěžšími kovy. Iridium odolává za studena i lučavce královské. Přidává se k ostatním platinovým kovům na zvýšení tvrdosti.

Ze slitiny iridia s platinou se vyrábějí **chirurgické nástroje, injekční jehly**, laboratorní náčiní a **kontakty svíček výbušných motorů**.



Shrnutí



V 9. skupině, stejně jako ve skupině předešlé a skupině následující, se nejlehčí prvek výrazně odlišuje od dalších dvou kovů. Kobalt je chemickými i mechanickými vlastnostmi velmi podobný železu a niklu. Kobalt patří k neušlechtilým kovům, ale v kyselinách se rozpouští jen neochotně a v oxidujícím prostředí se pasivuje. Rhodium i iridium jsou ušlechtilé kovy a chemickými vlastnostmi se podobají ostatním platinovým kovům.

Kobalt má hlavní využití jako legující přísada do ocelí, ve kterých zlepšuje mechanickou odolnost a korozivzdornost. Velký význam má kobalt jako součást tvrdokovů a řady slitin, z nichž některé jsou dobře snášeny tkáněmi a slouží k výrobě kloubních náhrad. Radioaktivního izotopu ^{60}Co se užívá v medicíně i materiálovém zkušebnictví.

Rhodium má největší význam pro výrobu speciálních slitin a pro pokovování zrcadel. Také iridium se používá nejčastěji ve slitinách s dalšími platinovými kovy, zejména platinou.



Opakování



18-1. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení o prvcích 9. skupiny:

- a) oxidačního čísla VIII dosahuje jen rhodium a iridium
- b) oxidačního čísla VIII dosahuje jen rhodium
- c) všechny jsou nejstabilnější v oxidačním stupni II
- d) nedosahují oxidačního čísla VIII

18-2. Vyberte SPRÁVNÉ tvrzení o prvcích 9. skupiny

- a) kobalt se rozpouští jen v oxidujících kyselinách
- b) všechny tři kovy se rozpouštějí v neoxidujících kyselinách
- c) rhodium a iridium se nerozpouštějí ani v lučavce královské
- d) všechny tři kovy se rozpouštějí v lučavce královské

18-3. Kobalt se v přírodě vyskytuje jako

- a) arsenid nebo sulfid
- b) oxid nebo sulfid
- c) síran
- d) chlorid

18-4. Hydratované kobaltnaté soli jsou

- a) modré
- b) růžové
- c) zelené
- d) bezbarvé

18-5. Slitiny platinových kovů vynikají

- a) odolností vůči kyselinám a vysokým teplotám
- b) lehkostí
- c) nízkou teplotou tavení
- d) barevností

19. PRVKY 10. SKUPINY – d^8



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků 10. skupiny
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 10. skupiny



Obsah



- 19.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 10. skupiny
- 19.2. Nikl
- 19.3. Paladium a platina

19.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 10. skupiny

Prvky 10. skupiny mají podobný charakter jako prvky předešlých dvou skupin.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 19 – 1.

Tabulka 19 – 1 Základní údaje o prvcích 10. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Teplota tání (°C)	Hustota (kg dm ⁻³)
28	Ni	Nikl	58,71	II, (III, IV)	1 452	8,9
46	Pd	Palladium	106,40	II, IV	1 550	12,0
78	Pt	Platina	195,09	II, IV	1 770	21,45

Elektronovou konfiguraci valenčních elektronů prvků 10. skupiny lze graficky znázornit takto:

nikl	$ns^2 (n-1)d^8$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
palladium	$ns^0 (n-1)d^{10}$		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
platina	$ns^1 (n-1)d^9$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Každý z prvků této skupiny má jinak uspořádání valenční sféry, palladium má dokonce elektrony jen v orbitalu $(n-1)d$. Odchylky se na jeho vlastnostech nijak podstatně neprojevují.

Nikl se od dvou dalších odlišuje, palladium a platina mají řadu vlastností společných s ostatními platinovými kovy.

Ve sloučeninách prvků 10. skupiny převažují kovalentní vazby.

Ve srovnání s 8. a 9. skupinou je reaktivita niklu o něco nižší a reaktivita palladia a platiny mírně vyšší. Nikl je sice neušlechtilý, ale jeho standardní elektrodový potenciál je vyšší než u železa nebo kobaltu.

S kyslíkem reaguje nikl jen za vyšších teplot, palladium a platina prakticky nereagují vůbec.

Nikl i oba platinové kovy se v žáru ochotně slučují se sírou a halogeny, s mnoha kovy (platina také s nekovy – C, S, P, Si) tvoří slitiny.

