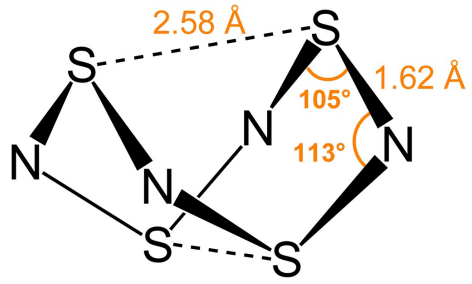
Sirné sloučeniny dusíku



Tetrasulfur tetranitrid S_4N_4

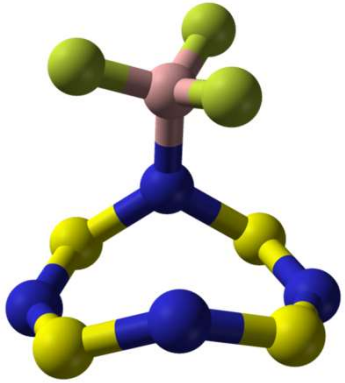
= prekurzor pro přípravu dalších sloučenin s S-N vazbou

Příprava: $6\ S_2Cl_2 + 16\ NH_3 \rightarrow S_4N_4 + S_8 + 12\ NH_4Cl$

Lewisovská báze, která s lewisovskými kyselinami tvoří adukty.

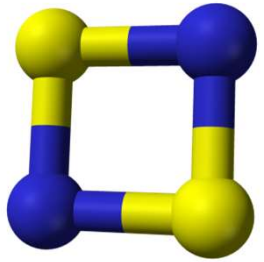
$S_4N_4 + SbCl_5 \rightarrow S_4N_4 \cdot SbCl_5$

$S_4N_4 + SO_3 \rightarrow S_4N_4 \cdot SO_3$



Disulfur dinitrid S_2N_2

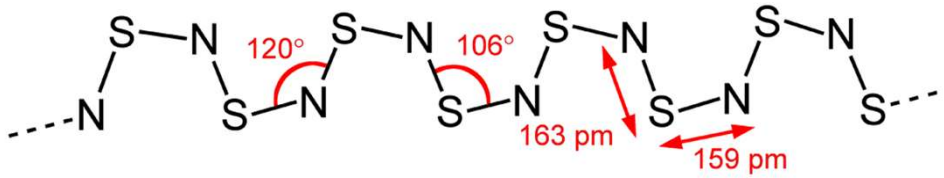
Příprava: $S_4N_4 \rightarrow 2\ S_2N_2$ (katalýza Ag_2S)

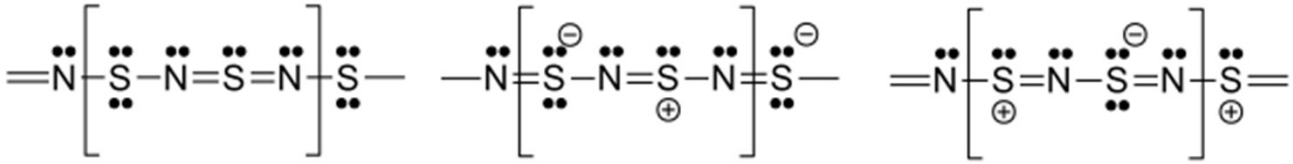


Polythiazyl $(SN)_x$

= vodivý polymer nazlátlé barvy a kovového lesku.

Vzniká polymerací S_2N_2

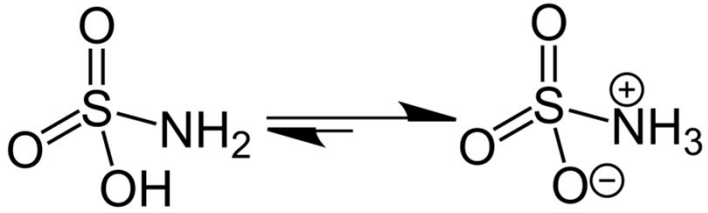




Je používán v LED žárovkách, transistorech, akumulátorech a solárních článcích.

Kyselina sulfamová (amidosírová, amidosulfonová, aminosulfonová)

= bezbarvá pevná látka, rozpustná ve vodě. Středně silná kyselina, ve struktuře je síť silných H-vazeb, lépe ji vystihuje zápis $^{+}\mathbf{H_3NSO_3}^{-}$

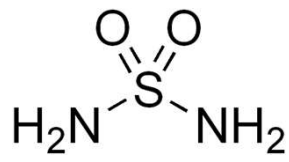


Výroba: reakcí močoviny se směsí oxidu sírového a kyseliny sírové (nebo olea).

$$OC(NH_2)_2 + SO_3 \rightarrow OC(NH_2)(NHSO_3H)$$
$$OC(NH_2)(NHSO_3H) + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2\ \mathbf{H_3NSO_3}$$

Použití: prekurzor při výrobě umělých sladidel (Acesulfam K), antibiotik a antivirotik, léků proti rakovině, herbicidů, barviv, čistících prostředků.

Sulfamid (**diamid kyseliny sírové**) vzniká reakcí $SOCl_2$ a NH_3



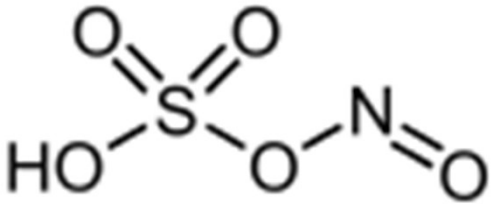
Kyselina nitrosylsírová (hydrogensíran nitrosylu) $NOHSO_4$, $NO^+HSO_4^-$

Vzniká rozpuštěním dusitanu sodného ve studené kyselině sírové

$$HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NO^+HSO_4^- + H_2O$$

nebo reakcí reaction kyseliny dusičné s SO_2

$$SO_2 + HNO_3 \longrightarrow NO^+HSO_4^-$$



Oxidační, nitrosační a diazotační činidlo.

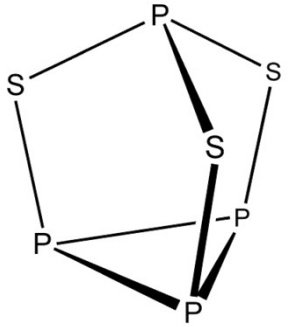
Vzniká též při výrobě HNO_3 komorovým způsobem („komorové krystaly“)

$$2\ NO_2 + H_2O + SO_2 \rightarrow NO^+HSO_4^- + HNO_2$$
$$2\ NO_2 + H_2O + SO_3 \rightarrow NO^+HSO_4^- + HNO_3$$

S NO vzniká tzv. „fialová“ nebo „modrá“ kyselina

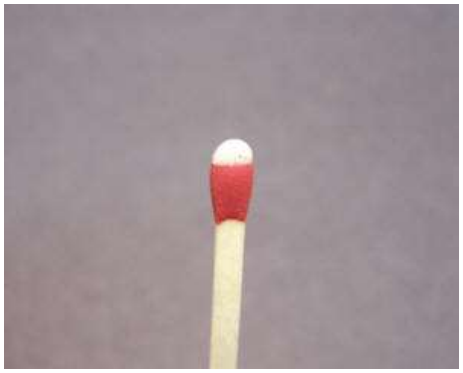
$$NO^+HSO_4^- + NO \rightarrow N_2O_2^+HSO_4^-$$

Sirné sloučeniny fosforu



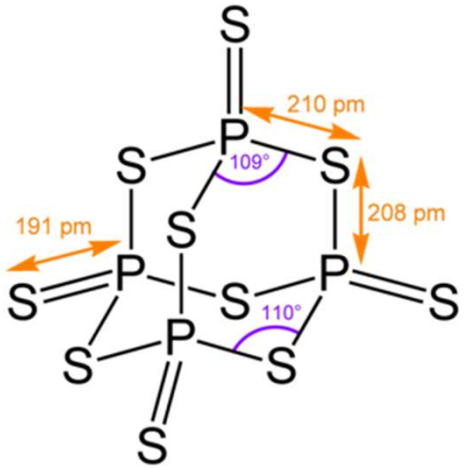
Trisulfid tetrafosforu P_4S_3
vzniká zahřátím odpovídajícího množství síry a bílého nebo červeného fosforu.

P_4S_3 spolu s $KClO_3$ jsou v hlavičkách zápalek které se vzněcují na jakékoli třecí ploše ("strike-anywhere matches„) – bouřlivá reakce P_4S_3 s $KClO_3$



„Strike-anywhere matches“

„Safety matches“

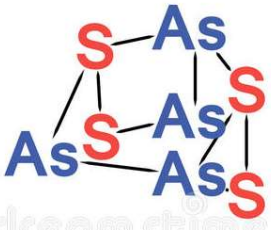


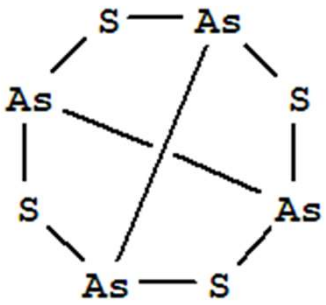
Nadbytek síry vede ke vzniku **dekasulfidu tetrafosforu** (P_4S_{10})

Sirné sloučeniny arsenu

As_4S_4 - realgar,

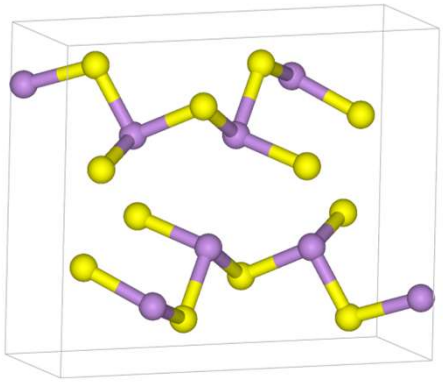
V malířství jako červený pigment.

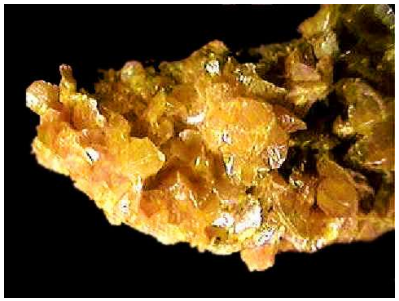




As_2S_3 - auripigment,

V malířství jako žlutý pigment.





FeAsS – arsenopyrit

ruda arsenu, As se vyrábí tepelným rozkladem :

$$FeAsS \rightarrow FeS + As\uparrow$$

As_2S_5

– sulfid aseničný, struktura není známá.

Sulfid arsenitý a sulfid aseničný se rozpouštějí v roztocích sulfidů za tvorby thioarsenitanů a thioarseničnanů.

$$As_2S_3 + 6\ SH^- \rightarrow 2\ AsS_3^{3-} + 3\ H_2S$$

$$As_2S_5 + 6\ SH^- \rightarrow 2\ AsS_4^{3-} + 3\ H_2S$$

Sirné sloučeniny antimonu a bismutu

Antimonit Sb_2S_3

Tetrathioantimoničnan sodný Na_3SbS_4

Sb_2S_3 + 6 S + NaOH $\rightarrow$ Na_3SbS_4 **+ Na_2SO_4 + 4 H_2O**

Bismutinit Bi_2S_3

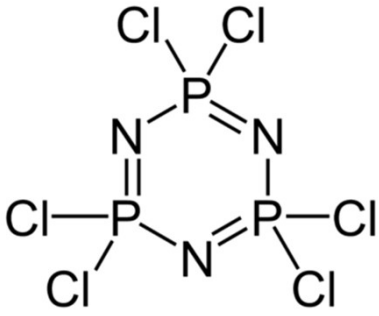
Sloučeniny dusíku a fosforu

Pentanitrid trifosforu P_3N_5
= bezbarvá amorfní látka.
Příprava:

$$3\ P_4S_{10} + 20\ NH_3 \rightarrow\ 4\ P_3N_5 + 30\ H_2S$$

Při teplotě cca 800 °C se rozkládá na bezbarvý **nitrid fosforitý** PN , který
Při nižších teplotách polymeruje

$$P_3N_5 \rightarrow\ 3\ PN + N_2$$

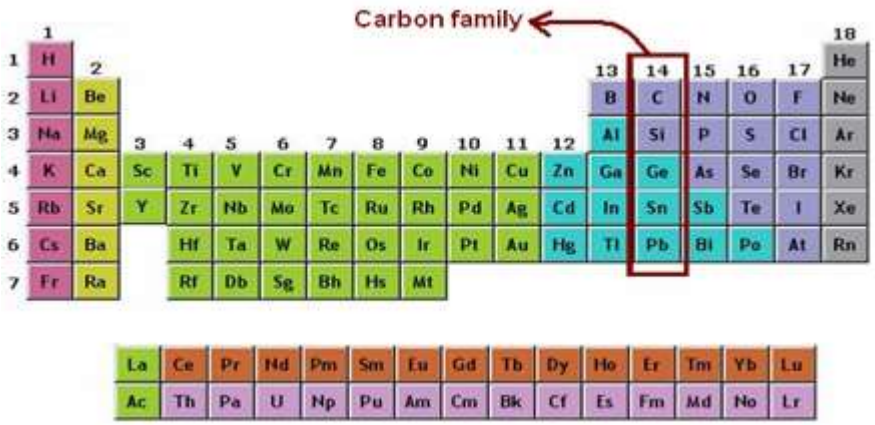


Fosfazeny

jsou tvořené řetězci nebo cykly z atomů fosforu a dusíku,
v nichž se pravidelně střídá jednoduchá a dvojná vazba.
Nejznámějším představitelem je cyklický trimer **hexachloro–cyklotrifosfazen**, který se připravuje reakcí chloridu fosforečného a chloridu amonného.
Fosfazeny a jejich deriváty nacházejí využití jako pesticidy, kancerostatika, antioxidanty, zpomalovače hoření, apod.

Tetrely

Prvky IV. hlavní podskupiny (tetrely)



C a Si – nekovy
Ge – polokov
Sn a Pb – kovy

C

Si

Ge

Sn

Pb

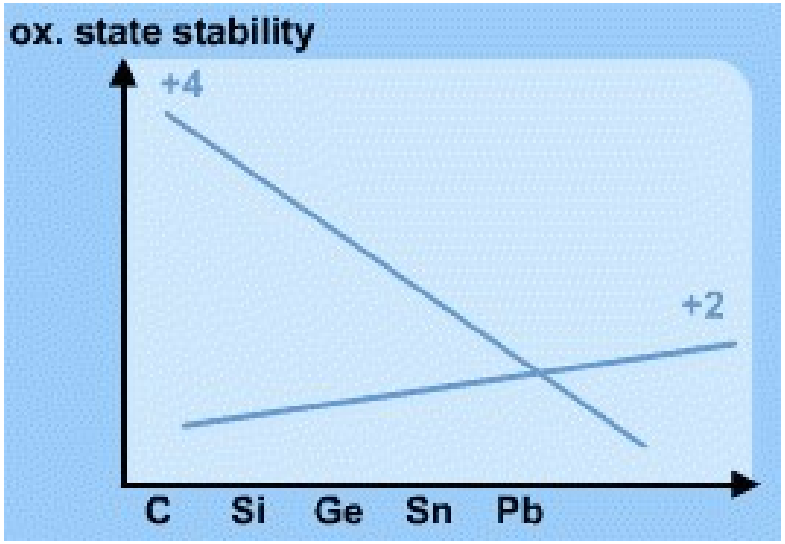
C, Si, Ge, Sn, Pb

el. konfigurace: ns^2np^2

Element	Symbol	Atomic No.	Electronic configuration
Carbon	C	6	[He] $2s^2$ $2p^2$
Silicon	Si	14	[Ne] $3s^2$ $3p^2$
Germanium	Ge	32	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$
Tin	Sn	50	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$
Lead	Pb	82	[Xe] $4f^{14}5d^{10}$ $6s^2$ $6p^2$

- max. vaznost uhlíku 4, u křemíku a těžších prvků podskupiny 6 → např. vůči hydrolýze stálý CCl_4 na rozdíl od ochotně se hydrolyzujícího $SiCl_4$ (přítomnost d-orbitalů).

