

# **Prvky I. hlavní podskupiny**

**alkalické kovy**

# Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

**elektronová konfigurace:** vzácný plyn + 1 s elektron:

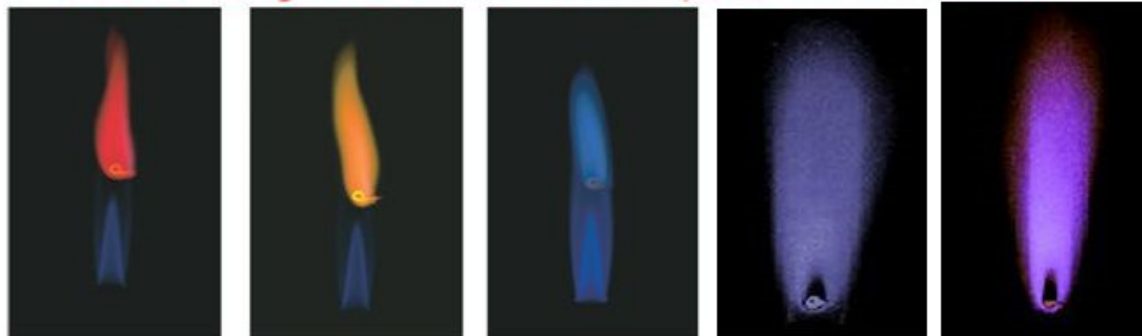
**Li** - (He)2s<sup>1</sup>, **Na** - (Ne)3s<sup>1</sup>, **K** - (Ar)4s<sup>1</sup>, **Rb** - (Kr)5s<sup>1</sup>,  
**Cs** - (Xe)6s<sup>1</sup>, **Fr** - (Rn)7s<sup>1</sup>

**oxidační čísla:** alkalické kovy nabývají pouze ox. čísla I  
podobné fyzikální i chemické vlastnosti (výjimku tvoří Li), typické kovy

## Fyzikální vlastnosti

kovový vzhled, šedé, lesklé, měkké (jako vosk) - dají se krájet nožem;  
hustota pro Li, Na a K nižší než 1g/l - plavou na vodě (samozřejmě s  
vodou reagují).

Těkavé soli barví plamen: Li - **červeně**, Na - **žlutě**; K, Rb, Cs - **modrofialově**.



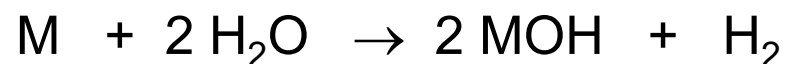
## Chemické vlastnosti

- vysoká elektropozitivita - velmi snadno ztrácejí valenční elektron
- ochotně tvoří ionty  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Fr}^+$ .
- chemická reaktivita vysoká, vzrůstá s atomovým číslem.
- silná redukční činidla

Ve sloučeninách vázány výlučně iont. vazbou (s malou odchylkou u Li).  
Sloučeniny obsahující kationty alk. kovů jsou bezbarvé, není-li barevný anion.

$\text{NH}_4^+$  a  $\text{TI}^+$  chemicky podobné kationtům alkalických kovů

Reakce alkalických kovů s vodou:



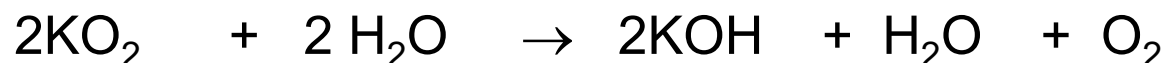
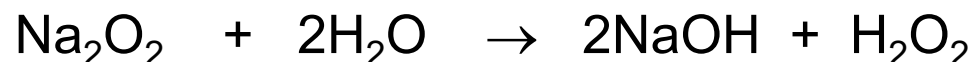
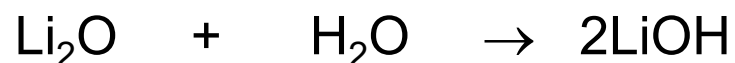
V laboratoři uchováváme Na a K  
pod vrstvou petroleje.



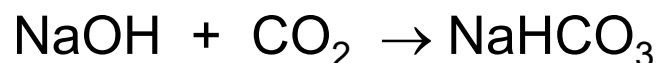
Reakce alk. kovů s dikyslíkem vznikají oxidy, peroxidy a superoxidy:



Reakce oxidů, peroxidů a superoxidů alk. kovů s vodou:



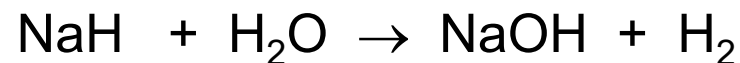
Reakce hydroxidů alk. kovů s oxidem uhličitým:



Reakce alkalických kovů s vodíkem :



Ion  $\text{H}^-$  má velmi silné redukční účinky:



## **Roztoky alk. kovů v amoniaku:**

- modré roztoky obsahující kationty alkalických kovů ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...)  
a solvované elektrony  $\text{e}^-_{\text{solv}}$



## Hlavní rozdíly ve vlastnostech alkalických kovů a kovů alkalických zemin

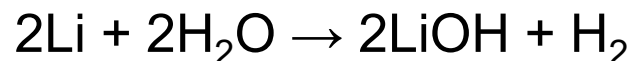
	<b>Alkali metals</b>		<b>Alkaline earth metals</b>
<b>(i)</b>	<p>Ionization enthalpy: These have lowest ionization enthalpies in respective periods. This is because of their large atomic sizes. Also, they lose their only valence electron easily as they attain stable noble gas configuration after losing it.</p>	<b>(i)</b>	<p>Ionization enthalpy: Alkaline earth metals have smaller atomic size and higher effective nuclear charge as compared to alkali metals. This causes their first ionization enthalpies to be higher than that of alkali metals. However, their second ionization enthalpy is less than the corresponding alkali metals. This is because alkali metals, after losing one electron, acquires noble gas configuration, which is very stable.</p>
<b>(ii)</b>	<p>Basicity of oxides: The oxides of alkali metals are very basic in nature. This happens due to the highly electropositive nature of alkali metals, which makes these oxides highly ionic. Hence, they readily dissociate in water to give hydroxide ions.</p>	<b>(ii)</b>	<p>Basicity of oxides: The oxides of alkaline earth metals are quite basic but not as basic as those of alkali metals. This is because alkaline earth metals are less electropositive than alkali metals.</p>
<b>(iii)</b>	<p>Solubility of hydroxides: The hydroxides of alkali metals are more soluble than those of alkaline earth metals.</p>	<b>(iii)</b>	<p>Solubility of hydroxides: The hydroxides of alkaline earth metals are less soluble than those of alkali metals. This is due to the high lattice energies of alkaline earth metals. Their higher charge densities (as compared to alkali metals) account for higher lattice energies.</p>

# Lithium

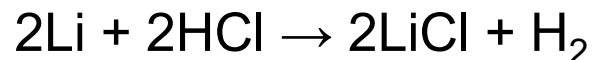
je na řezu stříbrobílý, lesklý, lehký, velmi měkký, neušlechtilý kov.

Na vzduchu je nestálé, rychle se pokrývá vrstvou agresivního a korozivního hydroxidu lithného LiOH a posléze uhličitanu lithného Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Zapáleno na vzduchu hoří za vzniku bílého oxidu lithného Li<sub>2</sub>O a nitridu lithného Li<sub>3</sub>N. S kyslíkem hoří za vzniku peroxidu Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. V atmosféře ozonu shoří za vzniku explozivního ozonidu lithného LiO<sub>3</sub>. S vodou reaguje za vzniku vodíku:



Reakce lithia s minerálními kyselinami probíhá prudce exotermně za vzniku lithné soli a vývoje vodíku:



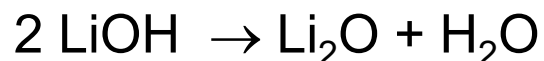
S halogeny se slučuje přímo již při laboratorní teplotě, pouze s jodem reaguje až po zahřátí na teplotu přes 200°C. Za vyšších teplot reaguje s vodíkem za vzniku hydridu lithného LiH, s uhlíkem tvoří acetylid Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, s křemíkem tvoří silicidy Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Si a Li<sub>2</sub>Si. S kapalným amoniakem reaguje za vzniku amidu lithného LiNH<sub>2</sub>, s plynným amoniakem tvoří při teplotě 400°C imid lithný Li<sub>2</sub>NH.

Se sírou se slučuje na sulfid lithný  $\text{Li}_2\text{S}$  při teplotě nad  $130^\circ\text{C}$ , se selenem a tellurem reaguje za vzniku selenidu lithného  $\text{Li}_2\text{Se}$  a teluridu lithného  $\text{Li}_2\text{Te}$  již při teplotách hluboko pod bodem mrazu.

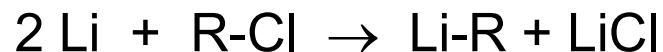
Lithium se dobře rozpouští v roztocích některých organických látek, např. v ethylaminu, není rozpustné v uhlovodících. Rozpustnost lithných solí ve vodě je nejnižší ze všech alkalických kovů, s výjimkou chlorečnanu lithného  $\text{LiClO}_3$ , který je naopak ve vodě velice dobře rozpustný, mezi velmi špatně rozpustné soli lithia patří fluorid lithný  $\text{LiF}$ .

Porovnání Li s ostatními prvky 1. hlavní podskupiny:

- při  $25^\circ\text{C}$  reaguje Li s vodou velmi zvolna
- $\text{LiH}$  - stálý - může být taven bez rozkladu
- za vysoké teploty dochází k reakcím, které mají obdobu u Mg a Ca, ne však u ostatních alk. kovů



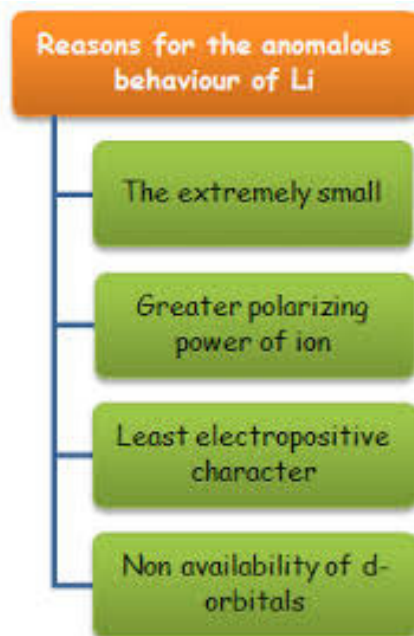
-odchyly od čistě iont. vazby - lithium je jediný alk. kov tvořící **sloučeniny s významějším podílem kovalentního charakteru vazby**, příkladem sloučeniny organolithné, důležitá činidla v org. syntézách; připraví se reakcí Li s halogenderiváty:





Lithné soli jsou ze však solí alkalických kovů obecně **nejméně rozpustné ve vodě** (Paradox u lithných solí tvoří chlorečnan lithný, který je nejrozpustnější anorganickou látkou ve vodě – 313,5 g ve 100 ml při 18 °C). Naproti tomu se však lithné soli velmi dobře rozpouští v jiných polárních rozpouštědlech než voda (například kapalný amoniak nebo líc).

Lithium se výrazně liší svými vlastnostmi od vlastností ostatních alkalických kovů, ale v mnohém se **podobá vlastnostem kovů alkalických zemin** (v periodické tabulce je **diagonální příbuznost Li a Mg**).



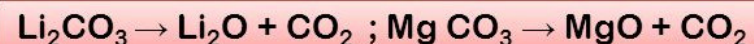
### Diagonal Relationship of Li with Mg

Both Li and Mg are harder and have higher melting points.

Due to covalent nature, chlorides of both Li and Mg are deliquescent and soluble in alcohol and pyridine.

Fluorides, phosphates of Li and Mg are sparingly soluble in water.

Carbonates of Li and Mg decompose on heating and liberate CO<sub>2</sub>.



Hydroxides and nitrates of both Li and Mg decompose on heating to give oxide. Hydroxides of both Li and Mg are weak alkali.

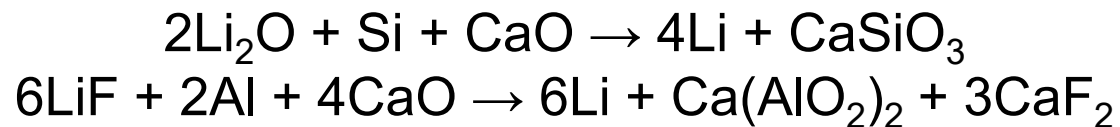
Both Li and Mg combine directly with N<sub>2</sub> to give nitrides Li<sub>3</sub>N and Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

Pro průmyslovou těžbu mají největší význam ložiska lithia v jezerních sedimentech a solankách v Chile a USA. Zásoby lithia v celé ČR tvoří 1 % celosvětových zásob (Žíly cinvalditu v kyselých žulách v okolí Cínovce a Krupky).

### **Výroba kovového lithia**

Výroba lithia se provádí **tavnou elektrolýzou** eutektické směsi 55% LiCl a 45% KCl. Elektrolytická výroba lithia probíhá v otevřených elektrolyzerech při teplotě 420°C, pracuje se s napětím 6,5 V, proudová hustota dosahuje hodnoty 20 A. Na železné katodě se vylučuje téměř čisté lithium s malou příměsí draslíku.

V omezené míře se provádí **metalotermická** výroba lithia redukcí oxidu lithného křemíkem nebo redukcí fluoridu lithného hliníkem. Metalotermická výroba probíhá při teplotách okolo 1000°C za přítomnosti oxidu vápenatého jako struskotvorné přísady:



## Zpracování rudného koncentrátu

Hlavní surovinou pro přípravu chloridu lithého nutného k elektrolýze je minerál *spodumen*  $LiAlSi_2O_6$ , který se zpracovává řadou postupů. Běžné jsou **kyselé způsoby**, např. sulfatační postup, kdy se rudný koncentrát louží v koncentrované kyselině sírové při teplotě 1050-1100°C, lithium přejde do roztoku jako síran lithný  $Li_2SO_4$ , z roztoku se působením  $K_2CO_3$  vysráží ve formě špatně rozpustného  $Li_2CO_3$ , který se rozpuštěním v kyselině chlorovodíkové převede na chlorid lithný  $LiCl$ . **Chloridový proces** spočívá v působení plynného chloru na koncentrát při teplotě 940°C, zde je produktem přímo plynný chlorid lithný. Nízkoteplotní chloridový proces využívá rozkladu působením kyseliny chlorovodíkové při teplotě 100°C.

Pro zpracování *cinvalditu*  $K(Li,Fe,Al)_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$  byly vypracovány i alternativní tavné postupy, **sulfátový** používá tavení koncentrátu s  $K_2SO_4$  při teplotě 850°C. **Sádrový proces** využívá tavení koncentrátu se směsí  $CaSO_4$  a  $Ca(OH)_2$  při teplotě 950°C. **Vápencový postup** používá k rozkladu  $CaCO_3$  při teplotě 820°C.

Kromě tavných procesů se využívají i postupy **autoklávové**, kdy se k rozkladu rudného koncentrátu používá roztok  $NaOH$ ,  $Na_2SO_4$  nebo  $Na_2CO_3$ . Autoklávový rozklad probíhá za zvýšeného tlaku při teplotách 250-300°C.

Lithium jako kov nalézá uplatnění jako součást lehkých slitin, zejména pro leteckou a kosmickou techniku. Slitiny s obsahem lithia se vyznačují nízkou hustotou, vysokou pevností, značným modulem pružnosti a velmi vysokou kryogenní odolností.

Slitiny lithia s hliníkem, kadmiem, mědí a manganem jsou velmi lehké a současně značně mechanicky odolné a používají se při konstrukci součástí letadel, družic, kosmických lodí a ložiskových kovů. **Slitina lithia s hořčíkem a hliníkem** se používá na pancéřové desky, které jsou součástí družic a raket a má složení 14 % lithia, 1 % hliníku a 85 % hořčíku.

Některé slitiny lithia, jako např. **Weldalit 049** (Al, Li, Cu, Mg, Zr, Ag) jsou snadno svařitelné. Lithiová slitina Weldalit 049 má stejnou hustotu jako hliník, ale o 5% vyšší modul pružnosti.

Hořčíko-lithiová slitina **LA 141** (85 % Mg, 9 % Li, 3 %Zn, 3 %Al+Ba) má hustotu pouhých 1,4 g/cm<sup>3</sup>. Další slitiny lithia se dodávají pod obchodními názvy CP 276, slitina 2090, slitina 8090 apod.

Nejdéle používanou slitinou lithia je **bahnmetall** (Pb-Li-Ca-Mg-Na), který se již od dvacátých let minulého století používá ke konstrukci ložisek železničních vagonů.

Významnou úlohu sehrálo lithium při **vývoji a výrobě termionukleárních zbraní**. Pomocí jaderných reakcí se z lithia připravuje izotop vodíku  $^3\text{H}$  - tritium, které je palivem pro termionukleární fúzi. Deuterid lithia  $\text{LiD}$  zároveň slouží v termionukleární pumě jako stabilní nosič a zásobník deuteria - druhé látky nutné k uskutečnění termionukleární reakce.

Elementární lithium se uplatňuje v jaderné energetice, kde v některých typech reaktorů slouží roztavené lithium k **odvodu tepla z reaktoru**.

Lithium je přísadou pro **výrobu speciálních skel a keramik**, především pro účely jaderné energetiky, ale i pro konstrukci hvězdářských teleskopů.

**Katalyzátory** na bázi lithia se používají při výrobě kaučuku, plastů a farmaceutik.

**Lithium-iontový akumulátor.** Elektrody akumulátoru obsahují na záporné elektrodě slitinu  $\text{Li/Si}$ , na kladné elektrodě je  $\text{FeS}_x$  a jako elektrolyt se používá roztavený  $\text{LiCl/KCl}$  při  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Tento akumulátor je nejběžnější typ, ale vyvíjí se další nové typy. Lithiové akumulátory se využívají v elektromobilech a automobilech s hybridními motory.

**Lithiová baterie**, nebo lithiový článek je druh primárního (nenabíjecího) galvanického článku, ve kterém je anoda tvořena kovovým lithiem, nebo jeho sloučeninami. V závislosti na složení se napětí článku pohybuje od 1,5 V do 3,7 V. Nejčastěji používaný článek využívá kovového lithia jako anody a oxidu manganičitého jako katody. Elektrolytem je lithiová sůl rozpuštěná v organickém rozpouštědle. Malé lithiové baterie se používají v malých elektronických zařízeních jako hodinky, teploměry, dálková ovládání od aut, kalkulačky a také jako baterie pro záložní napájení hodin v počítačích. Lithiové články se používají všude tam, kde je potřeba dlouhá životnost, jako jsou například kardiostimulátory. Používá se vysoce specializovaných lithiových baterií s životností 15 a více let.



**Uhličitan lithný**  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  je jediný nerozpustný uhličitan alkalického kovu. Je v keramickém a sklářském průmyslu používán pro snižování bodu tání, úpravu viskozity a součinitele tepelné roztažnosti - sklokeramické varné desky. Uhličitan lithný a **oxid lithný**  $\text{Li}_2\text{O}$  jsou důležitou složkou transparentních glazur pro redukční výpal keramiky. Významné je využití uhličitanu lithného ke snižování teploty taveniny a zvyšování průtoku elektrického proudu při elektrolytické výrobě hliníku. Oxid lithný a hydroxid lithný slouží k přípravě práškovitých fotografických vývojek. Mimořádně silných hygroskopických vlastností a nízké relativní hmotnosti **hydroxidu lithného** se využívá k pohlcování oxidu uhličitého z vydýchaného vzduchu v ponorkách a kosmických lodích.

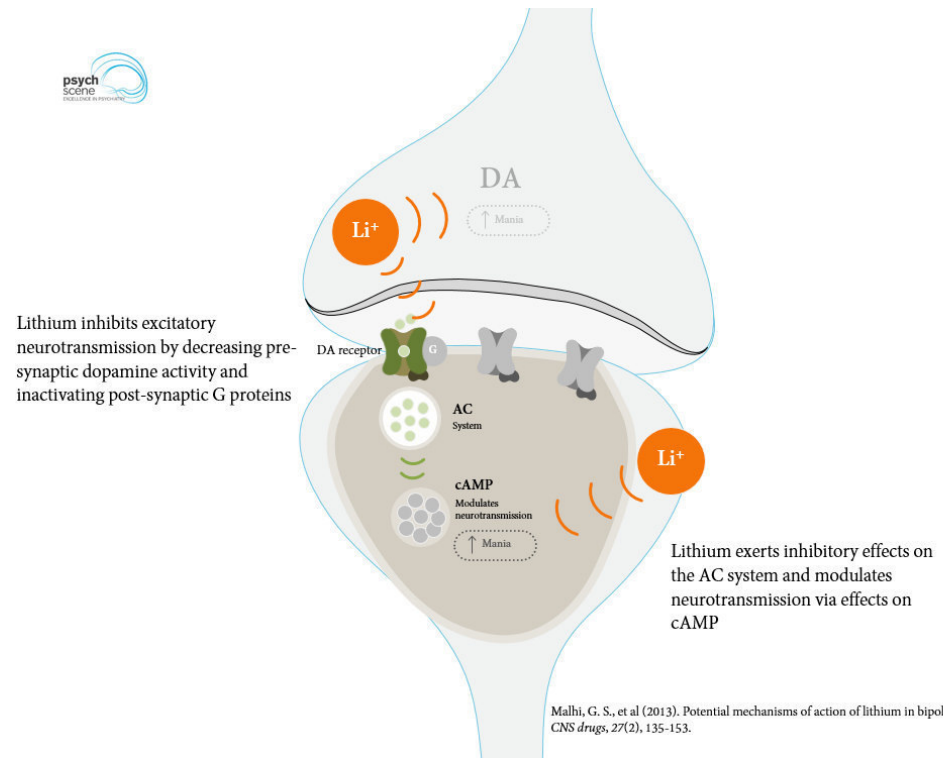
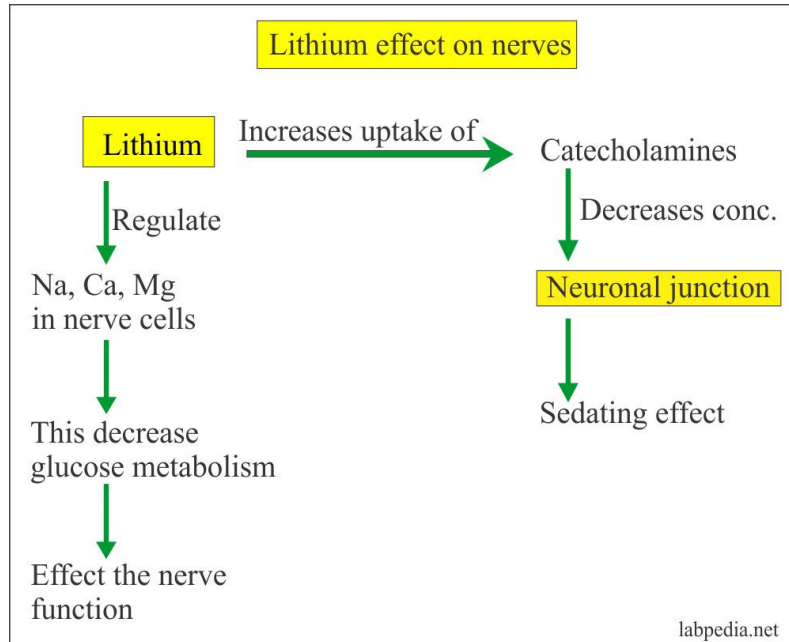
Roztok **bromidu lithného**  $\text{LiBr}$  se používá jako náhrada freonů v chladících zařízeních.

**Fosforečnan lithno-železnatý**  $\text{LiFePO}_4$  se využívá k výrobě anod do Li-Ion článků.

**Dusičnan lithný**  $\text{LiNO}_3$  a **chlореčnan lithný**  $\text{LiClO}_3$  se využívají v pyrotechnice - barví plamen intenzivně karmínově.



Soli **lithia** (uhličitan lithný, orotát lithný) se používají jako profylaktický lék ke kupírování manické fáze bipolární deprese (maniodepresivní psychózy).





Krystalický **fluorid lithný** LiF dokonale propouští UV záření a používá se ke konstrukci laboratorních a měřících přístrojů pracujících v UV oboru spektra.

**Jodid lithný** LiI se používá jako detektor neutronů a jako luminofor halogenidových výbojek.

**Kyanid lithný** LiCN se používá jako laboratorní činidlo.

**Hydrid lithný** LiH je výchozí látkou pro přípravu hydridů Li[AlH<sub>4</sub>] a Li[BH<sub>4</sub>], které jsou důležitými redukčními činidly v organické chemii a ověřují se jako experimentální zdroje vodíku pro jeho využití jako paliva v automobilech. Hydrid lithný se používá k přípravě vodíku pro vojenské a meteorologické účely. Látky jako **tetrahydridohlinitan lithný** LiAlH<sub>4</sub> a **organolithná činidla** se používají v organické chemii jako velmi známá redukční činidla.

**Křemičitan lithný** Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> je základní složkou prostředků pro vytvrzování betonových ploch.

**Molybdenan lithný** Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> je inhibitorem koroze.

**Titaničitan lithný** Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> slouží k přípravě bílých glazur a smaltů.

**Wolframan lithný** Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> slouží k přípravě hustých vyplachovacích roztoků pro ropné vrty.

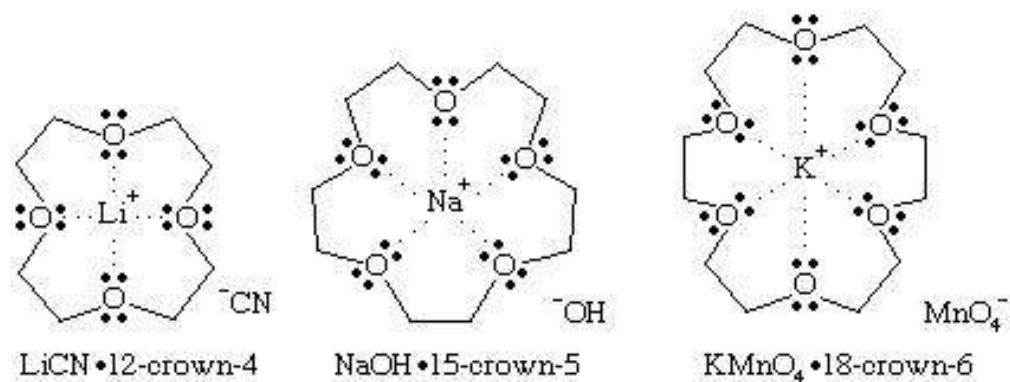
**Tantaličnan lithný** LiTaO<sub>3</sub> a **niobičnan lithný** LiNbO<sub>3</sub> mají piezoelektrické vlastnosti a využívají se v výrobě detektorů pohybu.

