



CHEMIE II (Chemie prvků)

Hana Kulveitová

Vytvořeno v rámci projektu Operačního programu Rozvoje lidských zdrojů
CZ.04.1.03/3.2.15.1/0016
Studijní opory s převážujícími distančními prvky pro předměty teoretického
základu studia.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky



CHEMIE II

(Chemie prvků)

Hana Kulveitová

Vytvořeno v rámci projektu Operačního programu Rozvoje lidských zdrojů
CZ.04.1.03/3.2.15.1/0016
Studijní opory s převážujícími distančními prvky pro předměty teoretického
základu studia.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

ISBN 978-80-248-1322-6

Obsah

	str.
Předmluva	11
Úvod do chemie prvků	13
1. Periodická soustava prvků	13
1.1. Periodický zákon	13
1.2. Periodická soustava prvků (PSP)	14
1.3. Zákonitosti platné v PSP	15
1.3.1. Podobnost prvků	15
1.3.2. Valenční elektrony	15
1.3.3. Oxidační čísla	15
1.3.4. Elektronegativita	16
1.3.5. Kovový a nekovový charakter	16
2. Základní prvky a jejich sloučeniny	19
2.1. Vodík	19
2.1.1. Elementární vodík	19
2.1.2. Výskyt vodíku	20
2.1.3. Fyzikální vlastnosti vodíku	20
2.1.4. Chemické vlastnosti vodíku	20
2.1.5. Laboratorní příprava vodíku	21
2.1.6. Průmyslová výroba vodíku	21
2.1.7. Použití vodíku	21
2.1.8. Hydridy	21
2.2. Kyslík	22
2.2.1. Elementární kyslík	22
2.2.2. Výskyt kyslíku	23
2.2.3. Fyzikální vlastnosti kyslíku	23
2.2.4. Laboratorní příprava kyslíku	23
2.2.5. Chemické vlastnosti kyslíku	24
2.2.6. Průmyslová výroba kyslíku.....	24
2.2.7. Použití kyslíku	24
2.2.8. Oxidy	24
2.2.9. Peroxidy	25
2.3. Voda	26
2.3.1. Vlastnosti chemicky čisté vody	26
2.3.2. Přírodní vody	27
2.3.3. Tvrdost vody	27
2.3.4. Změkčování vody – odstranění tvrdosti	27
2.3.5. Technologie úpravy povrchových vod v čistírnách vod	28
2.3.6. Čištění odpadních vod	28
2.4. Vzduch	29

	str.
3. Prvky 18. skupiny – p⁶	31
3.1. Vlastnosti prvků 18. skupiny	31
3.2. Charakteristika skupiny	32
3.3. Výskyt, výroba a použití prvků 18. skupiny	32
4. Prvky 17. skupiny – p⁵	34
4.1. Vlastnosti prvků 17. skupiny	34
4.2. Charakteristika skupiny	35
4.3. Fluor	35
4.3.1. Vlastnosti fluoru	35
4.3.2. Výskyt fluoru	35
4.3.3. Použití fluoru	35
4.3.4. Fluorovodík a kyselina fluorovodíková	36
4.4. Chlor	36
4.4.1. Vlastnosti chloru	36
4.4.2. Výskyt chloru	36
4.4.3. Výroba chloru	36
4.4.4. Použití chloru	36
4.4.5. Chlorovodík	37
4.4.6. Kyselina chlorovodíková HCl	37
4.4.7. Chloridy	37
4.4.8. Sloučeniny chloru s kyslíkem	37
4.5. Brom	38
4.5.1. Vlastnosti bromu	38
4.5.2. Bromovodík HBr	38
4.5.3. Kyselina bromovodíková HBr	38
4.5.4. Kyslíkaté sloučeniny bromu	38
4.6. Jod	38
4.6.1. Vlastnosti jodu	38
4.6.2. Jodovodík a kyselina jodovodíková	39
4.6.3. Kyslíkaté sloučeniny jodu	39
5. Prvky 16. skupiny – p⁴	41
5.1. Vlastnosti prvků 16. skupiny	41
5.2. Charakteristika skupiny	42
5.3. Síra	42
5.3.1. Vlastnosti síry	42
5.3.2. Výskyt síry	42
5.3.3. Výroba a použití síry	43
5.3.4. Sulfan H ₂ S	43
5.3.5. Kyselina sirovodíková H ₂ S a sulfidy	43
5.3.6. Oxidy síry	43
5.3.7. Oxokyseliny síry a jejich soli	44

	str.
5.4. Selen	45
5.4.1. Selen	45
5.4.2. Tellur	45
6. Prvky 15. skupiny – p^3	47
6.1. Vlastnosti prvků 15. skupiny	47
6.2. Charakteristika skupiny	48
6.3. Dusík	48
6.3.1. Vlastnosti dusíku	48
6.3.2. Výskyt, výroba a použití dusíku	48
6.3.3. Amoniak NH_3	49
6.3.4. Oxidy dusíku	50
6.3.5. Oxokyseliny dusíku a jejich soli	50
6.4. Fosfor	52
6.4.1. Vlastnosti fosforu	52
6.4.2. Výskyt, výroba a použití fosforu	52
6.4.3. Fosfan PH_3	53
6.4.4. Oxidy fosforu	53
6.4.5. Oxokyseliny fosforu a jejich soli	53
6.5. Arsen	54
6.6. Antimon	54
6.7. Bismut	55
7. Prvky 14. skupiny – p^2	57
7.1. Vlastnosti prvků 14. skupiny	57
7.2. Charakteristika skupiny	58
7.3. Uhlík	58
7.3.1. Vlastnosti uhlíku	58
7.3.2. Výskyt a použití uhlíku	59
7.3.3. Uhlovodíky	59
7.3.4. Oxidy uhlíku	61
7.3.5. Kyselina uhličitá a její soli	62
7.3.6. Ostatní sloučeniny uhlíku	62
7.3.7. Přírodní zdroje uhlíku a jejich zpracování	63
7.4. Křemík	66
7.4.1. Vlastnosti křemíku	66
7.4.2. Výskyt, výroba a použití křemíku	66
7.4.3. Silany	66
7.4.4. Oxid křemičitý	66
7.4.5. Kyselina křemičitá	67
7.4.6. Křemičitany	67
7.4.7. Technicky významné křemičitanové materiály	69

	str.
7.5. Germanium	70
7.6. Cín	70
7.7. Olovo	71
8. Kovy	73
8.1. Obecná charakteristika kovů	73
8.2. Výskyt kovů v přírodě	75
8.3. Výroba kovů	75
9. Prvky 13. skupiny – p¹	79
9.1. Vlastnosti prvků 13. skupiny	79
9.2. Charakteristika skupiny	80
9.3. Bor	80
9.3.1. Vlastnosti a výskyt boru	80
9.3.2. Sloučeniny boru	80
9.4. Hliník	81
9.4.1. Vlastnosti hliníku	81
9.4.2. Výskyt hliníku	81
9.4.3. Výroba a využití hliníku	82
9.4.4. Sloučeniny hliníku	82
9.5. Gallium, indium a thalium	83
9.5.1. Gallium	83
9.5.2. Indium	83
9.5.3. Thalium	83
10. Prvky 1. skupiny – s¹	85
10.1. Vlastnosti prvků 1. skupiny	85
10.2. Charakteristika skupiny	86
10.3. Lithium	87
10.4. Sodík	87
10.4.1. Výskyt a výroba sodíku	87
10.4.2. Vlastnosti a použití sodíku	87
10.4.3. Sloučeniny sodíku	88
10.5. Draslík	89
10.5.1. Výskyt a výroba draslíku	89
10.5.2. Vlastnosti a použití draslíku	89
10.5.3. Sloučeniny draslíku	89
10. 6. Rubidium a cesium	90

	str.
11. Prvky 2. skupiny – s^2	92
11.1. Vlastnosti prvků 2. skupiny	92
11.2. Charakteristika skupiny	93
11.3. Beryllium	93
11.4. Hořčík	94
11.4.1. Výskyt a výroba hořčíku	94
11.4.2. Vlastnosti a použití hořčíku	94
11.4.3. Nejdůležitější sloučeniny hořčíku	94
11.5. Vápník	94
11.5.1. Výskyt a výroba vápníku	94
11.5.2. Vlastnosti a použití vápníku	95
11.5.3. Nejdůležitější sloučeniny vápníku	95
11.6. Stroncium	95
11.7. Baryum	96
11.8. Radium	96
12. Prvky 3. skupiny – d^1	98
12.1. Vlastnosti prvků 3. skupiny	98
12.2. Charakteristika základních prvků 3. skupiny	99
12.3. Lanthanidy	99
12.3.1. Charakteristika skupiny lanthanidů	99
12.3.2. Vlastnosti lanthanidů	100
12.4. Aktinidy	101
12.4.1. Charakteristika skupiny aktinidů	101
12.4.2. Vlastnosti aktinidů	102
12.4.3. Thorium	102
12.4.4. Uran	102
13. Prvky 4. skupiny – d^2	105
13.1. Vlastnosti prvků 4. skupiny	105
13.2. Charakteristika skupiny	106
13.3. Titan	106
13.3.1. Výskyt a výroba titanu	106
13.3.2. Vlastnosti a použití titanu	106
13.3.3. Významné sloučeniny titanu	106
13.4. Zirkonium a hafnium	107
14. Prvky 5. skupiny – d^3	109

	str.
14.1. Vlastnosti prvků 5. skupiny	109
14.2. Charakteristika skupiny	110
14.3. Vanad	110
14.3.1. Výskyt a výroba vanadu	110
14.3.2. Vlastnosti a použití vanadu	110
14.3.3. Významné sloučeniny vanadu	111
14.4. Niob a tantal	111
15. Prvky 6. skupiny – d^4	113
15.1. Vlastnosti prvků 6. skupiny	113
15.2. Charakteristika skupiny	114
15.3. Chrom	114
15.3.1. Výskyt a výroba chromu	114
15.3.2. Vlastnosti a použití chromu	114
15.3.3. Významné sloučeniny chromu	115
15.4. Molybden	115
15.4.1. Výskyt a výroba molybdenu	115
15.4.2. Vlastnosti a použití molybdenu	116
15.4.3. Významné sloučeniny molybdenu	116
15.5. Wolfram	116
15.5.1. Výskyt a výroba wolframu	116
15.5.2. Vlastnosti a použití wolframu	117
15.5.3. Významné sloučeniny wolframu	117
16. prvky 7. skupiny – d^5	119
16.1. Vlastnosti prvků 7. skupiny	119
16.2. Charakteristika skupiny	120
16.3. Mangan	120
16.3.1. Výskyt a výroba manganu	120
16.3.2. Vlastnosti a použití manganu	120
16.3.3. Významné sloučeniny manganu	121
16.4. Technecium a rhenium	121
17. Prvky 8. skupiny – d^6	123
17.1. Vlastnosti prvků 8. skupiny	123
17.2. Charakteristika skupiny	124
17.3. Železo	124
17.3.1. Výskyt a výroba železa	124
17.3.2. Vlastnosti a použití železa	125
17.3.3. Významné sloučeniny železa	126

	str.
17.3.4. Výroba surového železa	126
17.3.5. Výroba oceli	127
17.4. Platinové kovy	128
17.5. Ruthenium a osmium	129
18. Prvky 9. skupiny – d⁷	131
18.1. Vlastnosti prvků 9. skupiny	131
18.2. Charakteristika skupiny	132
18.3. Kobalt	132
18.3.1. Výskyt a výroba kobaltu	132
18.3.2. Vlastnosti a použití kobaltu	132
18.3.3. Významné sloučeniny kobaltu	133
18.4. Rhodium a iridium	133
19. Prvky 10. skupiny – d⁸	135
19.1. Vlastnosti prvků 10. skupiny	135
19.2. Charakteristika skupiny	136
19.3. Nikl	136
19.3.1. Výskyt a výroba niklu	136
19.3.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny niklu	136
19.4. Palladium a platina	136
20. Prvky 11. skupiny – d⁹	140
20.1. Vlastnosti prvků 11. skupiny	140
20.2. Charakteristika skupiny	141
20.3. Měď	141
20.3.1. Výskyt a výroba mědi	141
20.3.2. Vlastnosti a použití mědi	142
20.3.3. Významné sloučeniny mědi	142
20.4. Stříbro	143
20.4.1. Výskyt a výroba stříbra	143
20.4.2. Vlastnosti a použití stříbra	143
20.4.3. Významné sloučeniny stříbra	143
20.5. Zlato	144
20.5.1. Výskyt a výroba zlata	144
20.5.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny zlata	144

	str.
21. Prvky 12. skupiny – d¹⁰	146
21.1. Vlastnosti prvků 12. skupiny	146
21.2. Charakteristika skupiny	147
21.3. Zinek	147
21.3.1. Výskyt a výroba zinku	147
21.3.2. Vlastnosti a použití zinku	147
21.3.3. Významné sloučeniny zinku	148
21.4. Kadmium	148
21.4.1. Výskyt a výroba kadmia	148
21.4.2. Vlastnosti , použití a sloučeniny kadmia	148
21.5. Rtuť	149
21.5.1. Výskyt a výroba rtuti	149
21.5.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny rtuti	149
Řešení otázek k opakování	151
Literatura	151

Předmluva

STUDIJNÍ OPORY S PŘEVAŽUJÍCÍMI DISTANČNÍMI PRVKY PRO PŘEDMĚTY TEORETICKÉHO ZÁKLADU STUDIA

je název projektu, který uspěl v rámci první výzvy Operačního programu Rozvoj lidských zdrojů. Projekt je spolufinancován státním rozpočtem ČR a Evropským sociálním fondem. Partnery projektu jsou Regionální středisko výchovy a vzdělávání, s.r.o. v Mostě, Univerzita obrany v Brně a Technická univerzita v Liberci. Projekt byl zahájen 5.1.2006 a bude ukončen 4.1.2008.

Cílem projektu je zpracování studijních materiálů z matematiky, deskriptivní geometrie, fyziky a chemie tak, aby umožnily především samostatné studium a tím minimalizovaly počet kontaktních hodin s učitelem. Je zřejmé, že vytvořené texty jsou určeny studentům všech forem studia. Studenti kombinované a distanční formy studia je využijí k samostudiu, studenti v prezenční formě si mohou doplnit získané vědomosti. Všem studentům texty pomohou při procvičení a ověření získaných vědomostí. Nezanedbatelným cílem projektu je umožnit zvýšení kvalifikace širokému spektru osob, které nemohly ve studiu na vysoké škole z různých důvodů (sociálních, rodinných, politických) pokračovat bezprostředně po maturitě.

V rámci projektu jsou vytvořeny jednak standardní učební texty v tištěné podobě, koncipované pro samostatné studium, jednak e-learningové studijní materiály, přístupné prostřednictvím internetu. Součástí výstupů je rovněž banka testových úloh pro jednotlivé předměty, na níž si studenti ověří, do jaké míry zvládli prostudované učivo.

Bližší informace o projektu můžete najít na adrese <http://www.studopory.vsb.cz/>.

Přejeme vám mnoho úspěchů při studiu a budeme mít radost, pokud vám předložený text pomůže při studiu a bude se vám líbit. Protože nikdo není neomylný, mohou se i v tomto textu objevit nejasnosti a chyby. Předem se za ně omlouváme a budeme vám vděční, pokud nás na ně upozorníte.

ESF – ROVNÉ PŘÍLEŽITOSTI PRO VŠECHNY



Úvod do chemie prvků



- Chemie prvků popisuje vlastnosti jednotlivých prvků a jejich sloučenin. Při výkladu látky se vychází důsledně z Mendělejevovy periodické soustavy a předpokládají se základní znalosti z Obecné chemie, získané v předmětu Chemie I.
- 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



Výklad



1.1. 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. Na základě těchto souvislostí formuloval D. I. Mendělejev (1869) svůj periodický zákon.
- S 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.