Pro všechny tři kovy je **typická tvorba nejrozumnějších komplexních sloučenin.**

19.2. Nikl

19.2.1. Výskyt a výroba niklu

Nikl se v přírodě vyskytuje převážně v sulfidových a arsenidových rudách jako je millerit NiS , nikelin NiAs , gersdorfit NiAsS nebo směsný sulfid pentlandit $(\text{Ni,Fe})\text{S}$. Nikl se nachází také **vedle železa v meteoritech** a předpokládá se, že doprovází železo **i v zemském jádře.**

Výroba niklu je stejně složitá jako výroba kobaltu. Pražením se získá oxid nikelnatý, který se loužením roztokem amoniaku v prostředí CO_2 převede na rozpustný uhličitan hexaamminnikelnatý $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$ a jeho postupným rozkladem normální uhličitan NiCO_3 .

Kovový nikl lze pak **z roztoků jeho solí** vyrobit **elektrolyticky**. V menším množství se nikl získává také termickým rozkladem těkavého tetrakarbonylu niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

19.2.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny niklu

Nikl je bílý, lesklý kov. **Má velmi dobrou elektrickou i tepelnou vodivost, je dosti tvrdý, kujný a tažný** a dá se dobře leštit. Nikl **se rozpouští v běžných kyselinách** za vzniku nikelnatých solí, **v kyselině dusičné se pasivuje.**

Čistý nikl slouží k pokovování, protože niklové povlaky mají pěkný vzhled, jsou na vzduchu stálé a odolávají korozi. Poniklované součásti se využívají ve strojírenství, zdravotní a laboratorní technice i u předmětů každodenní potřeby.

Jemný práškový nikl – Raneyův kov má **výborné katalytické vlastnosti.**

Nikl má největší uplatnění jako **součást ocelí a mnoha důležitých slitin**. Oceli legované niklem jsou **tvrdé a tažné**, chromniklové oceli jsou navíc **korozivzdorné, žárovečné a žáruvzdorné.**

Nejběžnější je **nerezavějící ocel s obsahem 9 % Ni a 18 % Cr**, která se používá na výrobu chirurgických nástrojů, zařízení pro jaderné reaktory, v potravinářském i zbrojním průmyslu.

Nikl tvoří řadu technicky důležitých slitin jako je např.:

- **slitina s mědí** (75 % Cu, 25 % Ni) užívaná v mincovnictví

- **alpaka** (Cu, Zn, 10 až 20 % Ni) na výrobu přístrojů
- **konstantan** (45 % Ni, 55 % Cu), nichrom (60 % Ni, 40 % Cr) a **nikelin** (35 % Ni, 56 % Cu, 13 % Zn) mají velký elektrický odpor a užívají se jako odporové vinutí pecí
- **Monelův kov** (68 % Ni, 28 % Cu, 2,5 % Fe, 1,5 % Mn) a **inocel** (80 % Ni, 14 % Cr, 6 % Fe) se pro vysokou chemickou odolnost a tvrdost používají v chemickém průmyslu jako konstrukční materiál
- **slitiny invar** (Ni, Fe, Mn, C) mají nepatrný koeficient tepelné roztažnosti a jsou vhodné na výrobu přesných přístrojů

Nejstálějšími sloučeninami niklu jsou **sloučeniny nikelnaté**, které jsou většinou dobře rozpustné. Často tvoří zelené krystalohydráty, vodné roztoky obsahují zelené komplexní hexaaquanikelnaté kationty $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Hydroxid nikelnatý $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se sráží z roztoků nikelnatých solí přidáním hydroxidů. Na rozdíl od $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se na vzduchu neoxiduje.

Oxid-hydroxid niklitý $\text{NiO}(\text{OH})$ je černá látka, která vzniká oxidací $\text{Ni}(\text{OH})_2$ silnými oxidačními činidly. Je elektrolytem v akumulátorech Ni-Fe nebo Cd-Ni.

19.3. Palladium a platina

Jako všechny platinové kovy se palladium a platina v přírodě vyskytují vzácně buď ryzí nebo ve vzájemných slitinách.

Palladium i platina jsou obtížně tavitelné a odolné vůči kyselinám. V žáru se dají kovat a svářet.

Oba kovy **jsou výbornými katalyzátory**, používanými např. při výrobě amoniaku, zpracování rosy nebo při rozkladu spalných plynů u automobilů (oxidace CO a uhlovodíků, redukce NO_x).

Palladium je **nejméně ušlechtilým a nejlevnějším platinovým kovem**. Rozpouští se i v HNO_3 .

Má mimořádnou schopnost absorbovat a rozpouštět mnohé plyny – vodík může pohltit v tak velkém množství, že jeho koncentrace v kovu je stejná jako v čistém kapalném vodíku.

Palladium se **používá na pokovování zrcadel světlometů** (nečerná účinkem síry jako stříbro).

Jeho **slitina se stříbrem** (30 % Pd, 70 % Ag) se používá na výrobu zubních protéz, kontaktů v elektrotechnice, apod. **Slitiny palladia se zlatem** se používají k výrobě nejkvalitnějších **nerezavějících spojů do počítačů a ve šperkařství (bílé zlato)**.

Platina je **ušlechtlejší** než palladium, rozpouští se jen v lučavce královské a je napadána roztavenými alkalickými hydroxidy. V žáru se rozrušuje také rozpouštěním uhlíku a síry.