**Stearan lithný** se používá k úpravě viskozity maziv a olejů: používá se jako zahušťovadlo a želatinová látka k převádění olejů na plastická maziva. Tato maziva mají velkou odolnost vůči vodě, mají dobré nízkoteplotní vlastnosti ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a velmi dobrou stálost při vyšších teplotách ( $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Tato zahušťovadla se připravují z hydroxidu lithného a přírodních tuků (lithná mýdla).

**Fenyllithium**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$  je reakčním činidlem při přípravě olefinů z aldehydů a ketonů (*Wittigova reakce*).

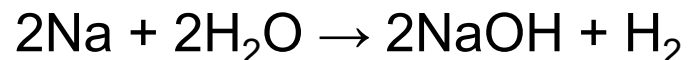
**Organické soli lithia** (citrát a orotát) se používají ve farmaceutickém průmyslu jako součásti uklidňujících léků tlumících afekt.

**Jantaran lithný** – použití v medicíně jako dermatologikum při léčbě seboroické dermatitidy.

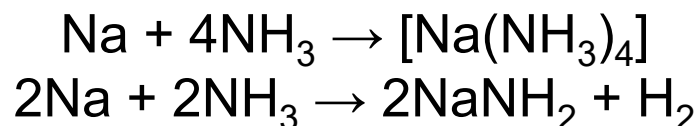


# Sodík

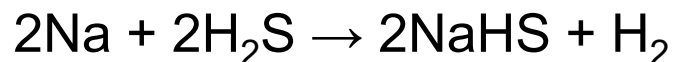
je stříbrobílý, lesklý, velmi měkký, neušlechtilý kov. Na vzduchu je sodík nestálý a rychle se pokrývá vrstvou hydroxidu NaOH. S kyslíkem sodík při zahřátí na teplotu 250 °C hoří za vzniku žlutého peroxidu Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, v atmosféře ozonu shoří za vzniku explozivního červeného ozonidu sodného NaO<sub>3</sub>. Páry sodíku mají sytě fialovou barvu. Prudce reaguje s vodou za vzniku hydroxidu sodného a vývoje vodíku:



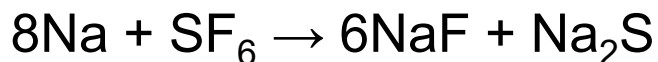
Podobně jako ostatní alkalické kovy je také sodík vysoce reaktivní chemický prvek, který se přímo slučuje s řadou dalších prvků. S fluorem a chlorem reaguje již za laboratorní teploty, s ostatními halogeny se slučuje při teplotě nad 150 °C, se sírou, selenem a tellurem se slučuje při teplotě okolo 130 °C. S červeným fosforem reaguje při teplotě 200 °C za vzniku zeleného fosfidu sodného Na<sub>3</sub>P. Při teplotě 150 °C reaguje s uhlíkem za tvorby acetylidu Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Již při teplotě 100 °C reaguje s dusíkem za vzniku nitridu Na<sub>3</sub>N, v kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku tetraammin sodného komplexu [Na(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], s plynným amoniakem reaguje za vzniku amidu sodného NaNH<sub>2</sub>:



Při teplotě 150°C ochotně reaguje se sirovodíkem za vzniku hydrogensulfidu sodného NaHS:



Při teplotě okolo 300°C reaguje dokonce i s téměř netečným hexafluoridem síry SF<sub>6</sub> za vzniku sulfidu sodného a fluoridu sodného:



S vodíkem se slučuje za vzniku velmi reaktivního hydridu NaH, který se prudce explozivně rozkládá působením vody.

Ve sloučeninách vystupuje sodík v oxidačním stavu I, existují i unikátní sloučeniny ve kterých se vyskytuje **v oxidačním stavu -I**. Typickým příkladem je inverzní hydrid sodíku H<sup>+</sup>Na<sup>-</sup>. Byly připraveny i sodné soli cyklických etherů (*kryptandy*), ve kterých vystupuje sodík v oxidačním stavu -I.

Velká většina sloučenin sodíku je ve vodě dobře rozpustná, vodné roztoky sodných solí bývají bezbarvé, pokud není jejich zbarvení způsobeno barevným aniontem. Jednou z mála známých barevných sodných solí je světle žlutý dusitan sodný NaNO<sub>2</sub>. Ve vodě nejhůře rozpustné sloučeniny sodíku jsou hexahydroxoantimoničnan sodný Na[Sb(OH)<sub>6</sub>] a xenoničelan sodný Na<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub>, zcela nerozpustné jsou uranan sodný Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> a diuranan sodný Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Výskyt sodíku v přírodě je vázán pouze na sloučeniny, kde se vyskytuje vždy ve formě bezbarvého jednomocného kationu. Průměrný obsah sodíku v zemské kůře činí 2,34 %, sodík je čtvrtý nejrozšířenější kov a šestý nejrozšířenější prvek na Zemi. V množství 1,06 % je sodík obsažen v mořské vodě. Nejdůležitějším minerálem sodíku je **halit** (kamenná sůl) NaCl. Velmi významná je biologická role sodíku v lidském organismu.

Výroba sodíku se provádí elektrolýzou taveniny chloridu sodného nebo hydroxidu sodného - **Castnerův proces** výroby sodíku. Elektrolýza chloridu se provádí při teplotě 600-650°C za přítomnosti fluoridu sodného, který snižuje teplotu tání chloridu. Na grafitové anodě se vylučuje chlor, tekutý sodík s vylučuje na železné katodě.

Kovový sodík se používá jako redukční činidlo při výrobě těžkotavitelných kovů titanu a zirkonia **Krollovým postupem**, jako reakční činidlo při přípravě homologů benzenu z jeho halogenderivátů (*Wurtzova-Fittigova reakce*) nebo při výrobě kyseliny šťavelové. Redukční mineralizace organických látek s kovovým sodíkem se používá k důkazu dusíku (*Lassaigneův test*) nebo síry. Elementární sodík je využíván při výrobě některých kovů z jejich chloridů jako je titan a zirkonium. Sodík se také používá jako katalyzátor při výrobě pryže a elastomerů.

Roztavený kovový sodík slouží jako **chladio v reaktorech** ve kterých se vyrábí plutonium. V určitých typech reaktoru vzniká teplo jaderným rozpadem uranu v primárním okruhu jaderného reaktoru. Důvodem využití je jednak poměrně nízká teplota tání sodíku a především fakt, že sodík při styku s vysoce energetickými neutrony nebo  $\gamma$  – paprsky nepodléhá radioaktivní přeměně na nebezpečné  $\beta$  nebo  $\gamma$  zářiče s dlouhým poločasem rozpadu. V současnosti jediný komerční rychlý reaktor chlazený sodíkem BN-600 je provozován v Bělojarské jaderné elektrárně v Rusku.

Roztavený kovový sodík se také často uplatňuje **v leteckých motorech** jako látka odvádějící teplo.

Elektrickým výbojem v prostředí sodíkových par o tlaku několika torrů vzniká velmi intenzivní světelné vyzařování žluté barvy. Tento jev nalézá uplatnění při výrobě **sodíkových výbojek**, se kterými se můžeme prakticky setkat ve svítidlech pouličního osvětlení. **Neónové lampy** s přídavkem Na jsou zdrojem jasného světla.

Sodíkem se také **vysoušejí** kapaliny a transformátorový olej.

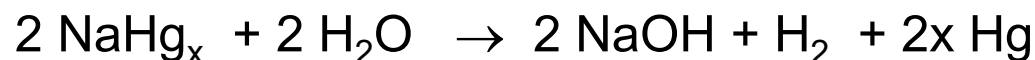
Sodík se používá i na výrobu hydridu sodného a organických solí.

**Hydroxid sodný** NaOH je základní průmyslovou i laboratorní chemikálií. Vyrábí se elektrolýzou vodného roztoku NaCl (solanky); jsou známy základní výrobní postupy:

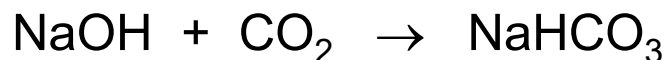
**diafragmový** - katodový a anodový prostor odděleny; diafragmou na katodě vzniká NaOH na anodě Cl<sub>2</sub>.

**membránový** - místo diafragmy se používá membrána

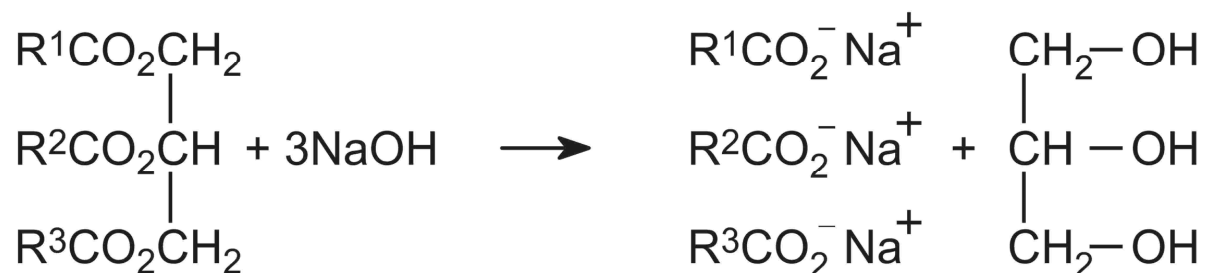
**amalgamový** - katodou je rtuť; elektrolýzou vzniká sodíkový amalgam, který se odvádí a rozkládá vodou:



NaOH je hygroskopický (pohlcuje vzduš. vlhkost), se vzdušným CO<sub>2</sub> reaguje:



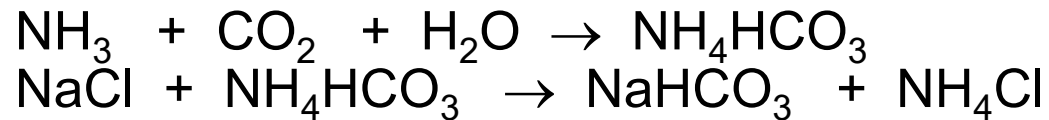
Používá se při výrobě mýdel reakcí s vyššími tzv. mastnými kyselinami.



Sodná mýdla jsou většinou pevná na rozdíl od draselných, která jsou většinou tekutá. Dále se NaOH využívá např. při výrobě léčiv, hedvábí a celulózy a při čištění olejů a uplatňuje se i v laboratoři.

**Uhličitan sodný**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , krystalová soda, se používá převážně při výrobě skla, v textilním a papírenském průmyslu, jako součást pracích prášků, při výrobě pigmentů, dalších solí a jako čisticí prostředek.

Výroba sody Solvayovou metodou:



odfiltrovaný  $\text{NaHCO}_3$  se rozloží žíháním:



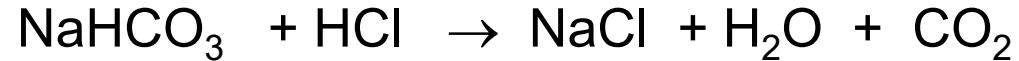
**Hydrogenuhličitan sodný** se používá jako součást kypřících prášků do pečiva, k neutralizaci poleptání kyselinou či k neutralizaci žaludečních šťáv při překyselení žaludku. Může se také používat jako náplň do hasicích přístrojů.

**Siřičitan sodný** se používá ve fotografickém průmyslu v ustalovací fázi a u výbojek. Ve farmacii se používá jako antiseptikum a jako konzervační prostředek.

**Síran sodný** se používá při výrobě skla, organických rozpouštědel, jako součást pracích prostředků a v lékařství se používá jako projímadlo. Hydratovaná sůl se nazývá Glauberova sůl. Bezvodý slouží jako sušidlo.



**NaHCO<sub>3</sub>** užívací (jedlá) soda, používá se jako antacidum k potlačení nadměrné kyselosti žaludečních šťáv:



**Octan sodný** je obsažen v tzv. samoohřívacích polštářcích. V polštářku je přesycený roztok octanu sodného, látky tající a krystalizující při teplotě 54 (58) °C. Nepatrným impulsem dojde k okamžité změně skupenství a s tím spojenému uvolnění tepla (264–289 kJ/kg). Ohýbání kovu s členitým povrchem vede k uvolnění drobných částic, které poslouží jako krystalizační jádra. Ohřátím na teplotu vyšší než je 54 (58) °C, třeba ve vroucí vodě, se krystaly zase rozpustí a polštářek je připraven k dalšímu použití.



**Azid sodný**  $\text{NaN}_3$  při explozi uvolňuje v krátkém okamžiku velké množství dusíku, díky této vlastnosti se používá jako hlavní složka iniciačních náloží do airbagů v automobilech.

**Oxid sodný**  $\text{Na}_2\text{O}$  se používá jako tavivo při přípravě keramických glazur.

**Peroxid sodný** se používá jako součást pracích prášků a k přípravě bělicích lázní na hedvábí, vlnu, umělé hedvábí, slámu, peří, vlasy, štětiny, mořské houby, dřevo, kosti a slonovinu. Také se používá pro poutání vzdušného oxidu uhličitého v ponorkách a dýchacích přístrojích pro potápěče pod názvem Oxon. Nalézá také využití jako energetické oxidační činidlo. Využívá se též v pyrotechnice - barví plamen sytě žlutě.

**Sulfid sodný**  $\text{Na}_2\text{S}$  se používá v koželužství k odchlupování kůží a sloužil jako jedna z výchozích surovin po výrobu bojové látky yperit.

**Amid sodný**  $\text{NaNH}_2$  je základní surovinou po výrobu **kyanidu sodného**  $\text{NaCN}$ , který se využívá zejména k loužení zlata.

**Jodid sodný**  $\text{NaI}$  se používá k výrobě luminoforů halogenidových výbojek.

**Chlorečnan sodný**  $\text{NaClO}_3$  se dříve používal jako herbicid (Travex).

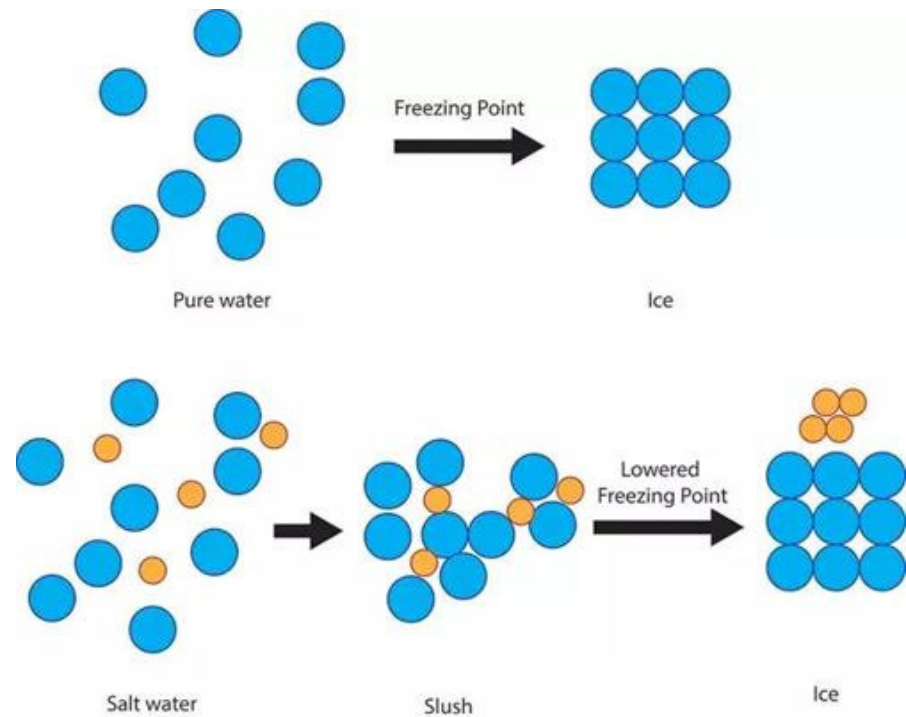
**Dusitan sodný**  $\text{NaNO}_2$  je hlavní součástí detekčních trubiček PT-381/1 a PT-27 k důkazu bojových chemických látek DM (*adamsit*) a CR. Používá se také ke konzervaci masa či jiných potravin (E 250), ačkoliv je podezřelý z karcinogenity.

**Dusičnan sodný**  $\text{NaNO}_3$  (chilský ledek) se používá jako hnojivo, v potravinářství jako konzervační přísada do masných výrobků (E 251) a také v pyrotechnice jako okysličovadlo.

**Chlorid sodný** NaCl (sůl kamenná, kuchyňská sůl) patří již od dávných dob k běžně využívaným chemikáliím, především jako nezbytná součást lidské potravy. V běžném životě se tak s kuchyňskou solí setkáme nejčastěji v kuchyni. V současné době nalézá NaCl řadu průmyslových uplatnění. Získává se dolováním kamenné soli (halitu) nebo odpařováním vody z mořské vody. ledu Vodný roztok NaCl (**solanka**) se používá jako chladicí médium: ke směsi vody a se přidává pevný NaCl. Působením soli dochází k tání ledu a roztok se ochlazuje.

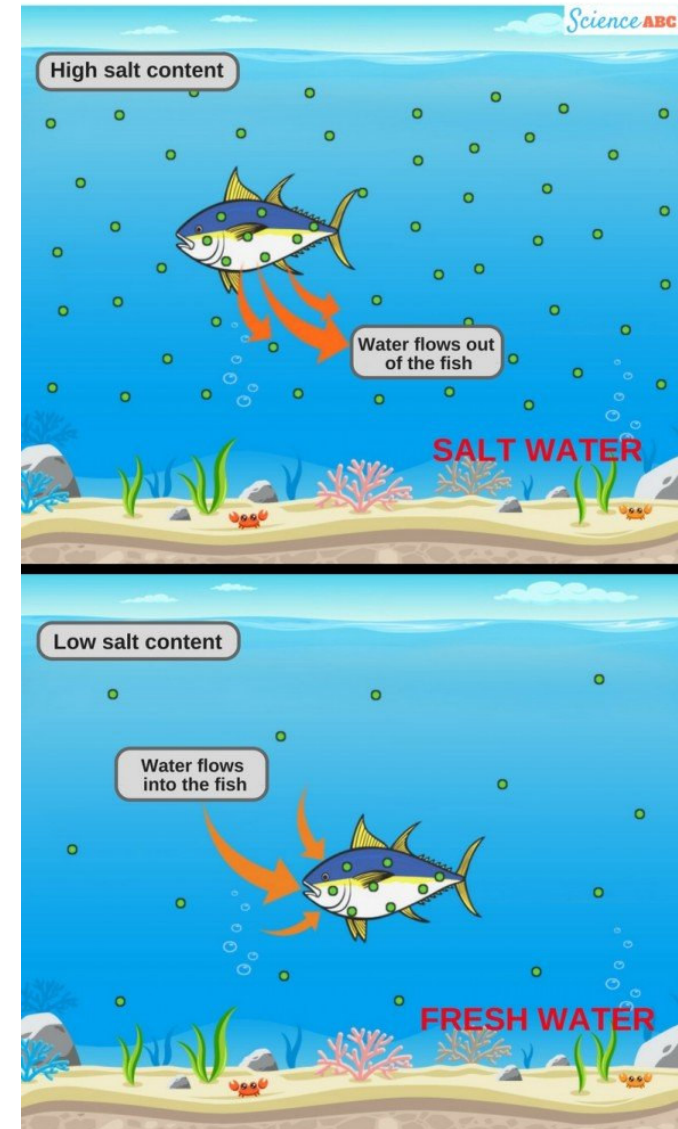
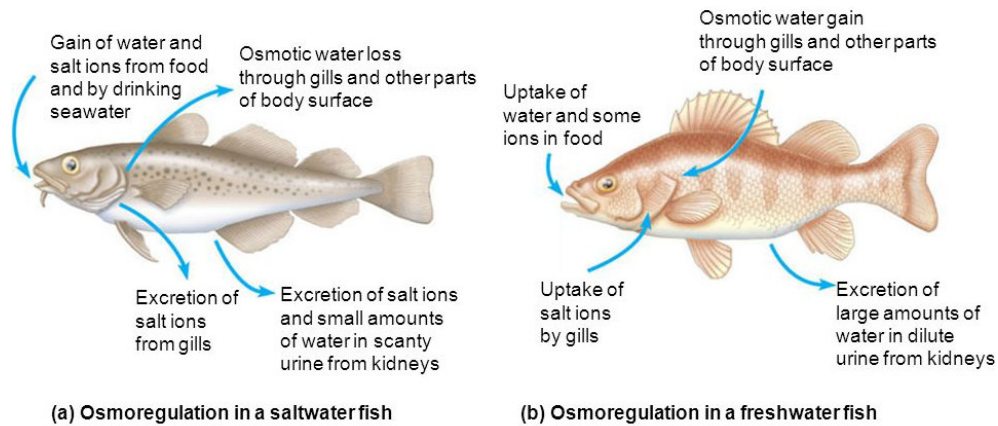
### ***Solení komunikací***

Roztok NaCl má podstatně nižší teplotu tuhnutí než voda, takže osolený led při teplotě okolo 0 °C má tendenci roztát. Teplota, do které solení prakticky funguje je zhruba -7 °C.





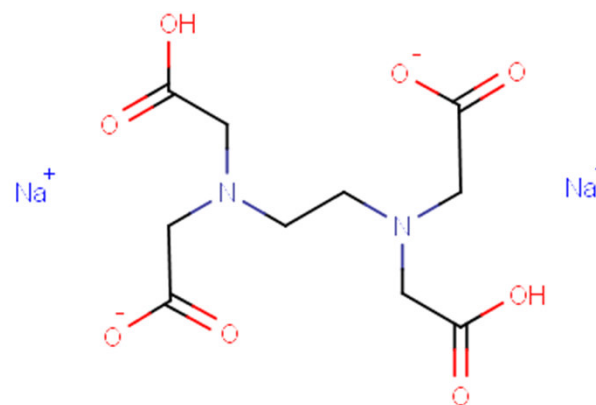
Obsah soli ve vodě má významný vliv na osmoregulaci živočichů. Sladkovodní ryby nemohou přežít v mořské vodě a naopak.



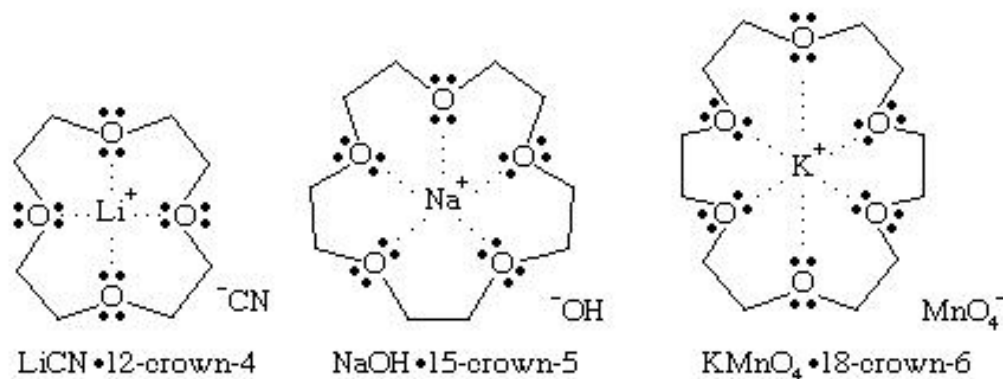
Sůl je inhibitorem růstu mikroorganismů, protože zbavuje jejich buňky vody vlivem osmotického jevu. Koncentrace soli v mase, potřebná pro eliminaci nežádoucích bakterií, by měla být cca 20%. U uzených potravin může být množství soli nižší.



**Disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA)** je pod názvem "Komplexon III" (*Chelaton 3*) využívána v analytické chemii jako základní činidlo pro komplexometrické (*chelatometrické*) stanovení celé řady kovových prvků, tetrasodná sůl stejné kyseliny je pod obchodním názvem "Syntron B" používána jako chelatační činidlo k úpravě vody a k výrobě pracích a čistících prostředků.



Organické komplexy sodných sloučenin - **crowny a kryptáty**.



**Sodná sůl kyseliny dichlorizokyanurové**  $C_3Cl_2N_3NaO_3$  slouží jako zdroj aktivního chloru v bazénové chemii.

**Cyklohexylsulfan sodný** je pod názvem cyklamát sodný používán jako umělé sladidlo,

Sodná sůl kyseliny glutamové je pod názvem **glutaman sodný** využívána jako potravinářský doplněk E 621.

**Benzoan sodný** se přidává do hořčice jako konzervační prostředek.

**Sodné alkoholáty** (např. ethanolát sodný) se používají jako silná organická redukční činidla.

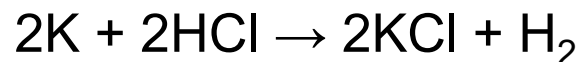
# Draslík

je stříbřitě bílý, lesklý, velmi měkký neušlechtilý kov. Jako ostatní alkalické kovy, je také draslík značně reaktivní chemický prvek, s fluorem, chlorem, bromem i jodem reaguje explozivně již za normální teploty za vzniku draselných halogenidů  $KX$ . Se sírou, selenem a tellurem se slučuje při teplotě  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  na chalkogenidy draslíku  $K_2X$ . Na vlhkém vzduchu se rychle pokrývá vrstvou hydroxidu draselného  $KOH$ .

Reakce draslíku s vodou probíhá prudce za vzniku vodíku a hydroxidu. Zapálen shoří na oranžový superperoxid  $KO_2$ , v atmosféře ozonu shoří za vzniku nestabilního tmavě červeného ozonidu draselného  $KO_3$ .