1.2. Periodická soustava prvků (PSP)

- Periodická soustava prvků (obr. 1) je grafickým vyjádřením periodického zákona.
- Jak bylo uvedeno v Chemii I, obsahuje současná PSP 112 prvků, uspořádaných do 7 period (řádků) a 18 skupin (sloupců) podle rostoucího protonového čísla.
- Prvky s protonovým číslem 104 – 112 se v přírodě nevyskytují a nebudou probírány.

Obr. 1 Periodická soustava prvků (PSP)

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

- Rozdělení prvků podle typu obsazovaných valenčních orbitalů a způsob jejich odlišení na obr. 1 je uvedeno v tabulce 1 – 1.

Tabulka 1 – 1 Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

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

- Podle staršího dělení patří s- a p- prvky do hlavních, d- a f- prvky do vedlejších podskupin.

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, v němž je právě dokončeno obsazování nejvyšší valenční sféry – u helia orbitalu 1s druhým elektronem, v dalších periodách šestým elektronem v orbitalu np.
- Pořadové číslo periody 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 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 zmenšenému o 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 mínus 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 a chlor.
- Prvky s nízkou hodnotou elektronegativity mají pouze kladná oxidační čísla. Nejnižší 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 mínus 10), další možná OČ se snižují vždy o dvě jednotky.
- Záporné oxidační číslo je pro každou skupinu jediné, odpovídá rozdílu (18 mínus 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 (kromě 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 Chemie I). 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).

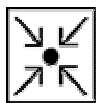


Shrnutí

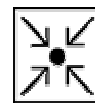


Periodický zákon vysvětluje souvislost mezi vnitřní stavbou atomů prvků a jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Nejdůležitější charakteristikou prvku je protonové číslo, od kterého se odvozuje počet a uspořádání jeho elektronů. Periodicita vlastností prvků je důsledkem postupného periodického 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.



Otázky k opakování:



1-1. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení:

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

1-2. Který z uvedených prvků nepatří mezi d- prvky?

- a) rtuť
- b) železo
- c) draslík
- d) platina

1-3. s- prvky (s výjimkou vodíku a helia) jsou:

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

1-4. Který z uvedených prvků nepatří mezi p- prvky?

- a) hliník
- b) helium
- c) kyslík
- d) neon

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

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

1-6. f-orbitaly se zaplňují v hladině

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

1-7. Prvek 4. skupiny PSP má konfiguraci

- a) $ns^2 np^4$
- b) $ns^2 (n-1)d^2$
- c) $ns^2 nd^2$
- d) $ns^2 np^2$

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

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. 151.

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



Výklad



2.1. Vodík

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.
- 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	1s¹
Elektronegativita	2,1
Oxidační čísla	-1, 0 , 1
Teplota varu	-252,8 °C

- Vodík má jediný elektron v orbitalu 1s¹



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 nejvíc 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, je zářičem β).Oba izotopy jsou v přírodním vodíku velmi málo zastoupeny – cca 0,015 % deuteria, tritia je ještě méně.
- Vodík vytváří dvoatomové 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.

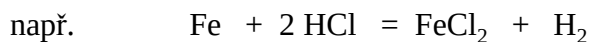
2.1.4. Chemické vlastnosti vodíku

- 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. Afinita 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 H_2O , 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.

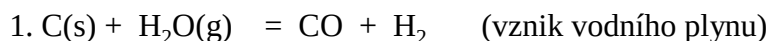
2.1.5. Laboratorní příprava vodíku

- Elektrolýzou vody (H_2 se uvolňuje na katodě).
- Rozpouštěním neušlechtilých kovů v neoxidující kyselině (HCl)



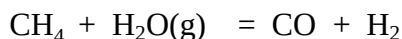
2.1.6. Průmyslová výroba vodíku

- Katalytickou konverzí vodního plynu (směs CO a H_2), který vznikne rozkladem vodní páry na žhavém koksu ($T = 670\text{ K}$)



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

- Katalytickou reakcí zemního plynu, obsahujícího až 90 % CH_4 ($T = 1100\text{ K}$) s vodní parou a následnou konverzí (viz výše)



- Frakční (postupnou) kondenzací koksárenského plynu, který vzniká jako vedlejší produkt při karbonizaci uhlí a obsahuje cca 50 % H_2 . 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 benzinu
- k redukcím a hydrogenacím
- k plnění balónů (v minulosti)
- v kyslíkovodíkovém plameni k autogennímu svařování a řezání kovů ($t = 2\,500\text{ °C}$)
- kapalný H_2 spolu s kyslíkem v palivových člancích a k pohonu raketových motorů
- Vodík se distribuuje v ocelových lahvích označených červeným pruhem pod tlakem 15 MPa.

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:

- 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.
- Molekulové hydridy tvoří vodík s prvky 14. až 17. skupiny. S výjimkou kapalných H_2O a HF jsou to plynné látky. Hydridy halogenů a chalkogenů se rozpouštějí ve vodě na bezkyslíkaté kyseliny (např. HCl , HI , H_2S). Vodné roztoky NH_3 a PH_3 se chovají jako slabé zásady.
- 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.
- Kovové hydridy vznikají reakcí vodíku s většinou d– prvků, jsou to netěkavé, tmavé, tuhé, elektricky vodivé látky. Mohou mít nestechiometrické složení.



Shrnutí



Vodík a kyslík jsou základními chemickými prvky, proto jsou probírány samostatně. Oba plyny jsou velmi reaktivní, za zvýšené teploty se slučují prakticky se všemi prvky. Vodík 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. Vodík je 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.



Výklad



2.2. Kyslík

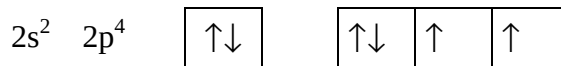
2.2.1. Elementární kyslík

- Kyslík je nejrozšířenější prvek na Zemi a současně nejdůležitější biogenní prvek.
- Kyslík patří do 16. skupiny PSP – prvků p^4 . Vzhledem k jeho mimořádnému významu je mu věnována samostatná kapitola.
- Atomové jádro obsahuje 8 protonů. Ve valenční vrstvě má kyslík dva nepárové elektrony, může vytvořit dvě jednoduché nebo jednu dvojnou vazbu.
- 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] 2s² 2p⁴
Elektronegativita	3,5
Oxidační čísla	-2, -1, 0
Teplota varu	-183,0 °C

- Elektronovou konfiguraci kyslíku lze graficky vyjádřit :



2.2.2. Výskyt kyslíku

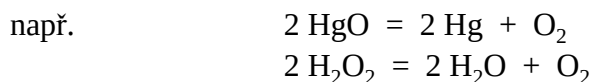
- Kyslík je nejrozšířenější prvek na Zemi. Jeho celkové hmotnostní zastoupení v litosféře, hydrosféře a atmosféře je cca 50 %.
- Volný je ve formě dvouatomových molekul obsažen ve vzduchu (20,9 %), vázaný ve vodě a oxidických sloučeninách, tvořících zemskou kůru.

2.2.3. Fyzikální vlastnosti kyslíku

- Bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, obtížně zkapalnitelný. Je 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 v ocelových lahvích označených modrým pruhem, plněných na tlak 15 MPa.

2.2.4. Laboratorní příprava kyslíku

- Termickým rozkladem oxidů ušlechtilých kovů nebo peroxidů



- Elektrolýzou vody – vylučuje se na anodě.

2.2.5. Chemické vlastnosti kyslíku

- Kyslík je velmi reaktivní prvek, slučuje se s většinou prvků přímo (kromě zlata, platiny, vzácných plynů a halogenů).
- 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. Těkavé látky uvolněné z hořícího předmětu vytvářejí plamen.
- 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.
- Jeho binární sloučeniny – **oxidy** tvoří základ chemického systému. Od nich je možno reakcí s vodou odvodit oxokyseliny nebo hydroxidy.
- Kyslík může vytvářet dvojné (např. O_2 , CO_2), výjimečně i trojné vazby (CO).

2.2.6. Průmyslová výroba kyslíku

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

2.2.7. Použití kyslíku

- 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.

2.2.8. Oxidy

- Oxidy jsou binární sloučeniny kyslíku s dalšími prvky, v nichž má kyslík vždy 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.

Dělení oxidů podle struktury

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

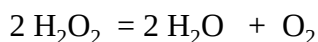
- Oxidy kovů mají různou strukturu a acidobazický charakter :
 - a) Iontovou strukturu (velký rozdíl elektronegativit) mají oxidy s- prvků, oxidy prvků 3. skupiny vč. lanthanidů a oxidy d- prvků v oxidačním čísle II. Jsou to krystalické látky s vysokou teplotou tání a jsou zásadotvorné.
 - b) Molekulovou 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.
 - c) Polymerní (až atomovou) strukturu mají oxidy polokovů. Jsou krystalické, vesměs velmi tvrdé. Atomovou strukturu mají prostorové polymery. Polymerní oxidy mají amfoterní nebo slabě kyselý charakter.

Dělení oxidů podle reakce s vodou

- Acidobazické vlastnosti oxidů – udávají schopnost oxidů tvořit sloučením s vodou kyseliny nebo zásady.
 - a) Zásadotvorné oxidy – oxidy kovů a polokovů s oxidačním číslem < IV. Často mají iontový charakter. Jejich reakcí s vodou vznikají hydroxidy.
 - b) Kyselinotvorné oxidy – oxidy všech nekovů a oxidy kovů a polokovů s oxidačním číslem > IV. Jsou to molekulové látky, jejich reakcí s vodou vznikají oxokyseliny. Označují se také jako anhydridy kyselin.
 - c) 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.
 - d) Netečné oxidy – nereagují s vodou a nevytvářejí kyseliny ani zásady. Patří k nim např. CO a N₂O.

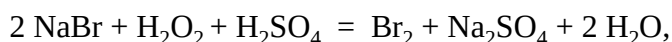
2.2.9. Peroxidy

- 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 O₂²⁻ nebo O¹⁻.
- Peroxidy jsou odvozeny od peroxidu vodíku H₂O₂, který se chová jako slabá dvojsytná kyselina.
- Peroxidy vznikají náhradou vodíkových atomů v H₂O₂ kovem nebo hořením kovů 1. a 2. skupiny v kyslíku. Draslík, rubidium a cesium hoří až na hyperoxidy (KO₂, RbO₂ a CsO₂).
- Peroxid vodíku je nestálá sloučenina, rozkládající se na vodu a kyslík podle rovnice

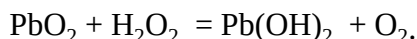


Podle podmínek se H₂O₂ chová jako oxidační nebo redukční činidlo:

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



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. 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.



Výklad

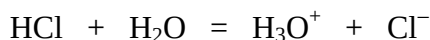


2.3. Voda H_2O

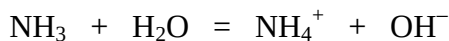
- Voda je nejdůležitější sloučeninou vodíku a kyslíku, nezbytnou pro život na Zemi. Pokrývá cca $\frac{2}{3}$ zemského povrchu v kapalné formě, je vázána v řadě minerálů a hornin, je důležitou součástí živých organismů. Vodní pára je stálou složkou atmosféry.

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.



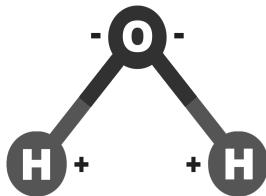
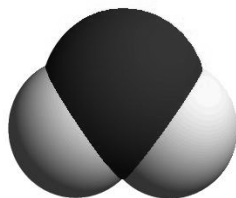
– vůči zásadám se voda chová jako kyselina – odevzdá jim svůj proton, např.



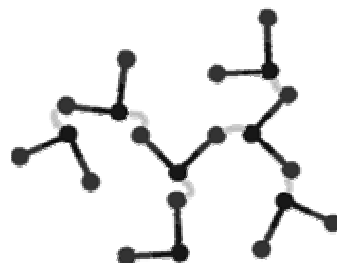
- Chemicky čistá voda je bez barvy, chuti a zápachu. Její teplota tání za n.p. 0 °C a teplota varu za n.p. 100 °C jsou základními body Celsiovy teplotní stupnice.
- Voda je molekulová látka. Kovalentní vazby mezi vodíkem a kyslíkem jsou vzhledem k velkému rozdílu elektronegativit výrazně polární a proto se zde ve velké míře uplatňuje mezimolekulární vodíková vazba. Ta je příčinou anomálních vlastností vody:
 - vyššího bodu varu, než mají ostatní hydridy, např. H_2S ,
 - maximální hodnotu hustoty vody při teplotě 3,98 °C za normálního tlaku,

- menší hustoty ledu (proti kapalné H_2O). Vrstva ledu zabraňuje promrzání vody do hloubky a umožňuje život ve vodě.

modely molekuly vody



vodíková vazba



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

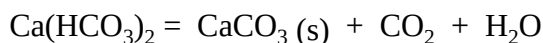
- Tvrdost vody je důležitou charakteristikou vody, je dána obsahem Ca^{2+} , Mg^{2+} . Nerozpustné sírany a uhličitany těchto kovů způsobují technologické problémy – vylučují se jako kotelní kámen, usazují se na vláknech textilií, znesnadňují barvení.

Rozlišujeme tvrdost:

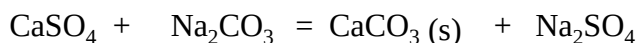
- karbonátovou (přechodnou), způsobenou rozpustnými $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, které lze varem převést na nerozpustné CaCO_3 a MgCO_3 a posléze odstranit filtrací
- nekarbonátovou (stálou), způsobenou CaSO_4 a MgSO_4 , které se varem nerozkládají
- Celková tvrdost je součtem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

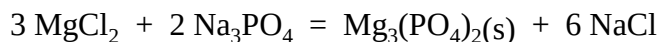
2.3.4. Změkčování vody – odstranění tvrdosti

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



- Srážením – převedením na nerozpustné sloučeniny a filtrací





- Pomocí iontoměníčů – ionexů. Iontoměníče se používají zejména k odstranění iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} . Iontoměníče 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 SO_4^{2-} , HCO_3^- a Cl^- .

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.

Číření – sorbování jemných koloidních částic na vločkách $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 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 číření, dávky koagulujících látek bývají mnohem vyšší než u povrchových vod. K neutralizaci kyselých vod slouží $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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 chladících 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:

dusík	78,1 %	vzácné plyny	cca 1 %
kyslík	20,9 %	CO ₂	cca 0,03%
- 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 roste 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.

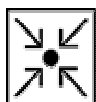


Shrnutí

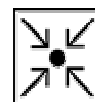


Voda je nejdůležitější a nejběžnější chemickou sloučeninou, nezbytnou pro život na Zemi. Pokrývá zhruba 2/3 zemského povrchu a je strukturně vázaná v řadě organických i anorganických materiálů. Pro chemii je voda důležitým polárním rozpouštědlem i základním neutrálním prostředím. Je nepostradatelnou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

Vzduch tvoří zemskou atmosféru a je nezbytným zdrojem kyslíku pro život. Dále se ze vzduchu získává dusík a inertní plyny.



Otázky k 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 reakcí 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) dusík
- c) oxid uhličitý
- d) vzácné plyny

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

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

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_3 je anhydridem kyseliny

- a) HClO_3
- b) HClO_2
- c) $\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$
- 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+}
- 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 aniony

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



Výklad



3.1. Vlastnosti prvků 18. skupiny

- Valenční sféru helia tvoří tzv. elektronový duet 1s², valenční sféru ostatních prvků elektronový oktet s konfigurací ns² np⁶.
- Základní vlastnosti prvků 18. skupiny jsou uvedeny v tabulce 3 – 1.

Tabulka 3 – 1 Základní údaje o prvcích 18. skupiny

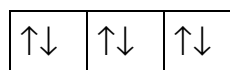
Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	% (obj.) ve vzduchu	Teplota varu (°C)	Zbarvení ve výboji
2	He	Helium	4,00	5,4.10 ⁻⁴	-268,9	žlutá
10	Ne	Neon	20,18	1,2.10 ⁻³	-245,9	červená
18	Ar	Argon	39,95	0,997	-185,7	červená
36	Kr	Krypton	83,80	1,1.10 ⁻⁴	-152,9	zelená
54	Xe	Xenon	131,30	9.10 ⁻⁶	-107,1	fialová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

- Elektronovou konfiguraci netečných plynů lze zobrazit graficky takto:

helium 1s²

ostatní prvky ns²

np⁶



3.2. Charakteristika skupiny

- 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 Waalsovými 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.