Rozpouštěním v lučavce královské vzniká kyselina chloroplaticitá. Její redukcí vzniká **černá amorfní platina** s velkým povrchem, tzv. **platinová houba**. Vrstva platinové černy se používá např. jako povrch platinové elektrody ve standardní vodíkové elektrodě.

Přes vysokou cenu (**je dražší než zlato**) má platina široké použití. Kromě šperků se z ní vyrábí různé chemické nádoby a náčiní, které odolává vysoké teplotě i chemikáliím.

Z platinových slitin se vyrábějí termočlánky, chirurgické nástroje, apod. Ze slitiny platiny s iridiem (90 % Pt, 10 % Ir) je vyroben dnes už historický srovnávací etalon metru uložený v Paříži.



Shrnutí



Ve vlastnostech prvků 10. skupiny lze pozorovat analogii s předešlými dvěma skupinami. Nikl vykazuje výraznou podobnost chemických i mechanických vlastností s kobaltem a železem. Má o něco vyšší standardní elektrodový potenciál než tyto dva kovy, přesto patří ke kovům neušlechtilým. Značná část niklu se spotřebovává na výrobu železných i neželezných slitin. Významné je také využití niklu k pokovování a jako katalyzátoru.

Palladium a platina jsou ušlechtilé kovy, v důsledku lanthanidové kontrakce jsou si velmi podobné a řadu vlastností mají společnou s ostatními platinovými kovy. Palladium je ze všech platinových kovů nejméně ušlechtilé a rozpouští se v běžných oxidujících kyselinách. Jeho mimořádnou vlastností je schopnost absorbovat až 600-násobný objem vodíku. Palladium a platina jsou často využívány jako katalyzátory, významná je výroba různých slitin, odolávajících vysokým teplotám i agresivnímu prostředí.

Pro všechny tři prvky 10. skupiny je charakteristická tvorba komplexních sloučenin.



Opakování



19-1. Vyberte trojici kovů, které jsou si nejvíce podobné:

- | | |
|---------------|---------------|
| a) Ni, Pd, Pt | b) Fe, Co, Ni |
| c) Co, Ni, Pd | d) Fe, Ru, Os |

19-2. Nikl se v přírodě vyskytuje převážně jako

- | | |
|----------|------------------------|
| a) síran | b) oxid |
| c) ryzí | d) sulfid nebo arsenid |

19-3. Vyberte CHYBNÉ tvrzení o platinových kovech

- a) jsou dobře kujné a tažné
- b) všechny odolávají působení HF
- c) v přírodě se vyskytují ryzí nebo ve vzájemných slitinách
- d) jsou snadno tavitelné

19-4. Se kterým nekovem palladium a platina vůbec nereagují

- | | |
|---------------|--------------|
| a) s kyslíkem | b) se sírou |
| c) s uhlíkem | d) s vodíkem |

19-5. Slitiny niklu s dalšími kovy – Cu, Cr, Zn, jako jsou konstantan, nichrom a nikelin se vyznačují:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| a) nízkou teplotou tání | b) dobrou elektrickou vodivostí |
| c) velkým elektrickým odporem | d) katalytickými vlastnostmi |

20. PRVKY 11. SKUPINY – d⁹



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků 11. skupiny
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 11. skupiny



Obsah



- 20.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 11. skupiny
- 20.2. Měď
- 20.3. Stříbro
- 20.4. Zlato

20.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 11. skupiny

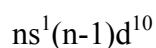
Kovy 11. skupiny mají díky přesunu jednoho s– elektronu zcela zaplněny orbitaly d, měly by se tak (spolu s 12. skupinou) podobat nepřechodným prvkům. Jejich d– elektrony se však mohou některých vazeb účastnit a proto i tyto kovy patří k prvkům přechodným.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 20 – 1.

Tabulka 20 – 1 Základní údaje o prvcích 11. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Teplota tání (°C)	Hustota (kg dm ⁻³)
29	Cu	Měď	63,55	I, II, (III)	1 084	8,93
47	Ag	Stříbro	107,87	I, (II, III)	960,5	10,5
79	Au	Zlato	196,97	I, (II), III	1 063	19,3

Elektronovou konfiguraci prvků valenčních elektronů 11. skupiny lze graficky znázornit takto:



Elektronovou konfiguraci mají všechny tři kovy stejnou, ale mnoha vlastnostmi se od sebe liší. Vykazují však značnou podobnost s prvky předešlé 10. skupiny.

Prvky 11. skupiny jsou měkké, těžké, ušlechtilé kovy, které se v přírodě nalézají ryzí i ve sloučeninách. Mají charakteristická zbarvení – **měď je červená, stříbro bílé a zlato žluté**.

Měď, stříbro i zlato se vyznačují **vysokou tepelnou i elektrickou vodivostí a velmi dobrou kujností a tažností. Ze zlata lze vyrobit folii o tloušťce 10^{-4} mm**. Mají také neobyčejnou schopnost vytvářet s ostatními kovy slitiny.