Při teplotě přes  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  reaguje s vodíkem za vzniku hydridu draselného  $KH$ . S kapalným amoniakem reaguje draslík již za velmi nízkých teplot za vzniku tmavě modrého hexaaminkomplexu  $[K(NH_3)_6]$ , s plynným  $NH_3$  se při teplotě přes  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  slučuje na amid draselný  $KNH_2$ , s červeným fosforem reaguje při teplotě okolo  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  za vzniku zeleného, snadno hydrolyzujícího fosfidu draselného  $K_3P$ . Již za laboratorní teploty ochotně reaguje s oxidem dusičitým  $NO_2$  za vzniku dusitanu sodného  $KNO_2$ . Roztavený draslík se ochotně slučuje s arsenem a antimonem na arsenid draselný  $K_3As$  a antimonid draselný  $K_3Sb$ .

Reakce draslíku s neoxidujícími kyselinami probíhá prudce exotermně za vzniku draselné soli a vývoje vodíku:



Draslík je velmi silné redukční činidlo, při jeho reakci s koncentrovanou kyselinou sírovou dochází k redukci síry o 8 oxidačních stupňů za vzniku draselné soli a vývoje sirovodíku:



Při reakci draslíku se zředěnou kyselinou sírovou vzniká vedle draselné soli oxid siřičitý a elementární síra:



V laboratoři lze však také připravit sloučeniny (tzv. superbáze), ve kterých může mít draslík draslidový anion  $\text{K}^-$ . K tomu může dojít, protože draslík tak zaplní s-orbital a vytvoří stabilní elektronovou konfiguraci. Takovéto sloučeniny jsou však velmi nestabilní, protože draslík má nízkou ionizační energii, ale velmi vysokou elektronovou afinitu, proto dojde velmi snadno k oxidaci, a tak tyto sloučeniny patří mezi nejsilnější redukční činidla. Velmi rychle až explozivně reaguje draslík s kyslíkem na superoxid draselný a vodou na hydroxid draselný

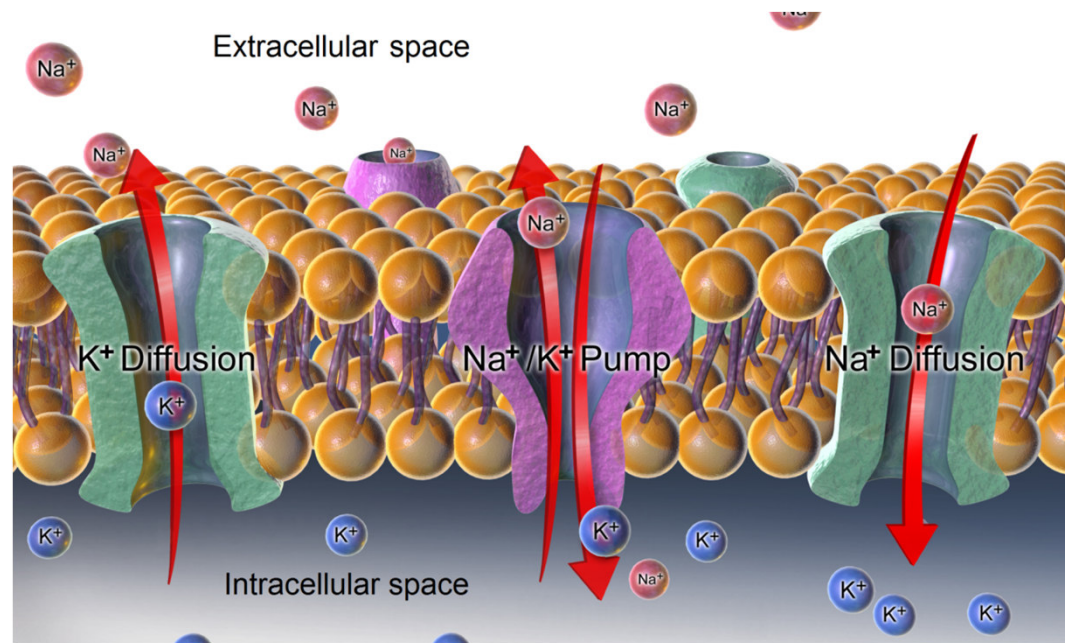
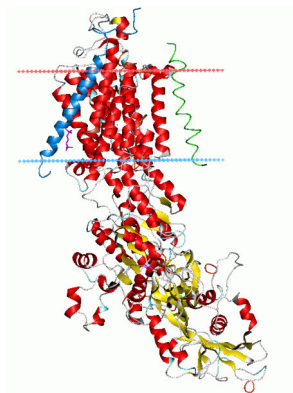
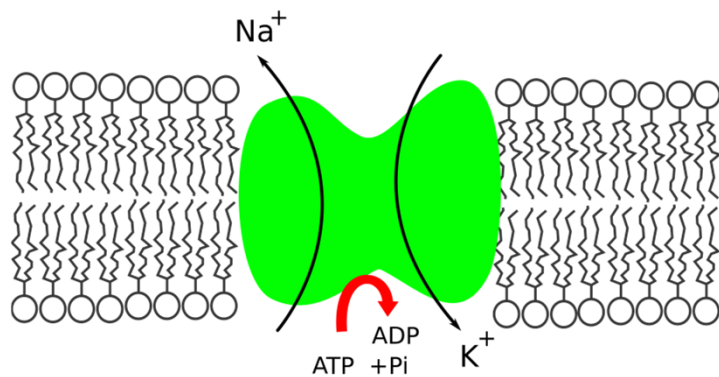


Většina sloučenin draslíku je dobře rozpustná ve vodě, mezi nerozpustné sloučeniny draslíku patří tetrachloroplaticitan draselný  $K_2[PtCl_6]$ , velice omezeně rozpustný je hexabromoplaticitan draselný  $K_2[PtBr_6]$  a jodistan draselný  $KIO_4$ . Vodné roztoky draselných solí bývají bezbarvé, pokud není jejich zbarvení způsobeno barevným aniontem. Jednou z mála známých barevných draselných solí je světle žlutý dusitan draselný  $KNO_2$ .

V přírodě se volný draslík nevyskytuje, přítomen je vždy vázaný ve sloučeninách, ve kterých vystupuje výhradně jako jednomocný kation  $K^+$ .

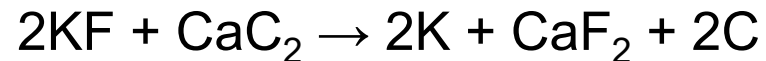
Draslík spolu se sodíkem patří mezi biogenní prvky a poměr jejich koncentrací v buněčných tekutinách je významným faktorem pro zdravý vývoj organismu. Obvykle je zdůrazňována významná role draslíku, naopak vysoká konzumace sodných solí je pokládána za zdraví ohrožující. Vyšší koncentrace draslíku je v lidském těle uvnitř buněk, k uvolňování ven dochází pomocí draslíkových kanálů při přenosu vzruchu.

**Sodno-draselná pumpa** (též  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ ) je transmembránový protein pracující jako buněčná pumpa. Spotřebovává ATP, načež několikrát mění svou konformaci (prostorové uspořádání) a přesouvá ionty sodíku a draslíku přes buněčnou membránu, a to proti koncentračnímu gradientu. Zatímco sodík je tedy transportován ven z buňky, draslík je naopak pumpován dovnitř.



Průměrný obsah draslíku v zemské kůře činí 2,35 % hmot., je však více rozptýlen než Na. Nejvíce draslíku je obsaženo v křemičitanech a v ložiscích chloridu draselného (sylvín). Další významné minerály draslíku jsou **sylvinit**  $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$ , **karnalit**  $\text{MgCl}_2\cdot\text{KCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , **orthoklas**  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  a **kainit**  $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Kromě významného podílu draslíku v mořské soli jej nalézáme také téměř ve všech podzemních minerálních vodách.

Průmyslová výroba draslíku se provádí termickou **redukcí taveniny chloridu draselného KCl kovovým sodíkem** nebo **redukcí fluoridu draselného karbidem vápníku** - Griesheimerův proces výroby draslíku. Griesheimerův proces redukce probíhá podle rovnice:



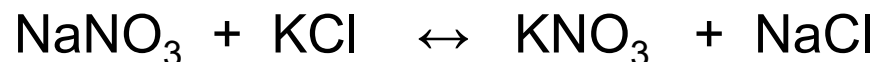
Do roku 1950 se draslík vyráběl podle původní Davyho metody **tavnou elektrolýzou KCl nebo KOH**, v omezené míře se draslík připravoval **termickým rozkladem vinného kamene** (*draselná sůl kyseliny vinné*)  $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOK}$ .

Volný draslík nemá významné přímé využití (redukční činidlo v organické syntéze a analytické chemii), velmi důležité jsou však jeho sloučeniny. Perspektivní využití může kapalný draslík najít jako chladivo v doposud experimentálních jaderných reaktorech moderovaných vodíkem.

**KOH** má podobné použití jako u NaOH, ale pro jeho vyšší cenu se používá jen ve specifických případech, např. při výrobě mýdel reakcí s vyššími tzv. mastnými kyselinami. Draselná mýdla jsou většinou tekutá, na rozdíl od sodných, která jsou téměř všechna pevná. Hydroxid draselný se také používá při výrobě léčiv, celulosy, papíru, umělého hedvábí a oxidu hlinitého.

**KClO<sub>3</sub>** podporuje hoření (silné ox. činidlo), ve směsi s org. látkami probíhá prudká (explosivní) reakce, která může být iniciována zahřátím nebo nárazem

**KNO<sub>3</sub>** draselný ledek (hnojivo), připravuje se konverzí levnějšího ledku chilského:



KNO<sub>3</sub> býval v minulosti důležitou surovinou pro přípravu černého střelného prachu.

**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** (potaš), bezvodý či dihydrát, význam při výrobě mýdel, při výrobě skla, v textilním a papírenském průmyslu, jako součást pracích prášků, při výrobě pigmentů, v barvířství a běličství a při praní vlny, v chemické analýze ve směsi se sodou k tavení analyzovaných látek. Používá se také pro přípravu kyanidu draselného.

**Kyanatan draselný**  $\text{KOCN}$  je účinnou složkou selektivního herbicidu *Alisan* a využívá se ve veterinární medicíně.

**Fulminát draselný**  $\text{KCNO}$  se využívá k výrobě zápalek do perkusních zbraní.

**Sulfid draselný**  $\text{K}_2\text{S}$  se využívá v kožním lékařství.

**Pentasulfid didraselný**  $\text{K}_2\text{S}_5$  se používá k patinování slitin mědi a slouží k výrobě léčiv.

**Síran draselný** se používá při výrobě skla, kamence draselného a využívá se i jako hnojivo.

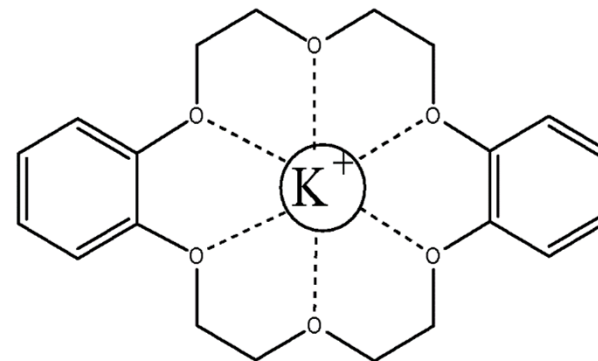
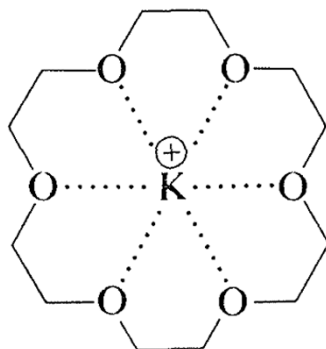
**Manganistan draselný** („hypermangan“) a **dichroman draselný** = oxidační činidla.

Mezi organické sloučeniny draslíku patří zejména draselné soli organických kyselin a **draselné alkoholáty**.

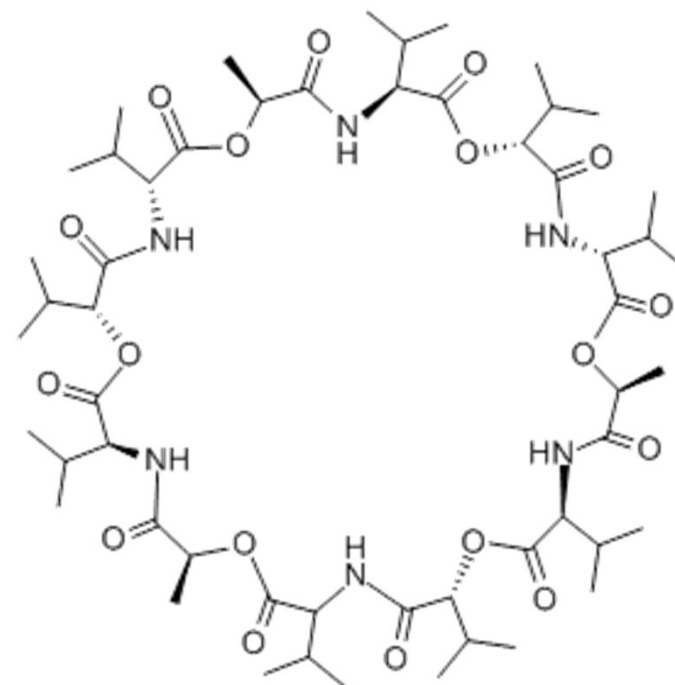
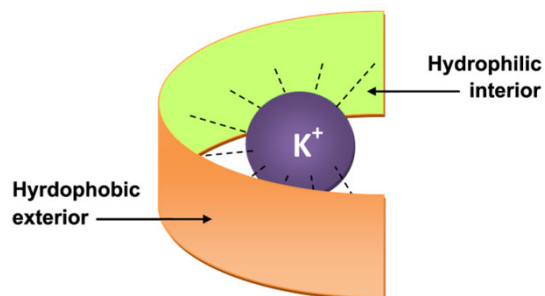
**Vinan sodno-draselný**  $\text{KOOCC}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COONa}$  (*Seignettova sůl*) je složkou Fehlingova činidla, které slouží k analytickému důkazu ketonů a aldehydů.

**Acetát draselný**  $\text{CH}_3\text{COOK}$  je dehydratačním prostředkem při výrobě bezvodého ethanolu a jako konzervant E 261 se používá v potravinářství.

K dalším draselným sloučeninám patří organické komplexy draselných sloučenin tzv. crowny a kryptáty.

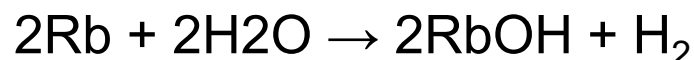


**Valinomycin** = peptid používaný k přenosu iontů K (iontově selektivní elektrody) a jako antibiotikum.

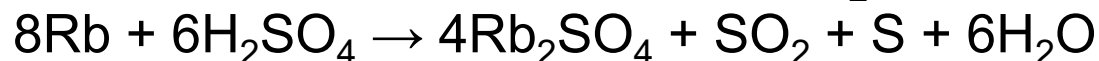
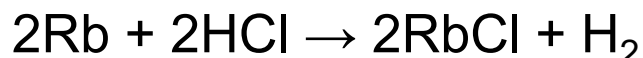


# Rubidium

je velmi měkký, stříbrobílý neušlechtilý kov. Podobně jako další alkalické kovy je i rubidium mimořádně reaktivní chemický prvek. Na vzduchu je nestálé, pokrývá se vrstvou hydroxidu. V atmosféře kyslíku shoří na superoxid  $\text{RbO}_2$ , v atmosféře ozonu shoří za vzniku nestabilního červeně zbarveného ozonidu rubidného  $\text{RbO}_3$ . S vodou reaguje velmi prudce a bouřlivě za vzniku hydroxidu rubidného a vodíku:

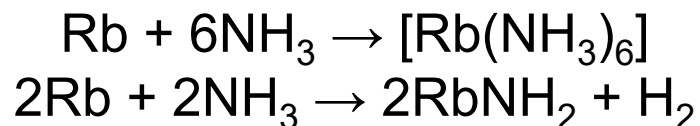


Prudce reaguje s kyselinami za vzniku rubidné soli:

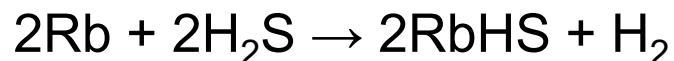


S vodíkem se při teplotě nad  $300^\circ\text{C}$  slučuje za vzniku reaktivního hydridu  $\text{RbH}$ , který je i na suchém vzduchu samozápalný. Za laboratorní teploty se explozivně slučuje s halogeny na halogenidy  $\text{RbX}$ . Se selenem a tellurem reaguje za vzniku selenidu rubidného  $\text{Rb}_2\text{Se}$  a telluridu rubidného  $\text{Rb}_2\text{Te}$  již při teplotě  $-40^\circ\text{C}$ , ale se sírou se na sulfid rubidný  $\text{Rb}_2\text{S}$  slučuje až po zahřátí na teplotu  $110^\circ\text{C}$ .

S kapalným amoniakem reaguje již při teplotě  $-40^{\circ}\text{C}$  za tvorby tmavě modrého hexaaminrubidného komplexu, při vyšších teplotách tvoří s plynným amoniakem amid rubidný:



Se sirovodíkem rubidium reaguje za vzniku hydrogensulfidu rubidného:



Většina sloučenin rubidia je ve vodě dobře rozpustná, téměř nerozpustný je hexafluorkřemičitan rubidný  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$ .

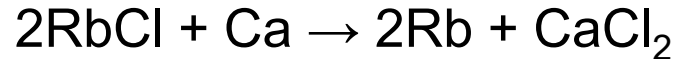
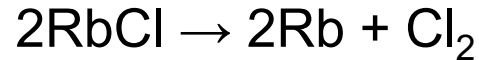
V přírodě se volné rubidium nevyskytuje, je znám pouze jeho výskyt ve sloučeninách, ve kterých vystupuje výhradně v oxidačním stupni I jako kation  $\text{Rb}^+$ .

Rubidium ve stopových množstvích doprovází ostatní alkalické kovy, např. cesium v polucitu nebo draslík v karnalitu.

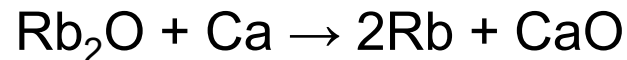
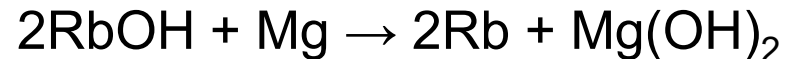
Nejdůležitějším zdrojem pro průmyslovou výrobu rubidia je uhličitan rubidný  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , který je hlavní součástí odpadních produktů po rafinaci lithia.



Výroba rubidia se provádí tavnou elektrolýzou chloridu rubidného RbCl nebo jeho **termickou redukcí vápníkem**:



Mezi další způsoby výroby rubidia patří **redukce** hydroxidu rubidného **hořčíkem** nebo redukce oxidu rubidného **vápníkem**:



Vzhledem ke své mimořádné nestálosti a reaktivitě má kovové rubidium jen minimální praktické využití.

Kovové rubidium se používá při výrobě fotočlánků (*termoiontové konvertory*) díky nízkému ionizačnímu potenciálu. Zároveň je proto perspektivním médiem pro iontové motory jako pohonné jednotky kosmických plavidel. Důležité využití nachází rubidium při odstraňování zbytků plynů z vakuových trubíc a jako součást přesných atomových hodin v satelitech GPS. Stále stoupá význam rubidia ve výzkumu a vývoji supravodivých materiálů.

Izotop  $^{82}\text{Rb}$  se využívá v medicíně v pozitronové emisní tomografii (PET) v kombinaci s CT angiografií.

Izotop  $^{87}\text{Rb}$  s přirozeným výskytem 27,8 % je mírně radioaktivní, rozpadá se s poločasem  $4,92 \times 10^{10}$  roku za vzniku izotopu  $^{87}\text{Sr}$  a uvolnění  $\beta$ -záření. Toho se v geologii využívá k datování stáří hornin.

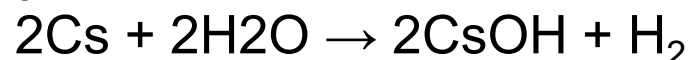
Soli rubidia se přidávají do směsí **zábavné pyrotechniky** a barví vzniklé světelné efekty do fialova.

**Oxid rubidný**  $\text{Rb}_2\text{O}$  se používá jako sklářská přísada pro zvýšení tvrdosti skla.

# Cesium

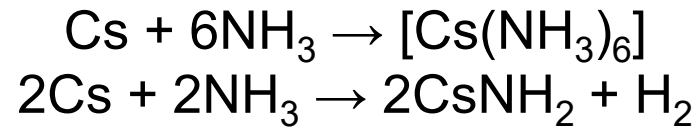
je modrobílý, lesklý, na vzduchu nestálý kov. Ze všech kovů je cesium nejměkčí. Cesium je ze všech alkalických kovů nejreaktivnější chemický prvek a má silně elektropozitivní charakter. Ve sloučeninách cesium vystupuje výhradně jako bezbarvý kation  $\text{Cs}^+$ . Naprostá většina sloučenin cesia je ve vodě dobře rozpustná, výjimku tvoří nerozpustné podvojně halogenidy cesia s železem, mědí, kadmiem, antimonem, olovem a bismutem, manganistan cesný  $\text{CsMnO}_4$  a terafluoroboritan cesný  $\text{CsBF}_4$ .

Na vzduchu se cesium samovolně vznítí a shoří za vzniku superoxidu  $\text{CsO}_2$ , v atmosféře ozonu hoří za vzniku červeného nestabilního ozonidu cesného  $\text{CsO}_3$ . S vodou i s ledem reaguje cesium velmi prudce, až explozivně, za vzniku hydroxidu cesného  $\text{CsOH}$ , který je ze všech hydroxidů alkalických kovů nejsilnější žíravinou:



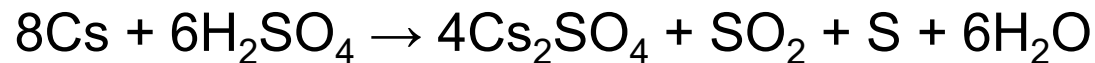
S vodíkem se slučuje za vzniku tuhého, prudce reaktivního hydridu  $\text{CsH}$ , který je i na suchém vzduchu samozápalný. S halogeny reaguje již za laboratorní teploty, se selenem a tellurem se slučuje i za teplot hluboko pod bodem mrazu. Se sírou reaguje již za teploty  $100^\circ\text{C}$ .

Reakce cesia s kapalným amoniakem probíhá za vzniku hexaamincésného komplexu, s plynným amoniakem reaguje za vzniku amidu cesného:



Cesium je silné redukční činidlo, působením cesia je možné připravit **aurid cesný CsAu**, unikátní sloučeninu, ve které se ušlechtilý kov zlato vyskytuje v oxidačním stupni -I, stejnou vlastnost má pouze rubidium.

Redukční vlastnosti cesia se projevují také v jeho reakci se zředěnou kyselinou sírovou, při které dochází k vyredukování elementární síry:



S galliem, indiem a thoriem tvoří intermetalické sloučeniny, které se vyznačují fotocitlivými vlastnostmi.

V přírodě se elementární cesium nevyskytuje, ve formě sloučenin ve stopových množstvích doprovází ostatní alkalické kovy.

Výroba cesia se provádí **tavnou elektrolýzou chloridu nebo hydroxidu cesného**. Chlorid cesný potřebný pro elektrolýzu se připravuje loužením polucitu kyselinou chlorovodíkovou s malým přídavkem kyselin fluorovodíkové a bromovodíkové. Produktem loužení není čistý chlorid cesný, ale směs  $\text{CsSbCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{I}Cl$  a  $[\text{CS}_2(\text{CeCl}_6)]$ , ze kterých se čistý chlorid cesný připravuje frakční krystalizací a následnou hydrolyzou. Další možností je alkalické tavení rudy se směsí  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaCl}_2$  nebo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{NaCl}$ . Produktem alkalického tavení je  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , který se reakcí s  $\text{HCl}$  převádí na chlorid cesný.

Dalším způsobem výroby cesia je **loužení polucitu** v 40% kyselině sírové, cesium přejde do roztoku ve formě kamence  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

Posledním způsobem výroby je **přímá redukce policitu** pomocí sodíku, draslíku, vápníku nebo zirkonia, redukce probíhá ve vakuu nebo ve velmi zředěné atmosféře argonu při teplotách mezi 640 - 700°C. Produktem je kovové cesium o čistotě přesahující 98%, hlavní znečišťující příměsí je rubidium.

Kovové cesium je také možné získat **redukci** uhličitanu, hydroxidu nebo hlinitanu **roztaveným hořčíkem** ve vodíkové atmosféře nebo **redukci vápníkem** ve vakuu. V minulosti se kovové cesium připravovalo také **redukci chromanu cesného** kovovým zirkoniem.

Kromě minerálů je hlavním zdrojem cesia pro jeho výrobu uhličitan cesný  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , který společně s uhličitanem rubidným  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  vzniká jako odpadní produkt při rafinaci lithia. Na velmi vysokou čistotu se surové cesium rafinuje termickým rozkladem azidu cesného  $\text{CsN}_3$  při teplotě  $390^\circ\text{C}$ . Azid cesný se připravuje reakcí rozpustných solí cesia s azidem barnatým  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ .

Zpočátku nemělo cesium významnější praktické využití, od roku 1920 se začalo využívat při výrobě elektronek jako *getter*, tj. látka sloužící k odstraňování zbytků kyslíku při evakuaci skleněných trubic a baněk.

V současnosti se cesium ve formě intermetalické sloučeniny  $\text{KCsSb}$  používá k výrobě citlivé vrstvy fotoelektrických článků do přístrojů pro noční vidění.