3.3. Výskyt, výroba a použití prvků 18. skupiny

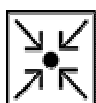
- Objemový zlomek prvků 18. skupiny činí ve vzduchu cca 1 %, s výrazným zastoupením argonu.
- Helium je složkou zemního plynu (až 7 %), doprovázejícího ropu, např. v ložiscích v Texasu v USA.
- Vzácné plyny se vyrábějí z kapalného vzduchu frakční destilací spolu s kyslíkem a dusíkem.
- Používá se jich jako ochranné atmosféry v průmyslu, slouží k plnění žárovek (Ar, Kr, Xe), laserů (He, Ne), He jako chladicí medium v jaderných reaktorech a pro svou nehořlavost a nižší hustotu oproti vzduchu k plnění balonů. Směs He a O₂, 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).



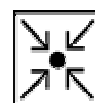
Shrnutí



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.



Otázky k opakování

**3-1. Vyberte NESPRÁVNÉ tvrzení:**

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

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

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

3-3. Vyberte SPRÁVNOU elektronovou konfiguraci xenonu

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

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) elektrická vodivost
- d) hořlavost

3-6. Které vzácné plyny mají ve výboji červenou barvu?

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



Výklad



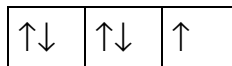
4.1. Vlastnosti prvků 17. skupiny

- Halogeny – prvky solitvorné, mají ve valenční sféře sedm elektronů s elektronovou konfigurací $ns^2 np^5$.
- Nejdůležitější údaje o prvcích jsou obsaženy v tabulce 4 – 1.

Tabulka 4 – 1 Základní údaje o prvcích 17. skupiny

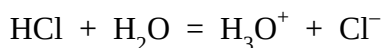
Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační číslo	Elektro-negativita	Zbarvení a skupenství
9	F	Fluor	18,99	-I	4,1	žlutozelený plyn
17	Cl	Chlor	35,45	-I, I, III, V, VII	2,8	zelenožlutý plyn
35	Br	Brom	79,90	-I, I, III, V, VII	2,7	hnědočervená kapalina
53	I	Jod	126,90	-I, I, III, V, VII	2,2	černé,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

- Elektronovou konfiguraci halogenů lze zobrazit graficky takto:



4.2. Charakteristika skupiny

- 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 – halogenvodíky. Tyto sloučeniny nejsou v bezvodém stavu disociovány. Při reakci s vodou dojde k protolýze a vodné roztoky halogenvodíků 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.

4.3. Fluor

4.3.1. 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.

4.3.2. Výskyt fluoru

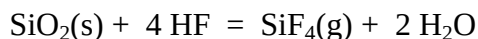
- V přírodě se fluor vyskytuje jen vázaný, nejčastěji jako kazivec CaF_2 , kryolit Na_3AlF_6 nebo fluoroapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. V malém množství je obsažen v kostech a zubní sklovině.

4.3.3. 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.

4.3.4. Fluorovodík a kyselina fluorovodíková

- Nejvýznamnější sloučeninou fluoru je fluorovodík HF. Je to těkává 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 soli – fluoridy. Vzhledem k vysoké elektronegativitě fluoru jsou mnohé fluoridy iontové.

4.4. Chlor

4.4.1. 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 dvojatomové 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.

4.4.2. 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.

4.4.3. 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).

4.4.4. Použití chloru

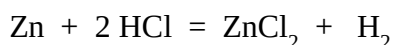
- Chlor se používá k výrobě chlorovaných organických sloučenin (např. pro výrobu plastů), k bělení textilií a celulózy a jako dezinfekčního prostředku (např. při úpravě vody).
- Značné množství chloru slouží k výrobě HCl a dalších anorganických sloučenin.

4.4.5. Chlorovodík HCl

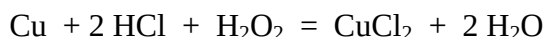
- Chlorovodík je bezbarvý plyn štiplavého zápachu. Vyrábí se přímou syntézou prvků nebo vytěsněním z chloridů pomocí H_2SO_4 .
- Ve vodě je dobře rozpustný, vzniká kyselina chlorovodíková (solná).

4.4.6. Kyselina chlorovodíková HCl

- Kyselina chlorovodíkové 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.:



4.4.7. Chloridy

- Chloridy jsou tuhé krystalické látky, vesměs dobře rozpustné ve vodě.
- Chlorid sodný NaCl má velké využití v potravinářském průmyslu.
- Nerozpustné, resp. málo rozpustné jsou jen AgCl, Hg_2Cl_2 a PbCl_2 .
- Chloridy s– prvků obsahují prvky s velkým rozdílem elektronegativit a jsou iontové.

4.4.8. 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 HClO_2 , chlorečná HClO_3 a chloristá HClO_4 . 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, chlorečnany a chloristany. Všechny mají silné oxidační účinky.
- Chlornanů a chloritanů se používá k dezinfekci a do bělicích a čistících prostředků (Savo, Domestos).
- Chlorečnany a chloristany se při rychlém zahřátí rozkládají explozivně. Využívá se toho při výrobě zápalek, v pyrotechnice a při výrobě výbušnin.

4.5. Brom

4.5.1. 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.

4.5.2. Bromovodík HBr

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

4.5.3. 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.

4.5.4. Kyslíkaté sloučeniny bromu

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

4.6. Jod

4.6.1. Vlastnosti jodu

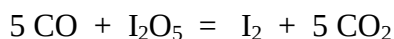
- Jod je poměrně vzácný prvek, doprovázející chlor a brom v mořské vodě a solných jezerech. Je obsažen zejména v mořských houbách a chaluhách. Ve formě jodičnanu NaJO_3 je příměsí chilského ledku NaNO_3 (cca 0,1 %).
- Jod je černá, tuhá látka se slabým kovovým leskem. Za atmosférického tlaku sublimuje. 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.

4.6.2. 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



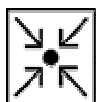
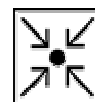
- Schopnosti oxidu jodičného oxidovat CO se využívá v ochranných plynových maskách.

**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 dvojjadrové molekuly, jejich skupenství se s rostoucím protonovým číslem mění od plynného fluoru po tuhý jod.

**Otázky k opakování****4-1. Které halogeny jsou při 20 °C plynné?**

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

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) chlor může vystupovat pouze v záporném oxidačním čísle
 c) brom je oxidačním činidlem
 d) brom a jod nejsou plynné prvky

4-5. Která z uvedených kyselin leptá sklo?

- a) HF b) HCl c) HClO₃ d) HBr

4-6. Která z uvedených kyselin je nejsilnější?

- a) HClO₄ b) HClO₃ c) HClO₂ d) HClO

4-7. Vyberte chlorid, který je ve vodě prakticky nerozpustný:

- a) NaCl b) AgCl c) ZnCl₂ d) FeCl₃

4-8. 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

4-9. Vyberte jedinou NESPRÁVNOU odpověď:

- a) halogeny ochotně reagují s kyslíkem
b) všechny halogeny tvoří dvojatomové molekuly
c) halogeny se snadněji redukují než oxidují
d) kyselina jodovodíková je z halogenvodíkových kyselin nejsilnější

4-10. Vyberte jedinou NESPRÁVNOU odpověď:

- a) soli oxokyselin chloru se používají při výrobě výbušnin
b) fluor a chlor mají téměř stejnou elektronegativitu
c) fluoridy zpevňují zubní sklovinu
d) HCl rozpouští všechny neušlechtilé kovy

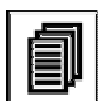
5. Prvky 16. skupiny – p⁴ Chalkogeny



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.)



Výklad



5.1. Vlastnosti prvků 16. skupiny

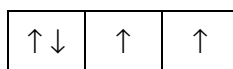
- Chalkogeny – prvky rudotvorné, mají ve valenční sféře 6 elektronů.
- Nabývají záporného oxidačního čísla (-II) nebo, s výjimkou kyslíku, také kladných oxidačních čísel (II až VI).
- Základní vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 5 – 1.

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 chalkogenů lze graficky znázornit takto:

ns² np⁴



5.2. Charakteristika skupiny

- 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 bezkyslíkaté soli – sulfidy, selenidy a telluridy.
- S kyslíkem tvoří chalkogeny oxidy s oxidačním číslem IV a VI, tellur a polonium také s oxidačním číslem II.

5.3. Síra

5.3.1. 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. sirný 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 rtutí.

5.3.2. 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 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

5.3.3. 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.

5.3.4. 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 $\text{S}^{-\text{II}}$ na S^0 .
- Sulfan, obsažený v ovzduší, reaguje s některými kovy (Ag, Cu) za vzniku povlaku černých sulfidů.

5.3.5. 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).

5.3.6. 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 kapalná látka s teplotou varu $44\text{ }^\circ\text{C}$, tuhne 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 SO_2 a je meziproduktem při výrobě kyseliny sírové.
- Z chemického hlediska je SO_3 oxidačním a dehydratačním činidlem, organickým sloučeninám odebrává vodu a působí jejich uhelnatění.
- SO_3 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).

5.3.7. Oxokyseliny síry a jejich soli

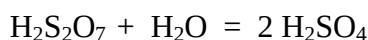
- **Kyselina siřičitá H_2SO_3** vzniká rozpouštěním oxidu siřičitého ve vodě, roztok však obsahuje slabě disociovaný hydratovaný oxid $\text{SO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ a jen málo iontů H_3O^+ a HSO_3^- .
- Kyselina siřičitá (resp. hydratovaný SO_2) je středně silnou dvojsytnou kyselinou a tvoří dvě řady solí.
- Siřičitany i hydrogensiřičitany jsou na rozdíl od H_2SO_3 běžné a poměrně stálé sloučeniny s redukčními vlastnostmi. Vznikají zaváděním SO_2 do roztoků hydroxidů.
- **Kyselina sírová H_2SO_4** 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 H_2SO_4 má oxidační účinky a rozpouští i některé ušlechtilé kovy za vzniku SO_2 . Vodík se za těchto podmínek neuvolňuje.
- H_2SO_4 má silné dehydratační vlastnosti – organickým látkám odebrává vodu a působí jejich uhelnatění.
- Kyselina sírová se vyrábí tzv. kontaktním způsobem v několika krocích. Oxid siřičitý, získaný spalováním síry, se na katalyzátoru (V_2O_5) při teplotách $440 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ oxiduje na oxid sírový. Ten se jímá v koncentrované H_2SO_4 a vzniklá kyselina disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ se rozkládá vodou podle rovnice



- Při jímání SO_3 přímo ve vodě by vznikala jemná mlha H_2SO_4 , která jen velmi obtížně kondenzuje.

- Sírany a hydrogensírany jsou tuhé krystalické látky, většinou dobře rozpustné ve vodě. Málo rozpustné jsou Ag_2SO_4 a CaSO_4 , prakticky nerozpustné jsou PbSO_4 , SrSO_4 a BaSO_4 .
- **Kyselina disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$** vzniká při rozpouštění SO_3 v koncentrované H_2SO_4 . 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 ($\text{S}^{-\text{II}}$). 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.

5.4. Selen a tellur

5.4.1. 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 stálejší modifikaci – šedý selen s polymerní řetězovitou 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.

5.4.2. 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. Nejdůležitější prvek této skupiny – 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.



Otázky k opakování



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

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

5-2. Sulfidy jsou soli kyseliny:

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

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

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

5-4. Který plyn způsobuje v ovzduší kyselé 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) CO

5-6. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

- a) při teplotě 25°C je oxid siřičitý plynný a oxid sírový 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

5-7. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení

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

5-8. 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

5-9. Který z uvedených prvků se chová jako polovodič?

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

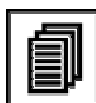
6. Prvky 15. skupiny – p³



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



Výklad



6.1. 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 prvků 15. skupiny lze graficky znázornit takto:

ns² np³



6.2. Charakteristika skupiny

- 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 XH_3 . V těchto sloučeninách mají oxidační číslo -III. Jsou to plynné, jedovaté, výrazně páchnoucí sloučeniny s kovalentními vazbami. Jejich stálost klesá od NH_3 k BiH_3 , při zahřívání se rozkládají na prvky.
- Termického rozkladu těkavých hydridů AsH_3 a SbH_3 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 X_2O_3 a X_2O_5 . 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.

6.3. Dusík

6.3.1. 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 $\text{N} \equiv \text{N}$. Ve sloučeninách se mohou vyskytovat i delokalizované π - vazby, což vede k výskytu sloučenin s různými oxidačními čísly dusíku.

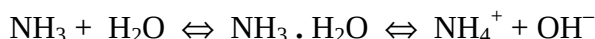
6.3.2. Výskyt, výroba a použití dusíku

- V přírodě je dusík obsažen jednak volný ve vzduchu ($\varphi = 78,1 \%$), jednak vázaný v anorganických (např. chilský ledek NaNO_3) 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. Kapalný dusík je významným chladicím médiem.

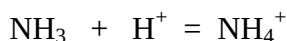
6.3.3. Amoniak NH_3

- 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 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 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 % NH_3 , 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 organismů.
- 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.:



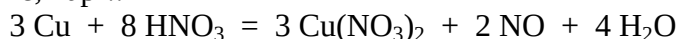
- Amonné soli** jsou tuhé, většinou bílé krystalické látky, obsahující kation NH_4^+ . Připravují se zaváděním amoniaku do roztoku kyseliny. Jsou dobře rozpustné ve vodě a jsou zcela disociovány. Podobají se draselným solím, s nimiž jsou izomorfní – kation NH_4^+ je přibližně stejně velký jako kation K^+ .
- Dusičnan amonný NH_4NO_3 se používá jako průmyslové hnojivo (ve směsi s vápenatými solemi) a k výrobě bezpečnostních trhavin.
- Chlorid amonný NH_4Cl (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 NH_3 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 HN_3** je silně explozivní kapalina se strukturou $\text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{N}$. 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.

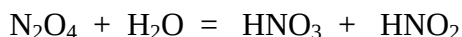
6.3.4. Oxidy dusíku

- 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 N_2O** (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 N_2O_3** nemá praktický význam, je anhydridem kyseliny dusité.
- **Oxid dusičitý** existuje ve formě bezbarvého dimeru N_2O_4 nebo hnědočerveného monomeru NO_2 . Při teplotách pod 150°C je mezi oběma formami rovnovážný stav, při vyšších teplotách je plyn ve formě monomeru. NO_2 je konečným produktem oxidace NO kyslíkem. Ve vodě se rozpouští za vzniku směsi kyselin dusičné a dusité

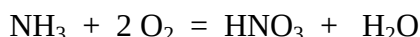


- **Oxid dusičný N_2O_5** je relativně stálá tuhá bezbarvá látka. Při zahřívání se explozivně rozkládá. Má silně kyselý charakter a je anhydridem kyseliny dusičné.

6.3.5. Oxokyseliny dusíku a jejich soli

- **Kyselina dusitá HNO_2** je nestálá, rozkládá se na NO a HNO_3 . 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 zavadnosti a musí se sledovat. Velmi nebezpečné jsou dusitany pro kojence a malé děti.
- **Kyselina dusičná HNO_3** 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 % HNO_3 . 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 HNO_3 pod názvem lučavka používala k oddělení zlata od stříbra.

- Směs koncentrovaných kyselin chlorovodíkové a dusičné v objemovém poměru 3 : 1 (**lučavka královská**) rozpouští i zlato a některé platinové kovy.
- HNO_3 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 NO_2 . Zaváděním NO_2 do vody vzniká HNO_3 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.