Chemická reaktivita prvků této skupiny je poměrně nízká. Nejsnáze reagují s halogeny, s kyslíkem se slučuje jenom měď, se sírou jen měď a stříbro.

Na vzduchu jsou všechny tři kovy poměrně stálé, měď se po čase pokrývá měděnkou, tj. vrstvičkou zelených zásaditých uhličitů měďnatých a stříbro vrstvičkou černého sulfidu. Zlato atmosférickým vlivům odolává.

Měď a stříbro se rozpouštějí v oxidujících kyselinách (HNO_3 , koncentrované H_2SO_4 za horka), **zlato jen v lučavce královské** ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) nebo v neoxidující kyselině za přítomnosti silného oxidačního činidla, např. chloru.

Charakteristickým oxidačním číslem mědi je stupeň I a II, pro stříbro I a pro zlato III.

Ve sloučeninách jsou tyto prvky vázány kovalentními vazbami, iontový charakter mají jen některé sloučeniny stříbrné. Všechny tři prvky také ochotně tvoří komplexní sloučeniny.

Stříbro a zlato se získávají také z anodických kalů při elektrolytické rafinaci mědi, olova a niklu.

20.2. Měď

20.2.1. Výskyt a výroba mědi

Měď se v přírodě nachází ryzí nebo ve sloučeninách s prvky 16. skupiny. Nejdůležitější rudou je podvojný sulfid **chalkopyrit** CuFeS_2 , dále chalkosin Cu_2S , kuprit Cu_2O , **zelený malachit** $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ a **modrý azurit** $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. **Sulfidy a oxidy jsou černé.**

Měď se vyrábí většinou z chalkopyritu pražením. Následným tavením a další oxidací se převede na oxid a z něj se vyredukuje černá surová měď. **Její rafinace se provádí elektrolyticky.**

Z chudých rud se měď vyluhuje např. kyselinou sírovou a ze získaných roztoků se získává elektrolyticky nebo vytěsňováním (cementací) železným šrotem.

Měď je po železe a hliníku třetím nejvíce vyráběným kovem na světě.

20.2.2. Vlastnosti a použití mědi

Měď je červenohnědý, měkký, tažný kov s výbornou vodivostí. Na vzduchu se zvolna pokrývá **zelenou vrstvou zásaditých uhličitů měďnatých** přibližného vzorce $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$, ve znečištěném ovzduší také **vrstvičkou černých sulfidů nebo oxidů**.

Měď slouží v elektrotechnice na výrobu vodičů a kontaktů, ve stavebnictví **na pokrývání střech a jako instalační materiál**, v potravinářství na výrobu varných nádob a kotlů.

Velké využití mají slitiny mědi zejména bronz a mosaz.

Bronzy jsou dobře slévateľné slitiny **mědi s cínem**, které se používají **na výrobu armatur, ložisek, strojních součástí**, ale též **k odlévání zvonů, soch a k ražení mincí**.

Mosazi jsou slitiny **mědi se zinkem**, z nichž se vyrábějí **plechy, trubky, tyče**, apod. Mosazi s obsahem mědi nad 60 % jsou tvárné a mechanicky dobře zpracovatelné. Mosazi s nízkým obsahem mědi jsou křehké a vhodné k odlévání.

Významné jsou také slitiny mědi s dalšími kovy

- **slitina s niklem** (75 % Cu, 25 % Ni) užívaná v mincovnictví,
- **alpaka** (Cu, Zn, 10 až 20 % Ni) na výrobu příborů,
- **konstantan** (45 % Ni, 55 % Cu) a **nikelin** (35 % Ni, 56 % Cu, 13 % Zn) mají velký elektrický odpor a užívají se jako odporové vinutí pecí nebo termočlánky
- **Monelův kov** (68 % Ni, 28 % Cu, 2,5 % Fe, 1,5 % Mn) s vysokou chemickou odolností a tvrdostí se používá v chemickém průmyslu jako konstrukční materiál.

20.2.3. Významné sloučeniny mědi

Oxid měďný Cu_2O je červený, ve vodě nerozpustný prášek, užívaný k barvení skla na červeno.

Oxid měďnatý CuO je černý, ve vodě nerozpustný prášek, který se snadno redukuje na kovovou měď. Užívá se k barvení skla na modrozeleno.

Hydroxid měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ je **světle modrá sraženina**, která povařením dehydratuje na CuO . V amoniaku se rozpouští na **intenzivně modrý roztok** komplexního hydroxidu tetraamminměďnatého $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Halogenidy měďnaté jsou barevné, ve vodě rozpustné sloučeniny, **halogenidy měďné** jsou bílé a ve vodě nerozpustné.

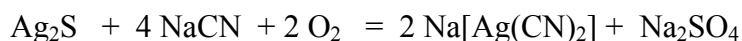
Pentahydrát síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (modrá skalice) je nejběžnější sloučeninou mědi. Je to modrá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Používá se jako elektrolyt při pokovování, jako výchozí látka pro přípravu dalších sloučenin mědi a jako postřik proti škůdcům a proti hnilobě v zemědělství.