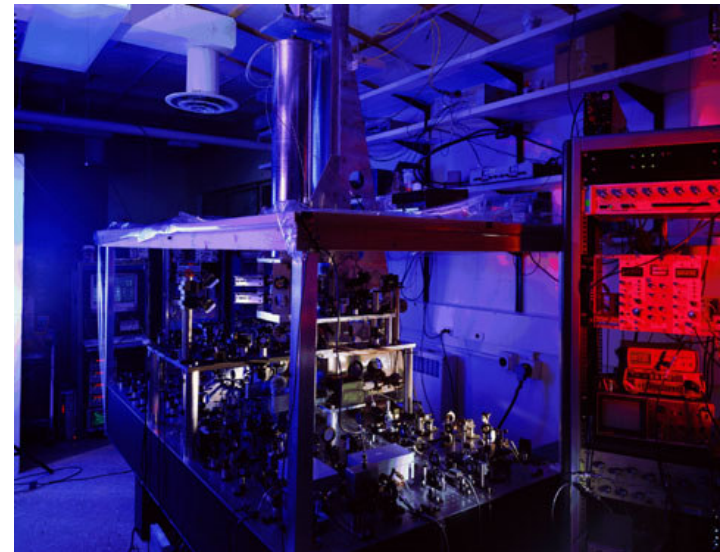
Jeho nízký ionizační potenciál dává možnost jeho uplatnění ve **fotočláncích**, sloužících pro přímou přeměnu světelné energie v elektrickou.

Zároveň je proto perspektivním médiem pro **iontové motory**, jako pohonné jednotky vesmírných plavidel, dále ke konstrukci elektronek a fotonek (jako jediný kov vyzařuje elektrony při osvětlení světlem všech barev)

Při **výrobě katodových trubic**, pracujících s nízkotlakou náplní inertního plynu, se užívá cesia jako getru, tj. látky sloužící k zachycení a odstranění posledních zbytků přimíšených reaktivních plynů.

Používá se do přístrojů pro noční vidění, ve fotonásobičích elektronů a v televizních přijímačích.

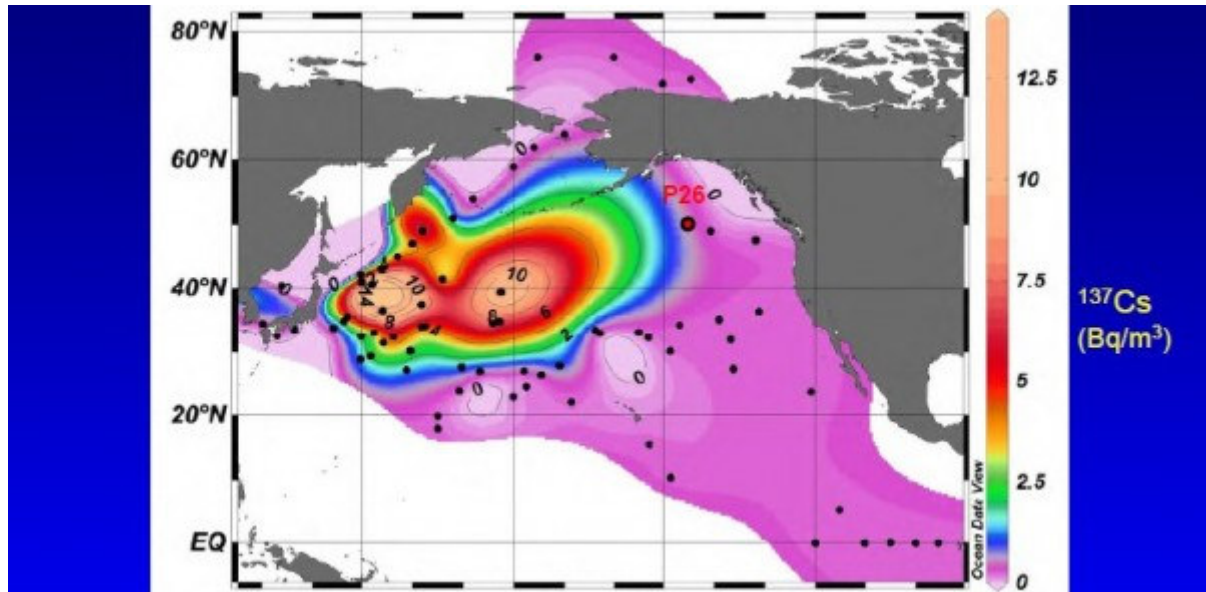
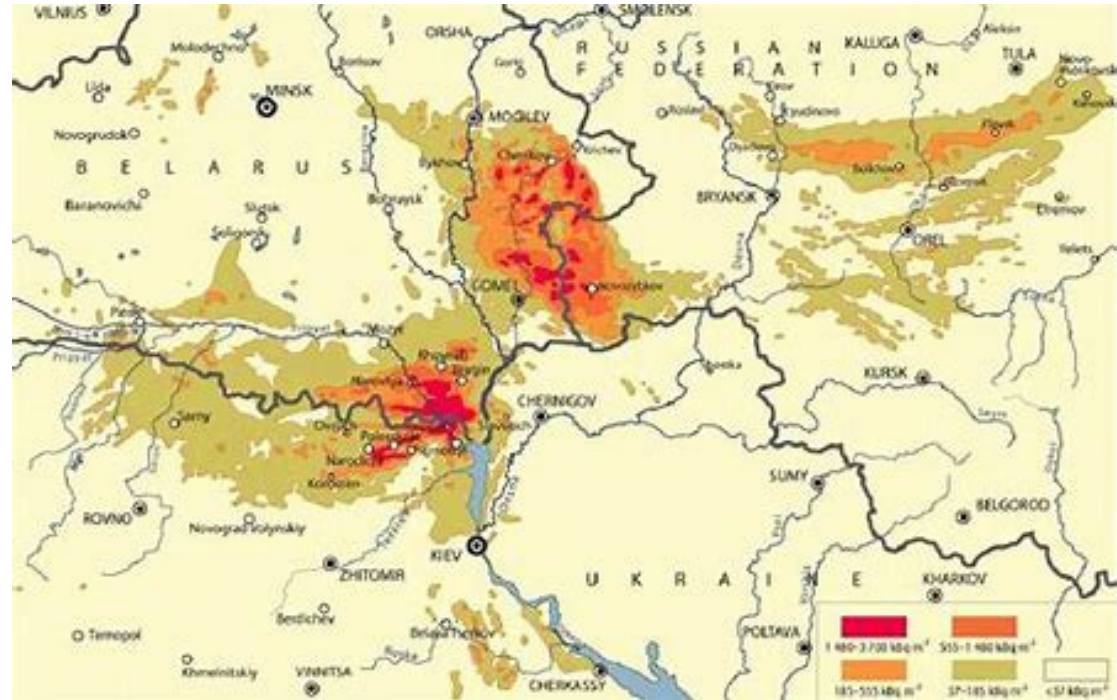
Izotop  $^{133}\text{Cs}$  je součástí **atomových hodin**. Ty využívají atomové rezonance a jejich přesnost je taková, že se rozcházejí maximálně o sekundu za 158 milionů let.



Radioaktivní izotop  $^{137}\text{Cs}$  se využívá v nedestruktivním zkoušení materiálů a výrobků (defektoskopii), v medicíně při ozařování rakovinných nádorů a při radiační sterilizaci potravin.

$^{137}\text{Cs}$   
(poločas cca 30 let)

Byl přítomen v atmosféře  
následkem havárie jaderné  
elektrárny v Černobylu na  
Ukrajině a také po zkouškách  
jaderných zbraní na  
tichomořských ostrovech  
(USA, Francie).





**Cs<sub>2</sub>O** je součástí katalyzátorů některých chemických reakcí (*výroba kyseliny akrylové, styrenu, methanolu, antrachinonu, anhydridu kyseliny ftalové apod.*). Cesium dopované katalyzátory na bázi oxidů přechodných kovů se používají při oxidaci SO<sub>2</sub> na SO<sub>3</sub> při výrobě kyseliny sírové.

**CsOH**, velmi agresivní hydroxid, je hlavní složkou leptacích lázní při výrobě polovodičů a slouží k odsiřování některých druhů těžké ropy.

Jeho rozpouštěním v kyselině mravenčí se připravuje **mravenčan cesný** HCOOCs, který se používá k přípravě velmi hustých roztoků pro výplachy podmořských ropných vrtů (má hustotu až 2,3 g·cm<sup>-3</sup>).

Krystalický **jodid** a **bromid cesný** se používají na výrobu citlivých vrstev scintilačních přístrojů, zejména k detekci paprsků γ a Rentgenového záření.

**Síran cesný** Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a **trifluoracetát cesia** CF<sub>3</sub>COOCs se využívají k úpravě hustoty roztoků při separaci virů a nukleových kyselin pomocí ultracentrifugy.

**Chlorid cesný** se používá jako protijed při otravách sloučeninami arsenu.

**Jodid cesný** CsI slouží jako luminofor v halogenidových výbojkách.

**Dusičnan cesný** CsNO<sub>3</sub> se používá v pyrotechnice - barví plamen modře.

# Francium

je radioaktivní kovový prvek. Nejstabilnější izotop francie  $^{223}\text{Fr}$  má poločas rozpadu 21 minut. V přírodě francium vzniká radioaktivním rozpadem aktinia.

Za pokojové teploty je francium pevný kov **s nejnižší hodnotou elektronegativity**. Ve sloučeninách vystupuje francium pouze jako kation  $\text{Fr}^+$ . Fluorid francie ( $\text{FrF}$ ) je sloučeninou s největším rozdílem elektronegativity mezi vázanými prvky. Je velmi reaktivní a jeho sloučeniny se svými vlastnostmi podobají sloučeninám cesia. Téměř všechny soli francie jsou ve vodě rozpustné.

Francium se dobře rozpouští v minerálních kyselinách za vzniku francné soli příslušné kyseliny a vodíku, s vodou reaguje za vzniku hydroxidu francného  $\text{FrOH}$  a vodíku, v atmosféře kyslíku shoří na hyperoxid francný  $\text{FrO}_2$  a ochotně reaguje s halogeny.

Praktické využití kovové francie ani sloučeniny francie nemají.

# PŘECHODNÉ PRVKY

## Umístění v PS:

- zaujímají d-blok v tabulce PS
- vytvářejí 10 3-členných skupin počínající

**Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn**

Obě krajní skupiny tj. skupina Sc a Zn mají částečně chování prvků nepřechodných

- u skupiny Zn: prvky v chem. vazbě **neuplatňují el. z d-orbitalů**
- u skupiny Sc: prvky **pouze ox.č. III**, navíc velký kation  $M^{3+}$  připomíná kationty prvků z bloku **s** nebo **p**.

Na rozdíl od prvků bloku **s** a **p** obsazují kovy z **d**-bloku větší počet orbitalů se stejným vedlejším kvantovým číslem

⇒ větší obdoba chemického chování ve vodorovném směru.

# Přechodné kovy

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	<b>H</b>	<i>ns</i>												<i>np</i>			<b>He</b>	
2	<b>Li</b>	<b>Be</b>										<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>	
3	<b>Na</b>	<b>Mg</b>										<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>	
4	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
5	<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
6	<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>Lu</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
7	<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Lr</b>	<b>Rf</b>	<b>Ha</b>													

*(n-1) d*

vnitřně přechodné

Lanthanoidy

<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>
<b>Ac</b>	<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>

Aktinoidy

# Elektronová konfigurace

21	Sc	$4s^2 3d^1$
22	Ti	$4s^2 3d^2$
23	V	$4s^2 3d^3$
24	Cr	$4s^1 3d^5$
25	Mn	$4s^2 3d^5$
26	Fe	$4s^2 3d^6$
27	Co	$4s^2 3d^7$
28	Ni	$4s^2 3d^8$
29	Cu	$4s^1 3d^{10}$
30	Zn	$4s^2 3d^{10}$

39	Y	$5s^2 4d^1$
40	Zr	$5s^2 4d^2$
41	Nb	$5s^1 4d^4$
42	Mo	$5s^1 4d^5$
43	Tc	$5s^1 4d^6$
44	Ru	$5s^1 4d^7$
45	Rh	$5s^1 4d^8$
46	Pd	$5s^0 4d^{10}$
47	Ag	$5s^1 4d^{10}$
48	Cd	$5s^2 4d^{10}$

71	Lu	$6s^2 4f^{14} 5d^1$
72	Hf	$6s^2 4f^{14} 5d^2$
73	Ta	$6s^2 4f^{14} 5d^3$
74	W	$6s^2 4f^{14} 5d^4$
75	Re	$6s^2 4f^{14} 5d^5$
76	Os	$6s^2 4f^{14} 5d^6$
77	Ir	$6s^2 4f^{14} 5d^7$
78	Pt	$6s^1 4f^{14} 5d^9$
79	Au	$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
80	Hg	$6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Rozdělení na 3 řady:

4.perioda (1.řada přechodných kovů)

5.perioda (2.řada přechodných kovů)

6.perioda (3.řada přechodných kovů)

Zvlášť vyčleněny z d-bloku:

- **Lanthanoidy** - prvky stojící za La s at. č. 58 - 71
- **Aktinoidy** - prvky stojící za Ac s at. č. 90 - 103

Velká podobnost i ve skupinách, největší podoba je mezi prvky 2. a 3. přechodné řady - způsobeno **tzv. lanthanoidovou kontrakcí**

- obsazování 7 orbitalů 4f spojeno s kontrakcí atomů lanthanoidů, která zhruba odpovídá průměr. přírůstku ve velikosti atomů při přechodu od 5. periody (2. přech. řady) k 6. periodě (3. přech. řadě)

⇒ mezi prvky 1. a 2. přech. řady je přírůstek ve velikosti atomového poloměru cca  $0.1-0.2 \times 10^{-10}$  m

*ale* mezi prvky 2. a 3. přech. řady se prakticky neliší. Např.:

**Ti**      **$1.45 \times 10^{-10}$  m**

**Zr**      **$1.60 \times 10^{-10}$  m**

**Hf**      **$1.59 \times 10^{-10}$  m**

⇒ obdoba v chem. vlast. prvků 2. a 3. přech. řady

# Základní vlastnosti

## oxidační čísla

- větší počet el. ve větším počtu orbitů ve srovnání s nepřech. prvky se projevuje ve větším počtu ox.čísel
- elektrony snadno přecházejí mezi valenč. orbitály, proto jsou ox. čísla proměnlivá.  
⇒ velký počet a nestálost ox.čísel
- od skupiny Sc až ke skupině Mn se mohou uplatnit ve sloučeninách všechny valenč. elektrony, max. ox. číslo je skupinovým ox.číslem
- počínaje skupinou Fe ztrácejí přechodné prvky při svém velkém počtu el. tuto schopnost a max. ox. číslo je nižší než součet valenč.el. d a s (kromě Ru a Os)
- u triád Fe a platinových kovů nabývají význam ox.čísla II, III a IV

# Oxidační stavy

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
III	(II)	II	(II)	II	II	II	II	I	II
	III	III	III	III	III	III	(III)	II	
	IV	IV	(IV)	IV	(IV)			(III)	
		V	VI	(VI)	(VI)				
				VII					

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
III	IV	(III)	(II)	(II)	(II)	(II)	II	I	II
		IV	(III)	IV	III	III		III	
		V	(IV)	(V)	IV	IV			
			V	(VI)	VI	(VI)			

Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
III	IV	(IV)	(II)	IV	(II)	(I)	II	I	I
		V	(III)	(V)	III	(II)	IV	III	II
			(IV)	VI	IV	III			
			V	VII	VI	IV			
			VI		VIII	(VI)			



U sloučenin se skupin. ox. číslem přechod. kovu, při kterém nabývá prvek el. konfigurace vzácného plynu (tj. bez všech **d** a **s** el.) se uplatňuje obdoba v chování se sloučeninami nepřechodných prvků se stejným ox. číslem (pravidlo n+10).

- např. shodné chemické chování pro:

chromany - sírany

manganistany - chloristany

wolframany – tellurany

Při porovnání přechodných prvků 1. řady s přechod.prvky 2. a 3. řady - vzrůst stálosti vyšších ox. čísel s výjimkou skupin Sc, Ti a V (kde se uplatňují pouze skupin. ox. čísla) a pokles stálosti nižších ox. čísel.

⇒ důsledky: např. chroman je silným ox. činidlem ale wolframan je oxidoredukčně stálý, naopak sloučeniny  $\text{Cr}^{3+}$  stálé, ale wolframité nestálé (reduk. činidla)

S ox.číslem souvisí **kyselinotvornost** či **zásadotvornost** oxidů:

- se vzrůstajícím ox. číslem klesá zásadotvornost oxidů.

Např.  $\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}$  je zásadotvorný a rozpouští se v kyselinách za tvorby chromnatých solí,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  je amfoterní a tvoří  $\text{Cr}^{3+}$  soli v kyselém prostředí a chromitany  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  v alkalickém,  $\text{CrO}_3$  je pouze kyselinotvorný a poskytuje chromany nebo dvojchromany.

Všechny přechodné prvky jsou kovy, tvrdé, pevné, mají vysoké body tání i varu, dobré vodiče tepla i el. proudu, ve sloučeninách často paramagnetické

Charakteristická je schopnost tvořit komplexy (volné d orbitaly vytvářejí příznivé podmínky pro tvorbu koordinačních sloučenin)

⇒ kationty přechodných prvků jsou **komplexotvorné částice**

s nukleofilními molekulami či ionty tvoří **koordinační sloučeniny**

## Pravidlo n + 10

Existují podobnosti chemických vzorců a struktur pro stejné oxidační stavy mezi (*n*)-tým členem 1. periody přechodných (d-) prvků a (*n* + 10)-tým členem 3. periody nepřechodných (p-) prvků.

**P<sup>V</sup> a V<sup>V</sup>**: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> jsou silné báze, tvoří polymerní anionty P<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup> a V<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>4-</sup>. Také tvoří analogické oxochloridy POCl<sub>3</sub> a VOCl<sub>3</sub>, a soli obsahující obdobné fluoro-anionty PF<sub>6</sub><sup>-</sup> and VF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

**S<sup>VI</sup> a Cr<sup>VI</sup>**: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jsou isomorfní a existují dimerní anionty S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> a Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>. Prvky tvoří těkavé oxochloridy SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (b.t. -54 °C, b.v. 69 °C) a CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (b.t. -96 °C, b.v. 117 °C), které se rozkládají vodou. SO<sub>3</sub> i CrO<sub>3</sub> jsou silně kyselé pevné látky s nízkým bodem tání a reagující s vodou.

**Cl<sup>VII</sup> a Mn<sup>VII</sup>**: oxyanionty ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> a MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> jsou silná oxidační činidla a jejich soli jsou isomorfní. Oxidy Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> jsou silně explozivní kapaliny už při pokojové teplotě. Cl a Mn také tvoří oxidy v oxidačním stavu +4 (ClO<sub>2</sub> je plyn, MnO<sub>2</sub> je pevná látka).

Tyto podobnosti mezi prvky se odrážejí v krátké formě periodické tabulky.

		Group																										
		a	I	b	a	II	b	a	III	b	a	IV	b	a	V	b	a	VI	b	a	VII	b	a	VIII	b			
1	I	H	1																				He	2				
2	II	Li	3	Be	4	B	5	C	6	N	7	O	8	F	9								Ne	10				
3	III	Na	11	Mg	12	Al	13	Si	14	P	15	S	16	Cl	17								Ar	18				
4	IV	K	19	Ca	20	Sc	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25								Fe	26	27	Co	28	Ni
	V		29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36						Kr					
5	VI	Rb	37	Sr	38	Y	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46							
	VII		47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54						Xe					
6	VIII	Cs	55	Ba	56	57-71		Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78							
	IX		79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86						Rn					
7	X	Fr	87	Ra	88	89-103		Rf	104	Db	105	Sg	106	Bh	107	Hs	108	Mt	109	Ds	110							
	XI		111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og										

Higher oxides	$R_2O$	$RO$	$R_2O_3$	$RO_2$	$R_2O_5$	$RO_3$	$R_2O_7$	$RO_4$
Volatile hydrogen compounds			$[(RH_3)_x]$	$RH_4$	$RH_3$	$RH_2$	$RH$	

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

## II. B prvky

Zn



Cd

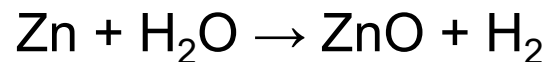


Hg

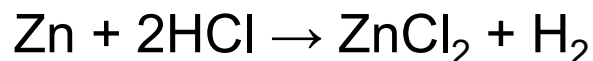


# Zinek

je modrobílý lesklý kov, při vyšších teplotách velmi tažný. Na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu. Při teplotě 60°C se zinek přímo slučuje s halogeny, při 130°C reaguje se sírou. Od teploty 400°C reaguje s fosforem a arsenem. S dusíkem přímo nereaguje, ale s amoniakem tvoří při teplotě 600°C nitrid  $Zn_3N_2$ . Se selenem a tellurem se slučuje až při teplotě 900°C. Při teplotě 700°C reaguje s vodní párou:



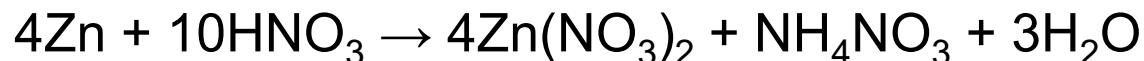
Zinek se dobře rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku:



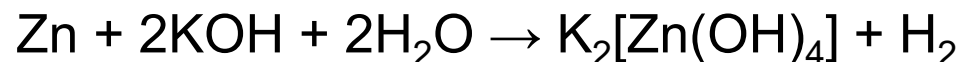
Reakce zinku s koncentrovanými oxidujícími kyselinami probíhají bez vývoje vodíku:



Reakce zinku s velmi zředěnou kyselinou dusičnou probíhá za vzniku dusičnanu amonného:



Zinek patří mezi amfoterní kovy, reakcí zinku s alkalickými hydroxidy vznikají alkalické tetrahydroxozinečnatany:



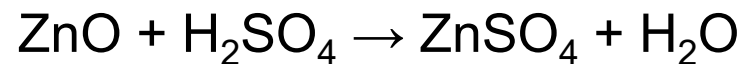
Zinek tvoří celou řadu sloučenin, ve kterých je znám pouze v oxidačním stupni II. Vodné roztoky solí zinku jsou bezbarvé s výjimkou lehce nažloutlého jodidu zinečnatého  $ZnI_2$ , nerozpustné sloučeniny zinku jsou bílé látky, mezi barevné výjimky patří nerozpustný světležlutý chroman zinečnatý  $ZnCrO_4$ . Zinek vytváří četné komplexní sloučeniny ve kterých se obvykle vyskytuje ve formě komplexního kationtu, tvorba komplexních aniontů zinku je méně obvyklá.

V přírodě se zinek nalézá ryzí a v rudách **smithsonit**  $ZnCO_3$ , **sfalerit**  $ZnS$ , **hemimorfit** (willemite)  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ , **zinkit**  $ZnO$  nebo **franklinit**  $ZnFe_2O_4$ . Pro průmyslovou výrobu zinku má dnes rozhodující význam smithsonit. Nenahraditelný je zinek pro lidský organismus.

Výroba zinku se prováděla suchým způsobem **redukci oxidu zinečnatého uhlíkem** v plynné fázi. Pro výrobu zinku suchým způsobem se používaly muflové pece různých konstrukcí (*slezská pec, belgická pec, porýnská pec*). Surovina pro muflové pece se připravovala tzv. "převalováním". Při převalování se chudé křemičitanové a uhličitanové zinkové rudy pražily v rotační peci s koksem a oxidem vápenatým. Vzniklý oxid zinečnatý sloužil jako vsázka pro muflové pece.

Surový hutní zinek se **rafinuje** frakční destilací v destilační koloně vyložené karbidem křemíku. Při destilační rafinaci zinku se jako cenný vedlejší produkt získává germanium, kadmium a indium.

Dnes je obvyklejší **elektrolytický způsob** výroby zinku, který poskytuje kov vysoké čistoty bez nutnosti další rafinace. Suroviny pro elektrolýzu se připravují pražením zinkových rud s chloridem sodným s následným vyluhováním vodou nebo častěji přímým vyluhováním pražené zinkové rudy kyselinou sírovou. Jako loužící činidlo se používá vratný elektrolyt s obsahem kyseliny sírové:



Po kyselém loužení následuje elektrolýza síranu zinečnatého, která probíhá v dřevěných nebo betonových elektrolyzérech s olověnou anodou a hliníkovou katodou. Pracuje se při teplotě 30-35°C s napětím 3,5V. Vzniklý elektrolyt s obsahem kyseliny sírové se opět používá k loužení praženého rudného koncentrátu. Odpadní anodové kaly z elektrolytické výroby zinku jsou zdrojem dalších cenných prvků, zejména platiny a palladia.



Používá se k **povrchové úpravě železa**, k výrobě plechů a zejména řady slitin. Pozinkovaný železný plech se vyrábí řadou postupů, nejčastější je galvanické pokovování, postřikování, napařování nebo žárové nanášení tenkého povlaku zinku.

Zinek má velmi dobré vlastnosti pro **výrobu odlitků** – díky výborné zatékavosti vyplňuje roztavený zinek dokonale odlévací formu. Vyrábí se tak kovové součástky, které jsou dobře odolné vůči atmosférickým vlivům (v suchu nekorodují, ale ve vlhku výrazně), ale nemusejí snášet výrazné mechanické namáhání, protože zinek je mechanicky velmi málo odolný. Příkladem mohou být některé části motorových karburátorů, kovové ozdoby, okenní kliky, konve, vědra, vany, střešní okapy, střechy, obkládání nádrží, skříní, ledniček apod.

Jako **legující přísada** podstatným způsobem zvyšuje pevnost slitin hliníku, ale má negativní vliv na jejich korozivzdornost.

Kovový zinek nalézá uplatnění také při laboratorní **přípravě vodíku**, práškový zinek je v laboratorní praxi osvědčeným prostředkem k **likvidaci rozlité rtuti**.

Poměrně významné místo patřilo zinku ve výrobě **galvanických článků** (a jejich baterií). Dodnes je běžně užíván zinko-uhlíkový článek. V této oblasti se ale stále více využívají jiné principy, které pracují s jinými prvky, zejména niklem a lithiem.

Ze slitin zinku je nejvýznamnější slitina s mědí – bílá a červená **mosaz**. Prakticky se využívá řady různých mosazí s odlišným poměrem obou kovů, které se liší jak barvou tak mechanickými vlastnostmi – tvrdostí, kujností, tažností i odolností proti vlivům okolního prostředí. Obecně se mosaz oproti čistému zinku vyznačuje výrazně lepší mechanickou odolností i vzhledem. Bílá mosaz se skládá z 85 % zinku, 5 % hliníku a 10 % mědi.