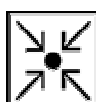
Shrnutí



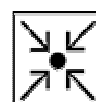
Charakter prvků 15. skupiny se s protonovým číslem výrazně mění – dusík a fosfor jsou nekovy, arsen a antimon polokovy a bismut je kov. V přírodě jsou nejvíce zastoupeny první dva prvky, ostatní jsou poměrně vzácné.

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 neúšlechtilých a řadu úšlechtilých kovů. HNO_3 i dusičnany mají velké využití při výrobě průmyslových hnojiv, plastů, léčiv, výbušnin, barviv, apod.



Otázky k opakování



6-1. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení:

- oxidy dusíku jsou přirozenou součástí vzduchu
- molekula dusíku obsahuje dvojnou vazbu
- všechny oxidy dusíku obsahují násobné vazby
- všechny oxidy dusíku jsou kyselinotvorné

6-2. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení:

- amonný kation vzniká redukcí amoniaku
- amonný kation vzniká z amoniaku přijetím protonu
- amonný kation vzniká z amoniaku uvolněním elektronu
- amonný kation vzniká z amoniaku reakcí s molekulárním vodíkem

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

- a) NO
c) NO₂
- b) N₂O₄
d) N₂O₃

6-4. Která z uvedených směsí plynů je explozivní?

- a) $\text{NH}_3 + \text{vzduch}$
c) $\text{NH}_3 + \text{N}_2$
- b) $\text{N}_2 + \text{O}_2$
d) $\text{N}_2 + \text{vzduch}$

6-5. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení: HNO_3 rozpouští

- a) jen ušlechtilé kovy za vývoje NO
b) většinu neušlechtilých a řadu ušlechtilých kovů za vývoje H₂
c) jen neušlechtilé kovy za vývoje H₂
d) většinu neušlechtilých a řadu ušlechtilých kovů za vývoje NO



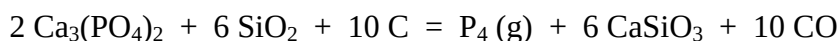
6.4. Fosfor

6.4.1. 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 sirouhlíku. 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.

6.4.2. 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.

6.4.3. 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).

6.4.4. 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.

6.4.5. 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 ($43,2^\circ\text{C}$), 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** je na rozdíl od HNO_3 sklovitá látka, obsahující základní částice spojené vazbami $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ 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.

6.5. 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 odsublímovat. 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.

6.6. 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.

6.7. 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



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 olověných slitin, slitiny bismutu vynikají nízkými teplotami tání a využívají se ve formě nízkotajících slitin např. na výrobu pojistek.



Otázky k opakování



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

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

6-7. 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

6-8. Vyberte jediné SPRÁVNÉ tvrzení:

- a) oba oxidy fosforu reagují s vodou na jednoduché kyseliny, které jsou stabilnější
- b) oba oxidy fosforu nereagují s vodou
- c) oba oxidy fosforu jsou prudce jedovaté
- d) oba oxidy fosforu reagují s vodou na vícesytné kyseliny, které jsou stabilnější

6-9. Vyberte trojici, v níž VŠECHNY prvky tvoří v elementárním stavu víceatomové molekuly:

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

6-10. Který z uvedených oxidů je zásadotvorný?

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

7. Prvky 14. skupiny – p²

Studijní cíle



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



Výklad



7.1. Vlastnosti prvků 14. skupiny

- Prvky 14. skupiny mají čtyři valenční elektrony, z toho dva nepárové v p-orbitalech.
- Všechny mohou vytvářet čtyři kovalentní vazby.
- 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

- Elektronovou konfiguraci prvků 14. skupiny lze graficky znázornit takto:

ns² np²

7.2. Charakteristika skupiny

- Elektronegativita prvků 14. skupiny klesá s rostoucím protonovým číslem. Na vlastnostech prvků se tento trend projevuje přechodem od nekovového ke kovovému charakteru prvků.
- Uhlík je typický nekov, křemík a germanium jsou polokovy a cín s olovem jsou typické kovy. U křemíku převažují nekovové vlastnosti.
- 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 koordinálně 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 $\text{X}_n\text{H}_{2n+2}$, 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 stálejší sloučeniny v oxidačním čísle IV, cín a olovo má stabilnější sloučeniny odvozené od oxidačního čísla II.

7.3. Uhlík

7.3.1. 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 fullerén.
- **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 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 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.
- Chemická reaktivita uhlíku závisí na jeho struktuře, mikrokystalický uhlík je reaktivnější než grafit.
- Za vyšších teplot se uhlík slučuje s vodíkem, kyslíkem, halogeny, sírou, dusíkem a s mnoha kovy tvoří karbidy.

7.3.2. Výskyt a použití uhlíku

- Uhlík se v přírodě vyskytuje jednak volný, jednak vázaný v anorganických a zejména organických sloučeninách. Díky jeho schopnostem vytvářet nejrozličnější typy řetězců existuje obrovské množství sloučenin odvozených od uhlovodíků. Chemie uhlíku je předmětem široké samostatné oblasti – organické chemie.
- Stablnější 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 organizmů 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. Živočichové přijímají kyslík 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, žárovzdorné materiály, tužky, mazadla, pigmenty a nátěrové hmoty. V jaderných elektrárnách se grafitové tyče užívají k zachycování a zpomalování neutronů, jako tzv. moderátory.

7.3.3. 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.
- 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:

1. 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. Nejstálější 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.

2. 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. Uhlovodíky s přímými řetězci mají teploty tání a varu vyšší než uhlovodíky se stejným počtem uhlíkových atomů, ale s řetězci rozvětvenými.
- 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 spojnici 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.
- 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.
- Studium uhlovodíků a jejich derivátů se zabývá **organická chemie**.
- 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

7.3.4. 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, koksárenství a syntéze organických látek.

- **Oxid uhličitý** CO_2 je bezbarvý plyn slabě kyselé chuti.
- Oxid uhličitý je konečným produktem oxidace uhlíkatých látek. Je součástí koloběhu kyslíku a uhlíku v přírodě.
- Je dobře zkapalnitelný, jeho kritická teplota je $+31\text{ }^\circ\text{C}$, v tlakových lahvích se přepravuje v kapalném stavu. Při náhlé expanzi se prudce ochladí a ztuhne na bílou látku podobnou sněhu – suchý led. Tuhý CO_2 za normálního tlaku sublimuje a při tom se ochlazuje na teplotu pod $-70\text{ }^\circ\text{C}$.
- CO_2 se rozpouští ve vodě, vzniká při tom hydrát $\text{CO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, který je v rovnováze s ionty slabé kyseliny uhličitě H_2CO_3 . Roztok je jen slabě kyselý, protože kyselina uhličitá je málo disociovaná.
- Používá se jako chladicí medium, ve sněhových hasících přístrojích a v potravinářství.
- CO_2 je anhydridem kyseliny uhličitě.

7.3.5. 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. 2.3.2.). 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 uhličitanů 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.

7.3.6. 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.

- Iontové karbidy lze formálně odvodit od uhlovodíků. Jejich reakcí s vodou vzniká příslušný uhlovodík.
- Atomové karbidy mají prostorovou strukturu, v níž se pravidelně střídají atomy uhlíku a druhého prvku. Příkladem může být 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 kovu, zejména tvrdost. Některé z nich (TiC, WC) se jako tzv. slinuté karbidy používají jako brusné materiály nebo jako povlaky řezných nástrojů. Vyrábějí se práškovou metalurgií (kap. 8.2. – Výroba kovů).
- **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 nasládle 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.

7.3.7. 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 celulózou $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. 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 asphalt, 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 $1m^2$ na 1mg), 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.



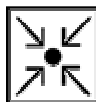
Shrnutí



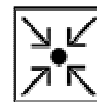
Prvky 14. skupiny, zejména uhlík a křemík jsou v přírodě zcela mimořádně zastoupeny. Uhlík tvoří takové množství sloučenin odvozených od uhlovodíků, že jim je věnováno samostatné odvětví – organická chemie.

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.



Otázky k opakování



7-1. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) tvrdost diamantu je způsobena dvojnými vazbami mezi uhlíkovými atomy
- b) oba oxidy uhlíku jsou kyselinotvorné
- c) vazby uhlíku s vodíkem jsou silnější než vazby uhlíku s kyslíkem
- d) všechny prvky 14. skupiny jsou nekovy

7-2. Vodivost grafitu je způsobena

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

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) alkany obsahují v řetězci nejméně jedno benzenové jádro

7-4. Sloučenina C_2H_2 (ethin) se jmenuje triviálně

- a) ethan
- b) acetylen
- c) fenol
- d) propin

7-5. Který z uvedených plynů je silně jedovatý?

- a) CO_2
- b) CO
- c) CH_4
- d) C_2H_2

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

- a) Na_2CO_3 a K_2CO_3 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

7-7. 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

7-8. Vyberte **jediné SPRÁVNÉ** tvrzení:

- a) zemní plyn obsahuje hlavně nenasycené uhlovodíky s dlouhým řetězcem
- b) uhlovodíky se z uhlí uvolňují oxidací
- c) zemní plyn má vysokou výhřevnost, ale je jedovatý
- d) teplota varu uhlovodíků souvisí s délkou uhlíkatého řetězce



Výklad



7.4. Křemík

7.4.1. 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.

7.4.2. 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. K tomuto účelu se místo velmi drahého čistého křemíku užívá jeho slitiny se železem – ferrosilicia, jež se vyrábí redukcí směsi SiO_2 a oxidické železné rudy uhlíkem.

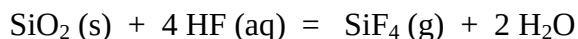
7.4.3. Silany

- Silany jsou sloučeniny křemíku s vodíkem obecného vzorce $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (pro $n = 1$ až 6).
- Jsou to látky strukturně podobné uhlovodíkům methanové řady, jsou však velmi reaktivní a nestálé. Jsou samozápalné a mají silné redukční účinky.

7.4.4. 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 amorfní forma oxidu křemičitého – křemenné sklo. Od běžných modifikací se odlišuje chaotickým uspořádáním tetraedrů $[\text{SiO}_4]$. 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.

7.4.5. 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 rosolovité 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.

7.4.6. 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 hlinitokřemičitany, 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 souvisejí s jejich vnitřní strukturou (stejně jako u uhlovodíků). 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 (viz kap. 7.4.4.). 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 rozlišují křemičitany se strukturou
 - a) ostrůvkovou s poměrem Si : O = 1 : 3 až 4 ,
 - b) řetězovou a pásovou s poměrem Si : O = 1 : 2,75 až 3 ,
 - c) vrstevnatou (plošnou) s poměrem Si : O (nebo Al + Si : O) = 1 : 2,5 ,
 - d) prostorovou (trojrozměrnou) s poměrem Si : O (nebo Al + Si : O) = 1 : 2
- a) 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.

- **b) 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. Buď může vystupovat jako kation a 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 Si : O nebo (Al + Si) : 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 Al : 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. 2.3.2.).
 - 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 nejrozpuštěnější sloučeniny kovů 1. a 2. skupiny a zůstávají křemičitany hlinité (např. kaolinit), které jsou základem tzv. jílů. Pak dojde i k vyplavení hydroxidu hlinitého 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 jílu s pískem, s hydroxidy železa a se zbytky dalších hornin.

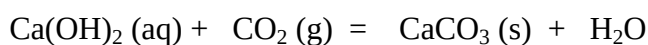
7.4.7. Technicky významné křemičitanové materiály

- 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 amorfní 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) $Na_2O \cdot SiO_2$ je jediné rozpustné ve vodě. Vznikající hydratovaný $SiO_2 \cdot H_2O$ 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 $Na_2O \cdot CaO \cdot 6 SiO_2$ 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 $K_2O \cdot CaO \cdot 6 SiO_2$ 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 porézni 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 pokryjí 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) Žáruvzdorné 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 kelímky, trubice a další výrobky. Většina z nich obsahuje SiO_2 a Al_2O_3 v různých poměrech. Jsou to např.:
 - dinas, který obsahuje přes 90 % SiO_2 , ale špatně odolává prudkým změnám teploty,
 - šamoty slouží jako vyzdívkou sklářských a plynárenských pecí, retort, apod,

- silimanit je vysoce žáruvzdorný, má větší pevnost v tahu a odolnost proti korozi struskou,
- korundová keramika obsahuje až 95 % Al_2O_3 , vyniká odolností k prudkým změnám teploty.

Žáruvzdorné 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, Ca(OH)_2 (hašeného vápna) 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 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Smícháním s vodou probíhá zpětná reakce, materiál zvětšuje svůj objem a tuhne.

7.5. GERMANIUM

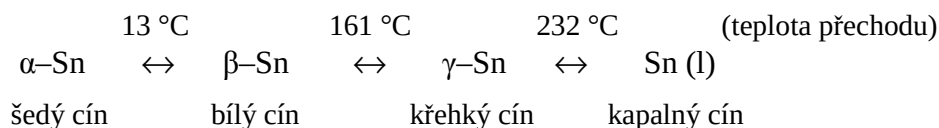
- Germanium je v přírodě obsaženo v tisícinách hmotnostního procenta, je však velmi rozptýlené a těžce dostupné. V sulfidické formě většinou doprovází cínové a zinkové rudy.
- Čisté germanium je šedá, kovově lesklá látka se strukturou podobnou diamantu. Řadí se k polokovům, má typické vlastnosti polovodičů – 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 oxidační na hydratovaný oxid germaničitý.
- Použití germania je poměrně rozsáhlé, užívá 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.

7.6. CÍN

- Hmotnostní zastoupení cínu v přírodě je několik tisícín procenta. Nejznámějšími rudami cínu jsou kassiterit (cínovec) SnO_2 a stannit (křz 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.

7.7. OLOVO

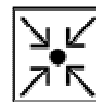
- Hmotnostní zastoupení olova v přírodě je přibližně 0,001 %. Významným minerálem je galenit (leštěnec olověný) PbS , dále se olovo vyskytuje ve formě málo rozpustného uhličitanu nebo síranu.
- Olovo je měkký, málo pevný kov, je však kujný a tažný, dá se dobře válcovat i odlévat. Olovo je neušlechtilý 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 2PbO .** PbO_2 je červená látka s oxidačními účinky, která je součástí antikoročních nátěrů (minium).
- **Oxid olivičitý PbO_2** je účinnou složkou kladných desek v olověném akumulátoru, na nichž se tvoří při nabíjení akumulátoru.

**Shrnutí**

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, např. tvrdost, vláknitost, štěpitelnost, aj. Křemičitanový skelet má záporný náboj, který je kompenzován kationty kovů (nejčastěji 2. skupiny). Hliník může být v hlinitokřemičitanech přítomen jednak jako kation Al^{3+} , jednak v křemičitanovém aniontu.

Oxid křemičitý, křemičitany i materiály od nich odvozené jsou většinou velmi odolné vůči kyselinám, rozpouštějí se jen v kyselině fluorovodíkové. Křemičitanové materiály mají díky svým vlastnostem 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, velmi kujné a těžné neušlechtilé kovy, používají se hlavně na přípravu různých slitin. Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.

**Otázky k opakování**

7-9. Se kterým prvkem tvoří křemík nejpevnější vazbu?