20.3. Stříbro

20.3.1. Výskyt a výroba stříbra

Stříbro se v přírodě nachází ryzí nebo ve formě sulfidických sloučenin jako je argentit Ag_2S , proustit Ag_3AsS_3 a pyrargyrit Ag_3SbS_3 . Většinou doprovázejí měděné, olovnaté a zinkové rudy.

Stříbro se z rud získává **hydrometalurgicky**, tj. **vyluhováním** jemně mleté rudy vodným **roztokem kyanidu sodného** za intenzivního okysličování. Stříbro přejde na rozpustný dikyanostříbrnan sodný a následně se z roztoku získá cementací zinkem.



20.3.2. Vlastnosti a použití stříbra

Stříbro je bílý, lesklý, lehce tavitelný kov s **největší vodivostí ze všech kovů**.

Rozpouští se jen v oxidujících kyselinách a kyanidech, alkalickým hydroxidům odolává. Na vzduchu se potahuje vrstvičkou černého sulfidu stříbrného.

Snadno tvoří slitiny. V mincovnictví a klenotnictví se používají hlavně slitiny stříbra s mědí.

Stříbro se používá především v **klenotnictví, na výrobu zrcadel**, v elektrotechnice **na výrobu vodičů a kontaktů** a **jako katalyzátor**. Značná část stříbra se spotřebuje na přípravu sloučenin používaných ve fotografii.

20.3.3. Významné sloučeniny stříbra

Oxid stříbrný Ag_2O je černá látka, rozkládající se při teplotě nad $160\text{ }^\circ\text{C}$ na kovové stříbro a kyslík.

Bromid stříbrný AgBr je zlatožlutá látka nerozpustná ve vodě, dobře rozpustná v roztocích amoniaku, kyanidů nebo thiosíranů na komplexní sloučeniny. Má velké využití ve fotografii. Jejím osvětlením dochází k fotochemickému vyredukování jemně rozptýleného stříbra, jehož množství je úměrné intenzitě osvětlení. Tento pochod je podstatou černobílého fotografického procesu. Nezareagovaný AgBr se po vyvolání obrazu vymývá ustalovačem – roztokem thiosíranu sodného podle rovnice



Stejného principu se využívá při použití AgCl v barevné fotografii a AgI při výrobě speciálních filmů se zvýšenou citlivostí.

Dusičnan stříbrný AgNO_3 je nejdůležitější a nejběžnější stříbrná sůl. Pro své antiseptické a leptavé účinky se používá v lékařství (lapis).

20.4. Zlato

20.4.1. Výskyt a výroba zlata

Zlato se v přírodě vyskytuje ryzí ve formě šupinek zarostlých do křemene nebo je nahromaděno v naplavených pískách. Výjimečně se vyskytuje ve sloučeninách, jako jsou např. telluridy calaverit AuTe_2 nebo sylvanit AgAuTe_4 .

Zlato se získává výhradně kyanidovým vyluhováním (viz kap. 20.3.1).

20.4.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny zlata

Zlato je velmi měkký ušlechtilý kov. Pro praktické využití se leguje stříbrem nebo mědí. Má **nejvyšší kujnost a tažnost ze všech kovů**, z 1 g zlata je možno vytáhnout drátek o délce 3 km.

Vůči kyslíku, síře a kyselinám je zlato stálé. Rozpouští se jen v lučavce královské a v roztocích kyanidů.

Zlato a jeho slitiny s ušlechtilými kovy se používají zejména v klenotnictví (např. slitiny s niklem nebo palladiem jako tzv. **bílé zlato**). Další užití mají slitiny zlata ve zdravotnictví (hlavně ve stomatologii) a **v elektrotechnice na výrobu paměťových buněk**.

Obsah zlata a jeho kvalita se obvykle udává **v tzv. karátech**. Čisté zlato má ryzost 24 karátů. 1 karát je $\frac{1}{24}$ hmotnosti drahého kovu. Např. osmnáctikarátové zlato obsahuje $\frac{18}{24} = 75\% \text{ Au}$.

Chlorid zlatitý AuCl_3 je nejdůležitější sloučeninou zlata. Je to hnědá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Používá se ke galvanickému pokovování. Užívá se jako keramická barva a k barvení skla (rubínové sklo).



Shrnutí



Kovy 11. skupiny mají vlivem přesunu jednoho s-elektronu zcela zaplněn orbital (n-1)d, ale na rozdíl od prvků 12. skupiny mohou některé tyto d- elektrony využít k vazbám. Přes jednotné uspořádání valenční vrstvy mají měď, stříbro a zlato řadu vlastností rozdílných – např. oxidační číslo. Všechny tři kovy jsou ušlechtilé. Nejušlechtlejší zlato se rozpouští jen ve velmi silných oxidačních činidlech. Měď a zlato jsou jedinými charakteristicky zbarvenými kovy. Stejně jako ostatní přechodné kovy tvoří také prvky 11. skupiny ochotně komplexní sloučeniny. Všechny tři kovy nepodléhají korozi, mají mimořádnou kujnost, tažnost a tepelnou i elektrickou vodivost. Všechny tyto vlastnosti je předurčují k velkému průmyslovému využití, omezením jsou hlavně ekonomické důvody. Měď je nejlevnějším a proto nejvyužívanějším kovem této skupiny. V technické praxi je využívána jak elementární, tak v různých slitinách. Stříbro a zlato se používají hlavně v klenotnictví, zdravotnictví a elektrotechnice.