Zinek se v menší míře používá i při výrobě **klenotnických slitin** se zlatem, stříbrem, mědí a niklem.

Využívá se ho také k **srážení zlata** vyluhovaného kyanidem a v hutnictví k odstříbřování olova – tzv. **parkesování**.

Další využití zinku je při **výrobě závaží** pro vyvažování automobilových kol jako náhrada za toxické olovo.

Ze zinku se také razily **mince** (zejména za válečných období) – protektorátní 10, 20 a 50 haléře a 1 koruny a některé říšské pfennigy.

Přítomnost zinku v organismu je **nezbytnou podmínkou pro správné fungování řady enzymatických systémů** – nejvýznamnější je patrně inzulínový.

**Chlorid zinečnatý**  $\text{ZnCl}_2$  je bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě i v organických rozpouštědlech, je značně hygroskopický. Slouží jako impregnační prostředek pro ochranu dřeva před plísněmi a hnilobou. Používá se také při výrobě deodorantů, v lékařství, v tisku tkanin, při výrobě organických barviv a například při naleptávání kovů při pájení. V roztoku vytváří podvojně adiční i komplexní sloučeniny.

**Bromid zinečnatý**  $\text{ZnBr}_2$  se používá jako laboratorní činidlo v organické chemii, slouží jako elektrolyt v zinko-bromidových bateriích a používá se k přípravě velmi hustých roztoků k výplachům ropných vrtů.

**Jodid zinečnatý**  $\text{ZnI}_2$  se používá jako stínící prostředek v průmyslové radiografii.

**Oxid zinečnatý**  $\text{ZnO}$  slouží jako plnicí prostředek při výrobě vulkanizovaného kaučuku, jako bílý pigment zinková běloba a je hlavní součástí dentálního cementu. Nachází uplatnění i v keramickém a sklářském průmyslu při výrobě speciálních chemicky odolných skel a glazur nebo emailů.

**Peroxid zinku**  $\text{ZnO}_2$  se v minulosti používal jako desinfekční prostředek, v současnosti se využívá v pyrotechnice.

**Hydroxid zinečnatý**  $\text{Zn(OH)}_2$  slouží k přípravě chirurgických obvazů.

**Sulfid zinečnatý**  $\text{ZnS}$ , *zinkové blejno*, se používá jako antikoroční nátěr na železo, např. mosty a části strojů. Směsí sulfidu zinečnatého a síranu barnatého je bílý pigment lithopon. Hexagonální modifikace sulfidu zinečnatého  $\alpha\text{-ZnS}$  (*Sidotovo blejno*) vykazuje vlivem radioaktivního záření výraznou modrou luminiscenci a používá se ke konstrukci stínítek indikačních přístrojů (*scintilátory*) a pro světélkující stupnice přístrojů.

**Síran zinečnatý**  $\text{ZnSO}_4$  je bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě, známá také jako *bílá skalice* v podobě svého heptahydrátu síranu zinečnatého  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . V přírodě se vyskytuje jako nerost *goslarit*. Síran zinečnatý slouží jako součást barviv pro potisk tkanin i přípravků pro impregnaci dřeva, k přípravě lithopon, v galvanostegii, v lékařství a je základní látkou pro přípravu dalších zinečnatých sloučenin. Zředěné vodné roztoky této soli mají dezinfekční účinky. V roztoku vytváří síran zinečnatý adiční a podvojně sloučeniny. Připravuje se rozpouštěním hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého, oxidu zinečnatého nebo zinkových odpadů v kyselině sírové.

**Fosfid zinečnatý**  $\text{ZnP}_2$  je perspektivním materiálem pro výrobu pokročilých fotovoltaických článků, dříve se používal jako rodenticid.

**Antimonidy zinku**  $\text{ZnSb}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  a  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  mají polovodivé vlastnosti a používají se v infračervených detektorech a termokamerách.

**Molybdenan zinečnatý**  $\text{ZnMoO}_4$ , **chroman zinečnatý**  $\text{ZnCrO}_4$  a **fosforečnan zinečnatý**  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  jsou jako inhibitory koroze součástí antikoročních přípravků.

**Kyanid zinečnatý**  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  je součástí lázní pro galvanické pozinkování.

**Dusičnan zinečnatý**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  se používá jako mořidlo při barvení tkanin.

**Chlorečnan zinečnatý**  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2$  se jako silné oxidační činidlo používá v pyrotechnice.

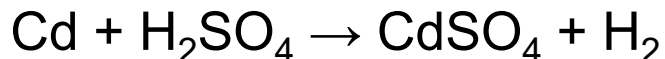
**Octan zinečnatý**  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  se používá se jako ochranný prostředek proti ohni, v lékařství jako kloktadlo a k omývání při kožních onemocněních.

**Stearan zinečnatý**  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$  slouží jako lubrikant a separační přípravek při lisování plastů.

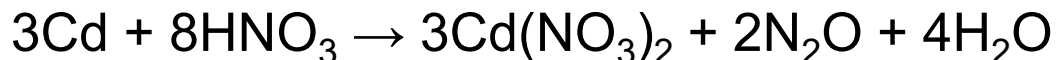
**Dimethylzinek**  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  je první známá organokovová sloučenina, sehrál důležitou úlohu při přípravě řady dalších organokovových sloučenin a dodnes se využívá při výrobě polovodičů.

# Kadmium

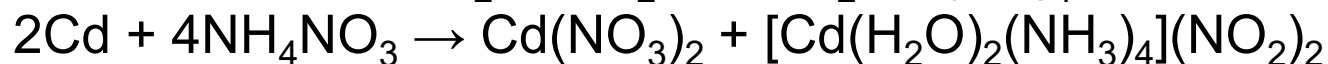
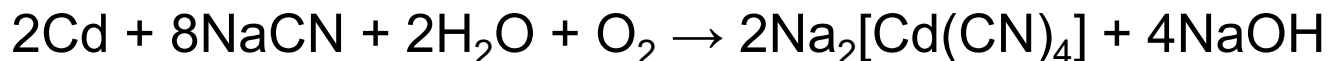
je bílý, lesklý, měkký a velmi tažný kov. Na vzduchu se kadmium pokrývá vrstvou oxidu, za vyšších teplot reaguje s halogeny. Zapáleno v atmosféře kyslíku shoří jasným červeným plamenem za vzniku hnědého oxidu kademnatého CdO. Za normálních podmínek se neslučuje s dusíkem ani s vodíkem. Snadno se rozpouští v kyselinách, reakce kadmia se zředěnou kyselinou sírovou probíhá za vývoje vodíku, v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vývoje oxidu siřičitého:



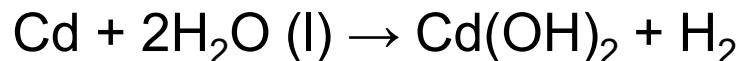
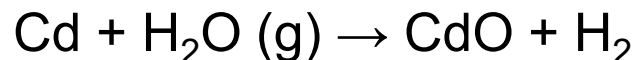
Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vývoje oxidu dusného:



V přítomnosti vzdušného kyslíku je dobře rozpustné v roztocích alkalických kyanidů a reaguje s vodným roztokem dusičnanu amonného:



Kovové kadmium reaguje s vodní párou za vzniku oxidu kademnatého, práškové kadmium reaguje s vodou za vzniku hydroxidu kademnatého:



Kadmium tvoří řadu binárních i komplexních sloučenin ve kterých se vždy vyskytuje v oxidačním stupni II. **Jednomocné kadmium** se vyskytuje vzácně pouze v několika sloučeninách, např. tetrachlorohlinitan kademný  $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$ .

Jedna z mála barevných sloučenin kadmia je sulfid kademnatý  $\text{CdS}$ , lehce nažloutlý je ještě bromid kademnatý  $\text{CdBr}_2$ , většina ostatních rozpustných i nerozpustných sloučenin kadmia je bílá či bezbarvá, dokonce i rozpustný chroman kademnatý  $\text{CdCrO}_4$  je bezbarvý s nepatrným nažloutlým nádechem - jedná se tak o jeden z mála známých prakticky bezbarvých chromanů.

Zajímavé je chování kadmia v roztocích sloučenin zlata, jako jediný neušlechtilý kov totiž kadmium **neredukuje zlato v elementární formě**, ale ve formě intermetalické sloučeniny  $\text{Cd}_3\text{Au}$ .

Většina rozpustných sloučenin kadmia je silně jedovatá. Díky prokázané toxicitě kadmia převládá v současné době tendence k jeho nahrazování jinými kovy všude tam, kde je to technicky a ekonomicky možné.

V přírodě se kadmium nachází nejčastěji jako příměs v zinkových a olověných rudách. V oxidační zóně ložisek Zn-rud vznikají také samostatné minerály kadmia (např. **kadmoselit** CdSe, **monteponit** CdO, **otavit** CdCO<sub>3</sub> nebo **hawleyit** CdS).

Základní surovinou pro výrobu kadmia jsou odpadní produkty po rafinaci zinku, ze kterých se kadmium získává dvěma základními postupy.

Při **mokrém postupu** se využívá loužení kyselinou sírovou, kadmium přejde do roztoku jako rozpustný síran kademnatý. Hlavní znečišťující příměsi, olovo a měď, zůstávají v nerozpustném zbytku. Z roztoku je poté kadmium vyredukováno práškovým zinkem ve formě kadmiové houby. Kadmiová houba se po promytí opět rozpouští v kyselině sírové, z roztoku se vylučuje kadmium elektolyticky. Elektolytické kadmium se vyrábí o čistotě až 99,95%.

Druhou možností výroby kadmia je **frakční destilace**. Destilace se provádí v litinových retortách za teplot 600-800°C, získaný kondenzát s obsahem kadmia se v redukčním prostředí ještě jednou destiluje. Produktem destilace je surové hutní kadmium, rafinace na čistotu 99,5% se provádí přetavováním pod vrstvou hydroxidu sodného.



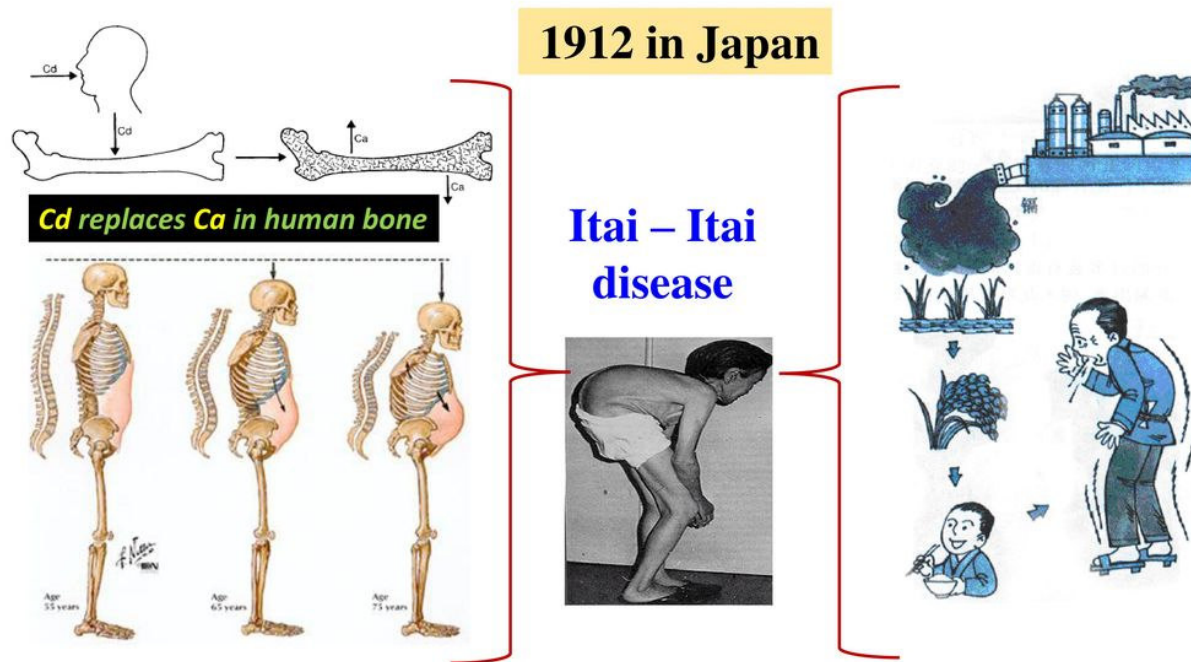
Kadmium se používá k **povrchovému pokovování** jiných kovů (především pro železo a jeho slitiny) proti korozi, k výrobě lehkotavitelných slitin, ložiskových kovů s velmi nízkým koeficientem tření a pájek. Slitina kadmia se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem **zelené zlato**.



Kadmium je nezbytné pro výrobu **nikl-kadmiových akumulátorů**, kde slouží jako materiál pro zápornou elektrodu.

Kadmium může snadno vstupovat do různých enzymatických reakcí místo zinku a následné biochemické pochody neproběhnou nebo probíhají jiným způsobem. Příkladem je zablokování inzulínového cyklu, které může působit vážné zdravotní komplikace.

Choroba **Itai-itai** byla důsledkem chronické otravy kadmiiem v prefektuře Toyama v Japonsku. Otrava se projevovala především selháním ledvin a měknutím kostí a byla provázena velkými bolestmi, díky nimž vznikl název pro nemoc. Kadmium se dostávalo z těžebních závodů do řek, jejichž vodou byla zavlažována rýžová pole.



**Sulfid kademnatý**  $\text{CdS}$  (*kadmiová žlut'*) se používá jako žlutý pigment. Uplatnění má i při výrobě CRT televizních obrazovek, kde je součástí luminoforů v množstvích do 5 %.

**Sulfoselenid kademnatý**  $\text{CdSSe}$  slouží jako oranžový pigment.

**Fluorid kademnatý**  $\text{CdF}_2$  slouží jako bezkyslíkatý zdroj kadmia ve slitinách a používá se jako činidlo v organické chemii.

**Chlorid kademnatý**  $\text{CdCl}_2$  je výchozí látkou pro přípravu organokovových sloučenin kadmia.

**Oxid kademnatý**  $\text{CdO}$  je jako červený pigment součástí keramických glazur.

**Hydroxid kademnatý**  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  je elektrolytem v Ni-Cd článcích.

**Kyanid kademnatý**  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  je složkou lázní pro galvanické pokadmiování.

**Dusičnan kademnatý**  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  se používal jako pyrotechnický osvětlovací zdroj.

**Síran kademnatý**  $\text{CdSO}_4$  se používal k výrobě luminoforů v zářivkách a je součástí elektrolytu Westonova normálového článku.

**Chroman kademnatý**  $\text{CdCrO}_4$  se používá jako inhibitor koroze.

**Wolframan kademnatý**  $\text{CdWO}_4$  slouží k výrobě detektorů gama záření.

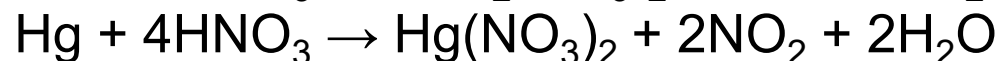
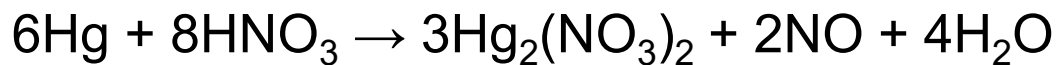
**Tellurid kademnatý**  $\text{CdTe}$  slouží k výrobě solárních článků.

**Arsenid kademnatý**  $\text{CdAs}$  se používá jako detektor infračerveného záření.

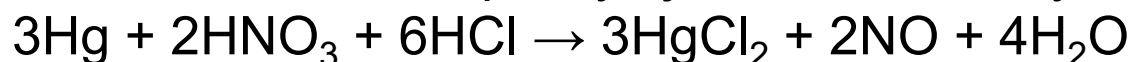
# Rtuť

je stříbrobílý, velmi lesklý, za normální teploty kapalný kov, v tuhém stavu krystaluje v trigonální nebo hexagonální soustavě. Za normální teploty dobře reaguje s chlorem, s řadou kovů (sodík, draslík, měď, zinek, stříbro, kadmium, cín, zlato, olovo) tvoří slitiny - **amalgámy**. Na suchém vzduchu je rtuť stálá, vlivem vlhkosti se rychle oxiduje na HgO.

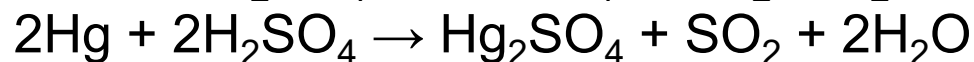
Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vzniku dusičnanu rtuťného, s koncentrovanou kyselinou reaguje za vzniku dusičnanu rtuťnatého:



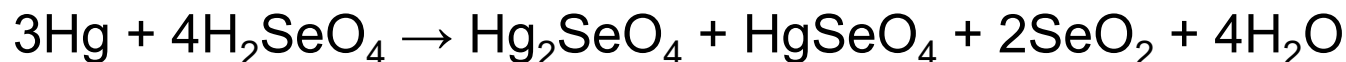
Reakce rtuti s lučavkou královskou poskytuje chlorid rtuťnatý:



Rtuť reaguje také s chladnou i horkou koncentrovanou kyselinou sírovou:



Reakce rtuti s koncentrovanou kyselinou selenovou probíhá za vzniku selenanu rtuťného i rtuťnatého:



Reakce rtuti s koncentrovanou kyselinou jodovodíkovou probíhá za vzniku komplexní kyseliny tetrajodortuťnaté:



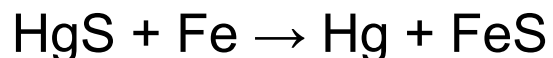
Se sírou se přímo slučuje již při teplotě 130°C, se selenem a tellurem reaguje při teplotě 600°C, s poloniem reaguje od teploty 325°C.

Ve sloučeninách vystupuje rtuť formálně pouze jako **dvoumocná**. V některých sloučeninách jsou však dva atomy rtuti vzájemně vázány, takové sloučeniny se navenek elektrochemicky jeví jako sloučeniny **jednomocné** rtuti. Elektrochemicky jednomocná rtuť obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny a má malý sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Dvoumocná rtuť naopak tvoří sloučeniny většinou dobře rozpustné a má silný sklon k tvorbě komplexních sloučenin.

Páry rtuti jsou i v malých dávkách prudce jedovaté.

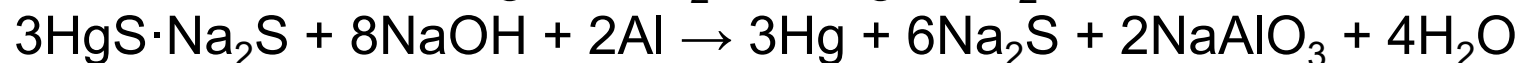
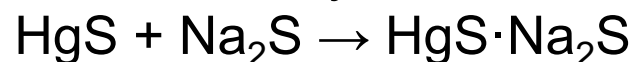
V přírodě se rtuť vyskytuje např. v minerálech **cinabarit** (*rumělka*)  $\text{HgS}$ , **livingstonit**  $\text{HgSb}_4\text{S}_8$ , **laffittit**  $\text{AgHgAsS}_3$ , **coloradoit**  $\text{HgTe}$ , **montroydit**  $\text{HgO}$ , **tiemanit**  $\text{HgSe}$ , **grumiplucit**  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ .

Výroba rtuti se v minulosti nejčastěji prováděla **oxidačním pražením cinabaritu** v různých typech šachtových, stříškových nebo rotačních pecí, kdy při teplotách nad 450°C dochází k tepelnému rozkladu HgS na rtuť a SO<sub>2</sub> s následnou kondenzací kovové rtuti. V současnosti jsou tyto pece nahrazovány fluidními pecemi. Bohaté rudy se mohou pražit také bez přístupu vzduchu v retortách, rtuť se z cinabaritu vyredukuje pomocí přídatku železa nebo vápna:



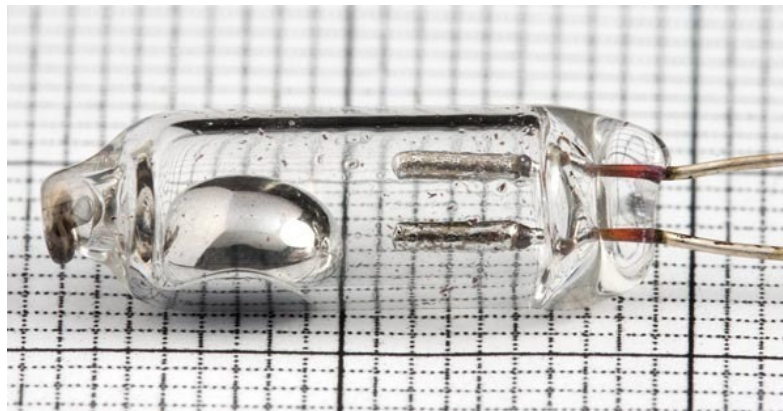
Rtuť vyrobená ve všech typech pecí obsahuje malý podíl olova a zinku a musí se **rafinovat** promýváním zředěnou kyselinou dusičnou nebo opakovanou destilací.

V menší míře se provádí výroba rtuti **mokrou cestou**, která spočívá v rozpouštění jemně mletého cinabaritu v roztoku siřníku sodného, rtuť se poté v alkalickém prostředí z roztoku vysráží hliníkem:



Významným zdrojem rtuti jsou také **pražné plyny** vznikající při pražení ocelku během výroby železa.

Kovová rtuť se používá jako náplň do řady měřících a laboratorních přístrojů (teploměrů a tlakoměrů) a pro výrobu výbojek a spínačů.



Rtuť se používá jako katoda v řadě elektrolytických výrob, např. výroba hydroxidu sodného a chloru. Tato zařízení jsou energeticky náročná a jsou také významným zdrojem znečištění životního prostředí rtutí, a proto jsou postupně nahrazovány.

Elektrický výboj v prostředí rtuťových par s nízkým tlakem spolu s různými inertními plyny vyvolává silné světelné vyzařování v ultrafialové oblasti spektra. To se v luminoforu naneseném na vnitřním povrchu mění ve viditelné záření. Slouží tak při výrobě **osvětlovacích těles** s vyšší světelnou účinností, než klasické žárovky s wolframovým vláknem.



**První čínský císař** Čchin Š'-chuang-ti (260–210 př. n. l.) zemřel po požití směsi rtuti a jadeitového prášku, vydávané za elixír věčného života. V jeho mauzoleu, střeženém terakotovou armádou, se má podle legendy nacházet model říše, kterou sjednotil. Řeky v tomto modelu mají být tvořeny rtutí.



Technicky významné je využití rtuti ve formě amalgámů.

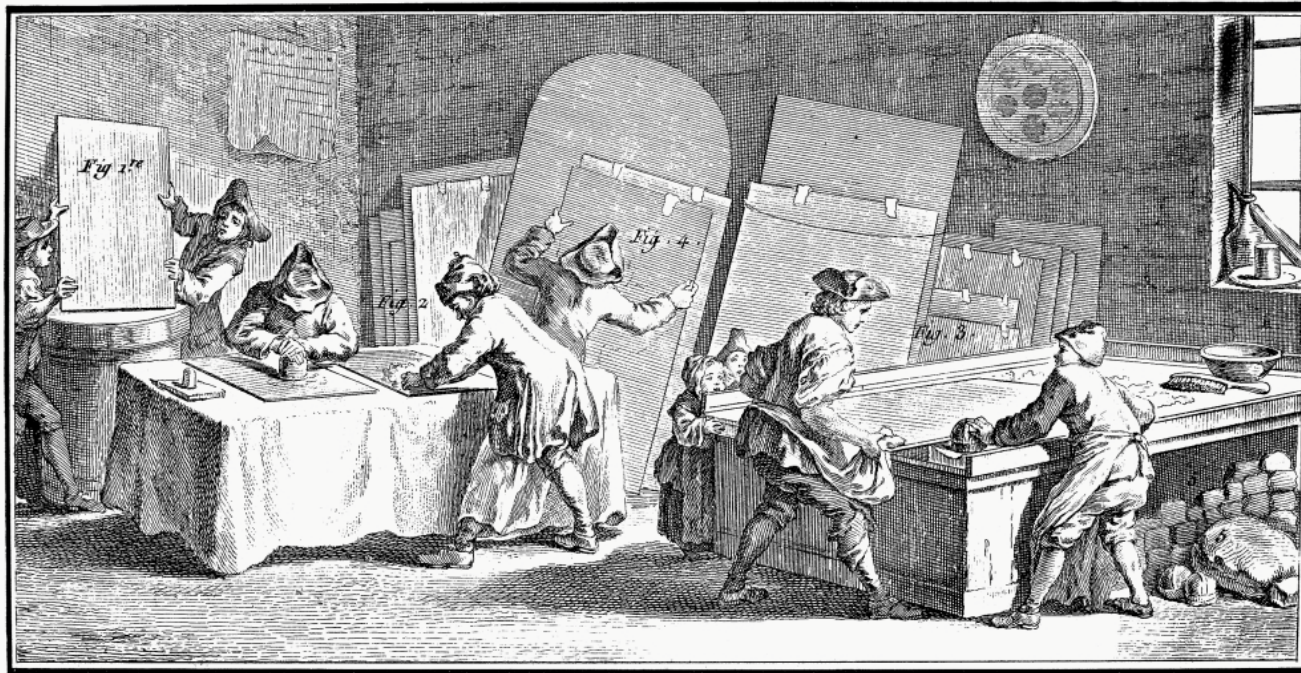
**Amalgámy dentální** jsou používány v *zubním lékařství* jako velmi odolná výplň zubu po odstranění zubního kazu. V současné době se používají amalgámy, které vzniknou smísením rtuti se slitinou stříbra, mědi a cínu.



**Amalgamace zlata** se používá při jeho těžbě z rud o vysoké kovnatosti. Jemně rozdrčená hornina se kontaktuje s kovovou rtutí a zlato prakticky kompletně přejde do kapalného amalgámu. Po oddělení od horniny se rtuť oddestiluje a vrací zpět do procesu, získané zlato se pak dále rafinuje. Velkým problémem tohoto způsobu těžby je fakt, že kompletní oddělení rtuti od zbytkové hlušiny je prakticky nemožné a dochází tak ke kontaminaci životního prostředí vysoce toxickou rtutí.