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

7-10. 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)

7-11. Vyberte jediné NESPRÁVNÉ tvrzení:

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

7-12. Jako polovodiče se používají

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

7.13. Vyberte z nabídky charakteristické vlastnosti olova:

- a) Pb je měkký, neušlechtilý 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



- Všechny prvky v následujících kapitolách s výjimkou boru patří mezi kovy. Kovové prvky mají řadu společných vlastností, proto je výhodné spojit jejich obecný popis 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



Výklad



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 kovovou 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.: $E^0 (\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}) = -0,762\text{ V}$ neušlechtilý kov
 $E^0 (\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}) = 0,34\text{ V}$ 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,
 - rozpouštějí se v neoxidujících kyselinách (HCl, zředěné H_2SO_4 za studena) za vývoje vodíku,
 - rozpouštějí 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, proto se snadno oxidují a jsou redukčními činidly,
 - vytěsňují ušlechtilé kovy z roztoku – redukují jejich kationty na kov a samy se oxidují, např.:

$$\text{Fe}^0 + 2\text{Ag}^+ = 2\text{Ag}^0 + \text{Fe}^{2+},$$
 - 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)
 - nerozpouštějí se v neoxidujících kyselinách (HCl, zředěné H_2SO_4),

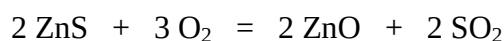
- některé (Cu, Ag, Hg) se rozpouštějí v oxidujících kyselinách (HNO₃, konc. H₂SO₄ za horka) za vývoje plynů (NO, SO₂), ale nikdy se neuvolňuje vodík,
- ostatní se rozpouštějí jen v lučavce královské (směs HNO₃ + HCl) nebo za přítomnosti silného oxidačního činidla (Cl₂),
- elektrolyticky se mohou připravovat 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

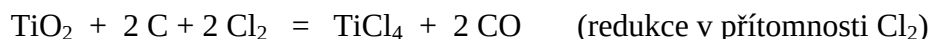
- Kovy se v přírodě vyskytují buď ryzí nebo častěji ve sloučeninách. V elementární formě se mohou nacházet jen kovy ušlechtilé, jejich velká ložiska však už byla většinou vytěžena. Některé kovy jsou rozptýleny v přírodních materiálech a jejich získávání je velmi obtížné.
- Nerosty, z nichž lze ekonomicky 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 kové 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 přítupu vzduchu, kdy vzniká oxid kovu a uniká SO₂, např.



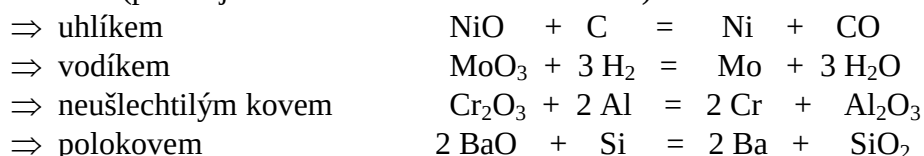
Tam, kde by redukce vzniklého oxidu nevedla k čistému kovu, ale k nové stabilní sloučenině, např. karbidu, se užívá k úpravě redukční chlorace, např. :



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.

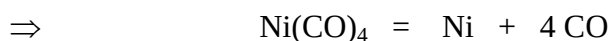
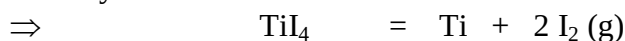
Vodík je dražší a jeho použití je složitější z hlediska bezpečnosti. Co do účinnosti redukce jsou oba prvky téměř rovnocenné, oba jsou středně silnými redukovanými.

Třetí typ redukce – 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).

- 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 zakoncentrovány v jeho přední části. Čistý kov je uprostřed ingotu.



Shrnutí



Kovy jsou prvky, které mají řadu specifických vlastností a díky jim 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.

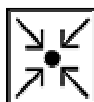
Typické fyzikální vlastnosti kovů – tepelná a elektrická vodivost, kujnost, tažnost, schopnost tvořit slitiny souvisí s charakterem vazby v kovech. Kovovou vazbu je možno považovat za extrémně delokalizovanou kovalentní vazbu, umožňující do jisté míry volný pohyb elektronů.

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.

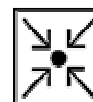
Z chemického hlediska jsou nejtypičtějšími kovy prvky, které mají malý počet elektronů ve valenční sféře a nízkou elektronegativitu, které snadno uvolňují elektrony a vytvářejí jednoduché kationty. Těmto podmínkám nejlépe vyhovují prvky I. a II. skupiny PSP.

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 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.



Otázky k opakování



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

- vystupují pouze v kladných oxidačních číslech
- jsou elektronegativnější
- tvoří jednoduché anionty
- 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) elektrolýzou 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 oxidujících 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 |
|-------------|------------|-------------|--------------|

9. Prvky 13. skupiny – p¹



Studijní cíle



- Seznámit se s vlastnostmi prvků 13. skupiny
- Poznat odlišnost charakteru boru od kovových prvků skupiny
- Použít poznatky z kap. 8 pro pochopení vlastností hliníku a dalších kovů
- Podrobněji se seznámit s charakteristickými vlastnostmi a využitím hliníku i jeho sloučenin



Výklad



9.1. Vlastnosti prvků 13. skupiny

- Prvky 13. skupiny mají ve valenční sféře tři elektrony, jejich nejběžnějším oxidačním číslem je III.
- Prvky této skupiny nemají záporná oxidační čísla, s rostoucím protonovým číslem roste stabilita oxidačního čísla I.
- S výjimkou boru patří všechny prvky mezi kovy.
- 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 prvků 13. skupiny lze graficky znázornit takto:

ns² np¹



9.2. Charakteristika skupiny

- Prvky této skupiny mají nejčastěji oxidační číslo III, jen u thalia je hlavním oxidačním číslem I.
- Bor je polokov a 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.
- Bor se některými vlastnostmi podobá křemíku (diagonální podobnost).
- 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.

9.3. Bor

9.3.1. Vlastnosti a výskyt boru

- Bor se velmi odlišuje od ostatních prvků skupiny. Jeho poměrně vysoká elektronegativita je dána velkou hodnotou ionizační energie. Typem vazeb se podobá nekovům – netvoří jednoduché kationty B^{3+} . V elementárním stavu má vlastnosti polovodičů.
- 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) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.
- 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 mnohastranných útvech. Nejběžnější je tetragonální bor. Krystalický bor je velmi tvrdý, kovově lesklý, šedočerná látka, elektricky jen slabě vodivá.

9.3.2. Sloučeniny boru

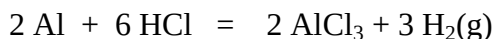
- **Bor** není za nízkých teplot chemicky příliš reaktivní, na vzduchu hoří při teplotě nad $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ za současného vzniku B_2O_3 a nitridu boritého BN.
- S vodíkem vytváří bor řadu **boranů** (borovodíků) s obecnými vzorci B_nH_{n+4} nebo B_nH_{n+6} . Nejlehčí borany jsou plynné, ostatní kapalné nebo tuhé. Všechny jsou velmi reaktivní a na vzduchu samozápalné.
- **Oxid boritý B_2O_3** je bezbarvá sklovitá látka, strukturou i vlastnostmi připomínající SiO_2 . Oxid boritý je kyselinotvorný, 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. Šesterečný BN je izostrukturní s grafitem a používá se k výrobě speciální žáruvzdorné keramiky.
- **Karbid tetraboru B_4C** je černá, těžkotavitelná, mimořádně tvrdá a chemicky odolná látka.

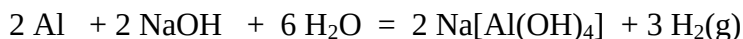
9.4. Hliník

9.4.1. Vlastnosti hliníku

- Hliník je stříbrolesklý, lehký, netoxický, dobře kujný a tažný kov.
- Má velkou tepelnou i elektrickou vodivost.
- Je značně neušlechtilý, ale odolává vzdušné korozi v důsledku tvorby kompaktní vrstvy oxidu na povrchu.
- 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:



- Hliník poměrně snadno reaguje s kyslíkem i ostatními nekovy.

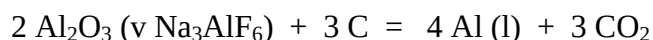
9.4.2. Výskyt hliníku

- Hliník je po kyslíku a křemíku třetím nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře (asi 8,3 %), nachází se především ve formě hlinitokřemičitanových minerálů – živců, slídy, kaolinitu, apod.

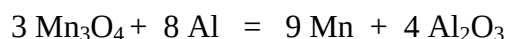
- Dalšími významnými materiály jsou korund Al_2O_3 , kryolit (hexafluorohlinitan sodný Na_3AlF_6 a zvláště bauxit, který je směsí hydroxidu a hydroxido-oxidů hlinitých. Vzácnými odrůdami korundu jsou drahokamy rubín (červený) a safír (modrý).

9.4.3. 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 dno elektrolyzéro. Grafit zde není inertní elektrodou, ale během reakce se spotřebovává:



- Hliník má velmi široké použití. Slouží především k výrobě tzv. lehkých slitin, používaných hlavně v leteckém a automobilovém průmyslu.
- Dále se užívá k výrobě nádobí, potravinářských folií (alobal) i průmyslových zařízení.
- Z nejdůležitějších slitin hliníku lze uvést hliníkový bronz (Al – Cu), magnalium (Al – Mg), duraluminium (Al – Mg – Cu – Mn), elektron (Mg – Al) a silumin (Al – Si).
- 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:



- Stejněho 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+BaO₂) a zapálí. Prudkou exotermickou reakcí se vyredukuje roztavené železo, které při tuhnutí spojí svařované plochy.
- Velké schopnosti hliníku vázat kyslík se využívá k desoxidaci při mimopecním zpracování oceli v tzv. sekundární metalurgii (kap. 17.3.5.)

9.4.4. 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 hydroxidu hlinitého jako bílý, těžko tavitelný prášek, odolný vůči vodě, kyselinám i zásadám. Ze slinutého oxidu hlinitého se vyrábějí žáruvzdorné kelímky, žíhací trubice a další pomůcky.
- Modifikace $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se získá mírným žháním $\text{Al}(\text{OH})_3$. 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 (stejně jako kovový hliník – kap. 9.4.1.).

- **Hydroxid hlinitý** $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 hlín používaných v keramickém průmyslu.

9.5. Gallium, indium a thalium

9.5.1. Gallium

- Gallium patří mezi vzácné, v přírodě velmi rozptýlené prvky; doprovází např. zinek ve sfaleritu nebo hliník v bauxitu.
- Je to měkký, tažný, lesklý kov. Je neušlechtilý, za běžných teplot však odolává vzduchu i vodě.
- 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. Binární sloučeniny s fosforem, arsenem nebo antimonem mají uplatnění v polovodičové technice.

9.5.2. Indium

- Indium je ještě vzácnější než gallium, které často doprovází. Jako příměs se nalézá v některých sulfidických rudách.
- 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.

9.5.3. 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.
- Tvoří samostatné kationty Tl^+ , které se značně podobají iontům alkalických kovů.
- Všechny sloučeniny thalia jsou jedovaté.

**Shrnutí**

Bor je jediný polokov 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.

**Otázky k opakování****9-1. Která z nabídnutých odpovědí nejlépe charakterizuje bor:**

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

9-2. Hliník se v přírodě vyskytuje nejčastěji jako

- a) hydroxid
- b) oxid
- c) hlinitokřemičitan
- d) chlorid

9-3. Proč hliník – neušlechtilý kov – na vzduchu nekoroduje?

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

9-4. 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

9-5. 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 – s^1 Alkalické kovy



Studijní cíle



- Seznámit se s vlastnostmi, společnými pro celou skupinu alkalických kovů
- Seznámit se s charakteristickým chováním jednotlivých alkalických kovů
- Poznat typické vlastnosti nejdůležitějších dvou prvků skupiny – sodíku a draslíku i jejich sloučenin
- Seznámit se s výrobou a použitím alkalických kovů i jejich sloučenin



Výklad



10.1. Vlastnosti prvků 1. skupiny

- Prvky 1. skupiny se pro silnou zásaditost svých hydroxidů nazývají alkalické kovy.
- Mají ve valenční sféře jediný, snadno odštěpitelný elektron.
- 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	Tvrdost (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 prvků 1. skupiny lze graficky znázornit takto:

ns^1



10.2. Charakteristika skupiny

- Prvky 1. skupiny mají jednoduchou elektronovou strukturu s jediným valenčním elektronem v orbitalu ns.
- Mají velmi nízké hodnoty ionizační energie i elektronegativity a proto snadno odevzdávají svůj elektron elektronegativnějším prvkům.
- Vzhledem k tomu jsou jednoduché také 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.
- Alkalické kovy jsou na řezu lesklé, lesk však rychle ztrácejí reakcí se vzduchem a vodou.
- 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.
- 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 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.

10.3. Lithium

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

10.4. Sodík

10.4.1. 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 $600\text{ }^\circ\text{C}$.

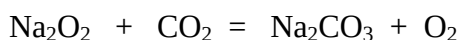
10.4.2. Vlastnosti a použití sodíku

- 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 redukcím 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.

10.4.3. 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, Cl_2 , Na, HCl, Na_2CO_3 a dalších látek praktického významu. Velké použití má v potravinářství (kuchyňská sůl) i v keramickém a mydlářenském průmyslu.
- **Peroxid sodný Na_2O_2** je žlutý prášek, vznikající hořením sodíku na vzduchu. Je silným oxidačním a bělícím činidlem. Používá se také do dýchacích přístrojů, protože váže CO_2 a uvolňuje kyslík podle rovnice:

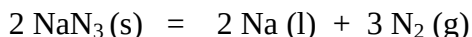


- **Uhličitan sodný $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (soda)** je jedním ze základních výrobků chemického průmyslu. Je to bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Žiháním přechází na bezvodý uhličitan, tzv. kalcinovanou sodu. Ve velkém množství se používá při výrobě skel, mýdel, papíru, při čištění a praní a při změkčování vody.
- **Hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3** je poměrně málo rozpustná bílá látka zásaditých vlastností, která vzniká zaváděním CO_2 do roztoku uhličitanu sodného. Zahříváním na teplotu asi 300 °C se NaHCO_3 rozkládá podle rovnice



Oxid uhličitý se z NaHCO_3 uvolňuje také reakcí s vodou. Pro uvedené vlastnosti se hydrogenuhličitan sodný používá v potravinářství jako kypřící prášek do pečiva a k přípravě šumivých prášků, v lékařství ke snížení kyselosti žaludečních šťáv (tzv. jedlá soda).

- **Azid sodný NaN_3** je krystalická látka podobná NaCl. Při zahřátí nebo úderu se za výbuchu rozkládá a během 40 ms uvolňuje velký objem dusíku podle reakce

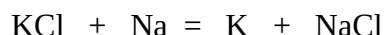


Používá se k naplnění air-bagu v automobilech. Vzniklý roztavený sodík se oxiduje oxidem železitým. Azidy těžkých kovů jsou mnohem razantnějšími traskavinami a pro tento účel se nemohou použít.

10.5. Draslík

10.5.1. 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 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Draslík je obsažen v rostlinách a pro podporu jejich růstu se jim dodává ve formě draselných hnojiv.
- Draslík se vyrábí elektrolyticky z taveniny KOH nebo metalotermickou redukcí KCl sodíkem podle rovnice:



10.5.2. 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 k redukcím a k přípravě hyperoxidu draselného KO_2 .
- S vodou draslík reaguje tak prudce, že dochází ke vznícení uvolněného vodíku.
- Draslík barví plamen červenofialově.

10.5.3. Sloučeniny draslíku

- **Hydroxid draselný KOH** je bílá látka, dobře rozpustná ve vodě. Je velmi silnou zásadou. Vyrábí se elektrolýzou taveniny KCl . Hydroxid draselný je silně hygroskopický, reakcí se vzdušnou vlhkostí se roztéká a váže na sebe CO_2 . Používá se jako sušidlo i jako sorbent pro CO_2 . Roztavený KOH leptá sklo, porcelán i platinu. Slouží také na výrobu tekutých mycích prostředků.
- **Uhličitan draselný K_2CO_3 (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 KClO_3** je silným oxidačním činidlem. Používá se při výrobě zápalek, v pyrotechnice a při výrobě bezpečnostních trhavin. Stejně použití, ale větší stálost má chloristan draselný KClO_4 .
- **Dusičnan draselný KNO_3** 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.

- **Hyperoxid draselný KO_2** se získává hořením draslíku v kyslíku a slouží jako pomocný zdroj kyslíku v dýchacích přístrojích.

10.6. 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.
- Praktické použití má jen cesium, které vykazuje fotoelektrický jev a užívá se do fotonásobičů. Jako jediný kov uvolňuje elektrony při osvětlení jakýmkoliv světlem bez ohledu na vlnovou délku (barvu). Je důležitým materiálem také v televizní technice (televizní kamery, barevné obrazovky).