Oxidační čísla: –IV, +IV a +II - stabilita ox. čísla +II roste s rostoucím atomovým číslem;



	C	Si	Ge	Sn	Pb
Atomic radius/pm	77	117	122	162	175
Ionic radius(M^{+n})/pm			73(II); 53(IV)	112(II); 69(IV)	119(II); 78(IV)
Melting point/°C	3730 (graphite sublimes)	1410	937	232	327
1st I.E.I_1/kj.mol^{-1}	1086	786	762	707	715
Electron affinity, E_a/kj.mol^{-1}	122	134	116	116	
Pauling electronegativity	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
$E^{\ominus}$ (M^{4+};M^{2+})/V				+0.15	+1.69
$E^{\ominus}$ (M^{2+};M)/V				-0.14	-0.13

- snaha po řetězení klesá v řadě: C - Si - Ge – Sn
- Si, Ge, Sn a Pb netvoří násobné pπ vazby ani mezi sebou, ani s jinými prvky;

Uhlík

Uhlík vytváří pevné kovalentní vazby s dalšími atomy uhlíku, vodíku a dalšími prvky - tyto sloučeniny studuje *organická chemie*;

Uhlík má nejvyšší teplotu tání ze všech nekovů.

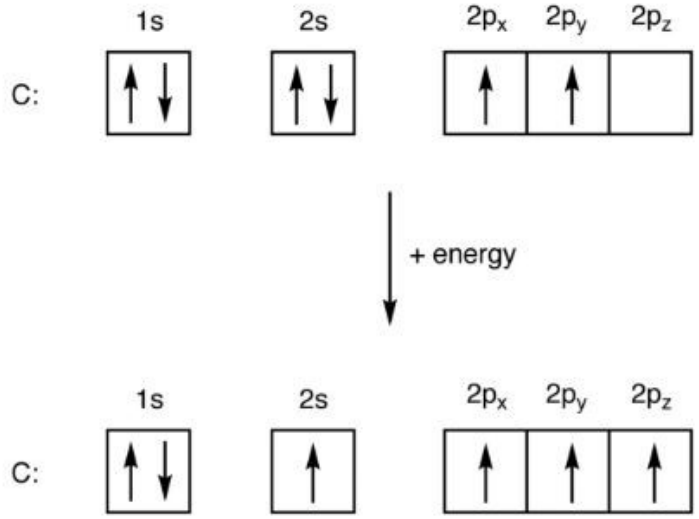
Za vyšších teplot se uhlík slučuje s vodíkem, pokud reakce probíhá při teplotě okolo 600°C je jejím produktem methan, pokud je reakční teplota vyšší než 1500°C vzniká syntézou uhlíku s vodíkem ethyn (acetylen):

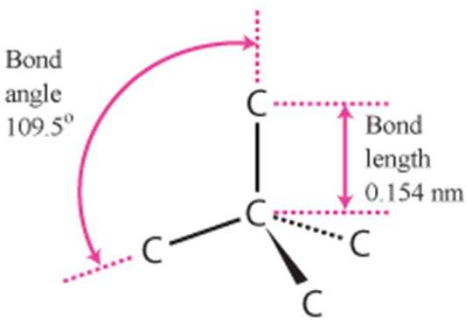
$$C + 2\ H_2 \rightarrow CH_4$$

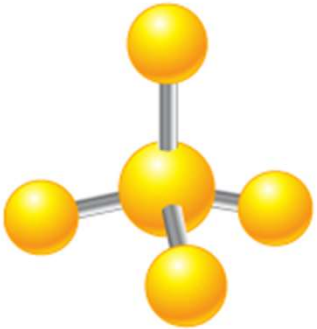
$$2\ C + H_2 \rightarrow C_2H_2$$

Za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem, halogeny, křemíkem, sírou, selenem, tellurem, dusíkem a s řadou kovů. Ochotně reaguje s lithiem, se kterým se slučuje již při teplotě 200°C na snadno hydrolyzující acetylid lithný Li_2C_2. Binární sloučeniny uhlíku s prvky o nižší elektronegativitě se nazývají karbidy.

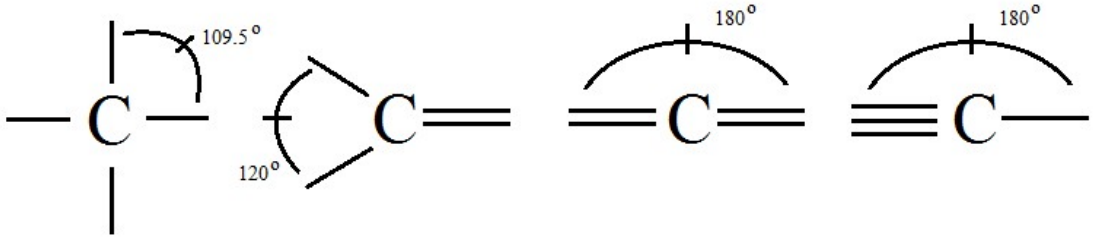
V anorganických sloučeninách vystupuje uhlík nejčastěji v oxidačním stavu IV, méně často i v oxidačním stavu II.





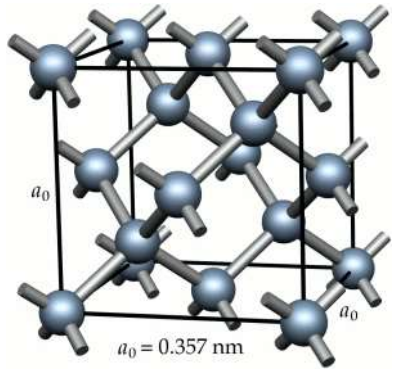


Unikátní vlastností uhlíku je jeho schopnost tvořit stabilní řetězce, ve kterých mohou být jednotlivé atomy uhlíku vzájemně vázány jednoduchými, dvojnými i trojnými vazbami.



V přírodě se uhlík vyskytuje ve formě izotopů ^{12}C, ^{13}C a ^{14}C.

Modifikace uhlíku:

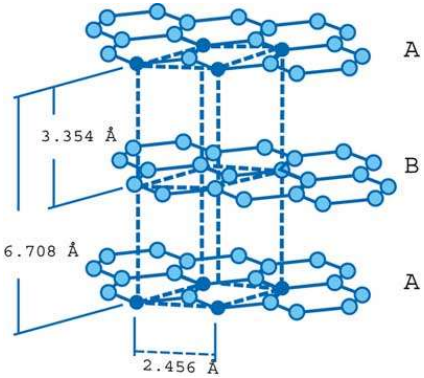


Diamant

- kovalentně tetraedricky vázané atomy C
- velmi tvrdý (nejtvrdší z přírodních látek),
  čirý je drahokam, vysoký index lomu,
  broušený se nazývá briliant,
  jednotka velikosti - karát (0,2 g)
- hoří v O_2 při t > 800 ^{0}C

Grafit

- vrstvy kovalentně trojúhelníkovitě vázaných C,
  mezi nimiž jsou volné elektrony,
  je tedy elektricky vodivý
  $\rightarrow$ grafitové elektrody
  (chemicky značně odolné)
- hoří v O_2 při 690 ^{0}C

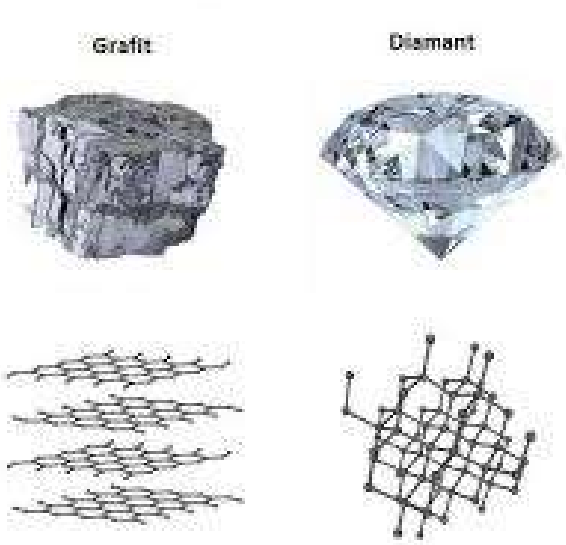


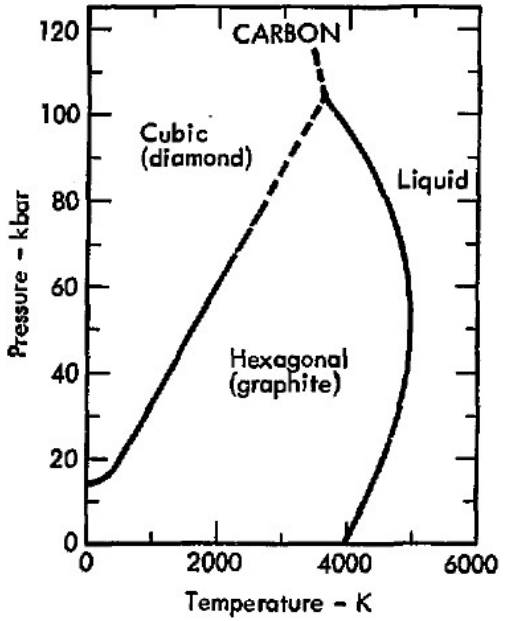
Stabilita alotropických modifikací uhlíku

Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.

C (diamant) → C (grafit) $\Delta H_{298} = -1883$ kJ/mol

P (bílý) → P (červený) $\Delta H_{298} = -17{,}57$ kJ/mol

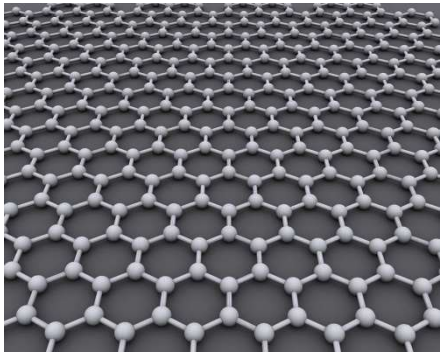




Přeměna diamantu na grafit může probíhat (termodynamická nestálost), je však neměřitelně pomalá (kinetická stálost).

Grafen

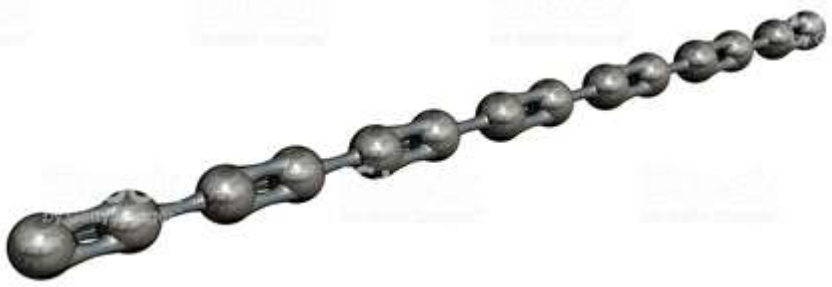
je supertenká forma uhlíku strukturou podobná grafitu (tvoří jej rovinná síť jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků spojených pomocí sp^2 vazeb.).

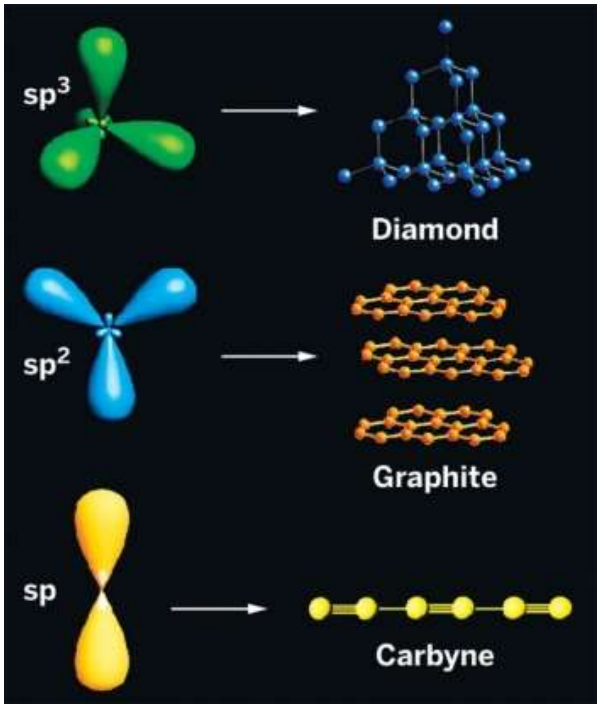


Je elektricky vodivý a propustný pro světlo. Dá se využít při výrobě displejů a fotovoltaických článků. Po karbynu je to nejpevnější známý materiál na světě.

Karbyn

lineární řetězec atomů uhlíku držený pohromadě dvojnými nebo střídavě jedno a trojnou atomovou vazbou.

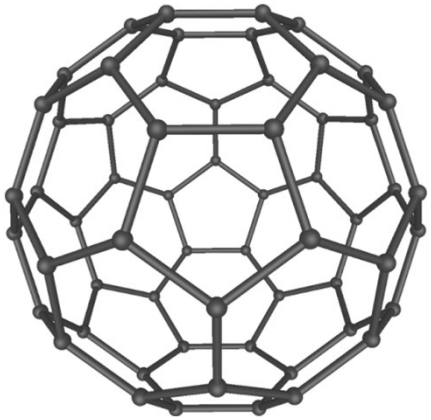




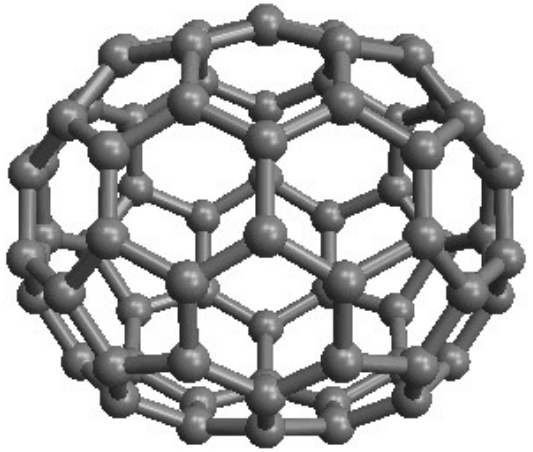
Fullereny

- příprava laserovou ablací, unikátní vlastnosti např. nosiče léčiv, sensitizery

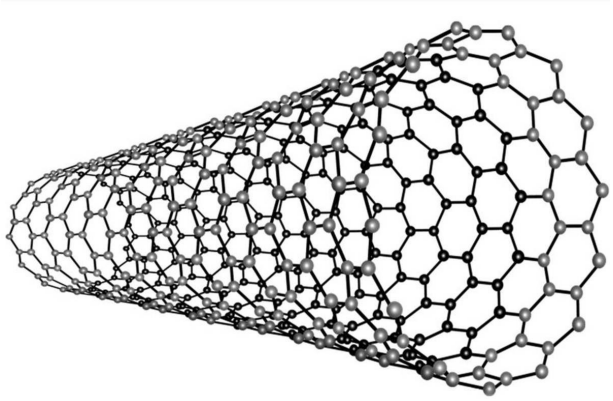
C60



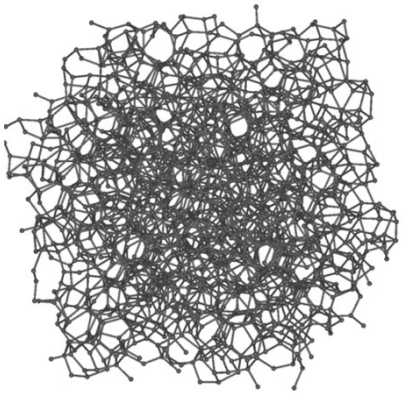
C70



Nanotrubice

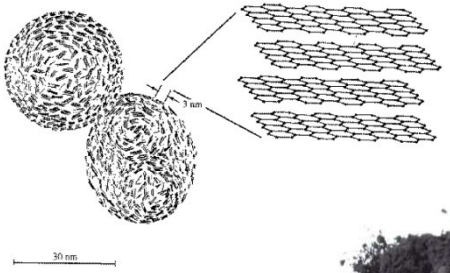


Amorfní uhlík je forma uhlíku bez pravidelné krystalové struktury. Obsahuje atomy uhlíku jak s hybridizací sp^2 (vázaný s třemi sousedními atomy), tak i sp^3 (vázaný s čtyřmi sousedními atomy) v různém poměru, přičemž může obsahovat jak velké vakance, tak i nanokrystaly grafitu nebo diamantu v amorfní uhlíkové matrici.