Opakování



20-1. Měď, stříbro i zlato se rozpouštějí

- a) v kyselině dusičné
- b) ve směsi kyselin chlorovodíkové a dusičné
- c) v horké koncentrované kyselině sírové
- d) platí všechny možnosti

20-2. Základními prvky v bronzích jsou

- a) Cu + Fe
- b) Cu + Ag
- c) Cu + Sn
- d) Cu + Zn

20-3. Skalice je historický název pro

- a) sírany
- b) hydratované sírany
- c) chloridy
- d) hydratované oxidy

20-4. Stříbro vystupuje ve sloučeninách nejčastěji v oxidačním stupni

- a) II
- b) III
- c) I
- d) –I

20-5. Černání stříbra na vzduchu způsobuje vznik vrstvičky

- a) sulfidu
- b) oxidu
- c) síranu
- d) chloridu

20-6. Typickým oxidačním stupněm zlata ve sloučeninách je

- a) II
- b) III
- c) I
- d) - I

20-7. Malachitově zelený povlak na měděných krytinách je chemicky :

- a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- b) CuS
- c) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
- d) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

21. PRVKY 12. SKUPINY – d¹⁰



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků 12. skupiny
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 12. skupiny



Obsah



- 21.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 12. skupiny
- 21.2. Zinek
- 21.3. Kadmium
- 21.4. Rtuť

21.1. Charakteristika a vlastnosti prvků 12. skupiny

Prvky 12. skupiny mají zcela zaplněny d– orbitaly, které se na rozdíl od prvků 11. skupiny tvorby vazeb neúčastní. **Zinek, kadmium a rtuť tak uzavírají skupinu d– prvků** a tvoří předěl mezi přechodnými a nepřechodnými prvky.

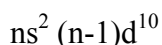
Jejich charakteristickým, u zinku a kadmia jediným oxidačním stupněm je II.

Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 21 – 1.

Tabulka 21 – 1 Základní údaje o prvcích 12. skupiny

Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Teplota tání (°C)	Hustota (kg dm ⁻³)
30	Zn	Zinek	65,38	II	419,4	7,14
48	Cd	Kadmium	112,40	II	320,9	8,65
80	Hg	Rtuť	200,59	I, II	– 38,9	

Elektronovou konfiguraci prvků valenčních elektronů 11. skupiny lze graficky znázornit následovně:



Zinek, kadmium i rtuť se od ostatních d- prvků liší řadou vlastností. Jsou měkčí, tají při podstatně nižších teplotách a mají mnohem nižší hodnoty elektronegativity. Mají nízké teploty tání a varu, rtuť je jako jediný kov dokonce za běžných teplot kapalná. S přechodnými kovy mají společnou schopnost tvořit komplexní sloučeniny.

Zinek a kadmium jsou navzájem si podobné **neušlechtilé prvky**; **rtuť** je odlišný **ušlechtilý kov**. Rozdíl se projevuje mj. v reaktivitě. **Zinek a kadmium se rozpouštějí i ve zředěných silných kyselinách** a reagují už za normálních podmínek s kyslíkem, kdežto **rtuť se rozpouští jen v kyselinách oxidujících** a kyslíkem se oxiduje až za vyšších teplot.

Jediný zinek se rozpouští také v roztocích silných hydroxidů.

21.2. Zinek

21.2.1. Výskyt a výroba zinku

Zinek se v přírodě nachází jen ve sloučeninách. Nejrozšířenější je sfalerit ZnS , zinkit ZnO a smithsonit ZnCO_3 .

Při výrobě zinku se jeho rudy koncentrují selektivní sedimentací nebo flotací, **pražením se zinek převede na oxid a ten se redukuje koksem při teplotě asi 1150 °C.**

Zinek se vyrábí **také elektrolyticky** ze síranových roztoků po loužení kyselinou sírovou. Kadmium, které se vyluhuje současně, se před elektrolýzou oddělí cementací.

21.2.2. Vlastnosti a použití zinku

Zinek je modravě bílý, křehký kov. V rozmezí teplot 100 až 150 °C je tvárný, při vyšší teplotě opět zkřehne a při teplotě nad 200 °C se dá roztéřit na prášek.

Je stálý i na vlhkém vzduchu, neboť se pokrývá kompaktní vrstvičkou oxidu, která jej před další oxidací chrání. Díky této pasivaci se zinek může používat k ochrannému pozinkování železných drátů a plechů.