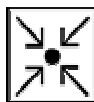


Shrnutí

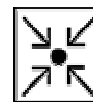


Prvky 1. skupiny se od ostatních kovů značně odlišují. Je to dáno hlavně jejich elektronovou konfigurací a velmi nízkou elektronegativitou. Jediný elektron ve valenční sféře je příčinou slabé kovové vazby a z ní vyplývajících fyzikálních vlastností – nízké tvrdosti, pevnosti, hustoty, apod. Všechny prvky 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.



Otázky k 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. 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. Alkalické kovy se převážně vyrábějí elektrolýzou

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

10-4. Reakcí alkalických kovů s vodou vznikají

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

10-5. 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 vystupují jen v oxidačním čísle +1 a jsou proto redukčními činidly
- d) alkalické kovy vystupují jen v oxidačním čísle +1 a jsou proto oxidačními činidly

11. Prvky 2. skupiny – s^2 Kovy alkalických zemin



Studijní cíle



- Poznat společné vlastnosti 2. skupiny PSP. Historickým názvem kovy alkalických zemin se přesněji označují jen Ca, Sr, Ba a Ra
- Seznámit se s charakteristikou jednotlivých prvků a s odlišností beryllia a hořčíku od ostatních prvků skupiny
- Seznámit se se způsoby výroby a s použitím jednotlivých prvků



Výklad



11.1. Vlastnosti prvků 2. skupiny

- Prvky 2. skupiny mají ve valenční sféře jen dva elektrony v orbitalu ns. Proto vystupují jen v oxidačním čísle II.
- Oxidy čtyř těžších prvků skupiny 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	Tvrдост (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

- Elektronovou konfiguraci prvků 2. skupiny lze graficky znázornit takto:

ns^2



11. 2. Charakteristika skupiny

- Všechny prvky druhé skupiny mají stejné uspořádání valenční vrstvy a také jediné stejné oxidační číslo, ale některými vlastnostmi se 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. Většina z nich barví charakteristicky plamen.
- S vodíkem reagují za vzniku tuhých hydridů, hydridy prvních dvou prvků jsou polymerní, zbývající kovy tvoří iontové hydridy.
- Reakcí s kyslíkem vznikají oxidy, z nichž jen BeO je amfoterní, všechny ostatní jsou zásadotvorné.
- 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. Zásaditost a rozpustnost těchto hydroxidů roste od amfoterního $\text{Be}(\text{OH})_2$ po silně zásaditý $\text{Ra}(\text{OH})_2$.
- 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.

11.3. Beryllium

- Beryllium se v přírodě vyskytuje v hlinitokřemičitanovém minerálu berylu $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, z něhož se také složitě získává. Odrůdami berylu jsou drahokamy smaragd a akvamarín. 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. s mědí tvoří berylliové bronzy, které jsou pevné, houževnaté a pružné.
- Beryllium je také součástí konstrukčních materiálů pro letectví.
- Značné použití má beryllium v jaderných reaktorech, kde slouží jako zdroj rychlých neutronů. Všechny sloučeniny beryllia jsou jedovaté a karcinogenní.
- **Oxid beryllnatý BeO** je amfoterní, získává se 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 tetrahydroxoberyllnatany.

11.4. Hořčík

11.4.1. 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, hadec).
- Vyrábí se redukcí oxidu hořečnatého uhlíkem nebo elektrolyticky z roztaveného chloridu.

11.4.2. 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).

11.4.3. Nejdůležitější sloučeniny hořčíku

- **Oxid hořečnatý MgO** , tzv. pálená magnezie, je lehký, bílý, kyprý prášek, zásaditého charakteru. Je žáruvzdorný a slouží k výrobě kelímků, cihel a dalších výrobků, odolávajících teplotám do 2 800°C.
- **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 četných minerálních vod a způsobuje jejich hořkou chuť.

11.5. Vápník

11.5.1. Výskyt a výroba vápníku

- Vápník se stejně jako hořčík 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.

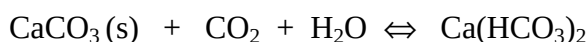
- Dalšími důležitými minerály jsou sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, anhydrit CaSO_4 , apatit $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl},\text{F})_2$ a fluorit CaF_2 .

11.5.2. 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.

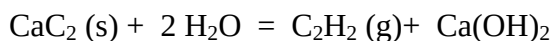
11.5.3. Nejdůležitější sloučeniny vápníku

- **Oxid vápenatý CaO** (pálené vápno) se získává termickým rozkladem CaCO_3 nebo přímou syntézou prvků. Reaguje bouřlivě s vodou za vzniku $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- **Hydroxid vápenatý $\text{Ca}(\text{OH})_2$** (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 (viz kap. 7.4.7.d).
- **Uhličitan vápenatý CaCO_3** je bílá, ve vodě nerozpustná látka. V přítomnosti CO_2 reaguje s vodou na rozpustný hydrogenuhličitan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



Reakce je vratná a způsobuje krasové jevy ve vápencových minerálech.

- **Chlorid vápenatý CaCl_2** vzniká jako vedlejší produkt při výrobě Na_2CO_3 a slouží k elektrolytické výrobě vápníku.
- **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 $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tento produkt se používá pod názvem sádra jako stavební pojivo, protože po smíchání s vodou znovu vytvoří nerozpustný dihydrát (kap. 7.4.7.d.).
- **Dikarbid vápenatý CaC_2** vzniká reakcí CaO s koksem v elektrické peci. Slouží k výrobě ethinu (acetylenu) C_2H_2 podle rovnice



11.6. Stroncium

- Stroncium je v přírodě zastoupeno méně než vápník a hořčík, většinou tyto kovy doprovází v uhličitanových a síranových minerálech.
- 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 , který je zářičem β s poločasem rozpadu 28 let.

- Rozpuslné sloučeniny stroncia jsou jedovaté.
- V technickém měřítu se stroncium používá jen jako přísada do některých slitin.

11.7. 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.
- Rozpuslné 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. Je také velmi odolný proti působení tepla a vzduchu.
- 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) .

11.8. 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, další významné technické využití nemá.



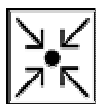
Shrnutí



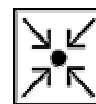
Prvky 2. skupiny mají všechny stejnou elektronovou konfiguraci, ale nejlehčí beryllium se mnohými vlastnostmi odlišuje. Tvoří jen kovalentní vazby, nereaguje s vodou a jeho sloučeniny jsou jedovaté. V přírodě je vzácnější než ostatní prvky skupiny.

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 hydrogenuhlíčanů 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.



Otázky k opakování



11-1. Kterou dvojici tvoří dva biogenní prvky ?

- a) Mg, Ca b) Be, Mg 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) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

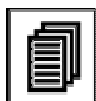
12. Prvky 3. skupiny – d¹



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



Výklad



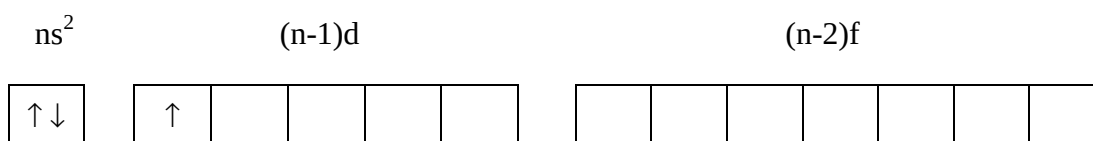
12.1. Vlastnosti prvků 3. skupiny

- Prvky 3. skupiny PSP mají první elektron už v d– orbitalu. Proto začíná až od 4. periody, protože teprve v ní se mohou zaplňovat d– orbitály 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 probírány.
- 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 (°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 prvků 3. skupiny lze graficky znázornit takto:



12.2. Charakteristika základních prvků 3. skupiny

- Pro prvky 3. skupiny jsou charakteristické 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 d¹ 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 d¹ 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 franciá.

12.3. Lanthanidy

12.3.1. Charakteristika skupiny lanthanidů

- Do skupiny lanthanidů patří prvky 6. periody, zaplňující orbitály 4f.
- Energie f– orbitalů je vyšší než energie orbitalu 6s, ale nižší než energie orbitalu 5d, proto se f– orbitály 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 f⁷ a f¹⁴.
- 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 orbitály 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 a změna jejich počtu chemické chování prvku neovlivní. 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

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 %

12.3.2. Vlastnosti lanthanidů

- Lanthanidy jsou stříbrolesklé, kujné, tažné, velmi neušlechtilé kovy.
- Lehčí prvky (po europium) mají nízké teploty tání (cca 800 – 1 050 °C), těžší kovy mají teploty tání 1 300 – 1 650 °C.
- S rostoucím protonovým číslem také roste tvrdost kovů.

- 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. Také s neoxidujícími kyselinami reagují za vývoje vodíku.
- Získávají se jako slitiny (ve směsi) elektrolýzou taveniny halogenidů nebo vyluhováním a následným rozdělením na iontoměničích.
- 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.
- Cer a samarium jsou důležitými složkami permanentních magnetů.
- Nejběžnější sloučeniny lantanidů jsou odvozeny od oxidačního čísla III. Většinou jsou výrazně zbarveny a jejich rozpustnost odpovídá sloučeninám základních prvků 3. skupiny a 13. skupiny – dobře rozpustné jsou dusičnany a chloridy, málo rozpustné jsou fluoridy, oxidy, hydroxidy, štavelany, fosforečnany a uhličitan.
- Oxidy lantanidů jsou práškovité, obtížně tavitelné sloučeniny. Využívají se při výrobě barevných skel.

12.4. Aktinidy

12.4.1. Charakteristika skupiny aktinidů

- Aktinidy jsou prvky následující v PSP za aktiniem. 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	

12.4.2. Vlastnosti aktinidů

- Aktinidy 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).
- Všechny aktinidy jsou radioaktivní, v přírodě se vyskytují pouze thorium, protaktinium a uran. Ostatní prvky byly připraveny uměle jadernými reakcemi a bývají nazývány transurany.
- První tři prvky z řady aktinidů (Th, Pa, U) mají konfiguraci a tedy i 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 amerícium se vlastnostmi velmi podobají uranu.
- Aktinidy také vykazují tzv. lanthanidovou kontrakci.
- Aktinidy jsou stříbrolesklé, těžké, značně neušlechtilé kovy s velmi zápornými hodnotami standardních potenciálů. Jsou velmi reaktivní, v práškové formě jsou mnohé samozápalné. Na vzduchu se pokrývají vrstvou oxidů.
- Ve sloučeninách mají aktinidy nejčastěji oxidační stupeň III a vytvářejí 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.

12.4.3. 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, svou 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. Např. jeho přítomnost ve slitině s wolframem zvyšuje životnost odporových drátů a vláken žárovek.
- V jaderné technice slouží thorium k výrobě izotopu uranu ^{233}U .

12.4.4. 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. Ochoťně reaguje s nekovy. Všechny jeho izotopy jsou α - zářiče.

- Přírodní uran obsahuje méně než 1 % štěpitelného izotopu ^{235}U a je nutno jej obohacovat.
- Uran obohacený ^{235}U se využívá jako jaderné palivo. Zbylý – ochuzený uran se používá jako legura do ocelí.
- Uran vystupuje ve sloučeninách v různých oxidačních stavech, nejstálější jsou sloučeniny s oxidačním číslem IV a VI. Většina sloučenin je barevná.
- **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, protože se 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.



Otázky k opakování:



12-1. Do 3. skupiny PSP patří prvky, zaplňující 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 |

13. Prvky 4. skupiny – d²



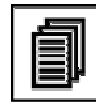
Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny titanu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití kovů 4. skupiny



Výklad



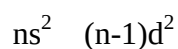
13.1. Vlastnosti prvků 4. skupiny

- Prvky 4. skupiny mají čtyři valenční elektrony a na rozdíl od dalších skupin d–prvků ve sloučeninách upřednostňují oxidační číslo IV. Nižší oxidační stupně jsou prokázány pouze u titanu.
- Samostatné ionty M⁴⁺ prvky ve sloučeninách netvoří, protože energie, potřebná k úplnému odtržení elektronů, je příliš vysoká.
- 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 (°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 prvků 4. skupiny lze graficky znázornit takto:



13.2. Charakteristika skupiny

- 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.

13.3. Titan

13.3.1. 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 jako je rutil, anatas a brookit 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.

13.3.2. 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 obvyčejných 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.

13.3.3. 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.

13.4. Zirkonium a hafnium

- **Zirkonium** je vzácný prvek, v přírodě se vyskytuje jako křemičitan – minerál zirkon ZrSiO_4 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 užité vlastnosti jako pevnost, tvárnost, vysokou teplotu tání a korozivzdornost. Reaktivní je jen za vyšších teplot.
- Zirkonium i jeho slitiny mají podobné použití jako titan, uplatňují se jako konstrukční materiály v letecké a raketové technice, v chemickém průmyslu i elektrotechnice. V jaderné technice se zirkonium používá jako obal jaderného paliva.
- Také sloučeniny zirkonia mají podobné vlastnosti jako sloučeniny titanu.
- **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, které v minerálech v malém množství doprovází. V důsledku lanthanidové kontrakce (kap. 12.3.1.) je hafnium fyzikálními i chemickými vlastnostmi zirkoniu tak podobné, že se od něj velmi obtížně 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.



Otázky k opakování



13-1. Prvky 4. skupiny mají elektronovou konfiguraci:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| a) $ns^2 np^2$ | b) $ns^1(n-1)d^3$ |
| c) $ns^2(n-1)d^2$ | d) $ns^0(n-1)d^4$ |

13-2. Prvky 4. skupiny se rozpouštějí:

- | | |
|-----------------------------|---|
| a) v HCl a HNO ₃ | b) jen v kyselině fluorovodíkové |
| c) ve všech kyselinách | d) jen v H ₂ SO ₄ |

13-3. Titanová běloba je

- | | |
|--------------------------|---------------|
| a) oxid TiO ₂ | b) karbid TiC |
| c) prvek Ti | d) nitrid TiN |

13-4. Zirkon je:

- | | |
|--------------------------|--|
| a) prvek Zr | b) křemičitan ZrSiO ₄ |
| c) oxid ZrO ₂ | d) síran Zr(SO ₄) ₂ |

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



Výklad



14.1. Vlastnosti prvků 5. skupiny

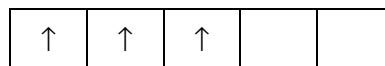
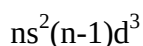
- Atomy prvků této skupiny mají pět valenčních elektronů a oxidační stupeň V je u všech těchto prvků nejstálější.
- Jednoduché kationty M⁵⁺ netvoří ze stejných důvodů jako prvky 4. skupiny.
- Elektronová konfigurace niobu se od ostatních dvou prvků liší, ale na chemických vlastnostech se rozdílné uspořádání neprojevuje.
- Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 14 – 1

Tabulka 14 – 1 Základní údaje o prvcích 5. skupiny

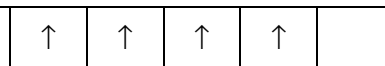
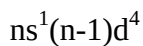
Z	Značka prvku	Název prvku	M (g mol ⁻¹)	Oxidační čísla	Elektro-negativita	Teplota tání (°C)
23	V	Vanad	50,94	III, IV, V	1,9 (V)	1 920
41	Nb	Niob	92,91	(III), IV, V	1,7 (V)	2 470
73	Ta	Tantal	180,95	(III), IV, V	1,7 (V)	3 000

- Elektronovou konfiguraci prvků 5. skupiny lze graficky znázornit takto:

vanad a tantal



niob



14.2. Charakteristika skupiny

- Všechny tři prvky této skupiny mají i přes odlišné uspořádání valenčních elektronů velmi podobné vlastnosti.
- Nejvýraznější je podobnost mezi niobem a tantalem, které mají v důsledku lanthanidové kontrakce prakticky stejné atomové i iontové poloměry a snadno se ve sloučeninách izomorfne zastupují. Tyto prvky se od sebe velmi obtížně oddělují.
- 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.
- V kyslíku hoří na kyselinotvorné oxidy Me_2O_5 , které v alkalických roztocích tvoří řadu barevných izopolysloučenin, např. vanad tvoří mnoho polyvanadičnanů jako $(\text{V}_3\text{O}_9)^{9-}$, $(\text{V}_4\text{O}_{12})^{4-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$, aj.
- S kovy triády železa (Fe, Ni a Co) tvoří prvky této skupiny technicky důležité slitiny.