Technický uhlík (saze) se průmyslově vyrábí ve válcových reaktorech z těžkého topného oleje a zemním plynem předehřátého vzduchu. Vzniká jemná hmota – *fluffy* – (o hustotě cca 100 g/l), která se dále zahušťuje (granuluje) obvykle mokrou cestou na hustotu 300 až 500 g/l. Po přidání vody 1:1 se intenzivním mícháním dosáhne vzniku granulí s minimálním obsahem nežádoucího prachového podílu.

Saze byly užívány jako černé barvivo v barvách a inkoustech a v tiskařských inkoustech, tonerech pro xerografii, laserových tiskárnách. Nejdůležitějším způsobem využití je jako plnivo kaučukových pneumatik.



Uhlí

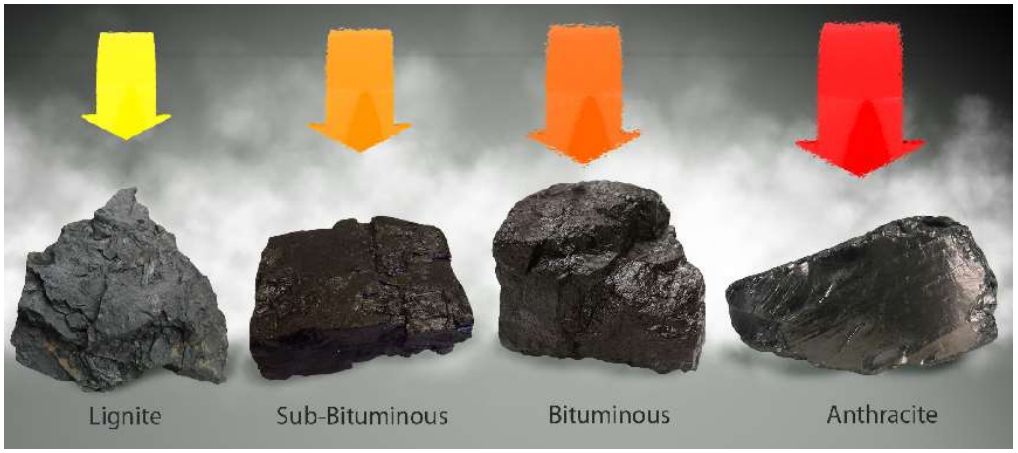
je hnědá, černá nebo hnědo-černá hořlavá hornina. Několik druhů podle obsahu uhlíku v něm – čím méně uhlíku, tím nižší kvalita a efektivita.

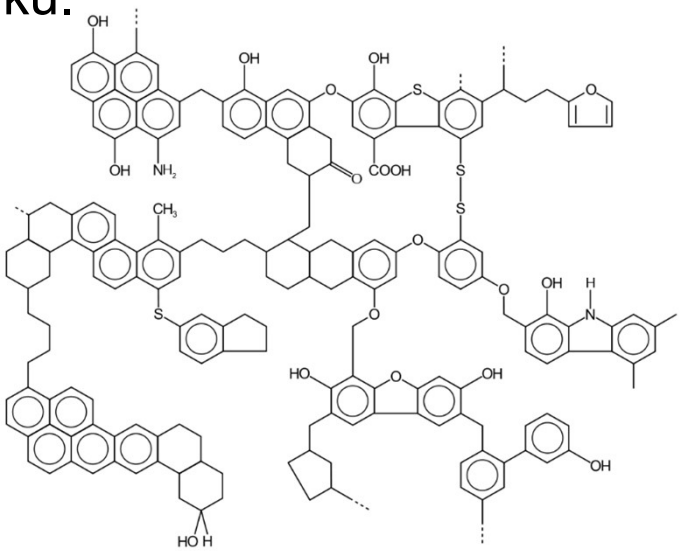
Lignit – je nejméně kvalitní druh uhlí. Užívá se výhradně pro výrobu elektřiny nebo výrobu technologického tepla. Je třetihorního původu, má v sobě přibližně 60 % uhlíku.

Hnědé uhlí – používá se k vytápění domácností nebo k výrobě tepla a elektřiny. Má v sobě přibližně 80 % uhlíku. Těží se především povrchově.

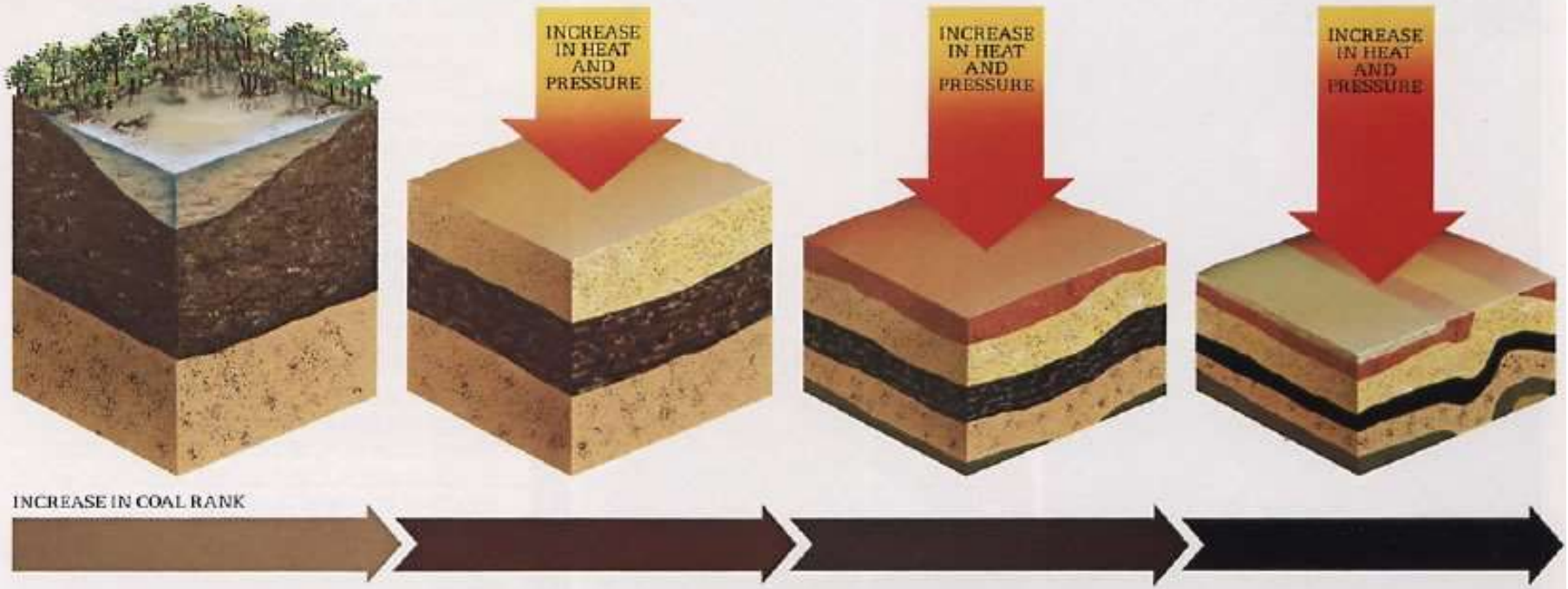
Černé uhlí – má vysokou hustotu, jeho barva je obvykle černá až hnědočerná. Uhlí je prvohorního a druhohorního původu.

Antracit – jde o nejkvalitnější černé uhlí, používá se na vytápění a k výrobě chemikálií. Obsahuje více než 90 % uhlíku.





CHANGES IN RANK OF COAL



PEAT
Carbon content 60%,
volatile matter > 53%,
average calorific value 16800 kj/kg,
moisture content > 75% (in-situ).

BROWN COAL
Carbon content 60-71%,
volatile matter 53-49%,
average calorific value 23000 kj/kg,
moisture content 35% (in-situ).

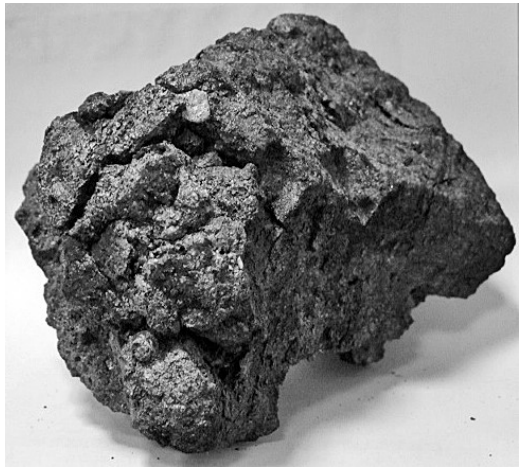
SUB-BITUMINOUS COAL
Carbon content 71-77%,
volatile matter 49-52%,
average calorific value 29300 kj/kg,
moisture content 25-10% (in-situ).

BITUMINOUS COAL
Carbon content 77-87%,
volatile matter 42-29%,
average calorific value 36250 kj/kg,
moisture content 8% (in situ).

Ropa je hnědá až nazelenalá hořlavá olejovitá kapalina složená z kapalných (směs uhlovodíků a aromatických sloučenin), plynných (ethan, methan, oxid uhličitý a další) a pevných komponent (například parafiny). Vznikla z odumřelých mořských mikroorganismů a drobných živočichů před mnoha miliony lety.

Koks je pevný uhlíkatý zbytek odvozený z nízkopopelového, nízkosirného černého uhlí, ze kterého jsou odstraněny prchavé složky karbonizací v peci s omezeným přístupem kyslíku při teplotách nad 1000 °C. Při tom vzniká také kamenouhelný dehet, čpavek, lehké oleje a svítiplyn. Koks z uhlí je šedý, tvrdý a pórovitý a má výhřevnost 29,6 MJ/kg.

Koks se používá jako palivo a jako redukční činidlo např. ve vysoké peci. Jako palivo pro vytápění a výrobu teplé užitkové vody je koks povolen jako jediné tuhé palivo i v centrech měst, protože jeho spálením vzniká prakticky pouze CO_2 a proti jiným tuhým palivům má relativně nízkou prašnost.



Dřevěné uhlí je dřevo karbonizované za vysokých teplot bez přístupu vzduchu. Dříve se připravovalo v milířích, dnes v kovových karbonizérech.
Dřevěné uhlí bylo po dlouhou dobu základním zdrojem tepla pro kovářské výhně, hutě a další provozy, je surovinou pro výrobu *černého střelného prachu*.
Během 19. století bylo vytlačeno uhlím kamenným.
a dnes je užíváno jen zřídka (grilování, apod).

Biouhel je produktem rozkladu biomasy vlivem dostatečně vysoké teploty (tři sta až šest set stupňů Celsia) za malého nebo žádného přístupu vzduchu. Biouhel má obsah živin (fosforu, alkálií) téměř stejný, jako původní biomasa, až na snížený obsah dusíku.
Živiny se z něj uvolňují pomalu, nevyplavují se. Uhlík v něm vázaný má dobu setrvání v půdě v řádu staletí až tisíciletí. Od dřevěného uhlí se liší tím, že je drobnozrnná, že uhelnatění není uplatněno na kusové dříví, a že výsledný pevný produkt se nepoužívá jako palivo.

Aktivní uhlí (adsorpční uhlí) je produkt vyráběný z uhlí, dřeva nebo kokosových ořechů. Aktivní uhlí má pórovitou strukturu a velký vnitřní povrch (400 – 1500 m^2/g). Může adsorbovat široké spektrum látek. Aktivní uhlí se vyrábí a používá ve formě válečků, kuliček, zlomků a prachu. Enormní vnitřní povrch umožňuje adsorbovat široký rozsah složek z kapalné nebo plynné fáze. Složka, která má být odstraněna, se uvede do styku s aktivním uhlím, difunduje do vnitřní sféry pórů, kde jsou její molekuly poutány slabými Van der Waalsovými silami.

Aktivní uhlí se užívá k terapii akutních průjmů především alimentárního původu (*„živočišné uhlí“*), v případě akutních otrav brání vstřebávání jedovaté látky do organismu.

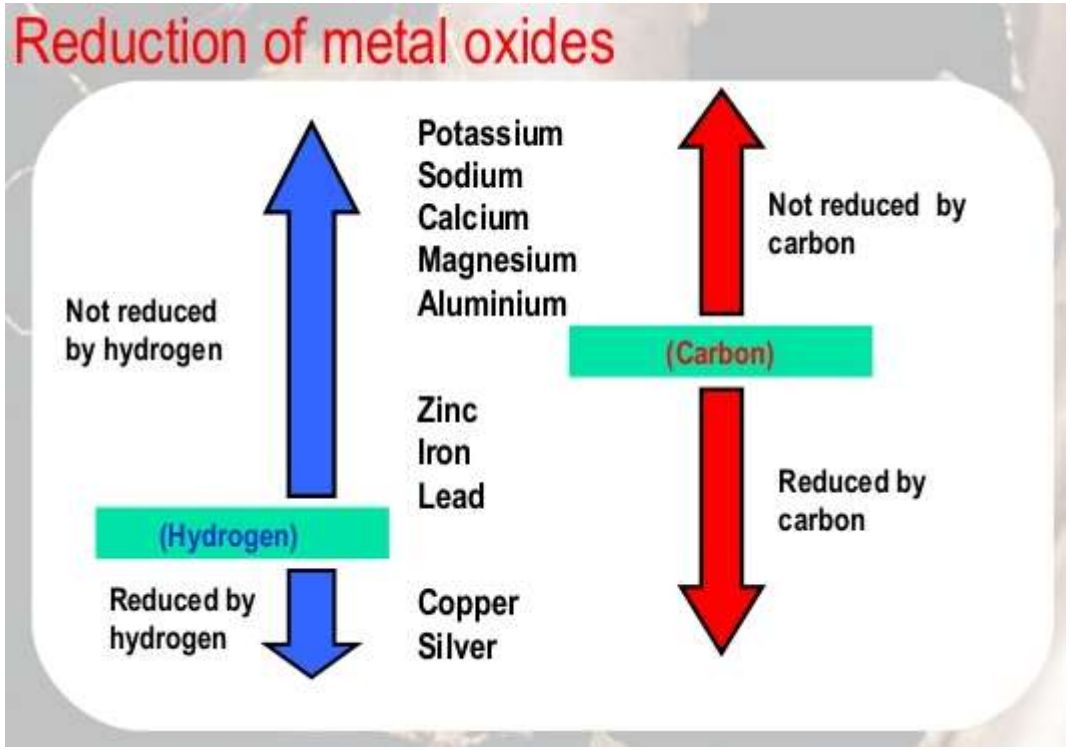
V průmyslu se aktivní uhlí hojně využívá při výrobě pitné vody, záchytu těkavých látek, odbarvování kapalin, výrobě nealkoholického piva, při čištění bioplynu, skládkového plynu, ale i zemního plynu. Pro záchyt dioxinů se aktivní uhlí „vstřikuje“ spolu s dalšími látkami upravující pH do kouřových plynů ve spalovnách odpadů.

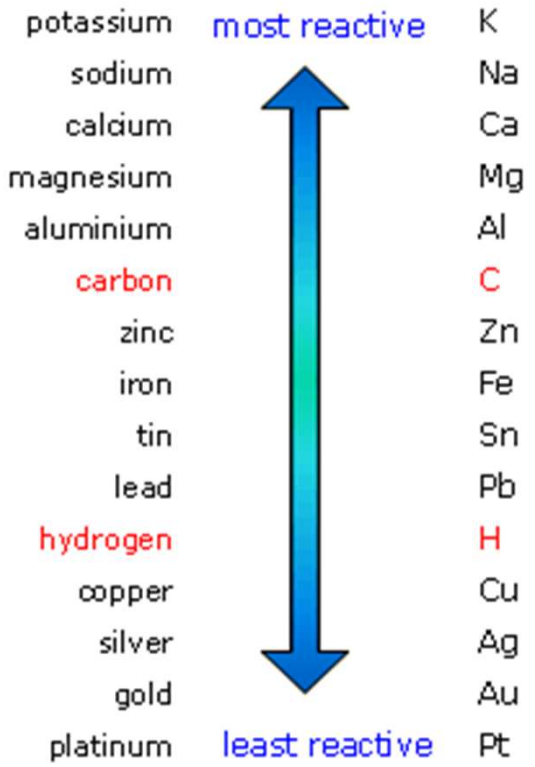
V automobilu, kdy se používá jako náplň filtru pro záchyt úniku těkavých par benzínu. V domácnosti je přítomno v digestořích a ve filtrech fritovacích hrnců.