Zinek je poměrně silným redukčním činidlem, v neoxidujících kyselinách se rozpouští za vývoje vodíku, při rozpouštění v kyselinách s oxidačními účinky redukuje jejich anion. Např.



Zinek je amfoterní prvek, reaguje také s roztoky alkalických hydroxidů za vývoje vodíku. Sám se rozpouští na tetrahydroxozinečnanový anion



Zinek má velmi rozsáhlé použití. Téměř polovina jeho světové produkce se spotřebovává na pozinkování železných výrobků (plechy na střechy, pro klempířské práce, dráty, šrouby, nádobí).

Další část se používá **při výrobě nevratných galvanických článků (monočlánků)**, kde je zinek elektrodou i obalem. **V laboratořích se zinek užívá pro přípravu vodíku.**

Velký význam mají také slitiny zinku zejména s mědí (mosaz) nebo lehkými kovy, např. hliníkem.

21.2.3. Významné sloučeniny zinku

Oxid zinečnatý ZnO je bílá, ve vodě nerozpustná sloučenina, vznikající hořením zinku. Je to typický amfoterní oxid, který se rozpouští v kyselinách i zásadách.

Používá se jako **bílá nejedovatá barva** (zinková běloba). Dále slouží k **přípravě speciálních skel, glazur a smaltů** a je výchozí sloučeninou pro výrobu dalších sloučenin zinku.

ZnO má antiseptické účinky a používá se **do léčivých mastí a zásypů**.

Při výrobě kaučuku se uplatňuje jako urychlovač vulkanizace a je katalyzátorem při přípravě metanolu.

Sulfid zinečnatý ZnS je jediný sulfid bílé barvy. Obsahuje-li stopy těžkých kovů, fosforeskuje při ozáření rentgenovým nebo radioaktivním zářením.

Chlorid zinečnatý ZnCl_2 je bílá, dobře rozpustná látka. Používá se k impregnaci dřeva proti hnilobě a k čištění povrchu kovů před pájením.

Síran zinečnatý ZnSO_4 je nejběžnější zinečnatou solí. Z vodných roztoků krystaluje jako heptahydrát $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (bílá skalice). Slouží v dřevařském průmyslu ke konzervaci dřeva a jako elektrolyt při galvanickém pozinkování.

21.3. Kadmium

21.3.1. Výskyt a výroba kadmia

Kadmium v přírodě doprovází zinek, **vlastní rudy nemá**.

Získává se při výrobě zinku **oddestilováním při červeném žáru**, kdy zinek ještě nedestiluje (teplota varu kadmia je 767°C , zinku 907°C). **Lze je získat také při elektrolytické výrobě zinku.**

21.3.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny kadmia

Kadmium je bílý a lesklý kov, méně křehký než zinek. Na vzduchu pomalu oxiduje a ztrácí lesk. Je **neušlechtilý**, stejně jako zinek se rozpouští v kyselinách, **není však amfoterní** a s hydroxidy nereaguje.

Kadmium je toxické a jeho použití je tím omezené. Využívá se **na přípravu nízkotavitelných slitin** (Woodův kov, Roseův kov) a **je součástí alkalických akumulátorů**.

Pokadmiováním se **chrání před korozí součástky v leteckém a automobilovém průmyslu**.

Kadmium a jeho slitiny s borem dobře pohlcují neutrony a proto se z nich vyrábějí **regulační tyče do jaderných reaktorů**.

Oxid kademnatý CdO je bílá látka, která na vzduchu postupně žloutne. Na rozdíl od ZnO není amfoterní.

Sulfid kademnatý CdS je **jediný ve vodě nerozpustný sulfid žluté barvy**; toho se využívá v analytické chemii k důkazu kadmia. Slouží také jako žlutá malířská barva.

Selenidy a teluridy zinečnaté a kademnaté se využívají při výrobě obrazovek.

21.4. Rtuť

21.4.1. Výskyt a výroba rtuti

Rtuť se v přírodě nachází **ryzí** ve formě kapiček v horninách a jako červený minerál cinabarit (**rumělka**) HgS .

Při získávání rtuti se využívá její těkavosti a z rudy se při pražení oddestiluje.

21.4.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny rtuti

Rtuť je stříbrolesklá kapalina, těkavá i za obyčejné teploty. Její páry jsou **silně toxické**. Je to ušlechtilý kov, **rozpustný v oxidujících kyselinách** (HNO_3 , koncentrované H_2SO_4 za horka), **s hydroxidy nereaguje**. Při zahřívání k teplotě varu se pokrývá vrstvičkou oxidu.

Rozpouštěním kovů ve rtuti vznikají slitiny – amalgamy. Amalgamy se využívají jako účinná redukovačla a v zubním lékařství na plomby.

Rtuť má definovanou tepelnou roztažnost a proto se používá jako náplň teploměrů a barometrů.

Na specifických vlastnostech kapkové rtuťové elektrody je založena **důležitá analytická metoda – polarografie**.

Dále se rtuť používá na výrobu rtuťových lamp, zářivkových osvětlovacích těles a rtuťových usměrňovačů.