14.3. Vanad

14.3.1. Výskyt a výroba vanadu

- Vanad je v přírodě značně rozšířen, ale je velmi rozptýlen. Jeho významnými minerály jsou vanadičnany – vanadinit $3 \text{ Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ a karnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 metalurgické účely (legování ocelí) se vyrábí jako slitina se železem – ferrovanad (35 – 95 % V).

14.3.2. 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 ocelí. 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 se pro svoji vysokou odolnost vůči mořské vodě používají také v loďarství.

14.3.3. 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.

14.4. Niob a tantal

- Niob a tantal jsou v přírodě velmi málo zastoupeny. I přes rozdílnou elektronovou konfiguraci mají oba prvky velmi podobné vlastnosti a také v přírodě se vyskytují společně. Nejdůležitějším minerálem je směsný niobičnan – tantaličnan železa a manganu.
- Niob a tantal jsou těžké, neušlechtilé, šedobílé lesklé kovy, které se pasivují a odolávají roztokům kyselin. Reagují s taveninami alkalických hydroxidů, které jejich pasivní vrstvu rozpouštějí.
- **Niob** je středně tvrdý, kujný a tažný kov. Odolává i lučavce královské, rozpouští se jen v kyselině fluorovodíkové a koncentrované kyselině sírové.
- Niob se používá jako důležitá přísada do nerezavějících, žáruvzdorných a kyselinovzdorných ocelí. Zvyšuje jejich odolnost proti otěru a umožňuje válcování za studena. Z ocelí s obsahem 1 – 4 % Nb se vyrábějí ostří řezných nástrojů. 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 kyselině fluorovodíkové a v roztavených hydroxidech.
- Pro svou chemickou odolnost se používá k výrobě slitin s chromem pro výrobu chirurgických nástrojů, zubařských pomůcek, laboratorních nástrojů, technických aparatur, 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.



Otázky k 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. Velká podobnost niobu a tantalu je způsobena především

- a) téměř stejnými atomovými a iontovými poloměry
- b) stejnou elektronovou konfigurací
- c) podobnými molovými hmotnostmi
- d) stejnými oxidačními čísly

15. Prvky 6. skupiny – d⁴

Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny chromu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití kovů 6. skupiny



Výklad



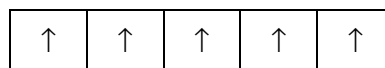
15.1. Vlastnosti prvků 6. skupiny

- Kovy 6. skupiny mají šest valenčních elektronů, ale jejich elektronová konfigurace je různá. Přes rozdílnost uspořádání elektronů je největší podobnost mezi molybdenem a wolframem.
- 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.
- Nejdůležitější vlastnosti prvků jsou uvedeny v tabulce 15 – 1.

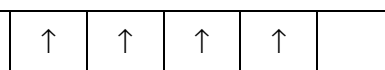
Tabulka 15 – 1 Základní údaje o prvcích 6. skupiny

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 prvků 6. skupiny lze graficky znázornit takto:

chrom a molybden $ns^1 (n-1)d^5$ 

wolfram

 $ns^2 (n-1)d^4$ 

15.2. Charakteristika skupiny

- 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. 12.3.1.).
- 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.
- Prvky d^4 tvoří snadno izopolykyseliny a jejich soli s velmi různým složením.
- 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**, kdy se práškovitý materiál 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 jednotlý pevný materiál. Stejnou technikou se vyrábějí také tzv. slinuté karbidy molybdenu a wolframu, používané jako tvrdokovy pro výrobu obráběcích nástrojů.

15.3. Chrom

15.3.1. 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.

15.3.2. 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.
- 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.

15.3.3. Významné sloučeniny chromu

- **Oxid chromitý Cr_2O_3** je nejstálějším 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 však mají jen 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

$$2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- 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.
- Všechny rozpustné sloučeniny chromu v oxidačním stupni VI jsou jedovaté.

15.4. Molybden

15.4.1. 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. 15.2.). Pro metalurgické účely se vyrábí ferromolybden, obsahující cca 55 % Mo.

15.4.2. 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 vysokou 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 zatavování elektrod a vodičů do skla.

15.4.3. 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-} . Okyselením roztoků molybdenanů vzniká celá řada složitých izopolymolybdenanů od $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ až po $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$.
- **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.

15.5. Wolfram

15.5.1. 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).

15.5.2. 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 součástí (např. lopatek turbín).

15.5.3. 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 wolframanů 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.

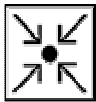


Shrnutí

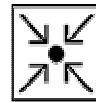


Chrom, molybden i wolfram mají rozdílné uspořádání valenční sféry, ale stejně jako v okolních skupinách má elektronová konfigurace menší vliv na vlastnosti než atomové poloměry prvků. Podobnější chemické vlastnosti mají dva těžší kovy a chrom se od nich mnoha vlastnostmi liší. Výrazný rozdíl je ve stálosti oxidačních čísel, který způsobuje oxidační vlastnosti chromu. Velký počet nepárových valenčních elektronů způsobuje barevnost sloučenin všech tří prvků.

Prvky této skupiny jsou neušlechtilé 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 ocelí. Molybdenové oceli slouží hlavně k výrobě extrémně namáhaných součástí 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.



Otázky k 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 neušlechtilé, 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 oxidauje
- 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 podskupiny manganu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Poznat technické využití manganu



Výklad



16.1. Vlastnosti prvků 7. skupiny

- Prvky 7. skupiny mají sedm valenčních elektronů, uspořádání valenční sféry je u jednotlivých kovů podobně jako v předešlé skupině různé.
- Počet valenčních elektronů umožňuje prvkům vystupovat v mnoha oxidačních číslech.
- Technecium i rhenium nebyly v době vzniku PSP známy, byly ale D. I. Mendělejevem předpovězeny.
- 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 prvků 7. skupiny lze graficky znázornit takto:



16.2. Charakteristika skupiny

- 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.
- Různá je také 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.

16.3. Mangan

16.3.1. 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 $\text{MnO}(\text{OH})$ 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.

16.3.2. 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 zrcadlovina (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.

16.3.3. 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 nestálějšími sloučeninami manganu, rozpustností se podobají solím hořečnatým.
- **Oxid manganičitý 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.

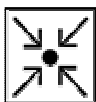
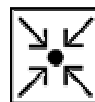
16.4. Technecium a rhenium

- **Technecium** se získává při zpracování vyhořelého jaderného paliva. Technické využití má jako inhibitor v protikorozních povlacích.
- **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 další součásti elektronek. Slitina rhenia s platinou slouží k výrobě termočlánků.
- Rhenium i jeho slitiny se používají jako katalyzátory.
- Rhenium se přidává do drahých kovů ke zvýšení jejich tvrdosti a chemické odolnosti.

**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 (žhavící vlákna, termočlánky), pro chemickou odolnost a katalytické účinky.

**Otázky k 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

17. Prvky 8. skupiny – d⁶

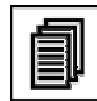
Studijní cíle



- 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



Výklad



17.1. Vlastnosti prvků 8. skupiny

- Kovy 8. skupiny vykazují výraznou podobnost s prvky dalších dvou skupin ve své periodě.
- Proto byly původně **prvky 8., 9. a 10. skupiny** 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.
- 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 prvků 8. skupiny lze graficky znázornit takto:

železo a osmium	$ns^2 (n-1)d^6$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑
ruthenium	$ns^1 (n-1)d^7$	↑ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑

17.2. Charakteristika skupiny

- V 8. skupině roste s protonovým číslem elektrodový potenciál – železo je neušlechtilé, ruthenium a osmium jsou ušlechtilé kovy. Současně se zvyšuje také elektronegativita prvků z hodnoty 1,8 u železa na 2,2 u ostatních dvou prvků.
- Nejvyššího oxidačního stupně VIII dosahuje jen ruthenium a osmium, oxidační číslo železa má maximální hodnotu VI. Tyto sloučeniny – železany FeO_4^{2-} – jsou silnými oxidačními činidly, protože železo je nejstabilnější v oxidačním čísle II.
- 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 kovu. 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.

17.3. Železo

17.3.1. 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 – rudách. Nejvýznamnějšími z nich jsou oxid železatoželezitý – magnetit (magnetovec) Fe_3O_4 , hematit (krevel) Fe_2O_3 , limonit (hnědel) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, siderit (ocelek) FeCO_3 a pyrit (křez 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. Principem výroby je redukce oxidických rud železa uhlíkem (koksem), resp. oxidem uhelnatým. Výrobní proces je podrobněji popsán v kap. 17.3.4.
- Produktem vysokopečnické výroby je surové železo, které obsahuje 5 - 10 % nežádoucích příměsí, zejména nekovů. Surové železo není technicky využitelné a zpracovává se rafinačními technikami na tzv. technická železa – ocel a litinu.
- Zpracování surového železa na ocel – zkujňování – spočívá v oxidaci a následném snížení obsahu nekovů – hlavně uhlíku, křemíku a fosforu. Princip ocelářského procesu je popsán v kap. 17.3.5.

17.3.2. Vlastnosti a použití železa

- Čisté železo je světle šedý, stříbrolesklý kov, poměrně měkký, kujný a tvárný. V závislosti na teplotě se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích:
 - do teploty 906 °C má kubickou, prostorově centrovanou mřížku – α -ferit,
 - mezi teplotami 906 – 1401 °C plošně centrovanou kubickou mřížku – γ -ferit,
 - od 1401 °C do teploty tání 1535 °C opět kubickou, prostorově centrovanou mřížku – δ -ferit.

- 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:



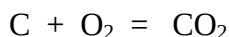
- Vrstva rzi není kompaktní a neposkytuje ochranu před další korozí. Proto se železné předměty a konstrukce chrání různými nátěry nebo povlaky kovů, které korozi nepodléhají (Zn, Sn, Ni, Cr).
- Vysoce čisté železo, mnohé jeho slitiny a také železo, obsahující grafitický uhlík nebo karbidy, korozi způsobené vlhkým vzduchem odolávají.
- 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 užitných vlastností je jejich výhodou také poměrně snadná recyklovatelnost.
- 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. přidávkem dalších kovů (např. Cr, Ni, V, W).

17.3.3. Významné sloučeniny železa

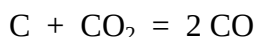
- **Oxid železnatý FeO** je černý prášek, stálý jen za vyšších teplot bez přístupu vzduchu.
- **Oxid železitý Fe_2O_3** je hnědočervená práškovitá látka, dobře rozpustná v kyselinách. Je součástí rud pro výrobu železa, dále se používá jako barvivo, leštící prostředek na mechanickou úpravu povrchu materiálů a jako katalyzátor. Slouží také k výrobě ferritů, používaných pro ukládání dat v elektronice.
- **Hydroxid železnatý Fe(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.

17.3.4. Výroba surového železa

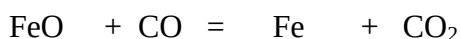
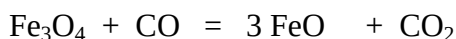
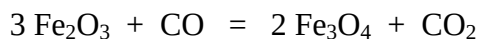
- Železo je základním a nejdůležitějším průmyslovým kovem. Surové železo se vyrábí ve **vysoké peci** (šachtové peci vysoké až 25 m) s vnějším ocelovým pláštěm a vnitřní žáruvzdornou vyzdívkou. Základními surovinami pro jeho výrobu jsou kovonosná surovina, palivo a struskotvorné přísady.
- Kovonosnými surovinami jsou železné rudy a odpady obsahující železo.
- Palivem je nejčastěji koks, vyráběný karbonizací černého uhlí (viz kap.7.3.7.). 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.
- Prvním krokem vysokopečního procesu je úprava vsázky železných rud buď aglomerací (spékáním) nebo peletizací, v obou případech za přítomnosti struskotvorných přísad i části paliva.
- Vysoká pec je shora plněna vsázkou, tj. upravenou rudou, koksem a vápencem a do spodní části se přivádí předehřátý vzduch, často obohacený kyslíkem. Ten reaguje s koksem na oxid uhličitý podle rovnice:



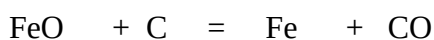
- Reakce je exotermní a zvyšuje teplotu ve spodní části pece až na 2000 °C. Při postupu vzhůru reaguje CO_2 s koksem podle Boudouardovy rovnice



- Směrem nahoru teplota postupně klesá; v horní části pece, kudy odcházejí spalné plyny, dosahuje asi 150 °C. Ve střední části vysoké pece, při teplotách 500 – 800 °C probíhá postupná nepřímá redukce oxidů železa oxidem uhelnatým až na železo:



- Ve spodní části pece při nejvyšších teplotách probíhá i přímá redukce



- 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. Protože má menší hustotu než tekutý kov, vytváří na něm ochrannou vrstvu proti oxidaci přiváděným kyslíkem.
- Železo se v dolní části pece sytí uhlíkem i dalšími prvky, které byly současně s ním vyredukovány, jako jsou mangan, křemík a fosfor.
- Žhavé železo i struska se odděleně odvádějí ze spodní části vysoké pece.
- Struska je vedlejším produktem vysokopecního procesu a používá se jako druhotná surovina na výrobu žáruvzdorných vláken, cementu, hnojiv, při konstrukci vozovek, apod.
- Vedlejším produktem vysokopecního procesu je také vysokopecní plyn, který se využívá k topným účelům.
- Vyrobené surové železo nemá požadované užité vlastnosti jako je pevnost, pružnost a jeho mechanické vlastnosti není možno zlepšit tepelným zpracováním. Proto se zpracovává dále v ocelárnách a slévárnách.

17.3.5. 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 jsou oxidační reakce, při nichž jsou za vysokých teplot nežádoucí prvky spalovány a vzniklé oxidy vázány struskou (SiO_2 , MnO , P_2O_5) nebo odváděny v plynné formě (CO_2).
- Struska má také v ocelářství důležitou rafinační funkci, protože oxiduje a odstraňuje nežádoucí prvky a chrání ocel před vlivem pecní atmosféry.
- Ocelářské procesy se provádějí v konvertorech, martinských, tandemových nebo elektrických pecích. Oxidačním činidlem je vzduch, kyslík nebo struska. Zkujňování v elektrických pecích je nejdražší, výhodou však je možnost výroby oceli vysoké kvality s přesně vymezenými vlastnostmi.

- Dalšími procesy, tzv. sekundární nebo mimopecní metalurgií, se z oceli odstraňuje přebytek kyslíku (desoxidace přidavkem kovu, který má ke kyslíku větší afinitu než železo, např. Al) a síry (odsíření přidavkem 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

17.4. 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**.
- 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.
- Uspořádání valenčních vrstev je u jednotlivých prvků různé, ale tyto odchylky se nijak podstatně na vlastnostech platinových kovů neprojevují.
- Podobnost chemických vlastností dvojic platinových kovů v jednotlivých skupinách je způsobena lanthanidovou kontrakcí, která je příčinou stejných atomových a iontových poloměrů prvků (viz kap. 12.3.1.).
- Patří mezi velmi vzácné prvky, v přírodě se vyskytují ryzí, případně jako vzájemné slitiny s převahou platiny.
- Charakteristickou vlastností platinových kovů je ušlechtilost, schopnost vytvářet komplexní sloučeniny, obtížná tavitelnost, velká hustota, odolnost vůči kyselinám a snadná tvorba slitin.
- Přítomnost nepárových elektronů v d -orbitalech způsobuje barevnost většiny sloučenin platinových kovů.
- Všechny platinové kovy jsou velmi ušlechtilé, mají vysoké hodnoty standardního potenciálu.
- 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).
- Důležitou vlastností platinových kovů je jejich mimořádná schopnost katalytického působení.