Využití

redukční činidlo a sorbent, grafit se používá jako součást průmyslových mazadel, jako moderátor v jaderných reaktorech a na výrobu tužek.

Čistý uhlík získaný karbonizací rostlinných materiálů se používá jako černé potravinářské barvivo E 153 *(rostlinná čerň)*.

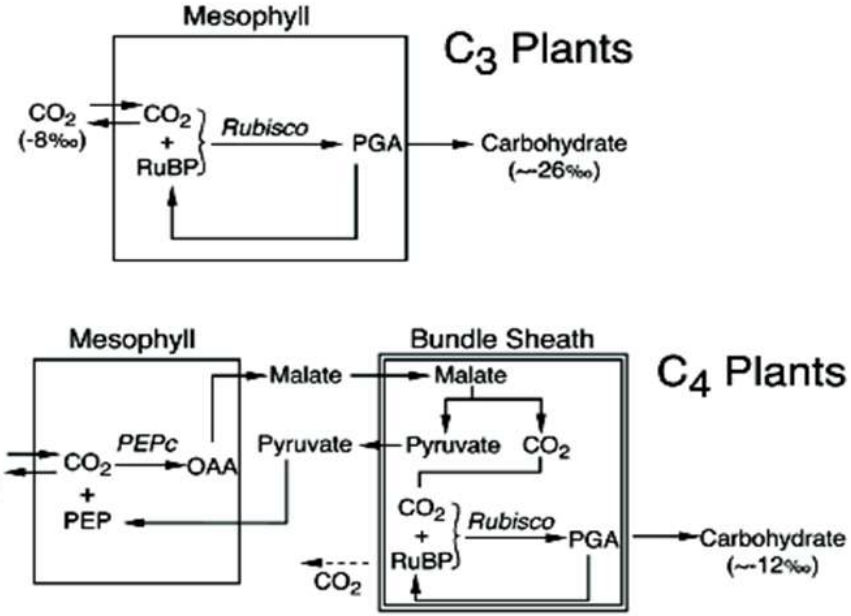


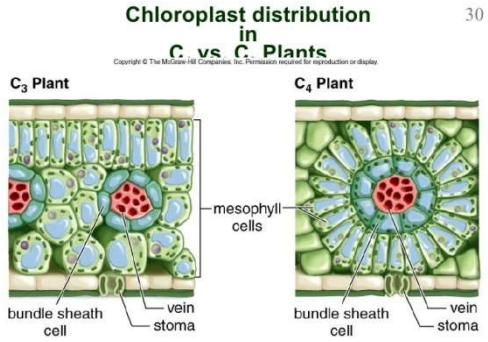


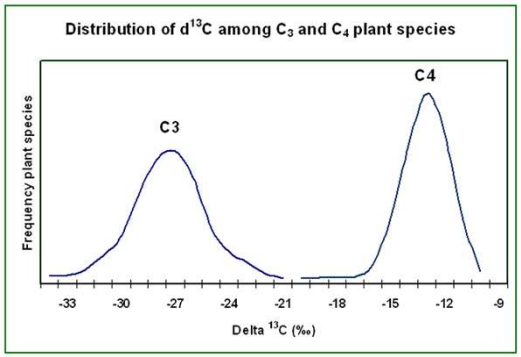
Frakcionace izotopů uhlíku

Kinetický izotopový efekt je spojen s nepřímými, ireverzibilními procesy jako je evaporace, difuse, disociační reakce. Je následkem různých rychlostí přesunu různých izotopomerů (např. $^{12}CO_2$ nebo $^{13}CO_2$).

Rovnovážný (termodynamický) izotopový efekt je způsoben vlivem hmotnosti na termodynamické vlastnosti molekul, tzn. vliv hmotnosti na pevnost vazeb v chemické sloučenině. Molekuly obsahující těžký izotop jsou stabilnější než molekuly s lehkým izotopem.







C3 rostliny

ječmen, pšenice, brambory, cukrová řepa,

C4 rostliny

kukuřice, cukrová třtina

Odlišení řepného a třtinového cukru, identifikace jejich směsi

Učení původu lihu

kukuřice, cukrová třtina
obilí, brambory, cukrová řepa
ropa

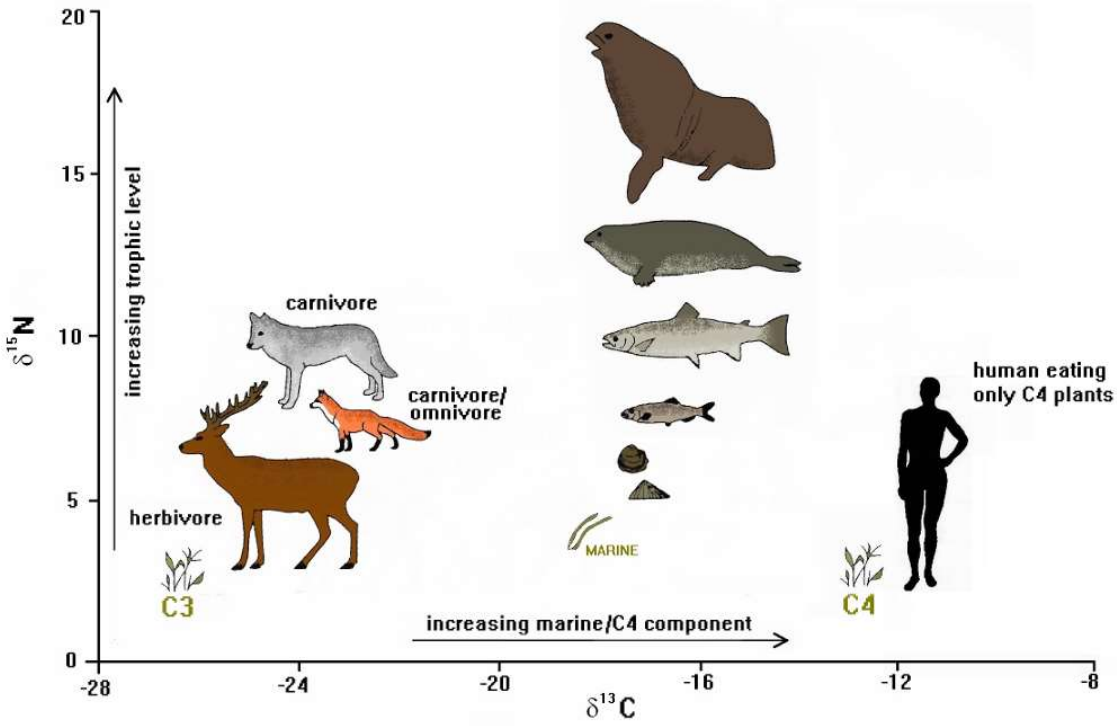
Ropa obsahuje jen nepatné množství ^{13}C.

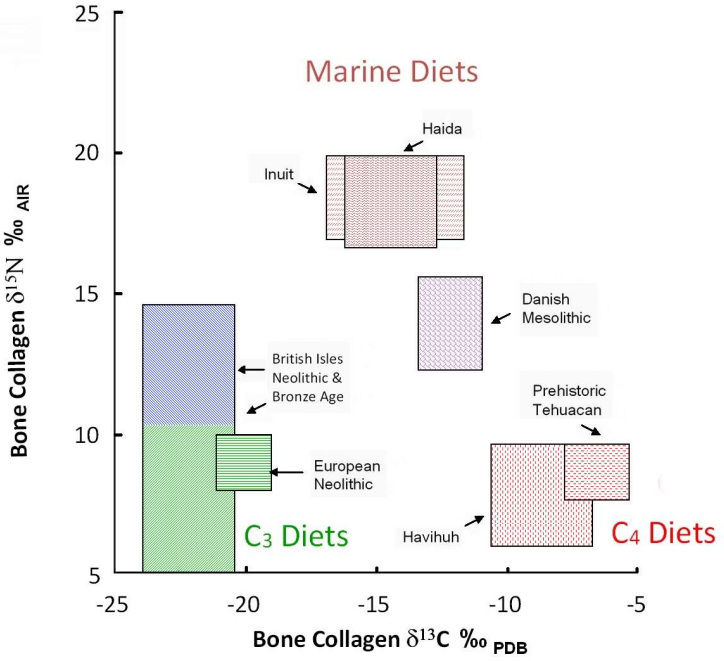
Odhad pozice jedince v potravním řetězci

Způsob obživy

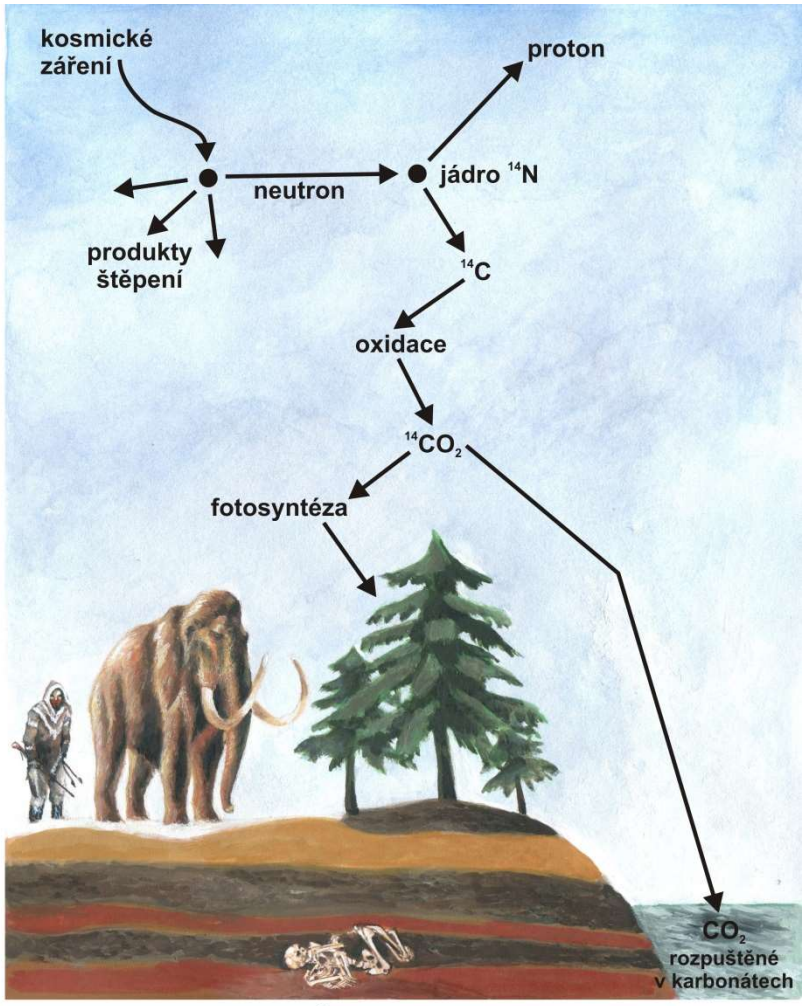
$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{Sample}}{(^{13}C/^{12}C)_{Standard}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{15}N = \left[\frac{(^{15}N/^{14}N)_{Sample}}{(^{15}N/^{14}N)_{Standard}} - 1 \right] \times 1000$$



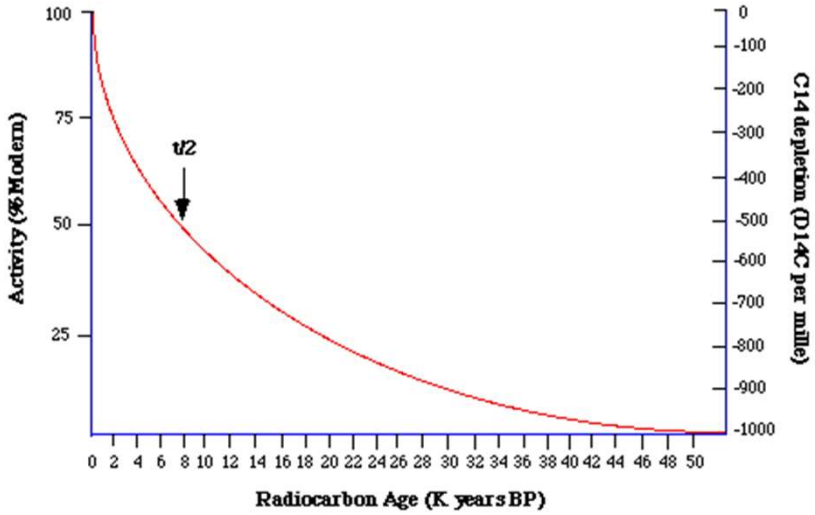


Datování s využitím izotopu uhlíku ^{14}C



Fyzikální podstata:

Izotop ^{14}C vzniká v horních vrstvách atmosféry;
Odtud přechází do živých organismů a ukládá se v nich po dobu jejich života;
Do flóry vlivem fotosyntézy, do fauny stravou;
Po úmrtí organismu se v něm izotop ^{14}C přestane ukládat a dochází k jeho pozvolnému rozpadu;



Křemík

Modrošedá až černá křehká, značně tvrdá látka. Za vysokých teplot je křemík značně reaktivní prvek, který tvoří sloučeniny s 64 stabilními prvky periodické soustavy. Křemík se vyznačuje mimořádně vysokou afinitou ke kyslíku a je proto schopen redukovat některé kovy (např. chrom) z jejich oxidů. V kyslíku za vyšších teplot hoří.

Sloučeniny křemíku s kyslíkem jsou velmi stabilní, naopak sloučeniny křemíku s ostatními prvky jsou obvykle nestabilní a rychle se rozkládají.

S kyselinami (vyjma HF) nereaguje, dobře reaguje se směsí koncentrovaných kyselin fluorovodíkové a dusičné za vzniku komplexní kyseliny hexafluorokřemičité:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$$

V přítomnosti silných oxidačních činidel reaguje obdobně se samotnou koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovpu:

$$3Si + 18HF + 2KClO_3 \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 2KCl + 6H_2O$$
$$Si + 6HF + KNO_3 \rightarrow H_2[SiF_6] + 2KNO_2 + 2H_2O$$

s hydroxidy za varu poskytuje křemičitany:

$$Si + 2OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2$$

Při teplotě 400°C reaguje amorfní křemík s vodní párou za vzniku oxidu křemičitého SiO_2:

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$$

Již za laboratorní teploty prudce reaguje s halogenidy nitrosylu:

$$Si + 4(NO)Cl \rightarrow SiCl_4 + 4NO$$

Podobně jako uhlík je i křemík schopen tvořit řetězce - silany. Křemíkové řetězce jsou méně stabilní, než uhlíkové. Křemík, na rozdíl od uhlíku, není schopen v řetězcích tvořit dvojné a trojné vazby.
Velmi stabilní řetězce naopak tvoří siloxany, pro které je charakteristická vazba Si-O-Si.

V přírodě se křemík vyskytuje výhradně ve sloučeninách, ve kterých vystupuje v oxidačním čísle IV, vzácně též II.

Přírodní křemík je směsí 3 stabilních izotopů (*92,2% izotopu 28, 4,7% křemíku 29 a 3,1% křemíku 30*). Uměle připraveno dalších sedm nestabilních izotopů křemíku.

Křemík je po kyslíku druhý nejrozšířenější chemický prvek na Zemi. Obsah křemíku v zemské kůře je 26 % hmot. Nejdůležitějším minerálem křemíku je křemen - SiO_2.

Výroba křemíku

pro metalurgické použití spočívá v redukci taveniny oxidu křemičitého SiO_2 uhlíkem v elektrické obloukové peci při teplotě 2000 °C za přítomnosti železa jako katalyzátoru. Termická redukce uhlíkem probíhá v několika stupních, průběh redukce oxidu křemičitého popisují rovnice:

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$$
$$SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$$
$$2SiC + SiO_2 \rightarrow 3Si + 2CO$$

pro výrobu polovodičů se provádí redukcí halogenidů křemíku pomocí hořčíku, zinku nebo hliníku. Pro výrobu polovodičů se křemík dále rafinuje na velmi vysokou čistotu.