Chlorid rtuťný Hg_2Cl_2 (kalomel) je bílá jemně krystalická látka, ve vodě jen málo rozpustná.

Chlorid rtuťnatý HgCl_2 (sublimát) je na rozdíl od kalomelu rozpustný a **je velmi jedovatý**. Používá se v lékařství jako účinný dezinfekční prostředek a k impregnaci dřeva proti hnilobě.

Oxid rtuťnatý HgO má podle velikosti krystalků žlutou nebo červenou barvu. Změna barvy je způsobena defekty v krystalické mřížce.



Shrnutí



Prvky 12. skupiny mají zcela zaplněny d- orbitály a tvoří předěl mezi přechodnými d- prvky a nepřechodnými p- prvky. U prvků této skupiny se d- elektrony neúčastní vazeb. Zinek a kadmium jsou neušlechtilé reaktivní kovy, ochotně reagující s neoxidujícími kyselinami za vývoje vodíku. Zinek je amfoterní kov, s alkalickými hydroxidy vytváří komplexní hydroxo- soli. Amfoterní vlastnosti má také oxid zinečnatý. Rtuť je ušlechtilý kov, značně se lišící od zinku a kadmia. Je jediným, i za běžných teplot kapalným kovem a reaguje pouze s oxidujícími kyselinami.

Zinek má velké technické využití, protože je poměrně levný a odolává atmosférickým vlivům. Na vlhkém vzduchu se pasivuje a nekoroduje. Používá se zejména k pozinkování železných předmětů. Kadmium se používá hlavně jako součást nízkotavitelných slitin a k povrchové úpravě kovů. Nejčastější použití rtuti souvisí s její definovanou tepelnou roztažností, velký význam má využití rtuti ve stomatologii a v analytické chemii, zejména v polarografii.



Opakování



21-1. Zinek je velmi neušlechtilý kov. Na vzduchu nekoroduje, protože se

- a) pokrývá vrstvičkou kompaktního hydroxidu, který jej chrání
- b) pokrývá vrstvičkou kompaktního uhličitanu, který jej chrání
- c) pokrývá vrstvičkou kompaktního oxidu, který jej chrání
- d) pokrývá vrstvičkou kompaktního chloridu, který jej chrání

21-2. Zinek se za vývoje vodíku rozpouští

- a) výhradně v HCl
- b) v neoxidujících kyselinách a alkalických hydroxidech
- c) v kyselině dusičné
- d) výhradně v alkalických hydroxidech

21-3. Rtuť se v používá v teploměrech především proto,

- a) protože má nízkou teplotu varu
- b) pro svou těkavost
- c) pro svou vysokou hustotu
- d) pro svou definovanou tepelnou roztažnost

21-4. Sulfidy prvků 12. skupiny se od sulfidů ostatních kovů ODLIŠUJÍ tím, že

- a) jsou ve vodě nerozpustné
- b) nejsou černé
- c) se vyskytují v přírodě
- d) rozpouštěním v HCl uvolňují sulfan

21-5. Zinková běloba je chemicky:

- | | |
|---|--------------------|
| a) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | b) ZnS |
| c) ZnO | d) ZnCl_2 |

21-6. S alkalickými hydroxidy reaguje z prvků 12. skupiny

- | | |
|----------|---------------------|
| a) zinek | b) kadmium |
| c) rtuť | d) všechny tři kovy |



Řešení otázek k opakování



1. 1c, 2d, 3b, 4c, 5b, 6c, 7a, 8c, 9d, 10a
2. 1d, 2c, 3c, 4d, 5d, 6a, 7b, 8c, 9b, 10a
3. 1a, 2a, 3b, 4c, 5d, 6b
4. 1b, 2b, 3a, 4b, 5d, 6d, 7a
5. 1b, 2c, 3c, 4d, 5a, 6c, 7c, 8b, 9d, 10c
6. 1b, 2b, 3a, 4d, 5b, 6a, 7c, 8d
7. 1d, 2c, 3a, 4b, 5d, 6b, 7b, 8c, 9c, 10a, 11b, 12a
8. 1a, 2c, 3c, 4d, 5a, 6b, 7c, 8a, 9d, 10c
9. 1a, 2d, 3a, 4c, 5c, 6c, 7a
10. 1c, 2a, 3b, 4d, 5a, 6c, 7b
11. 1b, 2d, 3b, 4d, 5c, 6b
12. 1d, 2b, 3d, 4b, 5d, 6c
13. 1c, 2b, 3c, 4a, 5b
14. 1b, 2c, 3b, 4c
15. 1d, 2b, 3a, 4b, 5d
16. 1a, 2c, 3b, 4b, 5b, 6c
17. 1b, 2c, 3b, 4c, 5d, 6a
18. 1d, 2c, 3a, 4b, 5a
19. 1b, 2d, 3d, 4a, 5c
20. 1b, 2c, 3b, 4c, 5a, 6b, 7d
21. 1c, 2b, 3d, 4b, 5c, 6a