17.5. 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.
- Ruthenium je dobrým katalyzátorem i vhodným kovem na galvanické pokovování zrcadel do reflektorů a světlometů. Většinou se však používá ve slitinách.
- Slitiny ruthenia 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.
- **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.
- Slitiny osmia s ostatními platinovými kovy jsou velmi tvrdé a odolné proti otěru a chemikáliím.
- V elektrotechnice se osmium používá na výrobu kontaktů. Kovové osmium sloužilo na výrobu žhavicích vláken žárovek, postupně je však nahrazováno rheniem.



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.



Otázky k 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) zásaditý uhličitán železnatý
- b) oxid železitý
- c) směs hydratovaných oxidů železa
- d) oxid železnatý

18. Prvky 9. skupiny – d⁷

Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny kobaltu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 9. skupiny



Výklad



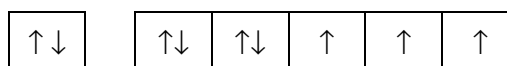
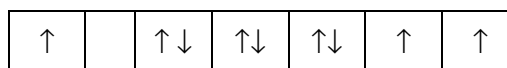
18.1. Vlastnosti prvků 9. skupiny

- Prvky 9. skupiny na rozdíl od prvků 8. skupiny nedosahují oxidačního stupně VIII.
- Nejstabilnějšími oxidačními stavy jsou: u kobaltu II, u rhodia III a u iridia IV.
- Kobalt se podobá železu a niklu, rhodium a iridium mají řadu společných vlastností s ostatními platinovými kovy 8. a 10. skupiny.
- Rhodium a iridium mají sice odlišně obsazeny orbitály d, ale mají stejný atomový poloměr, který je u těchto těžkých kovů pro podobnost vlastností důležitější.
- 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 prvků 9. skupiny lze graficky znázornit následovně:

kobalt a iridium $ns^2 (n-1)d^7$ rhodium $ns^1 (n-1)d^8$ 

18.2. Charakteristika skupiny

- Kobalt se od ostatních dvou kovů značně odlišuje nižší elektronegativitou, vyšší reaktivitou i zápornou hodnotou standardního elektrodového potenciálu. Patří na rozdíl od rhodia a iridia mezi neušlechtilé kovy.
- S rostoucím protonovým číslem roste ve skupině stabilita vyšších oxidačních stupňů prvků, teplota tání i hustota kovů.
- Sloučeniny prvků 9. skupiny jsou vázány převážně kovalentními vazbami, určitou iontovost vykazují jen kobaltnaté sloučeniny. Všechny tři kovy ochotně tvoří 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.

18.3. Kobalt

18.3.1. Výskyt a výroba kobaltu

- Kobalt je v přírodě poměrně 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. Kobalt se odděluje např. jako rozpustný uhličitan hexaamminkobaltnatý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{CO}_3$ a z něj se sráží jako zásaditý uhličitan $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCO}_3$. Kovový kobalt se pak získává elektrolyticky z vodného roztoku.

18.3.2. Vlastnosti a použití kobaltu

- Kobalt je bílý, lesklý, kujný, tažný kov. Je mechanicky velmi pevný a poměrně tvrdý.
- Přestože je neušlechtilý, rozpouští se v kyselinách neochotně; v oxidujících kyselinách se pasivuje.
- S nekovy reaguje jen při vyšších teplotách. Vytváří oxidy, sulfidy a halogenidy. 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%).

18.3.3. Významné sloučeniny kobaltu

- **Oxid kobaltnatý CoO** je olivově zelená látka se strukturou NaCl . Žháním v proudu kyslíku vzniká podvojný oxid kobaltnato-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 exsikatorech.
- Tavením oxidu kobaltnatého s SiO_2 vznikají **sytě modré křemičitany**, které slouží k barvení skel a smaltů. Podobnou barvu má tavenina s Al_2O_3 .
- Ze sloučenin Co^{III} jsou stále jen komplexní soli. Mají rozmanitou strukturu a jsou všechny charakteristicky zbarveny.

18.4. Rhodium a iridium

- Oba kovy jsou stříbrolesklé a tažné, velmi stálé vůči kyselinám. Mají typické vlastnosti platinových kovů (viz kap. 17.4.). 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 ^{90}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.



Otázky k 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. Kobalt se v přírodě vyskytuje jako

- a) arsenid nebo sulfid
- b) oxid nebo sulfid
- c) síran
- d) chlorid

18-3. Hydratované kobaltnaté soli jsou

- a) modré
- b) růžové
- c) zelené
- d) bezbarvé

18-4. Slitiny platinových kovů vynikají

- a) odolností vůči kyselinám a vysokým teplotám
- b) lehkostí
- c) nízkou teplotou tavení
- d) barevností

19. Prvky 10. skupiny – d⁸



Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny niklu
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 10. skupiny



Výklad



19.1. Vlastnosti prvků 10. skupiny

- Prvky 10. skupiny mají podobný charakter jako prvky předešlých dvou skupin. Každý z prvků této skupiny má jinak uspořádanu valenční sféru, palladium má dokonce elektrony jen v orbitalu (n-1)d. Odchyly se však na jeho vlastnostech nijak podstatně neprojevují.
- 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 prvků 10. skupiny lze graficky znázornit následovně:

nikl	$ns^2 (n-1)d^8$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
palladium	$ns^0 (n-1)d^{10}$		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
platina	$ns^1 (n-1)d^9$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$

19.2. Charakteristika skupiny

- V 10. skupině vzrůstá s protonovým číslem stejně jako v předchozích skupinách elektronegativita, standardní elektrodový potenciál, teplota tání i hustota.
- Nikl se od dvou dalších odlišuje, palladium a platina mají řadu vlastností společných s ostatními platinovými kovy. Určitou podobnost lze nalézt i s prvky následující 11. skupiny.
- Zvláštností prvků této skupiny je malá snaha o zapojení d– orbitalů do tvorby vazeb, která snižuje schopnost vystupování prvků ve vyšších oxidačních číslech.
- Ve sloučeninách prvků 10. skupiny převažují kovalentní vazby, určitá nízká iontovost je patrná jen v oxidačním čísle II.
- 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 nejrůznějších komplexních sloučenin, nejčastěji s koordinačním číslem 6 nebo 4. Tyto sloučeniny jsou základem různorodosti a bohatosti jejich chemie.

19.3. Nikl

19.3.1. 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 (Ni,Fe)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 CO₂ převede na rozpustný uhličitan hexaamminnikelnatý [Ni(NH₃)₆]CO₃. Povařením roztoku se získá zásaditý uhličitan nikelnatý Ni(OH)₂. NiCO₃ a jeho rozkladem normální uhličitan NiCO₃.
- Kovový nikl lze pak z roztoků jeho solí vyrobit elektrolyticky. V menším množství se nikl získává také termickým rozkladem těkavého tetrakarbonylu niklu Ni(CO)₄.

19.3.2. 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, zejména pro hydrogenaci tuků.
- Největší uplatnění má však nikl jako součást ocelí a mnoha důležitých slitin. Oceli legované niklem jsou tvrdé a tažné, chromniklové oceli jsou navíc korozivzdorné, žárovevné 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
- Nejstálejšími 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.

19.4. 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 ropy 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 kyselině dusičné.

- Má mimořádnou schopnost absorbovat a rozpouštět mnohé plyny – vodík může pohltnout v tak velkém množství, že jeho koncentrace v kovu je stejná jako v čistém kapalném vodíku.
- Palladium se používá na pokovování zrcadel světlometů, protože 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 nejvyšších nerezavějících spojů do počítačů a ve šperkařství (bílé zlato).
- Platina je ušlechtilější 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 chloroplatičitá. Její redukcí vzniká černá amorfni platina s velkým povrchem, tzv. platinová houba. Vrstva platinové černi 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 rozmanitých komplexních sloučenin.



Otázky k 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 podskupiny mědi
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 11. skupiny



Výklad



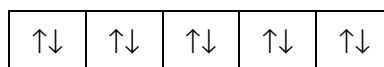
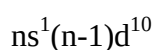
20.1. Vlastnosti prvků 11. skupiny

- 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 tak i tyto kovy patří k prvkům přechodným.
- Elektronovou konfiguraci mají všechny tři kovy stejnou, ale mnoha vlastnostmi se od sebe liší. Vykazují však značnou podobnost s prvky předešlé 10. skupiny.
- 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 11. skupiny lze graficky znázornit následovně:



20.2. Charakteristika 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. Na rozdíl od prvků předchozích skupin vystupují ve sloučeninách i v oxidačním stupni I.
- 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 a s rostoucím protonovým číslem ještě klesá. 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.

20.3. Měď

20.3.1. 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 minerál malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ a modrý minerál azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$. Sulfidy a oxidy jsou černé.
- Měď se vyrábí většinou z chalkopyritu pražením a následným tavením za přídavku dřevěného uhlí a písku. Tím se od sulfidu měďnatého oddělí železo jako křemičitan, pak se Cu_2S 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.

20.3.2. 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 bronzy a mosazi.
- Bronzy jsou dobře slévatelné slitiny mědi s cínem (event. s malými přísadami Zn, Pb a P), 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. Přísadou dalších prvků, jako jsou Al, Mn, Fe, Ni, Sn, Pb nebo Si, do celkového obsahu 7 % se získávají speciální mosazi. 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.

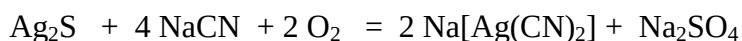
20.3.3. Významné sloučeniny mědi

- **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 Cu(OH)_2** je světle modrá sraženina, která povařením dehydratuje na CuO . V amoniaku se rozpouští na intenzivně modrý roztok komplexního hydroxidu tetraamminměďnatého $[\text{Cu(NH}_3)_4](\text{OH})_2$.
- 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. Při zahřátí na teplotu 200 °C ztrácí krystalickou vodu a přechází na bílou bezvodou sůl. Používá se jako elektrolyt při pokovování, jako výchozí látka pro přípravu dalších sloučenin mědi a jako postřik proti škůdcům a proti hnilobě v zemědělství.

20.4. Stříbro

20.4.1. 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 . Tyto minerály 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 síra se oxiduje na síran, čímž se zabrání zpětnému chodu reakce



Stříbro se z roztoku získá cementací zinkem.

20.4.2. 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. Snadno tvoří slitiny. Na vzduchu se potahuje vrstvičkou černého sulfidu stříbrného.
- Stříbro se používá především v klenotnictví, na výrobu zrcadel, v elektrotechnice na výrobu vodičů a kontaktů a jako katalyzátor.
- V mincovnictví, klenotnictví a na výrobu přístrojů se používají hlavně slitiny stříbra s mědí.
- Značná část stříbra se spotřebuje na přípravu sloučenin používaných ve fotografii.

20.4.3. Významné sloučeniny stříbra

- Oxid stříbrný Ag_2O** je černá látka, rozkládající se při teplotě nad 160°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. Nezreagovaný 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).

20.5. Zlato

20.5.1. 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. 20.4.1.).

20.5.2. 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. běžné osmnáctikarátové zlato obsahuje $\frac{18}{24} = 75\%$ zlata.
- **Chlorid zlatitý AuCl_3** je nejdůležitější sloučeninou zlata. Je to hnědá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Používá se ke galvanickému pokovování. Jeho redukcí SnCl_2 vzniká sytě červená sraženina kyseliny cíničité zbarvená koloidním zlatem, tzv. Cassiův purpur. Užívá se jako keramická barva a k barvení skla (rubínové sklo).



Shrnutí



Kovy 11. skupiny mají díky 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 a s protonovým číslem hodnota standardního elektrodového potenciálu stoupá. Nejušlechtilejší zlato se proto 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 elementárně, tak v různých slitinách. Stříbro a zlato se používají hlavně v klenotnictví, zdravotnictví a elektrotechnice.



Otázky k 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 + Pb |

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_2 |
| c) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ | d) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ |

21. Prvky 12. skupiny – d^{10} 

Studijní cíle



- Poznat společné charakteristické vlastnosti prvků podskupiny zinku
- Seznámit se s fyzikálními i chemickými vlastnostmi jednotlivých prvků skupiny
- Seznámit se s technickým využitím kovů 12. skupiny



Výklad



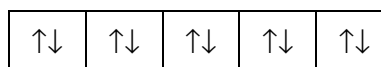
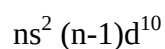
21.1. Vlastnosti prvků 12. skupiny

- Prvky 12. skupiny mají zcela zaplněny d -orbitály, 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 ($^{\circ}\text{C}$)	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 12. skupiny lze graficky znázornit následovně:



21.2. Charakteristika skupiny

- 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 (cca 1,7 proti 2 – 2,3 v 11. skupině). 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 značně odlišný ušlechtilý kov.
- Rozdíly se projevují 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.

21.3. Zinek

21.3.1. 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.

21.3.2. 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 rozetřít 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, nádoby).
- 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.

21.3.3. 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.

21.4. Kadmium

21.4.1. Výskyt a výroba kadmia

- Kadmium v přírodě doprovází zinek, vlastní rudy nemá.
- Získává se při výrobě zinku oddestilováním při červeném žáru, kdy zinek ještě nedeštěluje (teplota varu kadmia je 767°C , zinku 907°C). Lze je získat také při elektrolytické výrobě zinku.

21.4.2. 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.

21.5. Rtuť

21.5.1. 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.

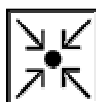
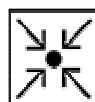
21.5.2. Vlastnosti, použití a sloučeniny rtuti

- Rtuť je stříbrolesklá kapalina, těkává 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- orbitaly 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.

**Otázky k 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 |



Řešení otázek k opakování



- 1 – 1d, 2c, 3a, 4b, 5b, 6c, 7b, 8c, 9b, 10a.
- 2 – 1d, 2c, 3c, 4b, 5a, 6a, 7b, 8c, 9b, 10a.
- 3 – 1b, 2c, 3c, 4c, 5d, 6a.
- 4 – 1d, 2b, 3a, 4b, 5a, 6a, 7b, 8d, 9a, 10b.
- 5 – 1b, 2b, 3a, 4d, 5a, 6c, 7b, 8d, 9c.
- 6 – 1c, 2b, 3c, 4a, 5d, 6b, 7a, 8d, 9a, 10c.
- 7 – 1c, 2b, 3a, 4b, 5b, 6d, 7b, 8d, 9c, 10c, 11a, 12b, 13a.
- 8 – 1a, 2c, 3c, 4d, 5a.
- 9 – 1a, 2c, 3c, 4c, 5a.
- 10 – 1c, 2a, 3b, 4d, 5a, 6c.
- 11 – 1a, 2d, 3b, 4d, 5c.
- 12 – 1d, 2b, 3d, 4b, 5d.
- 13 – 1c, 2b, 3a, 4b.
- 14 – 1b, 2c, 3a.
- 15 – 1d, 2b, 3a, 4b, 5d.
- 16 – 1a, 2c, 3b, 4b, 5b.
- 17 – 1b, 2c, 3b, 4c, 5d, 6c.
- 18 – 1d, 2a, 3b, 4a.
- 19 – 1b, 2d, 3d, 4a, 5c.
- 20 – 1b, 2c, 3b, 4c, 5a, 6b, 7d.
- 21 – 1c, 2b, 3d, 4b, 5c.



Použitá literatura



1. TRŽIL J., ULLRYCH J.: Chemie pro hutníky II. Skriptum VŠB Ostrava 1987
2. LEŠKO J., TRŽIL J., ŠTARHA R.: Anorganická chemie. Skriptum VŠB-TUO, Ostrava 2000
3. REPISKÁ L., TRŽIL J., ULLRYCH J., CZAJLIK M.: Anorganická chémia pre hutníkov. Alfa, Bratislava 1990
4. GREENWOOD N. N., EARNSHAW A.: Chemie prvků. Informatorium, Praha 1993