Rafinace křemíku pro výrobu polovodičů

Siemensův postup: působení chlorovodíku na surový křemík ve fluidním reaktoru za vzniku trichlorsilanu $HSiCl_3$:

$$Si + 3HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2$$

Těkavý trichlorsilan se po rafinaci destilací termicky rozkládá v redukčním prostředí při teplotě okolo 1100°C a posléze krystalizuje.

Rafinace křemíku pro výrobu polovodičů

DuPontův postup: tepelný rozklad chloridu křemičitého na vysoce čistém zinku při teplotě 950 °C.

Destilace trisilanu Si_3H_8.

Zonální tavení křemíkových ingotů pomocí vysokofrekvenčního ohřevu.

Využití

pro výrobu polovodičů. Volbou vhodných podmínek, je možné vyrobit monokrystalické, polykrystalické a amorfní fotovoltaické křemíkové články. Amorfní křemíkové FV články využívají zejména progresivní trubicové fotovoltaické panely.

Germanium

šedobílá, lesklá a křehká látka. Krystalizuje v krychlové soustavě, působením velmi vysokých tlaků vzniká čtverečná modifikace.

Na vzduchu je germanium za normální teploty stálé, s kyslíkem se pomalu slučuje za vzniku bílého oxidu germaničitého GeO_2 až při teplotě přes 250°C, při zahřátí na teplotu 700°C probíhá reakce s kyslíkem za vzniku plamene. S vodíkem a dusíkem se přímo neslučuje. Při teplotě 100°C hoří v atmosféře fluoru za vzniku fluoridu germaničitého GeF_4, se sírou se přímo slučuje až za teplot nad 1000°C na sulfid germaničitý GeS_2, ale se selenem reaguje již při teplotě 500°C za vzniku selenidu germanatého GeSe. Obdobně probíhá i reakce s tellurem.

Sloučeniny germania v oxidačním stupni II jsou nestabilní a snadno přecházejí na oxidační číslo IV. Výskyt kationu Ge^{4+} v roztocích není příliš obvyklý, obvykle se vyskytuje ve formě anionu $(GeO_3)^{2-}$. Vytváří i koordinační sloučeniny, např. kyselina hexaflurogermaničitá H_2GeF_6 a její soli hexafluorogermaničitany.

Zvláštností germania je záporné oxidační číslo -IV. Vyskytuje se v celé řadě těkavých germanů obecného vzorce Ge_nH_{2n+2}, od germanu GeH_4 se odvozují germanidy. Záporné oxidační číslo -IV má kromě germania v celé periodické soustavě již pouze uhlík a křemík.

V běžných zředěných kyselinách se nerozpouští, dobře rozpustné je v horké koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu germaničitého:

$$Ge + 4H_2SO_4 \rightarrow Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Reakce germania s koncentrovanou kyselinou dusičnou probíhá pomalu za vzniku oxidu germaničitého:

$$Ge + 4HNO_3 \rightarrow GeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

Reakce germania s lučavkou královskou probíhá za vzniku těkavého kapalného chloridu germaničitého:

$$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3GeCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

S kyselinou flurovodíkovou nereaguje, ale s kapalným flurovodíkem tvoří fluorid germanatý:

$$Ge + 2HF \rightarrow GeF_2 + H_2$$

S amoniakem reaguje při teplotě přes 650°C za vzniku nitridu:

$$3Ge + 4NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6H_2$$

Za přítomnosti silných oxidačních činidel ochotně reaguje se zředěnými alkalickými hydroxidy za vzniku germaničitanů:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2GeO_3 + 3H_2O$$

$$Ge + 2KOH + KClO \rightarrow K_2GeO_3 + KCl + H_2$$

S koncentrovanými hydroxidy tvoří v přítomnosti oxidačních činidel hexahydroxogermaničitany:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2[Ge(OH)_6]$$

Výroba

zpracováním odpadních produktů z výroby zinku nebo z popela některých druhů uhlí.

Odpadní prach z pražení zinkových rud se louhuje kyselinou sírovou, germanium přejde do roztoku, ze kterého se cementací práškovým zinkem vysráží, sraženina se podrobí chloraci, germanium přejde na těkavý chlorid germaničitý $GeCl_4$, který se redukuje zinkem na kovové germanium:

$$GeCl_4 + 2\,Zn \rightarrow Ge + 2\,ZnCl_2$$

Při výrobě germania z popela se jemný popílek z elektrostatických odlučovačů nejprve přetaví v cyklonové peci a následně se destiluje v prostředí chlorovodíku za vzniku těkavého $GeCl_4$. Chlorid germaničitý se několikanásobnou destilací zbaví příměsí arsenu a poté se podrobí hydrataci, při které vzniká oxid germaničitý GeO_2. Kovové germanium se z bezvodého oxidu vyredukuje při teplotě 600-700°C vodíkem nebo uhlím v elektrické peci:

$$GeO_2 + 2C \rightarrow Ge + 2CO$$
$$GeO_2 + C \rightarrow Ge + CO_2$$
$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$$

Surové kovové germanium se čistí zonální rafinací podobně jako křemík.

Využití

Germanium má vlastnosti polovodiče, díky tomu má značný význam v elektrotechnice.

Přírodní germanium je směsí pěti stabilních izotopů, v přírodě je s podílem 36,5 % nejrozšířenějším izotopem ^{74}Ge.

Cín

je stříbrně bílý, lesklý, tažný (folie - staniol) a velmi měkký kov. Existují dvě alotropické modifikace cínu, α-Sn krystaluje při teplotě pod 13 °C v kubické soustavě, při teplotě vyšší krystaluje β-Sn v soustavě tetragonální, nad 161 ^{0}C se objevuje třetí modifikace - cín kosočtverečný (γ-Sn).

Na vzduchu i ve vodě je cín stálý. Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové za vzniku chloridu cínatého a vodíku, v koncentrované kyselině chlorovodíkové reaguje cín za vzniku kyseliny trichlorcínaté. V koncentrované kyselině dusičné se rozpouští za vzniku oxidu číničitého, se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku dusičnanu cínatého, v koncentrované kyselině sírové vzniká síran cínatý:

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$
$$Sn + 3HCl \rightarrow H[SnCl_3] + H_2$$
$$3Sn + 4HNO_3 + 3xH_2O \rightarrow 3SnO_2 \cdot xH_2O + 4NO + 2H_2O$$
$$4Sn + 10HNO_3 \rightarrow 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$Sn + 2H_2SO_4 \rightarrow SnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Reakce cínu s lučavkou královskou probíhá z vzniku komplexní kyseliny hexachlorocíničité:

$$3Sn + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[SnCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Cín je amfoterní kov. Reakcí cínu s koncentrovanými alkalickými hydroxidy vznikají za horka alkalické hexahydroxocíničitany, za chladu trihydroxocínatany:

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

$$Sn + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + H_2$$

Již za normální teploty se slučuje s chlorem a bromem, s jodem reaguje až po zahřátí, s fluorem se při teplotě nad 100°C prudce slučuje za vzniku plamene. Za zvýšené teploty ochotně reaguje se sírou, selenem, tellurem a fosforem.

V oxidačním stupni II má cín amfoterní charakter, v ox. stupni IV má charakter kyselý. Dvoumocný cín se v roztocích vyskytuje jako kation cínatý Sn^{2+} i jako anion cínatanový $[Sn(OH)_3]^-$, čtyřmocný cín je v roztocích ve formě kationu číničitého Sn^{4+} a ve formě anionu číničitanového $(SnO_3)^{2-}$. Soli cínaté jsou silná redukční činidla. V záporném oxidačním stavu -IV vystupuje cín ve stannanu SnH_4.

Výroba

redukcí kassiteritu uhlím

$$SnO_2 + CO \rightarrow SnO + CO_2$$
$$SnO + CO \rightarrow Sn + CO_2$$

Surový cín se rafinuje na vysokou čistotu elektrolyticky, anodou je blok surového cínu.

Využití

Cín slouží k přípravě celé řady slitin, k výrobě staniolu a k pokovování plechů, zejména pro výrobu plechovek na konzervy (vysoká odolnost proti korozi a zdravotní nezávadnost). Největší podíl cínu *(35% světové spotřeby)* se využívá k výrobě pájek. V minulosti se používal i k výrobě nádobí (talíře, korbele) a dalších užitkových předmětů (svícny, medaile, liturgické předměty)

Přírodní cín je směsí 10 stabilních a dvou nestabilních izotopů, nejvyšší podíl (32,59 %) zaujímá izotop ^{120}Sn.

Cínový mor

Při teplotách pod 13 ^{0}C po delší době vzniká krychlová, šedá modifikace (α). Ta je velmi křehká a cínové předměty postižené touto přeměnou se postupně rozpadají na prášek. Ochrana před cínovým morem spočívá v udržování předmětů v teplotách nad 13,2 °C. Prevencí užívanou v současnosti je místo čistého cínu používat jeho slitiny s malým množstvím antimonu nebo bismutu, které brání rekrystalizaci.

Cínový mor mohl být jednou z příčin **zkázy polární expedice Roberta Scotta** v letech 1911–12. Plechovky s petrolejem, které obsahovala všechna depa zásob na zpáteční cestě, byly údajně sletovány cínem, který v mrazech povolil, takže se Scottovi a jeho mužům nedostávalo paliva.

Podle některých teorií měl cínový mor podíl i na **zkáze Napoleonovy armády** v Rusku, kde vojákům upadaly cínové knoflíky z uniforem. Ty pak v mrazu neměly jít zapnout. Knoflíky však byly z cínových slitin, které by měly mrazu odolávat lépe.

Olovo

je modrobílý, na čerstvém řezu lesklý, měkký kov. Povrch olova se na vzduchu rychle pokrývá vrstvičkou oxidu. V běžných minerálních kyselinách, s výjimkou horké zředěné kyseliny dusičné, se olovo nerozpouští, ale velice dobře je rozpustné v kyselině octové:

$$3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$Pb + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + H_2$$

Olovo je amfoterní, produktem reakce olova s alkalickými hydroxidy jsou alkalické tetrahydroxolovnatany:

$$Pb + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4] + H_2$$

Za zvýšené teploty se přímo slučuje s halogeny a chalkogeny.

Ve sloučeninách má olovo nejčastěji oxidační číslo II, sloučeniny olova v oxidačním stupni IV. velmi snadno hydrolyzují, jsou nestálé a působí jako silná oxidační činidla.

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.

V přírodě se ryzí olovo nalézá velice vzácně, nejdůležitějším zdrojem olova jsou olověné rudy **galenit** PbS, **cerusit** $PbCO_3$, **anglesit** $PbSO_4$, **jamesonit** $Pb_5FeSb_6S_{14}$ a **boulangerit** $Pb_5Sb_4S_{11}$.

Pro průmyslovou těžbu má rozhodující význam galenit, který se vyskytuje ve formě čoček ve vápencích, jako výplň krasových dutin i jako žíla nebo impregnační vrstva.

Výroba olova se nejčastěji provádí oxidací galenitu v olovářských konvertorech za vzniku PbO s jeho následnou redukcí pomocí oxidu uhelnatého v šachtové peci:

$$2\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$$
$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

Olovo se např. používá k výrobě akumulátorů, jako konstrukční materiál v chemickém průmyslu, k výrobě krytů proti ionizujícímu záření a jako ochranný obal elektrických kabelů. Značný význam má olovo při výrobě munice a některých druhů nízkotavitelných pájek, ložiskových kovů i dalších slitin. V minulosti se olovo často používalo k výrobě vodovodního potrubí.

Kontaminace pitné vody olovem z olověných trubek souvisí s její tvrdostí.

Tvrdá voda: vnitřní část potrubí se pokryje vrstvou vodního kamene, ke kontaminaci vody olovem nedochází.

Měkká voda: vnitřní část potrubí je v přímém kontaktu s vodou, ke kontaminaci vody olovem dochází i díky rozpuštěnému CO_2 (kyselina uhličitá).

Olověný akumulátor

je sekundární galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová.

V nabitém stavu aktivní hmotu záporné elektrody tvoří houbovité olovo (Pb), u kladné elektrody je to oxid olovičitý (PbO_2). Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová (H_2SO_4) o koncentraci přibližně 35 % obj. u plně nabitého akumulátoru. Tento roztok může být z technických důvodů nasáknutý do vaty ze skelných vláken (AGM) nebo ztužený do formy gelu.

Celková reakce vybíjení:

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

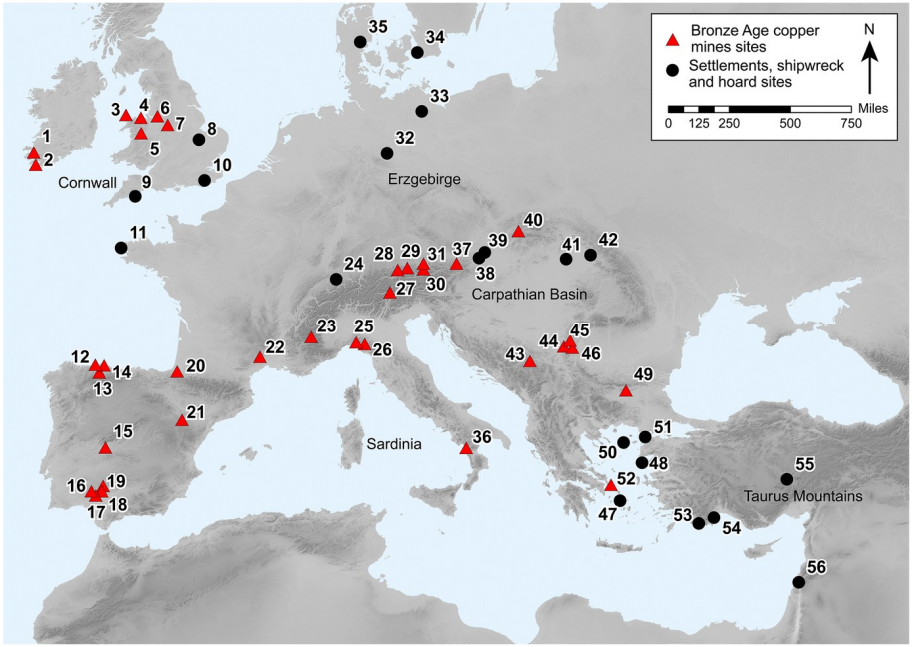
Na záporné elektrodě: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

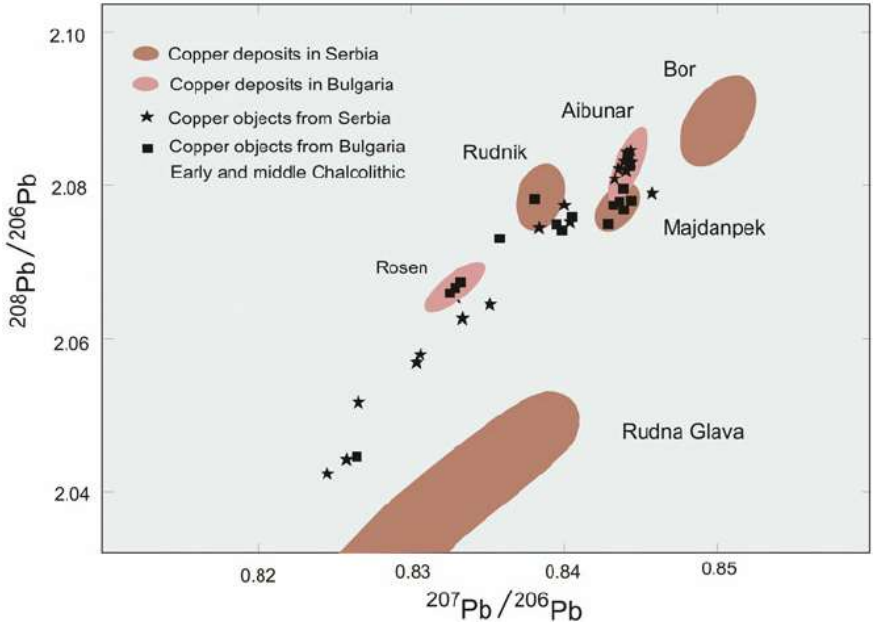
Na kladné elektrodě: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Při nabíjení probíhají uvedené reakce opačným směrem. Vybíjení akumulátoru probíhá také samovolně bez připojení k elektrickému obvodu – samovybíjením. Rychlost samovybíjení je zhruba 3-20% kapacity za měsíc.