**Sodíkový amalgám** vznikající při elektrolýze chloridu sodného s použitím rtuťové katody se dále používá k *výrobě hydroxidu sodného* reakcí s vodou. Podstatná část ekologické havárie při záplavách v roce 2002 ve Spolaně Neratovice byla způsobena zatopením provozu elektrolýzy a následnou kontaminací labské vody rtutí.

**Amalgámová zrcadla** jsou tmavší a odraz v nich je lehce nazelenalý. Výroba zrcadel spočívala v rozprostření rtuti na tenkou cínovou fólii a přiložení skla. Přebytečná rtuť odtekla a cínový amalgám na sklo přilnul.



Léčebné přípravky na bázi rtuti, především rtuťová mast (šedá mast), byly popsány již v arabském světě Avicennou v díle Kánon medicíny a rozšířily se zejména v raném novověku zásluhou Paracelsa.

**Léčení syfilidy** sloučeninami rtuti bylo obvyklé ještě začátkem 20. století. Léčba však byla horší než nemoc samotná a přestala se používat po objevu salvarsanu v roce 1910.

**Modré pilulky** (blue mass) jejichž 1/3 hmotnosti tvořila rtuť byly široce používané v USA v 19. století a melancholii s jejich pomocí zaháněl i Abraham Lincoln.



Paracelsus (1493-1541)

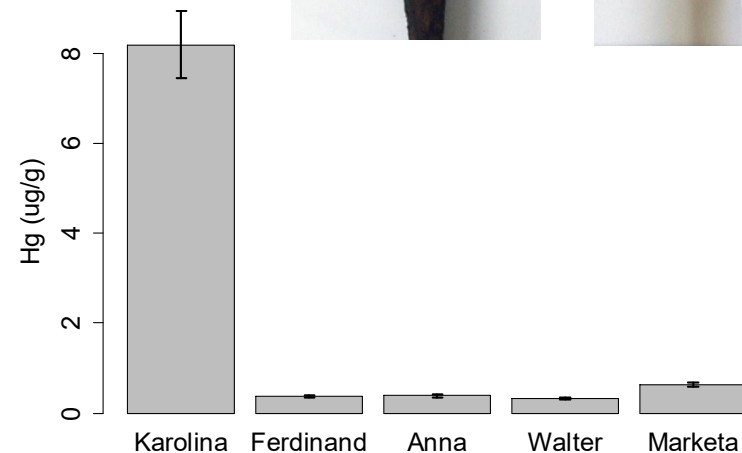


## Doklad léčby rtutí

Kněžna Karolina Maxmiliána Dietrichsteinová trpěla nějakou blíže neurčenou, a na kosterních pozůstatcích nezjistitelnou, chorobou (uvažuje se o tzv. „rychlých souchotinách“). Vysoký obsah Hg svědčí o požití léků na bázi rtuti krátce před smrtí. Někdy se soli rtuti aplikovaly přímo na vlasy – proti vším.



Jméno	Rok úmrtí	Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Karolina Maxmiliána Dietrichsteinová	1734	$8,20 \pm 0,23$
Robert Burns	1844	8,02
Andrew Jackson	1845	6,0 5,6
Napoleon Bonaparte	1821	$3,98 \pm 0,29$ 3,3 4,7



**Chlorid rtuťný**, *kalomel*,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  je bílá krystalická látka velmi málo rozpustná ve vodě. Je sice toxický jako všechny soli rtuti, ale vzhledem k nízké rozpustnosti se jen velmi obtížně může dostat z trávicího traktu do krevního řečiště. V dřívějších dobách byl dokonce medicínsky využíván jako projímadlo. Značný význam má však kalomel v analytické chemii (kalomelová referenční elektroda).

Roztok **dusičnanu rtuťného**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  v kyselině dusičné (*Millonovo činidlo*) se používá k důkazu bílkovin.

**Chlorid rtuťnatý**, *sublimát*,  $\text{HgCl}_2$  je ve vodě velmi dobře rozpustná a současně *mimořádně toxická*.  $\text{HgCl}_2$  v roztoku prakticky vůbec nedisociuje jako běžné iontové soli, ale v roztoku se nacházejí pouze solvatované molekuly  $\text{HgCl}_2$ . Sublimát byl dříve používán jako součást jedů na hlodavce a k moření obilí, kdy byla ta část obilí, která byla určena pro setí na příští rok, napuštěna roztokem sublimátu a tak chráněna před hlodavci. Občas však docházelo k tragickým omylům, kdy se takto ošetřené obilí dostalo do mlýna a pak sloužilo ke konzumaci v pečivu. Také se dříve používal pro povrchovou dezinfekci papíru včetně tapet.

**Sulfid rtuťnatý** ( $\text{HgS}$ ) je jako rumělka nejen nejvýznamnějším přírodním zdrojem rtuti, ale i od pradávna používaným barvířským pigmentem. Kromě využití v malířství byl například ve starověkém Egyptě přidáván i do líčidel a jiných kosmetických přípravků.

**Fulminát rtuťnatý**  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , je znám jako *třaskavá rtuť*. Tato sloučenina slouží k výrobě velmi často používaných pyrotechnických rozbušek. Je velmi citlivý na zvýšení teploty (např. třením, úderem), ale za normálních podmínek je zcela stabilní.

**Azid rtuťný**  $\text{HgN}_3$  má silně explozivní vlastnosti a používá se k výrobě rozbušek.

**Tetraiodurtuťnatan draselný**  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  (*Nesslerovo činidlo*) je používán k důkazu amoniaku, **Tetraiodurtuťnatan měďný**  $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$  (*Mayerovo činidlo*) slouží k důkazu některých alkaloidů,

**Kyanid rtuťnatý**  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  se používá jako desinfekční prostředek.

**Síran rtuťnatý**  $\text{HgSO}_4$  jako žlutý pigment a katalyzátor některých organických reakcí (*výroba acetaldehydu hydratací acetyleny*),

**Jodid rtuťnatý**  $\text{HgI}_2$  a **chlorid-amid rtuťnatý**  $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$  (*bílý precipitát*) se používají v kožním lékařství.

**Dusičnan rtuťnatý** používali kloboučníci ke zplstňování vláken při výrobě filcu. Vleklá otrava rtutí vedla k neurologickým symptomům (poruchy chování, třes a nakonec demence). Tento tajný postup přinesli do Anglie v 17. století hugenoti z Francie. V angličtině jsou známé obraty „bláznivý jako kloboučník“ nebo „kloboučnický třes“.

**Ethylmerkurichlorid**  $C_2H_5HgCl$  a **ethylmerkurifosfát**  $(C_2H_5Hg)_3PO_4$  se používají jako fungicidní prostředky.

**Dimethylrtuť** ( $Hg(CH_3)_2$ ) je toxická kapalná látka, která vzniká ze sloučenin rtuti za anaerobních podmínek působením mikroorganismů. Má podobný bod varu jako voda, je ve vodě rozpustná, ale také je lipofilní. Asi nejznámější otrava dimethylrtuť se stala v japonské zátocce *Minamata*, kde byly tisíce postižených.

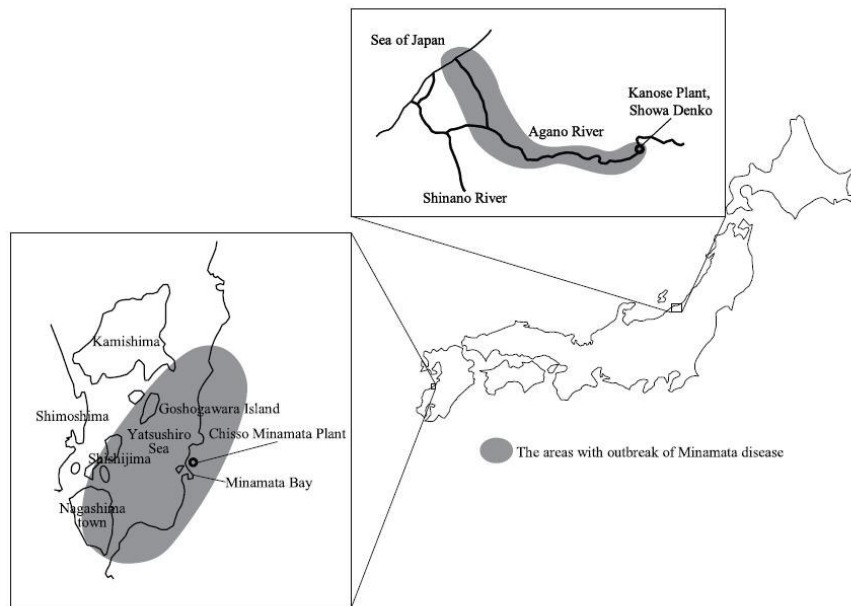
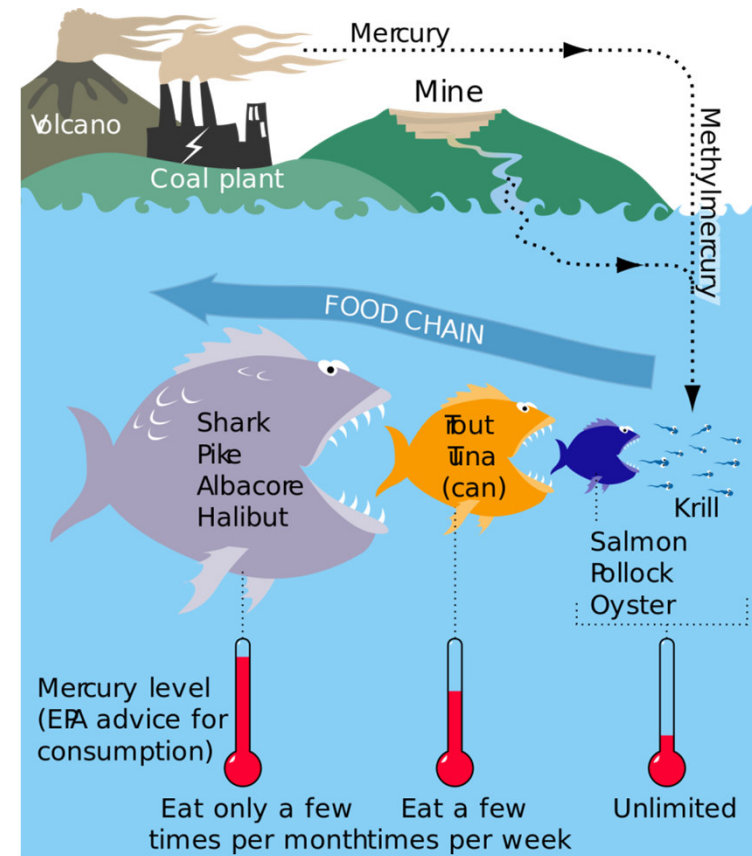
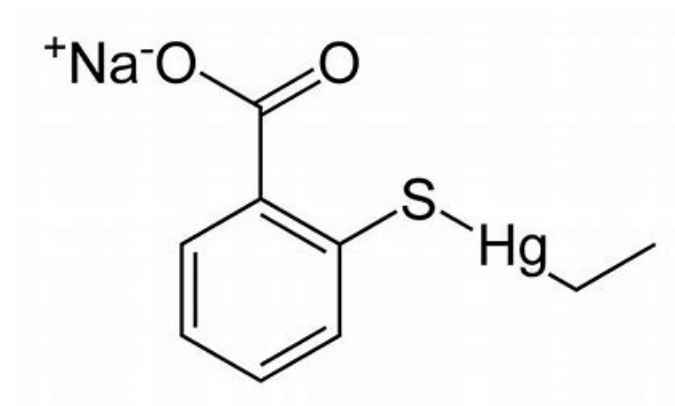


Fig. 1 Map of areas with outbreak of Minamata disease in Japan.



Sloučeniny rtuti se dříve používaly na moření osiva, což nejednou vedlo k pohromě, např. v Iráku 1971 a 72, kdy **fenylrtuť** mořené osivo z humanitární pomoci bylo semleto na mouku. Nebezpečí bylo na obalu vyznačené ve španělštině, té ale v místě určení nikdo nerozuměl. Zemřelo více než 450 lidí.

**Thiomersal** se používal jako stabilizátor vakcín. Též býval součástí řasenek.



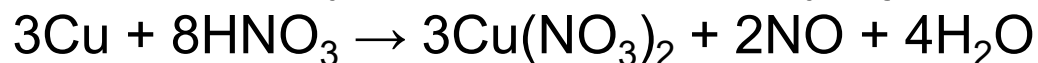


Triáda mědi

# Měď

= červený, měkký, tažný a houževnatý kov. Na vlhkém vzduchu se její povrch pokrývá vrstvou zásaditých uhličitánů typické zelené barvy. Měď se přímo slučuje s halogeny, kyslíkem, sírou, selenem a tellurem. S ostatními prvky se měď slučuje nepřímě.

Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vývoje oxidu dusnatého, v koncentrované kyselině dusičné za vývoje oxidu dusičitého

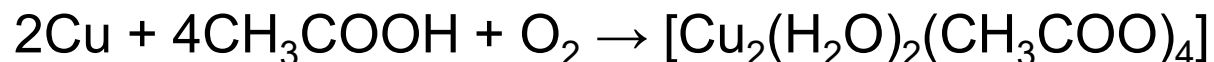


v koncentrované kyselině sírové a disírové za vzniku oxidu siřičitého a v koncentrované kyselině selenové



v neoxidujících kyselinách se měď nerozpouští.

Měď také velmi ochotně reaguje s koncentrovanou kyselinou octovou:



V roztocích alkalických kyanidů se rozpouští za vývoje vodíku:



Ve sloučeninách vystupuje měď v oxidačních stavech I, II a III.

Mezi sloučeniny **jednomocné mědi** patří např. červený zásaditý oxid měďný  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sulfid měďný  $\text{Cu}_2\text{S}$ , kyanid měďný  $\text{CuCN}$ , thiokyanatan měďný  $\text{CuSCN}$  a halogenidy. Jednomocná měď vytváří četné komplexní sloučeniny obvykle s koordinačním číslem 2.

**Trojmocná měď** se vyskytuje pouze v několika sloučeninách, např. v oxidu měditém  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  nebo v komplexní soli hexafluoroměditanu draselném  $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ , trojmocná měď vytváří také měditany  $[\text{CuO}_2]^-$ . Všechny sloučeniny trojmocné mědi jsou nestabilní a snadno se redukuje na sloučeniny měďnaté.

Sloučeniny mědi v **oxidačním stavu II** jsou nejrozšířenější. Vodné roztoky měďnatých solí jsou modré, modré zbarvení způsobuje vzniklý tetraaquaměďnatý iont  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , výjimku tvoří hnědý roztok chloridu a bromidu. Komplexní sloučeniny dvoumocné mědi jsou většinou charakterizovány koordinačním číslem 4.

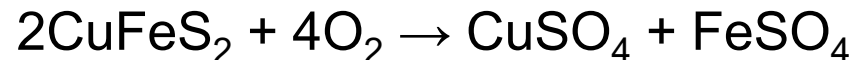
Oxid měďnatý i hydroxid měďnatý vykazují **amfoterní vlastnosti**, s kyselinami reagují za vzniku měďnaté soli, s hydroxidy alkalických kovů tvoří alkalické tetrahydroxoměďnatany  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

V přírodě se měď vzácně nalézá ryzí, běžnější je její výskyt v nerostech. Mezi sulfidické měděné rudy patří **chalkopyrit**  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ , **chalkosin** (*leštěnec měděný*)  $\text{Cu}_2\text{S}$ , **kuprit**  $\text{Cu}_2\text{O}$ , **malachit**  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , **azurit**  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

## Pyrometalurgická výroba

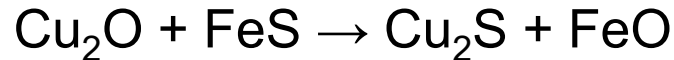
Průmyslová výroba surové mědi z bohatých sulfidických rud se provádí pyrometalurgickým způsobem, který spočívá v oxidačním pražení sulfidových rud, při kterém se sulfidy mědi přemění na oxidy.

Pražení se provádí nejčastěji v etážových nebo fluidních pecích při teplotách okolo  $800^\circ\text{C}$ , pražné plyny obsahují oxid siřičitý a slouží k výrobě kyseliny sírové nebo elementární síry. Typické sulfatační a oxidační reakce probíhající při pražení sulfidických měděných rud:

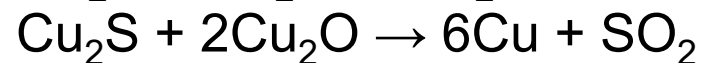
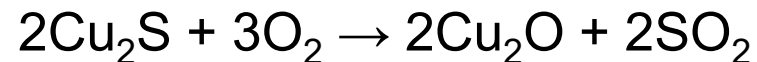
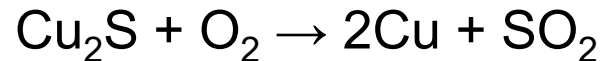


Praženelec se poté taví s přísadou struskotvorných látek v různých typech nístějových, šachtových nebo elektrických pecí při teplotě  $1400^\circ\text{C}$  na tzv. kamínek (*měděný lech*), který se dmýcháním vzduchu zpracovává v konvertorech na surovou měď.

Při tavení reagují oxidy mědi se sulfidy železa, měď ve formě  $\text{Cu}_2\text{S}$  přechází do kamínku, železo jako  $\text{FeO}$  přechází do strusky:



Roztavený kamínek s vysokým obsahem sulfidu měďného se oxiduje pomocí vzduchu nebo kyslíku v různých typech konvertorů. V konvertoru probíhají postupně následující reakce:

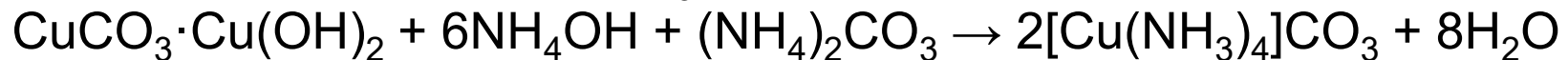


## Postup TORCO

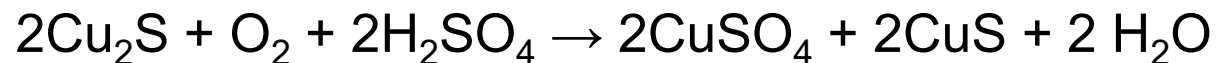
Africké měděné oxidické rudy silikátového typu se zpracovávají postupem TORCO (*Treatment of refractory Copper Ores*), který spočívá v zahřívání jemně mleté rudy, chloridu sodného a uhlí ve fluidním reaktoru při teplotě  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ , měď je vyredukována vodíkem, který v reaktoru vzniká reakcí vodní páry s uhlím.

## Hydrometalurgická výroba

Chudé měděné rudy se obvykle zpracovávají hydrometalurgickými procesy, které spočívají v loužení rudy kyselinou sírovou nebo roztokem síranu železitého. Měď přejde do výluhu jako síran měďnatý, ten se zpracovává elektrolyticky nebo cementací železem. Měděné rudy s vyšším obsahem železa a vápníku se zpracovávají amoniakálním loužením pomocí roztoku hydroxidu a uhličitanu amonného za vzniku uhličitanu tetraamiměďnatého. Z amoniakálních výluhů se amoniak odstraní vyvařováním za sníženého tlaku při teplotě 100-135°C, měď se získává jako surový kov nebo ve formě oxidů. Při kyselém a alkalickém loužení probíhají následující reakce:



**Biologické loužení** (*bioleaching*) sulfidických rud covellinu a chalkosinu. Na rudu se působí roztokem s obsahem acidofilních chemolitotrofních bakterií rodu *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* a dalších. Principem biologického loužení je nepřímá oxidace nerozpustných sulfidů na rozpustné sírany. Jako oxidační činidlo slouží železité soli vzniklé činností mikroorganismů ze solí železnatých. Reakce jsou obdobné jako při kyselém loužení. Z elementární síry vyloučené při oxidačních reakcích vzniká působením bakterií kyselina sírová, která se spolu se vzdušným kyslíkem účastní oxidačního procesu:



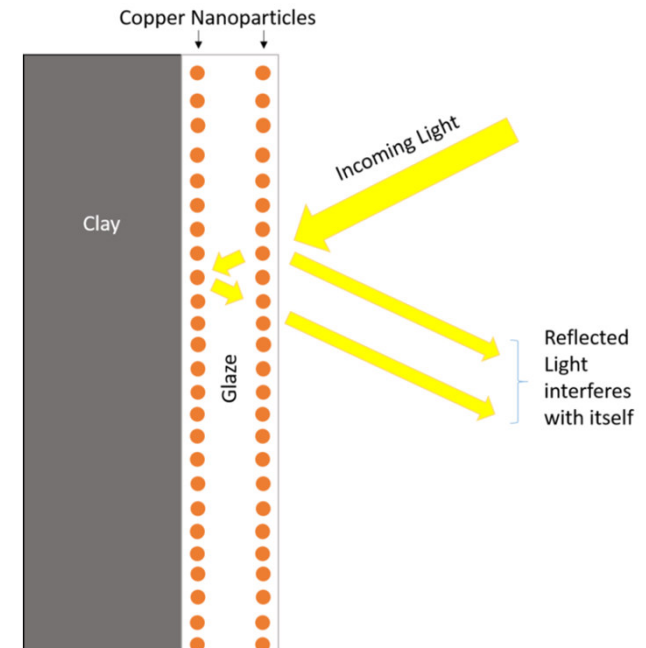
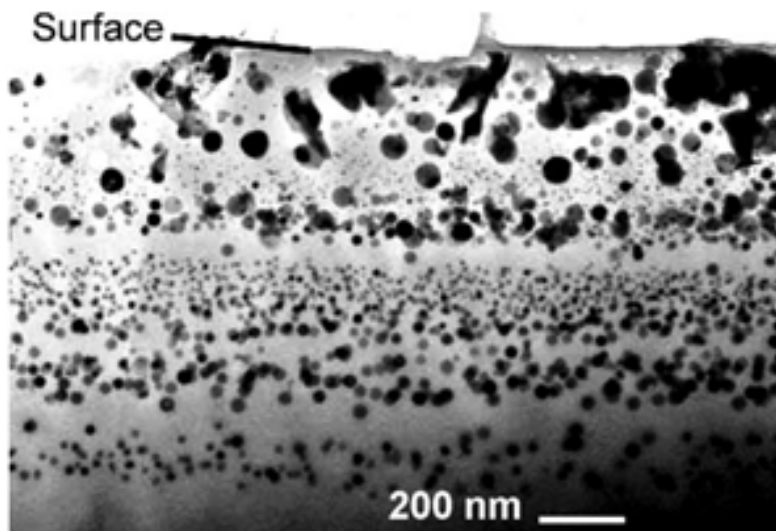
Biologické loužení mědi se provádí na hromadách, v tancích, metodou in-situ a využívá se i ke zpracování odvalů po bývalé hornické těžbě. Produktem je roztok síranu měďnatého, který se zpracovává elektrolyticky.

## Rafinace

Vyrobená surová černá měď dosahuje čistoty 94 - 97 % a musí se rafinovat přetavováním v nístějové peci za přídavku dřevěného uhlí. Vzniklá rafinovaná hutní měď má čistotu 99,7 %. Dokonalejší rafinace mědi se dosahuje pomocí elektrolýzy v síranovém prostředí. Elektrolytická rafinovaná měď dosahuje čistoty až 99,95 %. Odpadní anodové kaly z elektrolytické rafinace mědi jsou ceněným zdrojem pro výrobu mnohých dalších prvků..

# Lusterware

Druh keramiky nebo porcelánu s metalickou glazurou vykazující iridescenci (měňavost). Během výpalu došlo k redukci kationtů mědi na nanočástice.





Pro svou velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost se měď používá zejména k výrobě **elektrických vodičů**, trubkovnic ve výměnících tepla a jako materiál pro **střešní krytinu a okapy**.

Významné je použití mědi jako složky řady slitin.

**Cínový bronz** obsahuje nejvýše 33 % cínu, přičemž součet (Cu + Sn) má být nejméně 99 %. Přídavek cínu do kovové mědi odstraňuje její hlavní nedostatek pro výrobu prakticky použitelných nástrojů – malou tvrdost. Přitom zůstává zachována vysoká odolnost proti korozi a relativně snadná opracovatelnost. V době bronzové sloužil tento kov jak pro výrobu zbraní, tak pro zhotovování celé řady nástrojů pro řemeslnou výrobu, užití v domácnosti i dekorativních předmětů. Cínové bronzы se používají ve slévárenství (už od pravěku) a na výrobu kluzných ložisek. Stejně jako v minulosti je pak bronz materiálem pro výrobu soch, pamětních desek a mincí, medailí a podobných předmětů.

**Zvonovina** je pružný, velmi tvrdý bronz pískové až stříbrolesklé barvy. Je to slitina 78 % mědi a 22 % cínu s nevýraznými odchylkami, nepřesahujícími 2 %.

**Dělovina** je stejně jako zvonovina bronz, ovšem o něco měkčí, neboť obsahuje jen asi 10 % cínu a 90 % mědi. Děloviny jsou proslulé vhodností po výrobu složitých odlitků, která vyžadují tlakovou těsnost.

**Arsenový bronz** – cín je zcela nebo zčásti nahrazen arsenem. Používal se zejména pravěku, v současnosti se prakticky nepoužívá. Připravoval se společným tavením měděné a arsenové rudy (malachit + arsenopyrit)

**Olověné bronzy** jsou slitiny mědi s olovem, jehož bývá nejvýše asi 38 %. a popř. s dalšími kovy, hlavně s cínem. Olověné bronzy slouží hlavně jako kovy ložiskové. V tuhém stavu je rozpustnost olova v mědi nepatrná a pro značný rozdíl měrných hmotností obou kovů může nastat odměšování olova.

Zlaté **klenotnické slitiny** obsahují kromě zlata nejčastěji stříbro a měď, někdy i zinek, nikl, palladium a další. Důvodem pro výrobu zlatých šperků ze slitin je velmi malá mechanická odolnost čistého zlata (měkkost, snadný otěr). Přídavky doprovodných kovů zvyšují tvrdost slitiny a mohou mít i estetický efekt. Měď se ve zlatých klenotnických materiálech vyskytuje v rozmezí 0 – 30 % a podle jejího obsahu je možno docílit i zvoleného barevného odstínu slitiny od zářivě žluté až po téměř červenou.