Odhad provenience měděných artefaktů

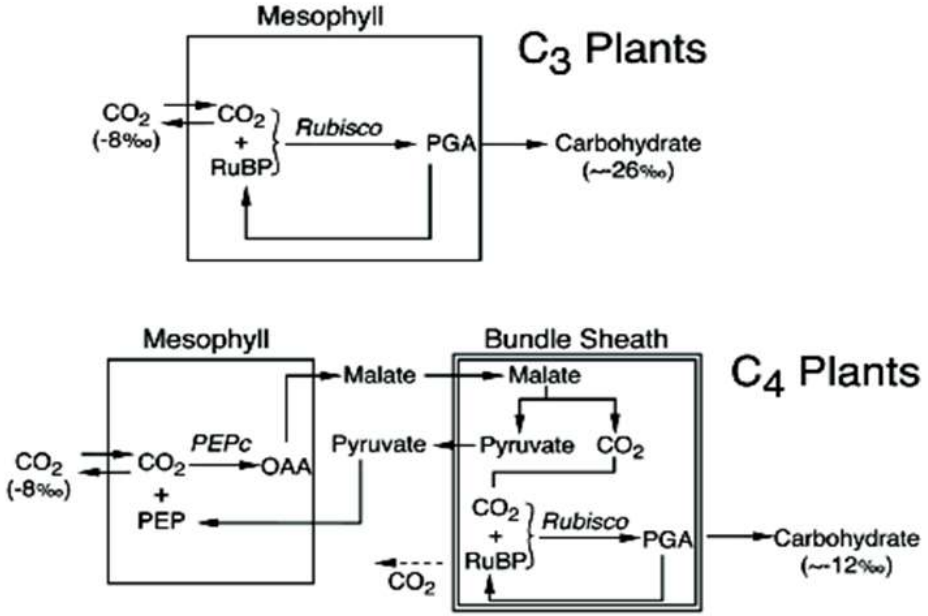
- na základě poměru izotopů olova

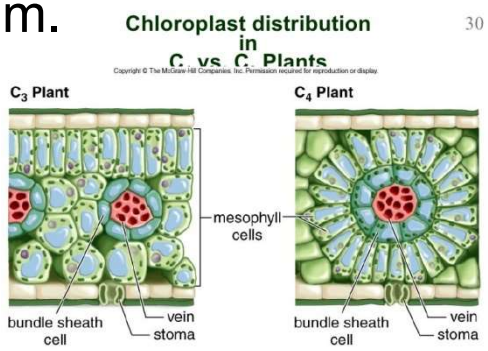


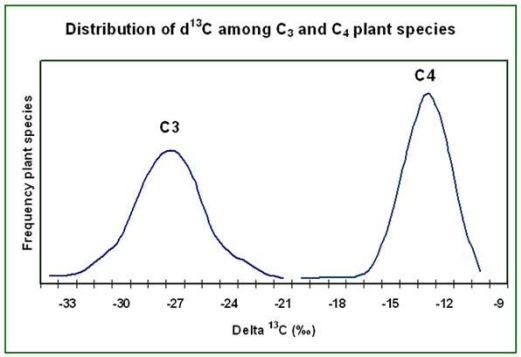


Frakcionace izotopů uhlíku

Kinetický izotopový efekt je spojen s nepřímými, ireverzibilními procesy jako je evaporace, difuse, disociační reakce. Je následkem různých rychlostí přesunu různých izotopomerů (např. $^{12}CO_2$ nebo $^{13}CO_2$).
Rovnovážný (termodynamický) izotopový efekt je způsoben vlivem hmotnosti na termodynamické vlastnosti molekul, tzn. vliv hmotnosti na pevnost vazeb v chemické sloučenině. Molekuly obsahující těžký izotop jsou stabilnější než molekuly s lehkým izotopem.







C3 rostliny

ječmen, pšenice, brambory, cukrová řepa,

C4 rostliny

kukuřice, cukrová třtina

Analýza poměru izotopů $^{13}C/^{12}C$ umožňuje:

1. odlišení řepného a třtinového cukru, identifikace jejich směsi.

2. učení původu lihu

a) kukuřice, cukrová třtina
b) obilí, brambory, cukrová řepa
c) ropa (syntetický líh)

Ropa obsahuje jen nepatné množství ^{13}C.

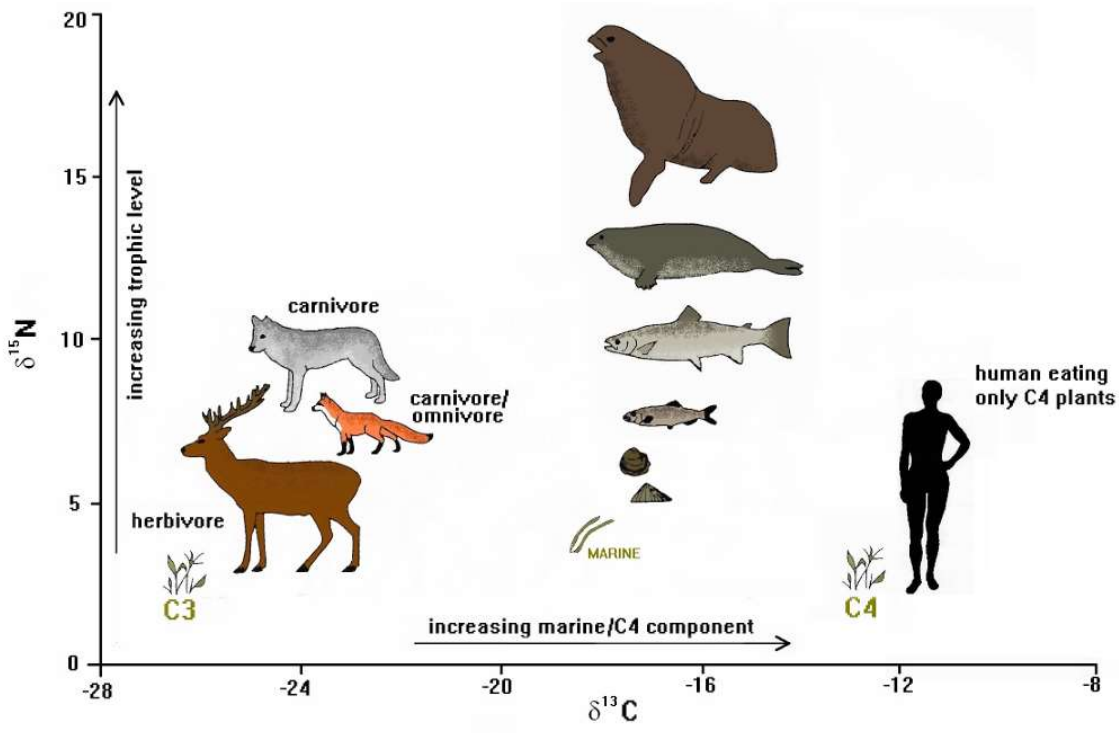
Analýza izotopů uhlíku a dusíku v kolagenu kostí umožňuje:

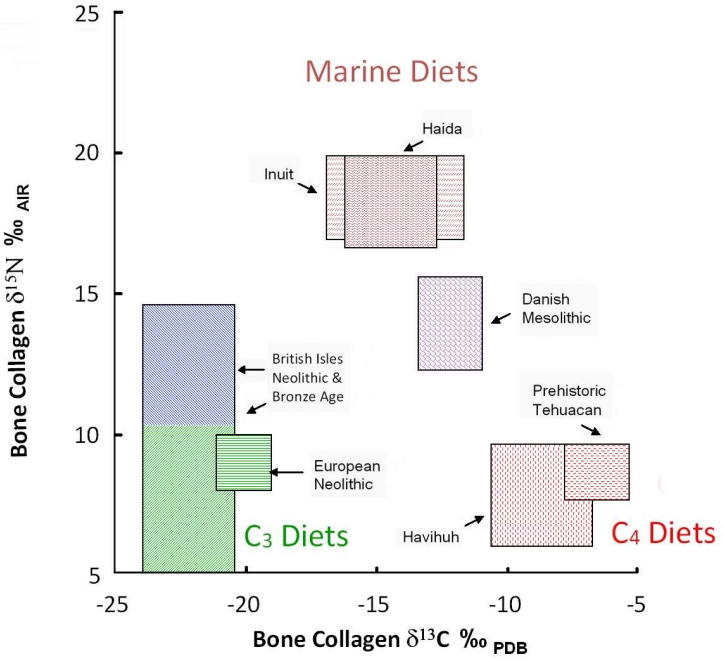
1. odhad pozice jedince v potravním řetězci

2. odhad způsobu obživy lidských populací

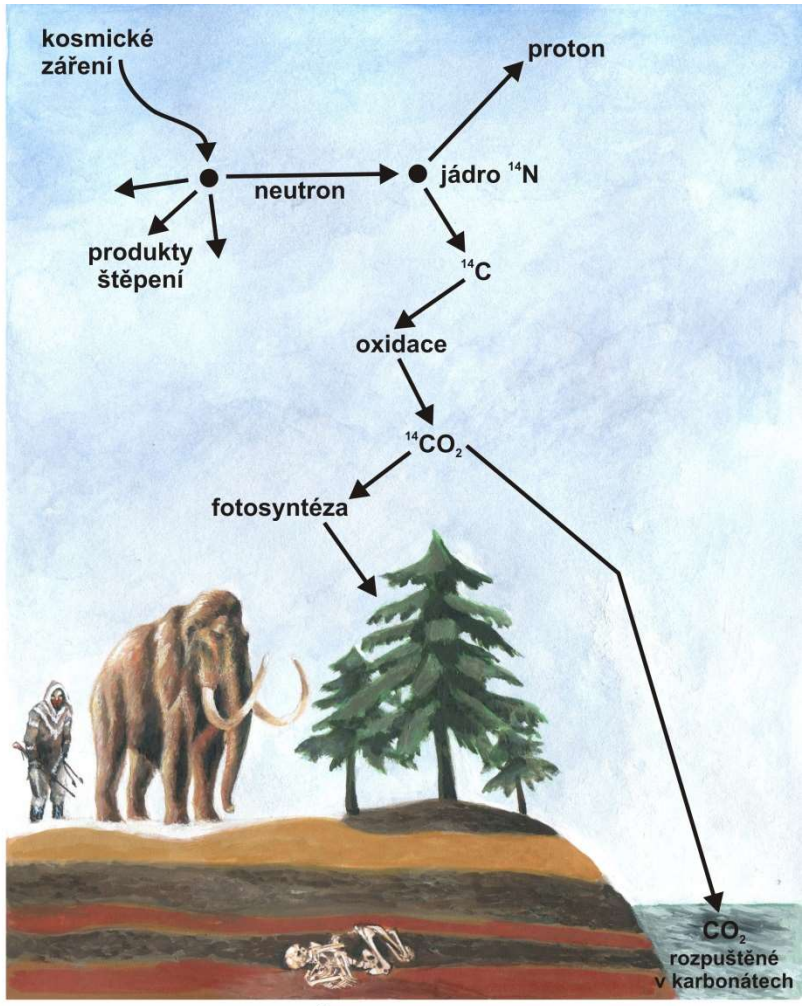
$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_{Sample}}{(^{13}C/^{12}C)_{Standard}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{15}N = \left[\frac{(^{15}N/^{14}N)_{Sample}}{(^{15}N/^{14}N)_{Standard}} - 1 \right] \times 1000$$

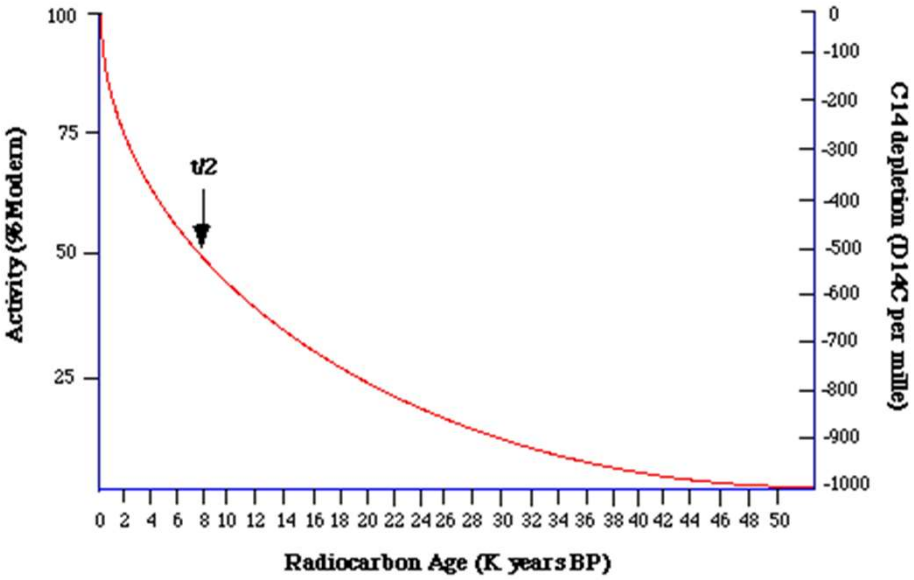




Datování s využitím izotopu uhlíku ^{14}C



Izotop ^{14}C vzniká v horních vrstvách atmosféry;
Odtud přechází do živých organismů a ukládá se v nich po dobu jejich života;
Do flóry vlivem fotosyntézy, do fauny stravou;
Po úmrtí organismu se v něm izotop ^{14}C přestane ukládat a dochází k jeho pozvolnému rozpadu;



Křemík

Modrošedá až černá křehká, značně tvrdá látka. Za vysokých teplot je křemík značně reaktivní prvek, který tvoří sloučeniny s 64 stabilními prvky periodické soustavy. Křemík se vyznačuje mimořádně vysokou afinitou ke kyslíku a je proto schopen redukovat některé kovy (např. chrom) z jejich oxidů. V kyslíku za vyšších teplot hoří.

Sloučeniny křemíku s kyslíkem jsou velmi stabilní, naopak sloučeniny křemíku s ostatními prvky jsou obvykle nestabilní a rychle se rozkládají.

S kyselinami (vyjma HF) nereaguje, dobře reaguje se směsí koncentrovaných kyselin fluorovodíkové a dusičné za vzniku komplexní kyseliny hexafluorokřemičité:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$$

V přítomnosti silných oxidačních činidel reaguje obdobně se samotnou koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou:

$$3Si + 18HF + 2KClO_3 \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 2KCl + 6H_2O$$
$$Si + 6HF + KNO_3 \rightarrow H_2[SiF_6] + 2KNO_2 + 2H_2O$$

s hydroxidy za varu poskytuje křemičitany:

$$Si + 2OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H_2$$

Při teplotě 400°C reaguje amorfní křemík s vodní párou za vzniku oxidu křemičitého SiO_2:

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2$$

Již za laboratorní teploty prudce reaguje s halogenidy nitrosylu:

$$Si + 4(NO)Cl \rightarrow SiCl_4 + 4NO$$

Podobně jako uhlík je i křemík schopen tvořit řetězce (**silany**). Křemíkové řetězce jsou méně stabilní, než uhlíkové. Křemík, na rozdíl od uhlíku, není schopen v řetězcích tvořit dvojné a trojné vazby.
Velmi stabilní řetězce naopak tvoří **siloxany**, pro které je charakteristická vazba Si-O-Si.

V přírodě se křemík vyskytuje výhradně ve sloučeninách, ve kterých vystupuje v oxidačním čísle IV, vzácně též II.

Přírodní křemík je směsí 3 stabilních izotopů (*92,2% izotopu 28, 4,7% křemíku 29 a 3,1% křemíku 30*). Uměle připraveno dalších sedm nestabilních izotopů křemíku.