Pro **mincovní kovy** se slitiny mědi s niklem a zinkem používají pro výrobu mincí s vyšší nominální hodnotou právě pro poměrně vysokou cenu čisté mědi. Přídavky mědi zde mají účel upravit zbarvení slitiny do žluta až červena a zároveň zvyšují korozní odolnost mince.

**Manganové bronzy** se užívají hlavně jako materiály na měřicí odpory.

Jako odporové slitiny na měřicí odpory se používají také **bronzy niklové**. Je to především *konstantan* (Cu—Ni 45—Mn). Nikl zvětšuje tvrdost bronzů a jeho odolnost proti korozi. Z niklových bronzů se vyrábějí kondenzační trubky pro agresivní vody. Pevnost slitiny se zvětšuje přísadou železa. Niklové bronzy s přísadou křemíku jsou vytvrzovatelné (cuprodur). Cuprodur je velmi odolný proti korozi a dobře tvárný. Hodí se i na šrouby a matice pro velmi nízké teploty.

**Hliníkové bronzy** obsahuje nejčastěji 5 % Al. Mají vysokou odolnost proti kyselinám a louhům, používají se proto v agresivním prostředí. Vyrábějí se z nich také potrubí a kohouty pro přehřátou páru.

**Beryliové bronzy** se mohou uplatnit tam, kde jsou vysoké požadavky na mechanické vlastnosti při velké vodivosti. Hodí se hlavně na pružiny pracující v korozním prostředí, na ventily čerpadel na louhy, na kuličky korozivzdorných kuličkových ložisek (asi 2 % Be + Ni), na nástroje, které při nárazu nesmějí jiskřit (asi 2 % Be), na velmi namáhané elektrody bodových a švových svářeček apod.

**Červené bronzy** jsou slitiny mědi, cínu, zinku a často též olova, které zlepšuje obrobitelnost. Jsou určeny na výrobu odlitků používaných tam, kde se nehodí šedá litina pro malou odolnost proti korozi apod.

**Mosaz** je slitina mědi a zinku. Mosaz obsahuje optimálně 32% zinku (maximálně 42%). Díky svým chemickým a fyzikálním vlastnostem se i dnes používá v mnoha průmyslových odvětvích (mosazi pro tváření a pro odlitky, legované mosazi). Existují stovky různých mosazí, jejichž přesné složení je dáno mezinárodními normami a liší se od sebe mechanickými vlastnostmi (tvrdost, pevnost, mechanická opracovatelnost...), bodem tání a zpracovatelností (možnost odlévání). Běžná mosaz je poměrně měkká slitina s jasně zlatavou barvou a s poměrně nízkou chemickou odolností vůči kyselinám a louhům. Proti působení atmosférických vlivů je však mosaz značně odolná.

Používá se často k výrobě různých hudebních nástrojů a dekorativních předmětů, zhotovují se z ní součásti pro vybavení koupelen a drobné bytové doplňky, slouží pro výrobu bižuterie. Mosaz se používá již od starověku. Zvláštním druhem mosazi je **tombak** používaný k výrobě plášťů střel.

Stále větší význam má měď ve **fotovoltaice**, kde je jednou ze složek moderních tenkovrstvých fotoelektrických článků CIGS, využívaných ke konstrukci trubcových fotoelektrických panelů

**Síran měďnatý**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (*modrá skalice*) je nejpoužívanější sloučeninou mědi. Modrá skalice nachází použití jako součást bazénové chemie, prostředek k moření dřeva a osiva, algicid k likvidaci řas, k odstraňování mechů a lišejníků a ke konzervaci preparovaných živočichů. Směs modré skalice s vápenným mlékem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se pod názvem Bordeauxská jícha používá již velmi dlouhou dobu k ochraně vinné révy před plísňovým onemocněním. Další využití nalézá modrá skalice jako součást elektrolytu při galvanickém poměďování a jako desinfekční prostředek v akvaristice a v chovech drobného hospodářského zvířectva. Opatrným zahříváním lze krystalickou vodu odstranit a vzniká bezvodá sůl  $\text{CuSO}_4$ , která má bílou barvu. Velmi ochotně přijímá vodu zpět, čehož lze využít k sušení některých nepolárních organických rozpouštědel.

**Oxid měďnatý**  $\text{CuO}$  se používá k barvení skla a smaltů na zeleno, modro nebo červeno a v keramickém průmyslu k přípravě emailů pro zdobení keramiky. Dále se ho využívá v kupronových člancích jako depolarizátor, v organické elementární analýze jako oxidační činidlo a v lékařství se používá v mastech. Termický rozklad organických látek za přítomnosti  $\text{CuO}$  slouží k důkazu halogenů (*Beilsteinova zkouška*).

**Uhličitan měďnatý**  $\text{CuCO}_3$  je používán jako barvivo glazur, při výpalu v redukčním prostředí poskytuje červené zbarvení, při oxidačním výpalu barví glazuru zeleně.

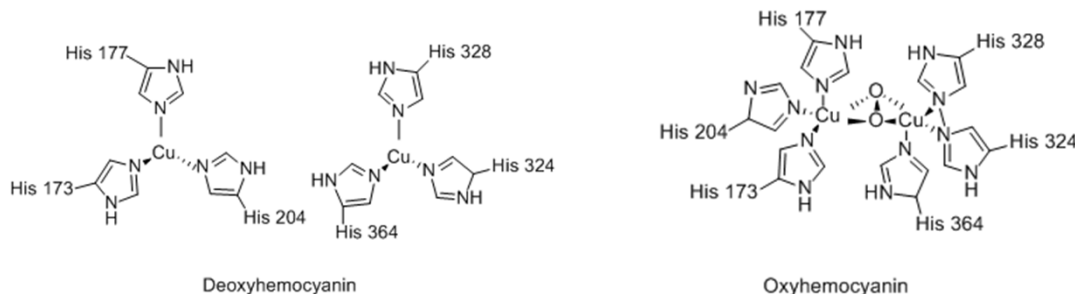
**Hydroxid měďnatý**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se používá jako modrý pigment (*brémská modř*).

Roztoky **dusičnanu měďnatého** se používají k povrchové úpravě povrchu železných slitků (moření) před dalším zpracováním.

Mezi další používané měďnaté pigmenty patří **modrý verditer**  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , **zelený verditer**  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , **Scheeleova zeleň**  $\text{CuHAsO}_3$ , **brunšvická zeleň**  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , **svinibrodská zeleň**  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  nebo nejstarší známý syntetický pigment **egyptská modř**  $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ .

**Hydroxid tetraamin-měďnatý**  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  (*Schweizerovo činidlo*) se používá jako rozpouštědlo celulózy při výrobě umělého hedvábí a celofánu. Výbušný **acetylid měďný**  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  se používá k výrobě rozbušek.

Kromě toho je měď centrálním kovem organokovové sloučeniny **hemocyaninu**, který u měkkýšů a některých členovců (např. krabů funguje jako přenašeč kyslíku – analogie k hemoglobinu u teplokrevných živočichů).



# Stříbro

= bílý, měkký a velmi tažný lesklý kov, krystaluje v tetragonální soustavě. Stříbro přímo reaguje s halogeny, sirovodíkem a rtutí. Rozpouští se bez vývoje vodíku v koncentrovaných kyselinách dusičné a sírové a v roztocích alkalických kyanidů (*za přítomnosti vzduchu nebo peroxidu kyslíku*):



Na suchém čistém vzduchu je stříbro neomezeně stálé. Stačí však i velmi nízké množství sulfanu (sirovodíku)  $\text{H}_2\text{S}$ , aby stříbro začalo černat, protože na jeho povrchu vzniká vrstva sulfidu stříbrného  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Tvoří velkou řadu koordinačních sloučenin. Ve svých sloučeninách vystupuje stříbro většinou pouze v oxidačním čísle I, ostatní ox. stavy jsou méně obvyklé. Dvoumocné stříbro se vyskytuje pouze v oxidu stříbrnatém  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  a fluoridu stříbrnatém  $\text{AgF}_2$ , trojmocné stříbro je známé např. v tetrafluorostříbřitanu draselném  $\text{K}[\text{AgF}_4]$  nebo v komplexní sloučenině  $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2]$ .

Naprostá většina solí stříbra je ve vodě nerozpustná, výjimku tvoří dobře rozpustný dusičnan stříbrný  $\text{AgNO}_3$ , chloristan stříbrný  $\text{AgClO}_4$ , fluorid stříbrný  $\text{AgF}$  a omezeně rozpustný síran stříbrný  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a dusitan stříbrný  $\text{AgNO}_2$ .

V přírodě se stříbro nalézá ryzí v krystalické podobě, častěji se ryzí stříbro vyskytuje ve formě plechů, drátků nebo kostrovitých a kusovitých agregátů a v řadě minerálů, např. **argentit** (*akantit*)  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Stříbro doprovází olovo v olověných rudách **anglesit**, **cerusit**, **galenit** a **plumbojarosit**.

Výroba stříbra se nejčastěji provádí **kyanidovým loužením** stříbrných rud, v minulosti se používal i **amalgamový postup** nebo se stříbro z rudy **vyluhovalo roztoky thiosíranů**. Výroba stříbra se také provádí různými chemickými postupy z odpadních produktů po rafinaci niklu, mědi, zinku a olova.

**Rafinace** stříbra se provádí elektrolýzou, jako elektrolyt se používá 2% roztok dusičnanu stříbrného okyselený kyselinou dusičnou. Katodou je plech z čistého stříbra, anodou je surové stříbro zavěšené v plátěných vacích, ve kterých se zachycují anodové kaly. Odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci stříbra jsou zdrojem zlata a platinových kovů.

Stříbro má ze všech kovů nejvyšší elektrickou a tepelnou vodivost. Po mechanické a metalurgické stránce je velmi dobře zpracovatelné – má dobrou kujnost a dobře se odlévá (dobrá zatékavost).



Velmi tenká vrstva kovového stříbra se využívá jako **záznamové médium na CD a DVD** kompaktních discích. Vrstva stříbra se vakuově nanáší na plastovou podložku a po překrytí další plastovou vrstvou se na ni zaznamenávají stopy generované laserem, který poté slouží i pro čtení uloženého záznamu.

Vysoké optické odrazivosti stříbra se již po dlouhou dobu využívá při **výrobě kvalitních zrcadel**. Zde je tenká vrstva stříbra nanášena na skleněnou podložku a druhou skleněnou deskou je chráněna proti korozi atmosférickými plyny.

Stříbro jako drahý kov je materiálem pro **výrobu šperků, pamětních mincí a medailí**. Stříbrné mince byly raženy již ve starověku i ve středověku.

Kovové stříbro i jeho sloučeniny jsou základním prvkem vysoce účinných miniaturních elektrických článků (**baterií**), používaných v moderních náramkových hodinkách a mnoha dalších malých elektrických spotřebičích.

**Stříbrozinkové akumulátory** mají kladné desky z porézního sintrovaného stříbra a záporné ze sloučenin zinku. Jsou o 70 % lehčí a objemově asi o 60 % menší než olověné akumulátory, vynikají mechanickou odolností, mohou pracovat v rozsahu teplot  $-40$  až  $+40$  °C, vydrží vybíjení velkým proudem a snesou zkratky. Jejich nevýhodou je potřeba pečlivé údržby, vysoká cena a krátká doba života.

V organické syntetické chemii jsou stříbro a jeho sloučeniny využívány jako **katalyzátory** některých oxidačních reakcí. Příkladem je výroba formaldehydu oxidací methanolu.

Stříbro je důležitým **legujícím prvkem** při přípravě řady slitin hliníku, ve kterých podstatně zvyšuje odolnost proti korozi a pevnost.

**Slitina stříbra s palladiem** se používá k výrobě polopropustných membrán pro difuzní rafinaci surového vodíku na čistotu až 99,99%.

**Klenotnické zlaté slitiny** obsahují téměř vždy určité procento stříbra.

Klenotnické stříbro je obvykle slitinou s obsahem kolem 90 % stříbra, doplněné mědí. Pro zvýšení povrchové kvality stříbrných šperků (lesk, odolnost) se někdy tyto předměty pokrývají velmi tenkými vrstvičkami kovového rhodia.

Velmi významné místo patří slitinám stříbra jako základu pájek pro využití především v elektrotechnice. **Stříbrné pájky** se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí, tvrdostí a relativně vysokým bodem tání. Slitiny stříbra s cínem, kadmíem a zinkem slouží v elektrotechnice jako **spojovací materiál pro konstrukci plošných spojů** a další aplikace.

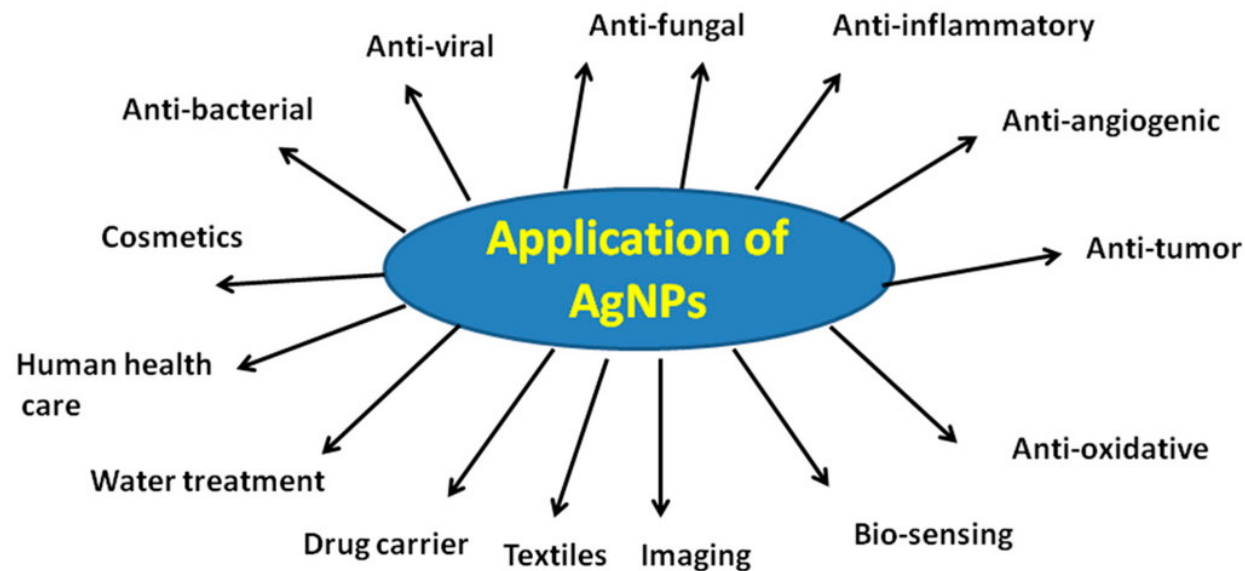
Jako **potravinářské barvivo** E 174 se stříbro využívá k barvení čokolád, likérů a cukrovinek.

V medicíně nacházejí uplatnění slitiny stříbra především v dentálních aplikacích. Relativní zdravotní neškodnost a chemická odolnost stříbra se uplatňuje především ve slitinách s převládajícím obsahem palladia, ale existuje celá řada dentálních slitin na bázi zlata, které obsahují menší množství stříbra.

Speciálním případem dentálního využití stříbra jsou amalgámy. Tyto slitiny se používají jako výplně otvorů vzniklých po odvrtání zubního kazu. Jejich hlavními složkami je rtuť a slitiny stříbra s mědí a cínem.

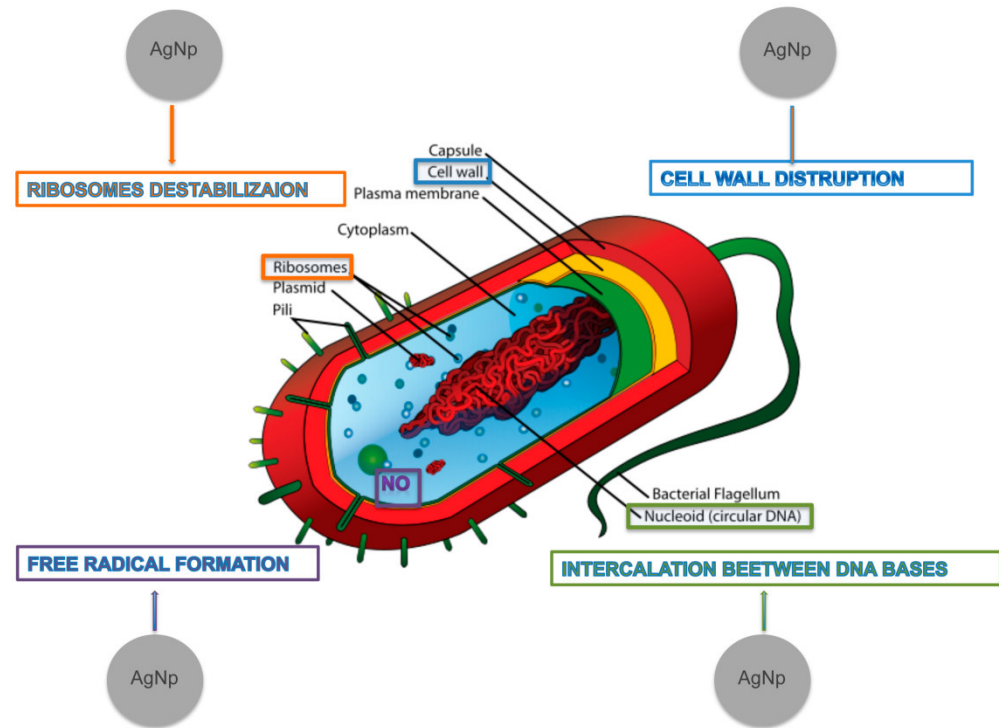
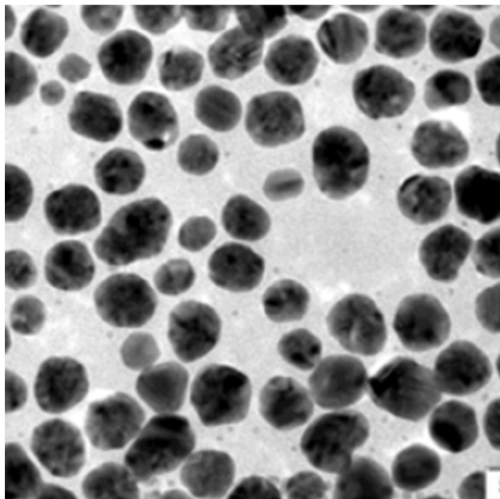
Antibakteriální aktivita stříbra je známa již po staletí. Od dob antického Řecka a Říma se používají stříbrné nádoby na uchovávání a konzervaci vody i jiných tekutin.

Koloidní stříbro má baktericidní účinky (*oligodynamický efekt*) a používá se v medicíně.



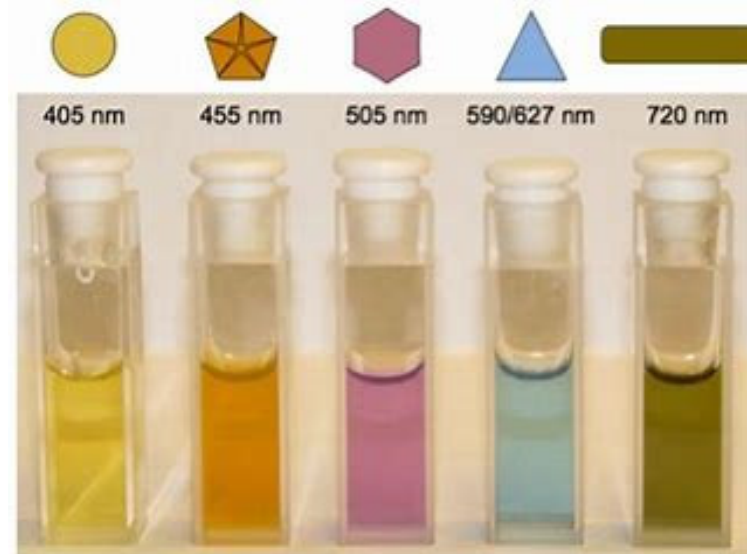
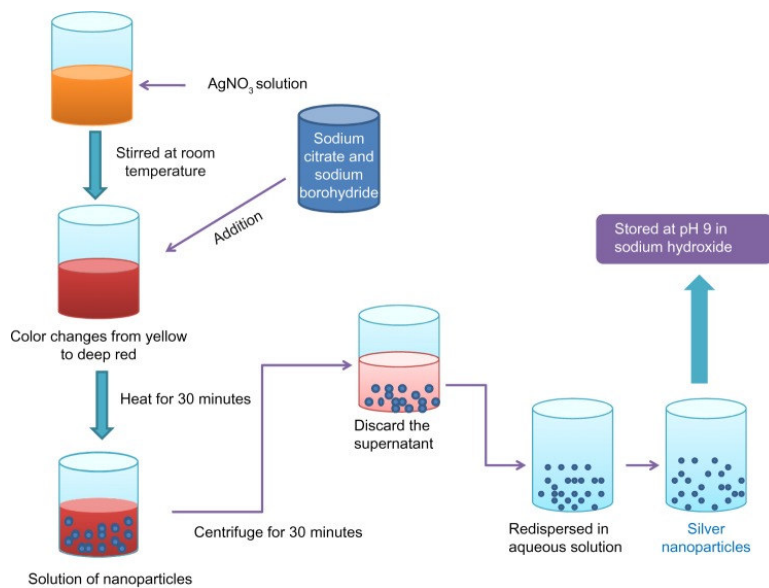
# Nanočástice stříbra

- baktericidní a fungicidní vlastnosti (lepší než  $\text{Ag}^+$  ionty), používají se k dezinfekci. Mechanismus biocidního účinku působení nanočástic zatím není zcela objasněn.





# Příprava nanočástic



Halogenidy stříbra, zejména **bromid stříbrný** AgBr, jsou základem fotografické chemie.

**Dusičnan stříbrný** AgNO<sub>3</sub> je důležitým laboratorním činidlem v analytické chemii (*např. argentometrické stanovení rozpustných halogenidů*) a je výchozí látkou k přípravě dalších sloučenin stříbra. Jako tzv. pekelný kámen, se používal k léčbě bradavic.

**Fosforečnan stříbrný** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se využívá v lékařství.

Amoniakální roztok **oxidu stříbrného** Ag<sub>2</sub>O (*Tollensovo činidlo*) se v analytické chemii používá k důkazu alifatických a aromatických aldehydů.

**Dikyanostříbrnan draselný** K[Ag(CN)<sub>2</sub>] a **kyanid stříbrný** AgCN se využívají pro galvanické postříbřování.

**Síran stříbrný** Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je desinfekční činidlo.

**Fluorid stříbrnatý** AgF<sub>2</sub> je důležité fluorační činidlo.

**Sulfid stříbrný** Ag<sub>2</sub>S je černá, nerozpustná sloučenina, jejíž vznik způsobuje černání stříbrných předmětů působením i stopových množství sulfanu (sirovodíku) v atmosféře. Ag<sub>2</sub>S patří mezi nejméně rozpustné známé soli anorganických kyselin.

Sloučeniny stříbra jsou základem celého průmyslového odvětví – fotografického průmyslu, které se zabývá výrobou produktů pro získávání fotografií a filmů.

Některé sloučeniny stříbra mají silné explozivní účinky, velice jednoduchým způsobem lze připravit prudce výbušnou sloučeninu "třaskavé stříbro" **nitrid stříbrný**  $\text{Ag}_3\text{N}$ . Jako neobyčejně silné třaskaviny se chovají také další sloučeniny stříbra, **fulminát stříbrný**  $\text{AgONC}$ , **azid stříbrný**  $\text{AgN}_3$  a zejména **acetylid stříbrný**  $\text{Ag}_2\text{C}_2$ .

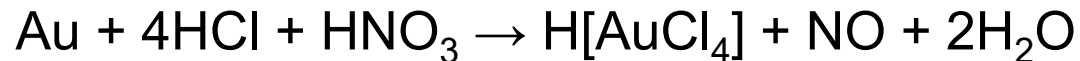
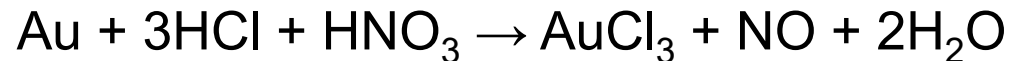
Při styku pokožky roztoky  $\text{Ag}^+$  dochází ke vzniku tmavých skvrn – komplexních sloučenin stříbra a bílkovin v pokožce.





# Zlato

= žlutý, lesklý, na vzduchu stálý a měkký kov. V běžných kyselinách ani zásadách, se s výjimkou lučavky královské, zlato nerozpouští. Reakcí zlata s lučavkou královskou vzniká chlorid zlatitý  $\text{AuCl}_3$ , při nadbytku  $\text{HCl}$  je produktem reakce kyselina tetrachlorozlatitá, dobře rozpustné je v kyselině selenové za vzniku selenanu zlatitého  $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$ :



Snadno se rozpouští ve vodném roztoku chloru:



V přítomnosti vzdušného kyslíku se zlato dobře rozpouští také ve zředěných roztocích kyanidů alkalických kovů, thiosíranech a thiomocovině.

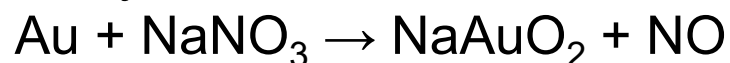
Ochotně reaguje s halogeny, s bromem se slučuje již za laboratorní teploty na bromid zlatný  $\text{AuBr}$  i bromid zlatitý  $\text{AuBr}_3$ , s chlorem reaguje při teplotě do  $150^\circ\text{C}$  za vzniku chloridu zlatitého, při teplotě mezi  $150\text{-}250^\circ\text{C}$  vzniká chlorid zlatný, teprve při teplotách nad  $300^\circ\text{C}$  reaguje s fluorem na fluorid zlatitý  $\text{AuF}_3$ .



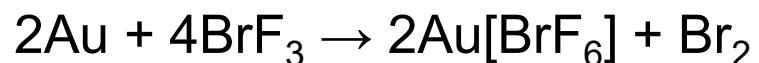
Ještě ochotněji než se samotnými halogeny reaguje zlato s roztoky halogenů v jejich bezkyslíkatých kyselinách. Např. již za normální teploty reaguje s roztokem jodu v koncentrované kyselině jodovodíkové za vzniku komplexní kyseliny tetrajodozlatité, reakce zlata s ostatními halogeny a jejich kyselinami jsou obdobné:



Reakcí zlata s taveninami oxidujících alkalických látek vznikají při teplotě nad 350°C alkalické zlatitany:

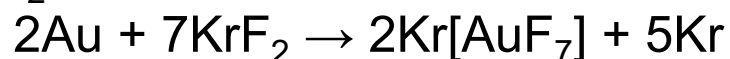


Již za laboratorní teploty prudce reaguje s vysoce reaktivním fluoridem bromitým  $\text{BrF}_3$  za vzniku hexafluorobromitanu zlatitého:



Tvoří četné komplexní sloučeniny, zejména s komplexním anionem, sloučeniny s komplexním kationem se vyskytují zřídka, např. dusičnan nebo chroman tetraaminzlatitý  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{CrO}_4)_3$ .

Ve sloučeninách se zlato vyskytuje téměř výhradně jako **trojmocné**, ze sloučenin **jednomocného** zlata je znám např. oxid zlatný  $\text{Au}_2\text{O}$ , sulfid zlatný  $\text{Au}_2\text{S}$ , kyanid zlatný  $\text{AuCN}$  a nestabilní chlorid, bromid a jodid. Všechny binární sloučeniny jednomocného zlata jsou ve vodě téměř nerozpustné, naopak velmi dobře rozpustné a v roztocích stabilní jsou komplexní sloučeniny jednomocného zlata. Ze sloučenin **pětimocného zlata** je znám heptafluorozlatičnan kryptnatý  $\text{Kr}[\text{AuF}_7]$ , který se připravuje reakcí zlata s extrémně silným oxidačním činidlem fluoridem kryptnatým  $\text{KrF}_2$ :



Tepelným rozkladem heptafluorozlatičnanu při teplotě  $60^\circ\text{C}$  je možné získat druhou známou sloučeninu pětimocného zlata fluorid zlatičný  $\text{AuF}_5$ :

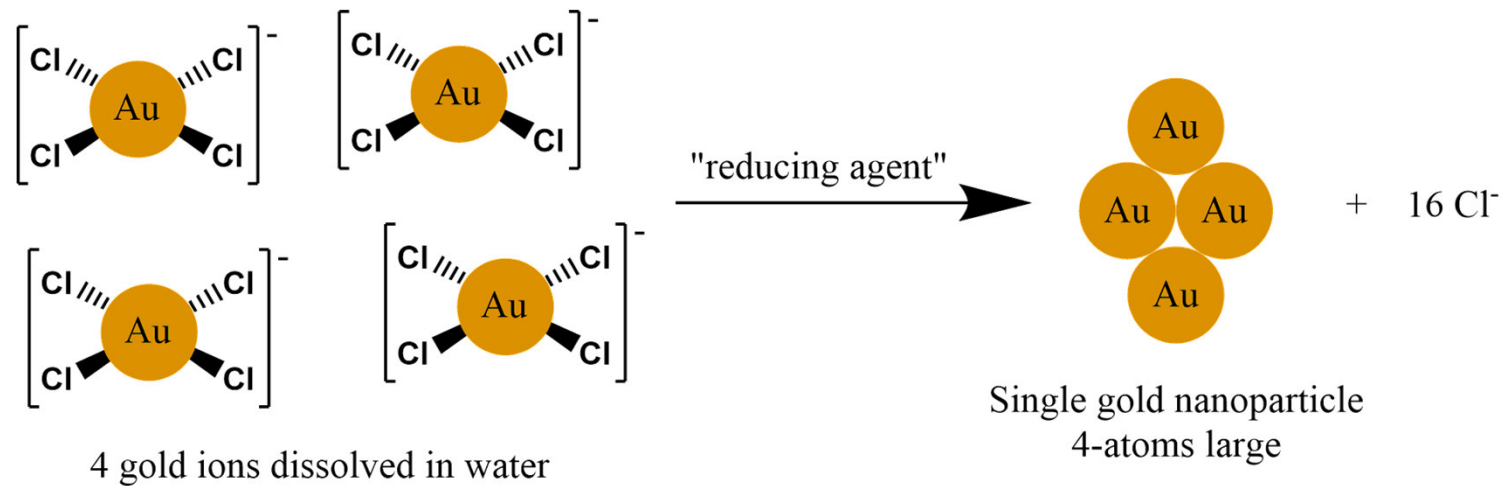


Zlato má ze všech přechodných prvků nejvyšší elektronegativitu. Sloučeniny ve kterých vystupuje zlato v oxidačním stupni -I se nazývají **auridy**. Je znám např. aurid cesný  $\text{CsAu}$  nebo aurid rubidný  $\text{RbAu}$ .

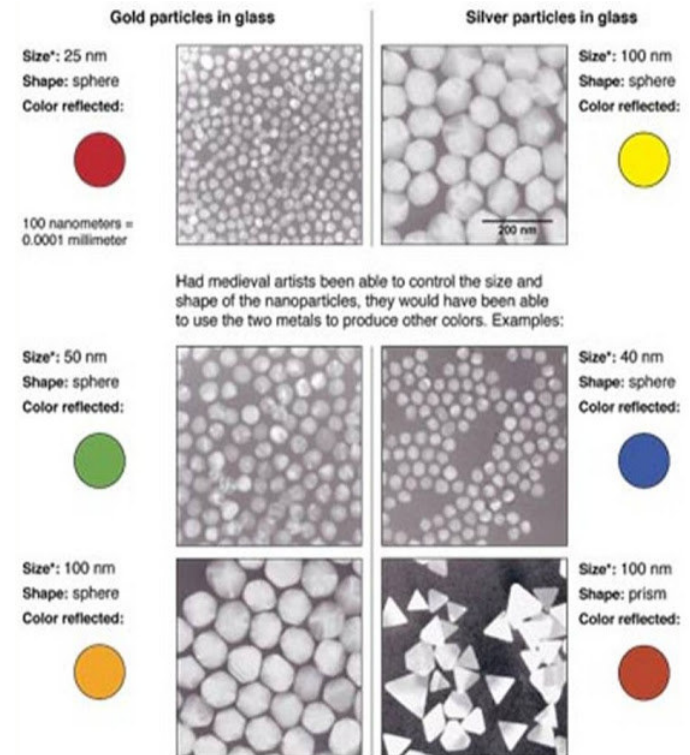
Standardní elektrodový potenciál zlata  $+1,52\text{ V}$  je nejvyšší ze všech prvků a proto v elektrochemické řadě napětí stojí zlato zcela vpravo. Z vodných roztoků svých sloučenin, s výjimkou kyanokomplexů kde je velmi silně vázáno, může být zlato vyredukováno každým ostatním kovem. Výjimky z elektrochemické řady kovů tvoří kadmium, které zlato vyredukuje ve formě nikoliv čistého kovu, ale intermetalické sloučeniny  $\text{Cd}_3\text{Au}$  a rtuť, která roztoky zlatitých solí redukuje pouze na soli zlatné.

# Nanočástice zlata

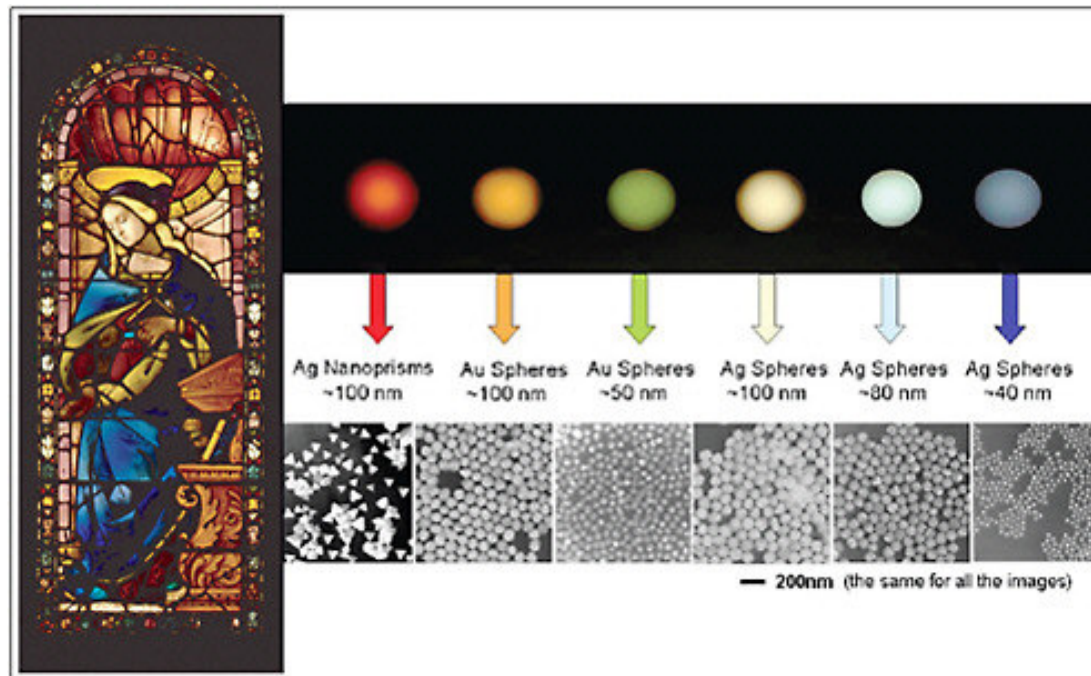
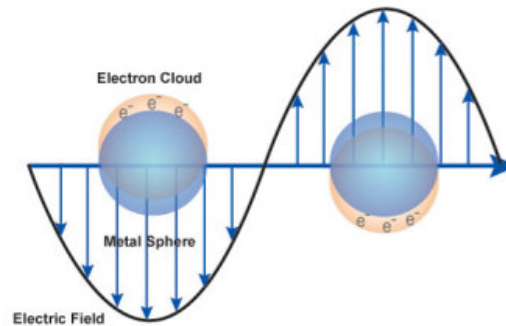
Přídavek roztoku chloridu cínatého  $\text{SnCl}_2$ , nebo jiného redukčního činidla k roztoku zlatitých iontů se projeví intenzivním červeným zabarvením, které způsobuje vyredukované nanočástice zlata (též koloidní zlato, *Cassiův purpur*).



Římský **Lycurgův pohár** (cca 4. století) je zajímavý obzvláště tím, že mění barvu. Zbarví se "krví" vždy, když na něj dopadne světlo. Na poháru je výjev mýtického krále Lycurga z Thrákie, který zápasí s Ambrosií (v podobě vinné révy). Dichroický efekt skla byl dosáhnout příměsí nanočástic zlata a stříbra.

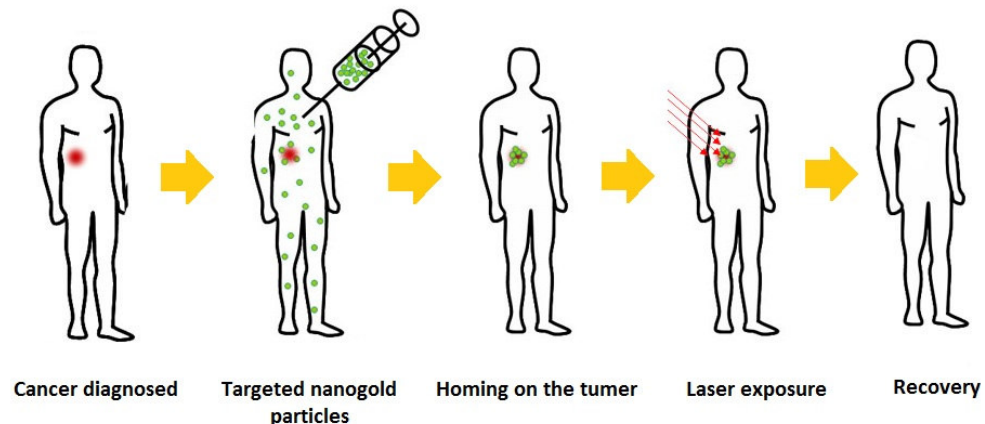


Nanočástice významně absorbují a rozptylují světlo v závislosti na velikosti a tvaru částic. Jde o důsledek tzv. **povrchové plasmonové resonance (SPR)**: vodivostní elektrony na povrchu kovu podléhají kolektivní oscilaci v důsledku excitace zářením vhodné vlnové délky.

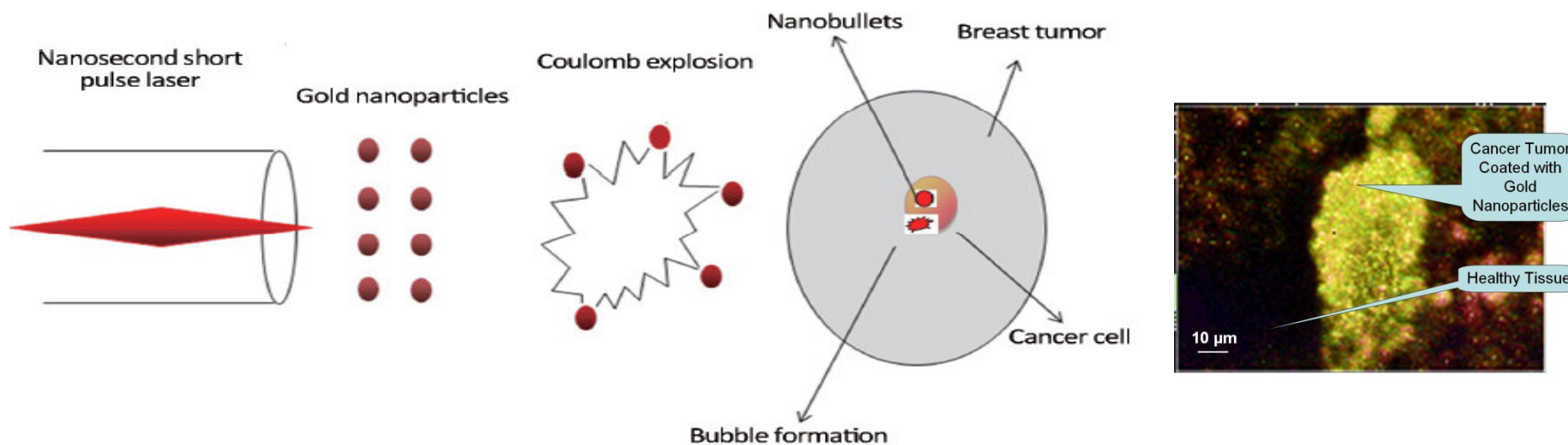




# Nanočástice zlata a rakovina



Nanočástice zlata jsou ozářeny krátkým pulsem laseru. Je-li energie dodaná laserem dostatečně velká jsou elektrony „odpáleny“ z atomů a vzniklé ionty se navzájem odpuzují. Pokud je energie iontů dostatečná k překonání repulzivních sil, ionty se stávají nanoprojektily, které nevratně poškodí rakovinnou buňku.



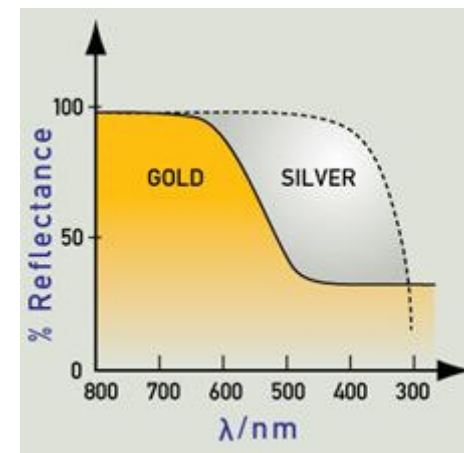
## Zbarvení mědi a zlata

Podmínkou je vhodná elektronová konfigurace  $s^1d^{10} \leftrightarrow s^2d^9$  (skupina 11, IB). Hladiny  $s$  a  $d$  jsou dostatečně blízko sebe aby umožnily přechod  $s^1d^{10} \leftrightarrow s^2d^9$  (Cu, Au).

Zlato a měď tak méně odrážejí záření krátkých vlnových délek a odrážejí se tak hlavně červená a žlutá barva. U zlata je tento přechod umožněn relativistickým efektem.

Načervenalá barva mědi je způsobena přítomností vrstvičky  $\text{Cu}_2\text{O}$  na povrchu kovu, samotná kovová měď je ve skutečnosti žlutá stejně jako zlato.

Reflektivita stříbra a ostatních kovů se nemění s vlnovou délkou, jejich barva je tudíž blízká bílé barvě.



V přírodě se zlato většinou vyskytuje na hydrotermálních křemenných žilách obvykle v doprovodu minerálů antimonu jako ryzí kov s izomorfní příměsí stříbra ve formě drátků, plíšků či valounů a v minerálech **calaverit**  $\text{AuTe}_2$ , **sylvanit** (*zlatá ruda písmenková*)  $(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$ , **elektrum**  $(\text{Au,Ag})$ ,

**Rýžování zlata** je mechanický proces získávání zlata pomocí rýžovací pánve založený na principu gravitačního ukládání drobných zlatinek či malých valounků – nugetů. Zlato se získává ze zlatonosných sedimentů, které postupně ukládá vodní tok tím, že eroduje zlatonosné oblasti a transportuje je do míst, kde dochází k jejich ukládání.

Během procesu získávání se tyto sedimenty nabírají na rýžovací pánev, se kterou se následně začne rotovat a tím odstraňovat voda a lehčí horninový materiál z pánve.

Těžší prvky (jako například zlato, které je přibližně 19 krát těžší než voda, 10 krát než písek a štěrk) zůstávají na dně pánve, zatímco lehčí částice jsou odplaveny s vodou.



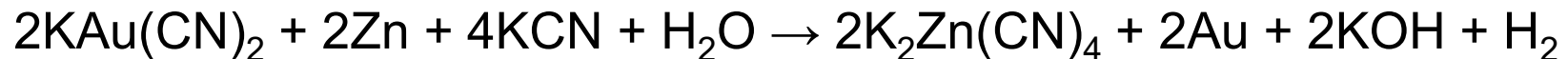
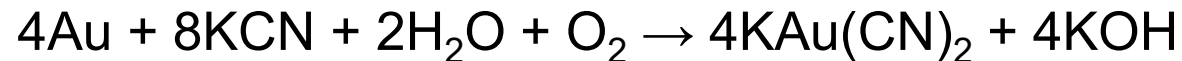


Stejný princip se využívá i při rýžování zlata rýžovacích splavech opatřených na dně příčkami a ovčí kožešinou (takto mohla vzniknout starořecká báje o zlatém rounu) nebo jinými povrchy na zpomalení pohybu a sedimentaci částicek zlata.



**Kyanidové loužení** zlata se provádí působením velmi zředěného (0,1-0,2%) roztoku KCN nebo NaCN a vzdušného kyslíku na jemně rozemletou zlatonosnou horninu. Zlato ve formě komplexního kyanidu  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  přejde do roztoku, ze kterého se posléze vyloučí cementací práškovým zinkem. Ze sraženiny se přebytečný zinek odstraní promýváním zředěnou kyselinou sírovou.

Kyanizace se provádí za normálního tlaku v provzdušňovaných míchaných nádržích nebo za zvýšeného tlaku 2,5 MPa v trubkových autoklávech. Tlakové loužení je oproti atmosférickému podstatně rychlejší. Rozpouštění zlata v roztocích alkalických kyanidů a jeho následnou cementaci zinkem znázorňují rovnice:



Vysušený zbytek se přetaví s boraxem, tavenina obsahuje zlato s příměsí stříbra a platinových kovů. Rafinace zlata se dnes nejčastěji provádí elektrolyticky, elektrolytem je roztok kyseliny tetrachlorozlatité, anodou je surové zlato, katoda je z čistého zlata. Anodové kaly z elektrolytické rafinace zlata jsou zdrojem iridia, rhodia a ruthenia, platina zůstává rozpuštěna v elektrolytu. V minulosti se k oddělení stříbra od zlata používalo promývání vroucí koncentrovanou kyselinou sírovou - afinace, nebo kyselinou dusičnou - kvartace.

Modernější způsob využívá k separaci zlata z kyanidového výluhu iontoměniče, rozšířený je i tzv. **CIP proces** (*carbon in pulp*), při kterém se zlato z kyanidového výluhu zachycuje na aktivním uhlí, vyrobeném ze skořápek kokosových ořechů. Z aktivního uhlí se zlato vymývá roztokem 5% NaOH a 2% NaCN. Roztok nasycený zlatem se vede do elektrolyzéro, anodou bývá ocelový plech, katodou je ocelová vlna v plastových koších. Použité aktivní uhlí se po promytí kyselinou chlorovodíkovou aktivuje párou při teplotě 700-900°C, po vychlazení v atmosféře dusíku se aktivní uhlí vrací zpět do procesu.

Pokud obsahuje ruda zvýšený podíl pyritu nebo arsenopyritu, provádí se před vlastním kyanidovým loužením ještě **biologické loužení** (*bioleaching*) zlaté rudy. Účelem biologického loužení je rozpuštění sulfidických minerálů, které obklopují zlatou rudu a zhoršují výtěžek kyanidového loužení. Na flotační koncentrát zlaté rudy se působí roztokem termofilních chemolitotrofních bakterií, které získávají energii oxidací anorganických látek. Nerozpustné sulfidy se oxidují na rozpustné sulfáty, účinnost kyanidového loužení se tímto postupem zvyšuje až na 95 %.

Bylo patentováno několik technologií biologického loužení zlatých rud, některé způsoby se provádějí v tancích, jiné na volných hromadách. První závod na biologické loužení byl v roce 1986 uveden do provozu ve Fairview v JAR.

Největší závod s kapacitou 960 t biologicky zpracovaného koncentrátu denně, provozuje od roku 1994 jihoafrická společnost Gold Fields v Sansu v Ghaně. Menší provozy jsou v činnosti v Austrálii, Brazílii, Číně, Peru i jinde.

Jako velice perspektivní se jeví **thiomočovinné loužení** zlata, při kterém se jako loužící činidlo používá vodný roztok thiomočoviny  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .

K získávání z hornin, ve kterých se zlato vyskytuje ve větších částech, se využíval **amalgamový způsob** získávání zlata. Na rudný koncentrát se působilo rtuť, zlato vytvoří amalgam, ze kterého se posléze oddestiluje rtuť. Do objevu kyanidového způsobu (1886), byl používán **chlorační postup** získávání zlata, který spočíval v působení chloru na vlhkou zlatonosnou horninu. Zlato přešlo do roztoku jako rozpustný chlorid zlatitý a bylo vysráženo síranem železnatým nebo sirovodíkem.

Zlato se používá zejména k **výrobě šperků** a to ve formě slitin se stříbrem, mědí, zinkem, palladiem či niklem). Samotné ryzí zlato je příliš měkké a šperky z něj zhotovené by se nehodily pro praktické použití. Příměsí palladia a niklu navíc zbarvují vzniklou slitinu. Slitina se stříbrem nebo zinkem je známá jako žluté zlato, slitina s niklem či palladiem je bílé zlato, slitina s mědí je červené zlato, slitina s kadmíem je zelené a slitina s kobaltem je modré zlato.

Jako **potravinářské barvivo E 175** se využívá k barvení čokolád, likérů a cukrovinek.

Vzhledem ke své dobré elektrické vodivosti a inertnosti vůči vlivům prostředí je velmi často používáno v **mikroelektronice** a počítačovém průmyslu

**Pozlacování kovových materiálů** se obvykle provádí elektrolytickým vylučováním zlata na příslušném kovu, který je ponořen do zlatíci lázně a je na něj vloženo záporné napětí (působí jako katoda). Kromě toho zlacení zvyšuje hodnotu pokoveného předmětu, jako příklad mohou sloužit různé sportovní a příležitostné medaile, pamětní mince, bižuterie apod.

Na **nekovové povrchy** (dřevo, kámen) se zlato nanáší mechanicky, přičemž se využívá faktu, že kovové zlato lze rozválcovat nebo vyklepat do mimořádně tenkých fólií o tloušťce pouze několika mikrometrů (z 1 g zlata lze vyrobit fólii o ploše až 1 m<sup>2</sup>). Zajímavé je, že tyto velmi tenké fólie mají při pohledu proti světlu zelenou barvu. V tomto případě má zlatá fólie na povrchu pozlacovaného předmětu funkci nejen ochrannou, ale i estetickou (pozlacené sochy, části staveb).

Zlato se využívá i ve **sklářském průmyslu** k barvení nebo zlacení skla. Na povrch skleněného předmětu se přitom nejprve štětečkem nanáší roztok komplexních sloučenin zlata v organické matrici. Po vyžhání se organické rozpouštědlo odpaří a na povrchu skla zůstane trvalá zlatá kresba.

Přídavky malých množství zlata do hmoty skloviny se dosahuje zbarvení skla různými odstíny červené barvy.

Zlato je součástí většiny **dentálních slitin**, tedy materiálů sloužících v zubním lékařství jako výplně zubů napadených zubním kazem nebo pro konstrukci můstků a jiných aplikacích. Důvodem je především zdravotní nezávadnost zlata, které je natolik chemicky inertní, že ani po mnohaletém působení poměrně agresivního prostředí v ústní dutině nepodléhá korozi. Čisté zlato je však příliš měkké a proto se v aplikují jeho slitiny především s mědí, stříbrem, palladiem, zinkem, cínem, antimonem, někdy je součástí dentální slitiny také indium, iridium, rhodium nebo platina.

**Slitina zlata s indiem** má zajímavé fyzikální vlastnosti, dokonale smáčí sklo a využívá se proto k utěšňování skleněných průzorů kosmických lodí.

**Slitina s germaniem** je využívána jako klenotnická pájka.

Zlato je nejdůležitější investiční kov.



**Chlorid zlatitý**  $\text{AuCl}_3$  je výchozí látkou pro přípravu Cassiova purpuru (nanočástice zlata), který slouží k barvení skla na červeno.



**Dikyanozlatnan draselný**  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  se používá k přípravě zlatících galvanických lázní.

**Tetrachlorozlatitan sodný**  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  se používal ve fotografické chemii.

**Fluorid zlatitý**  $\text{AuF}_3$  se používá jako silné fluorační činidlo.