Křemík je po kyslíku druhý nejrozšířenější chemický prvek na Zemi. Obsah křemíku v zemské kůře je 26 hm%. Nejdůležitějším minerálem křemíku je křemen - SiO_2.

Výroba křemíku

pro metalurgické použití spočívá v redukci taveniny oxidu křemičitého SiO_2 uhlíkem v elektrické obloukové peci při teplotě 2000 °C za přítomnosti železa jako katalyzátoru. Termická redukce uhlíkem probíhá v několika stupních, průběh redukce oxidu křemičitého popisují rovnice:

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$$
$$SiO + 2C \rightarrow SiC + CO$$
$$2SiC + SiO_2 \rightarrow 3Si + 2CO$$

pro výrobu polovodičů se provádí redukcí halogenidů křemíku pomocí hořčíku, zinku nebo hliníku. Pro výrobu polovodičů se křemík dále rafinuje na velmi vysokou čistotu.

Rafinace křemíku pro výrobu polovodičů

Siemensův postup: působení chlorovodíku na surový křemík ve fluidním reaktoru za vzniku trichlorsilanu $HSiCl_3$:

$$Si + 3HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2$$

Těkavý trichlorsilan se po rafinaci destilací termicky rozkládá v redukčním prostředí při teplotě okolo 1100°C a posléze krystalizuje.

Rafinace křemíku pro výrobu polovodičů

DuPontův postup: tepelný rozklad chloridu křemičitého na vysoce čistém zinku při teplotě 950 °C.

Destilace trisilanu Si_3H_8.

Zonální tavení křemíkových ingotů pomocí vysokofrekvenčního ohřevu.

Využití

pro výrobu polovodičů. Volbou vhodných podmínek, je možné vyrobit monokrystalické, polykrystalické a amorfní fotovoltaické křemíkové články. Amorfní křemíkové FV články využívají zejména progresivní trubicové fotovoltaické panely.

Germanium

šedobílá, lesklá a křehká látka. Krystalizuje v krychlové soustavě, působením velmi vysokých tlaků vzniká čtverečná modifikace.

Na vzduchu je germanium za normální teploty stálé, s kyslíkem se pomalu slučuje za vzniku bílého oxidu germaničitého GeO_2 až při teplotě přes 250°C, při zahřátí na teplotu 700 °C probíhá reakce s kyslíkem za vzniku plamene. S vodíkem a dusíkem se přímo neslučuje. Při teplotě 100°C hoří v atmosféře fluoru za vzniku fluoridu germaničitého GeF_4, se sírou se přímo slučuje až za teplot nad 1000 °C na sulfid germaničitý GeS_2, ale se selenem reaguje již při teplotě 500 °C za vzniku selenidu germanatého GeSe. Obdobně probíhá i reakce s tellurem.

Sloučeniny germania v oxidačním stupni II jsou nestabilní a snadno přecházejí na oxidační číslo IV. Výskyt kationu Ge^{4+} v roztocích není příliš obvyklý, obvykle se vyskytuje ve formě anionu $(GeO_3)^{2-}$. Vytváří i koordinační sloučeniny, např. kyselina hexaflurogermaničitá H_2GeF_6 a její soli hexafluorogermaničitany.

Zvláštností germania je záporné oxidační číslo -IV. Vyskytuje se v celé řadě těkavých germanů obecného vzorce Ge_nH_{2n+2}, od germanu GeH_4 se odvozují germanidy. Záporné oxidační číslo -IV má kromě germania v celé periodické soustavě již pouze uhlík a křemík.

V běžných zředěných kyselinách se nerozpouští, dobře rozpustné je v horké koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu germaničitého:

$$Ge + 4H_2SO_4 \rightarrow Ge(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Reakce germania s koncentrovanou kyselinou dusičnou probíhá pomalu za vzniku oxidu germaničitého:

$$Ge + 4HNO_3 \rightarrow GeO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

Reakce germania s lučavkou královskou probíhá za vzniku těkavého kapalného chloridu germaničitého:

$$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3GeCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

S kyselinou flurovodíkovou nereaguje, ale s kapalným flurovodíkem tvoří fluorid germanatý:

$$Ge + 2HF \rightarrow GeF_2 + H_2$$

S amoniakem reaguje při teplotě přes 650°C za vzniku nitridu:

$$3Ge + 4NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6H_2$$

Za přítomnosti silných oxidačních činidel ochotně reaguje se zředěnými alkalickými hydroxidy za vzniku germaničitanů:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2GeO_3 + 3H_2O$$

$$Ge + 2KOH + KClO \rightarrow K_2GeO_3 + KCl + H_2$$

S koncentrovanými hydroxidy tvoří v přítomnosti oxidačních činidel hexahydroxogermaničitany:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 \rightarrow Na_2[Ge(OH)_6]$$

Výroba

zpracováním odpadních produktů z výroby zinku nebo z popela některých druhů uhlí.

Odpadní prach z pražení zinkových rud se louhuje kyselinou sírovou, germanium přejde do roztoku, ze kterého se cementací práškovým zinkem vysráží, sraženina se podrobí chloraci, germanium přejde na těkavý chlorid germaničitý $GeCl_4$, který se redukuje zinkem na kovové germanium:

$$GeCl_4 + 2\,Zn \rightarrow Ge + 2\,ZnCl_2$$

Při výrobě germania z popela se jemný popílek z elektrostatických odlučovačů nejprve přetaví v cyklonové peci a následně se destiluje v prostředí chlorovodíku za vzniku těkavého $GeCl_4$. Chlorid germaničitý se několikanásobnou destilací zbaví příměsí arsenu a poté se podrobí hydrataci, při které vzniká oxid germaničitý GeO_2. Kovové germanium se z bezvodého oxidu vyredukuje při teplotě 600-700°C vodíkem nebo uhlím v elektrické peci:

$$GeO_2 + 2C \rightarrow Ge + 2CO$$
$$GeO_2 + C \rightarrow Ge + CO_2$$
$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$$

Surové kovové germanium se čistí zonální rafinací podobně jako křemík.

Využití

Germanium má vlastnosti polovodiče, díky tomu má značný význam v elektrotechnice.

Přírodní germanium je směsí pěti stabilních izotopů, v přírodě je s podílem 36,5 % nejrozšířenějším izotopem ^{74}Ge.

Cín

je stříbrně bílý, lesklý, tažný (folie - staniol) a velmi měkký kov. Existují dvě alotropické modifikace cínu, α-Sn krystaluje při teplotě pod 13 °C v kubické soustavě, při teplotě vyšší krystaluje β-Sn v soustavě tetragonální, nad 161 ^{0}C se objevuje třetí modifikace - cín kosočtverečný (γ-Sn).

Na vzduchu i ve vodě je cín stálý. Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové za vzniku chloridu cínatého a vodíku, v koncentrované kyselině chlorovodíkové reaguje cín za vzniku kyseliny trichlorcínaté. V koncentrované kyselině dusičné se rozpouští za vzniku oxidu číničitého, se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku dusičnanu cínatého, v koncentrované kyselině sírové vzniká síran cínatý:

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$
$$Sn + 3HCl \rightarrow H[SnCl_3] + H_2$$
$$3Sn + 4HNO_3 + 3xH_2O \rightarrow 3SnO_2 \cdot xH_2O + 4NO + 2H_2O$$
$$4Sn + 10HNO_3 \rightarrow 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$Sn + 2H_2SO_4 \rightarrow SnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Reakce cínu s lučavkou královskou probíhá z vzniku komplexní kyseliny hexachlorocíničité:

$$3Sn + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2[SnCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Cín je amfoterní kov. Reakcí cínu s koncentrovanými alkalickými hydroxidy vznikají za horka alkalické hexahydroxocíničitany, za chladu trihydroxocínatany:

$$Sn + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

$$Sn + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Sn(OH)_3] + H_2$$

Již za normální teploty se slučuje s chlorem a bromem, s jodem reaguje až po zahřátí, s fluorem se při teplotě nad 100°C prudce slučuje za vzniku plamene. Za zvýšené teploty ochotně reaguje se sírou, selenem, tellurem a fosforem.

V oxidačním stupni II má cín amfoterní charakter, v ox. stupni IV má charakter kyselý. Dvoumocný cín se v roztocích vyskytuje jako kation cínatý Sn^{2+} i jako anion cínatanový $[Sn(OH)_3]^-$, čtyřmocný cín je v roztocích ve formě kationu číničitého Sn^{4+} a ve formě anionu číničitanového $(SnO_3)^{2-}$. Soli cínaté jsou silná redukční činidla. V záporném oxidačním stavu -IV vystupuje cín ve stannanu SnH_4.

Výroba

redukcí kassiteritu uhlím

$$SnO_2 + CO \rightarrow SnO + CO_2$$
$$SnO + CO \rightarrow Sn + CO_2$$

Surový cín se rafinuje na vysokou čistotu elektrolyticky, anodou je blok surového cínu.

Využití

Cín slouží k přípravě celé řady slitin, k výrobě staniolu a k pokovování plechů, zejména pro výrobu plechovek na konzervy (vysoká odolnost proti korozi a zdravotní nezávadnost). Největší podíl cínu *(35% světové spotřeby)* se využívá k výrobě pájek. V minulosti se používal i k výrobě nádobí (talíře, korbele) a dalších užitkových předmětů (svícny, medaile, liturgické předměty)

Přírodní cín je směsí 10 stabilních a dvou nestabilních izotopů, nejvyšší podíl (32,59 %) zaujímá izotop ^{120}Sn.

Cínový mor

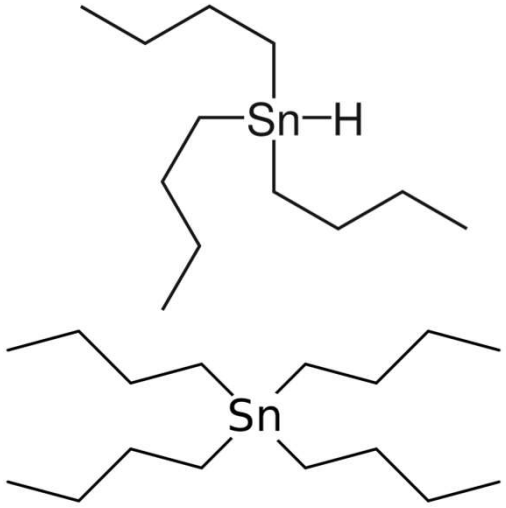
Při teplotách pod 13 ^{0}C po delší době vzniká krychlová, šedá modifikace (α). Ta je velmi křehká a cínové předměty postižené touto přeměnou se postupně rozpadají na prášek. Ochrana před cínovým morem spočívá v udržování předmětů v teplotách nad 13,2 °C. Prevencí užívanou v současnosti je místo čistého cínu používat jeho slitiny s malým množstvím antimonu nebo bismutu, které brání rekrystalizaci.

Cínový mor mohl být jednou z příčin **zkázy polární expedice Roberta Scotta** v letech 1911–12. Plechovky s petrolejem, které obsahovala všechna depa zásob na zpáteční cestě, byly údajně sletovány cínem, který v mrazech povolil, takže se Scottovi a jeho mužům nedostávalo paliva.

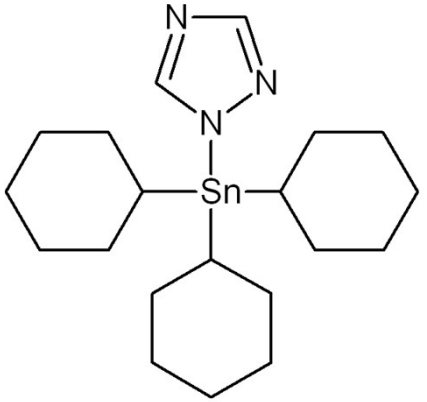
Podle některých teorií měl cínový mor podíl i na **zkáze Napoleonovy armády** v Rusku, kde vojákům upadaly cínové knoflíky z uniforem a ty pak v mrazu nešly zapnout. Knoflíky však byly z cínových slitin, ty by měly mrazu odolávat lépe.

Organické sloučeniny cínu

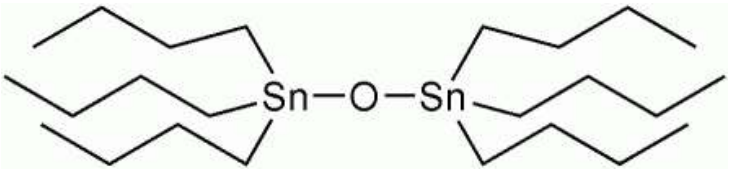
Alkylované sloučeniny cínu: prekurzory pro velké množství organocínových sloučenin, které se používají jako stabilizátory pro PVC, biocidy a fungicidy.



Azocyklotin je organocínová sloučenina používaná jako akaricid (proti sviluškám).



Tributylcínoxid (**TBTO, Lastanox**): biocid (fungicid a moluskocid), zejména k ochraně dřeva.



Olovo

je modrobílý, na čerstvém řezu lesklý, měkký kov. Povrch olova se na vzduchu rychle pokrývá vrstvičkou oxidu. V běžných minerálních kyselinách, s výjimkou horké zředěné kyseliny dusičné, se olovo nerozpouští, ale velice dobře je rozpustné v kyselině octové:

$$3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Pb + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + H_2$$

Olovo je amfoterní, produktem reakce olova s alkalickými hydroxidy jsou alkalické tetrahydroxolovnatany:

$$Pb + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4] + H_2$$

Za zvýšené teploty se přímo slučuje s halogeny a chalkogeny.

Ve sloučeninách má olovo nejčastěji oxidační číslo II, sloučeniny olova v oxidačním stupni IV. velmi snadno hydrolyzují, jsou nestálé a působí jako silná oxidační činidla.

V přírodě se ryzí olovo nalézá velice vzácně, nejdůležitějším zdrojem olova jsou olověné rudy **galenit** PbS, **cerusit** $PbCO_3$, **anglesit** $PbSO_4$, **jamesonit** $Pb_5FeSb_6S_{14}$ a **boulangerit** $Pb_5Sb_4S_{11}$.

Pro průmyslovou těžbu má rozhodující význam galenit, který se vyskytuje ve formě čoček ve vápencích, jako výplň krasových dutin i jako žíla nebo impregnační vrstva.

Výroba olova se nejčastěji provádí oxidací galenitu v konvertorech za vzniku PbO s jeho následnou redukcí pomocí oxidu uhelnatého v šachtové peci:

$$2\ PbS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$$
$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

Olovo se např. používá k výrobě akumulátorů, jako konstrukční materiál v chemickém průmyslu, k výrobě krytů proti ionizujícímu záření a jako ochranný obal elektrických kabelů. Značný význam má olovo při výrobě munice a některých druhů nízkotavitelných pájek, ložiskových kovů i dalších slitin. V minulosti se olovo často používalo k výrobě vodovodního potrubí.

Olověný akumulátor

je sekundární galvanický článek s elektrodami na bázi olova, jehož elektrolytem je kyselina sírová.

V nabitém stavu aktivní hmotu záporné elektrody tvoří houbovité olovo (Pb), u kladné elektrody je to oxid olovičitý (PbO_2). Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová (H_2SO_4) o koncentraci přibližně 35 % obj. u plně nabitého akumulátoru. Tento roztok může být z technických důvodů nasáknutý do vaty ze skelných vláken (AGM) nebo ztužený do formy gelu.

Celková reakce vybíjení:

$$Pb + 2H_2SO_4 + PbO_2 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

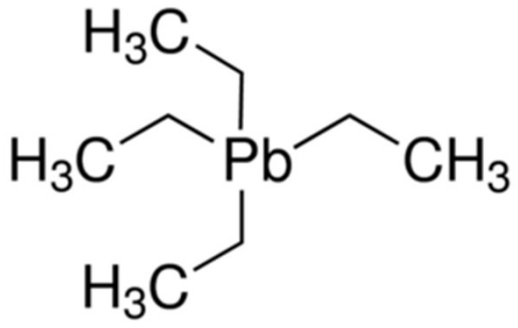
Na záporné elektrodě: $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$

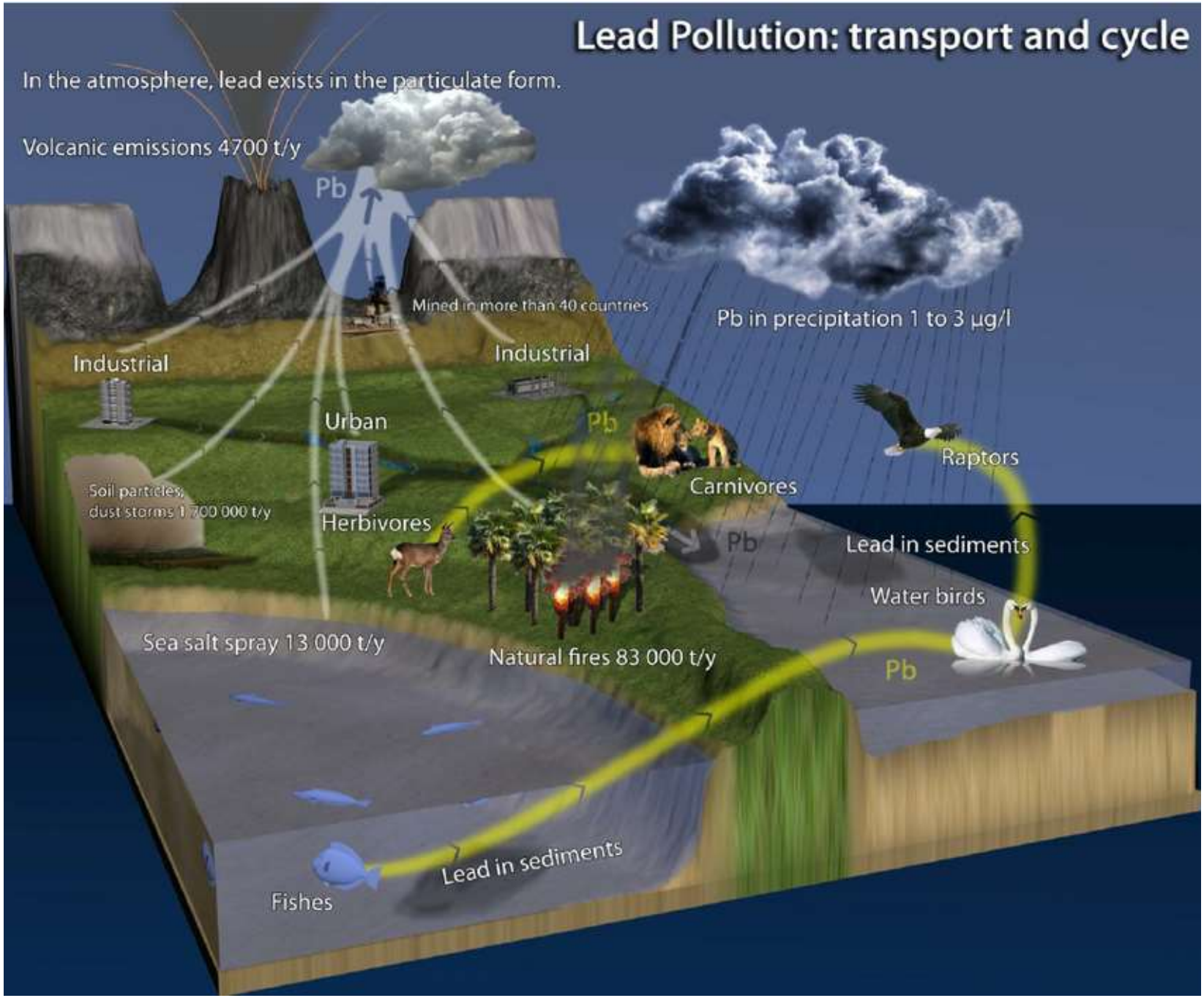
Na kladné elektrodě: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

Při nabíjení probíhají uvedené reakce opačným směrem. Vybíjení akumulátoru probíhá také samovolně bez připojení k elektrickému obvodu – samovybíjením. Rychlost samovybíjení je zhruba 3-20% kapacity za měsíc.

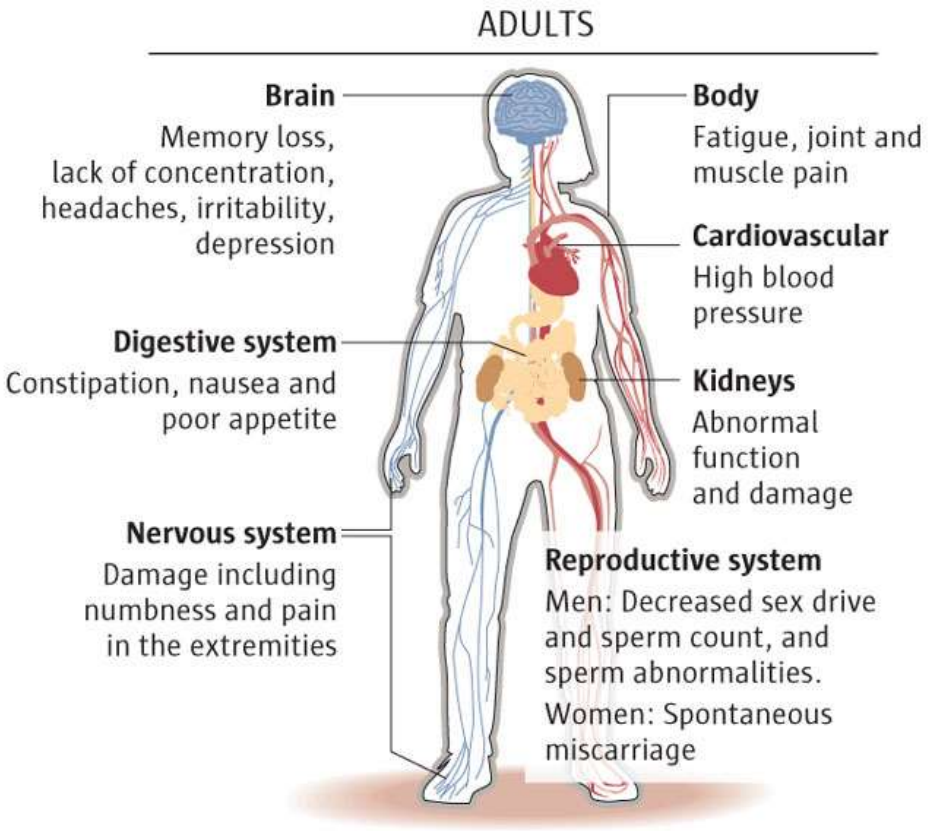
Organické sloučeniny olova

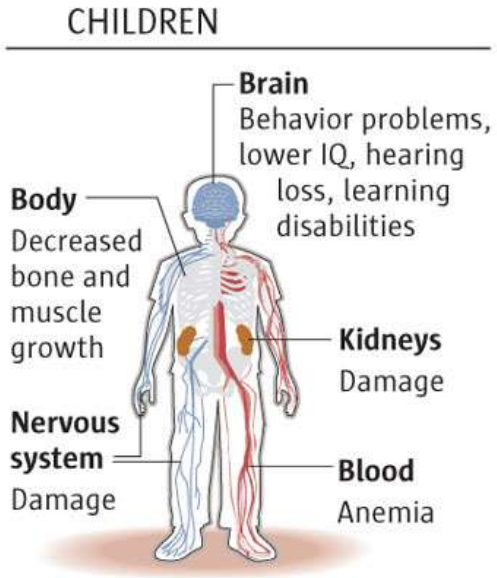
Tetraethylolovo je organokovová sloučenina, která se používala jako antidetonační přísada do motorových benzínů (zpomaluje hoření benzínu a zvyšuje jeho oktanové číslo).




Lead Pollution: transport and cycle
In the atmosphere, lead exists in the particulate form.
Volcanic emissions 4700 t/y
Pb
Mined in more than 40 countries
Pb in precipitation 1 to 3 µg/l
Industrial
Industrial
Urban
Pb
Raptors
Carnivores
Soil particles,
dust storms 1 700 000 t/y
Herbivores
Pb
Lead in sediments
Water birds
Sea salt spray 13 000 t/y
Natural fires 83 000 t/y
Pb
Lead in sediments
Fishes

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.



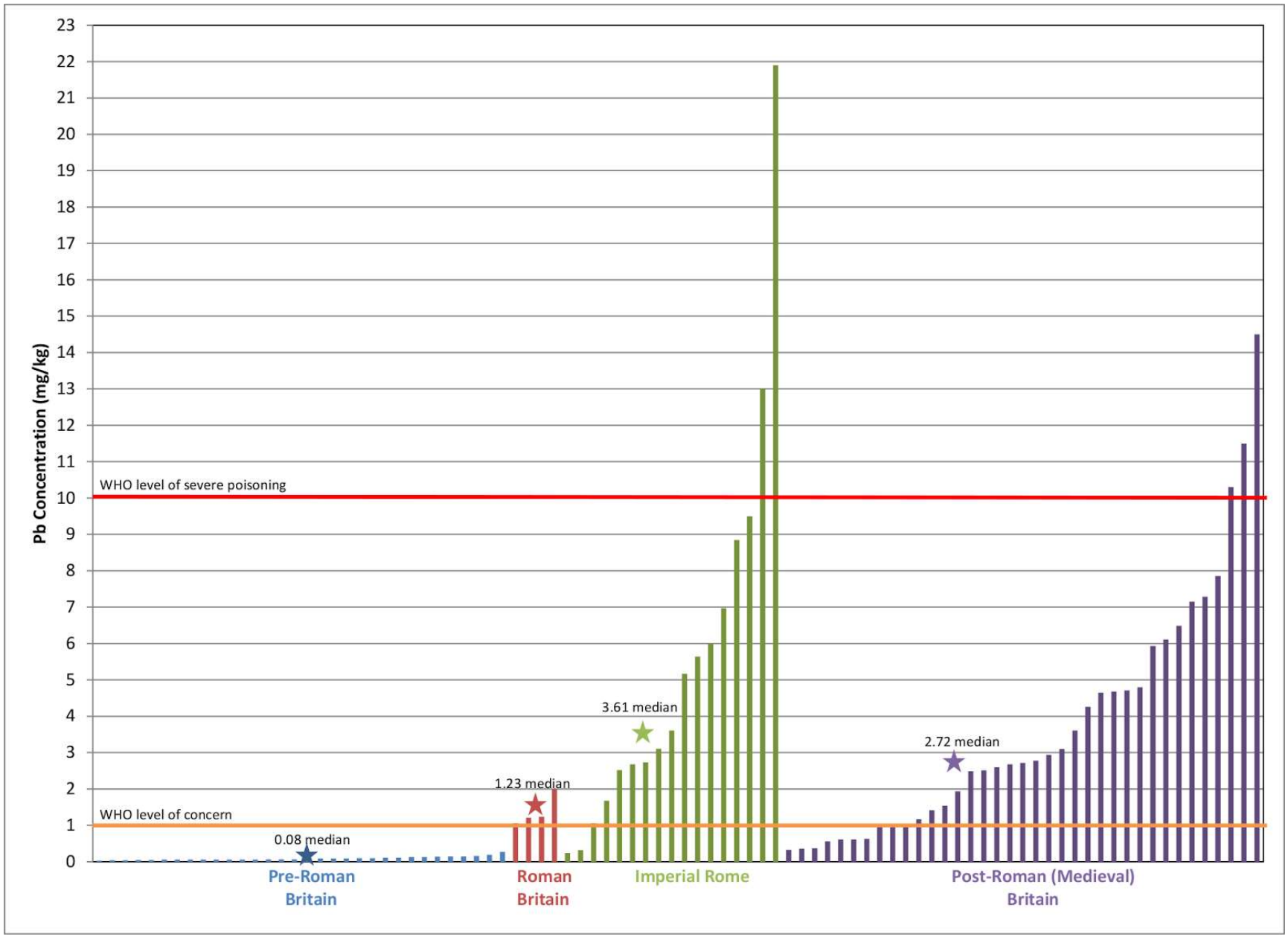


Kontaminace pitné vody olovem z olověných trubek souvisí s její tvrdostí.

Tvrdá voda: vnitřní část potrubí se pokryje vrstvou vodního kamene, ke kontaminaci vody olovem nedochází.

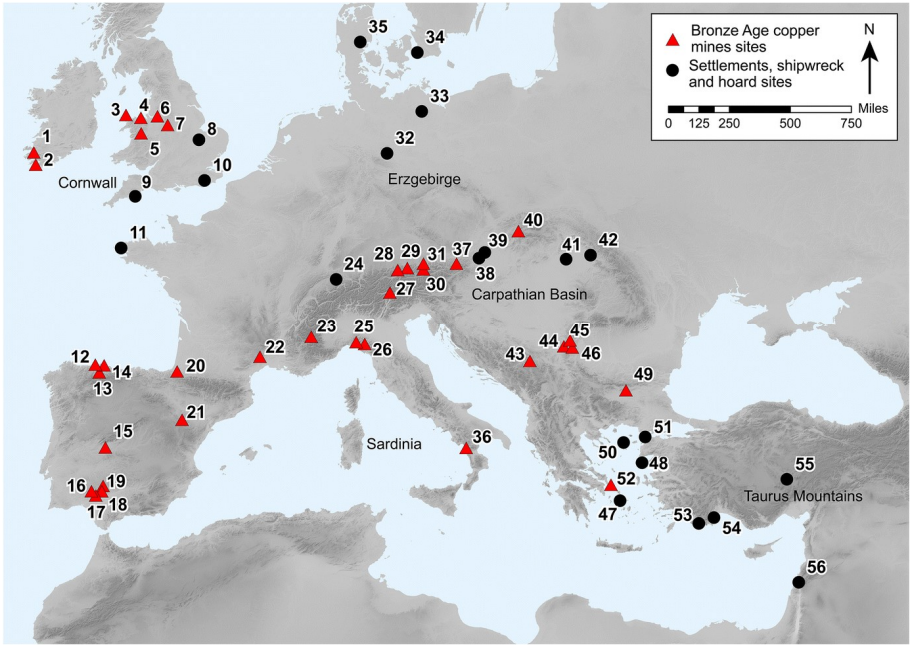
Měkká voda: vnitřní část potrubí je v přímém kontaktu s vodou, ke kontaminaci vody olovem dochází i díky rozpuštěnému CO_2 (kyselina uhličitá).

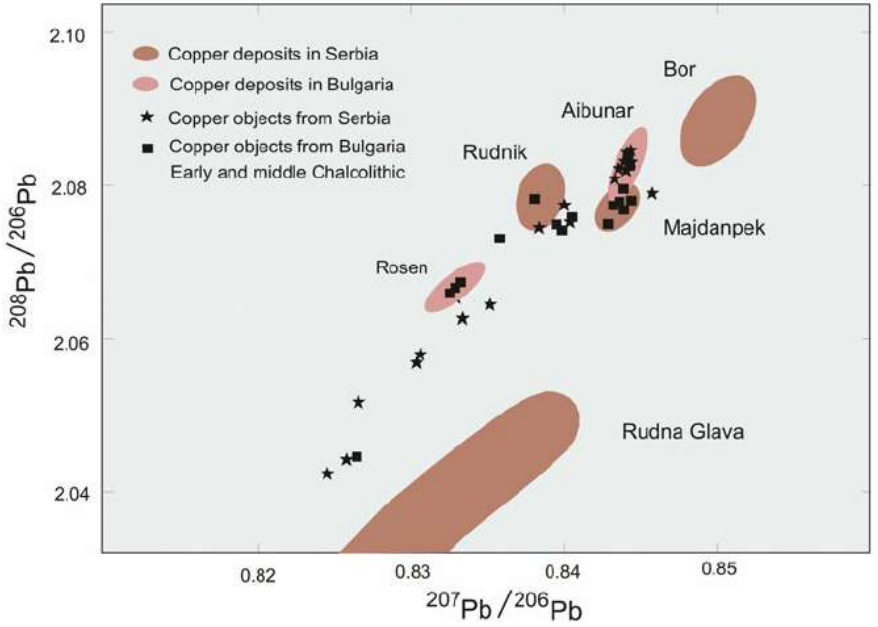
Olovo v kostech



Odhad provenience měděných artefaktů

- na základě poměru izotopů olova

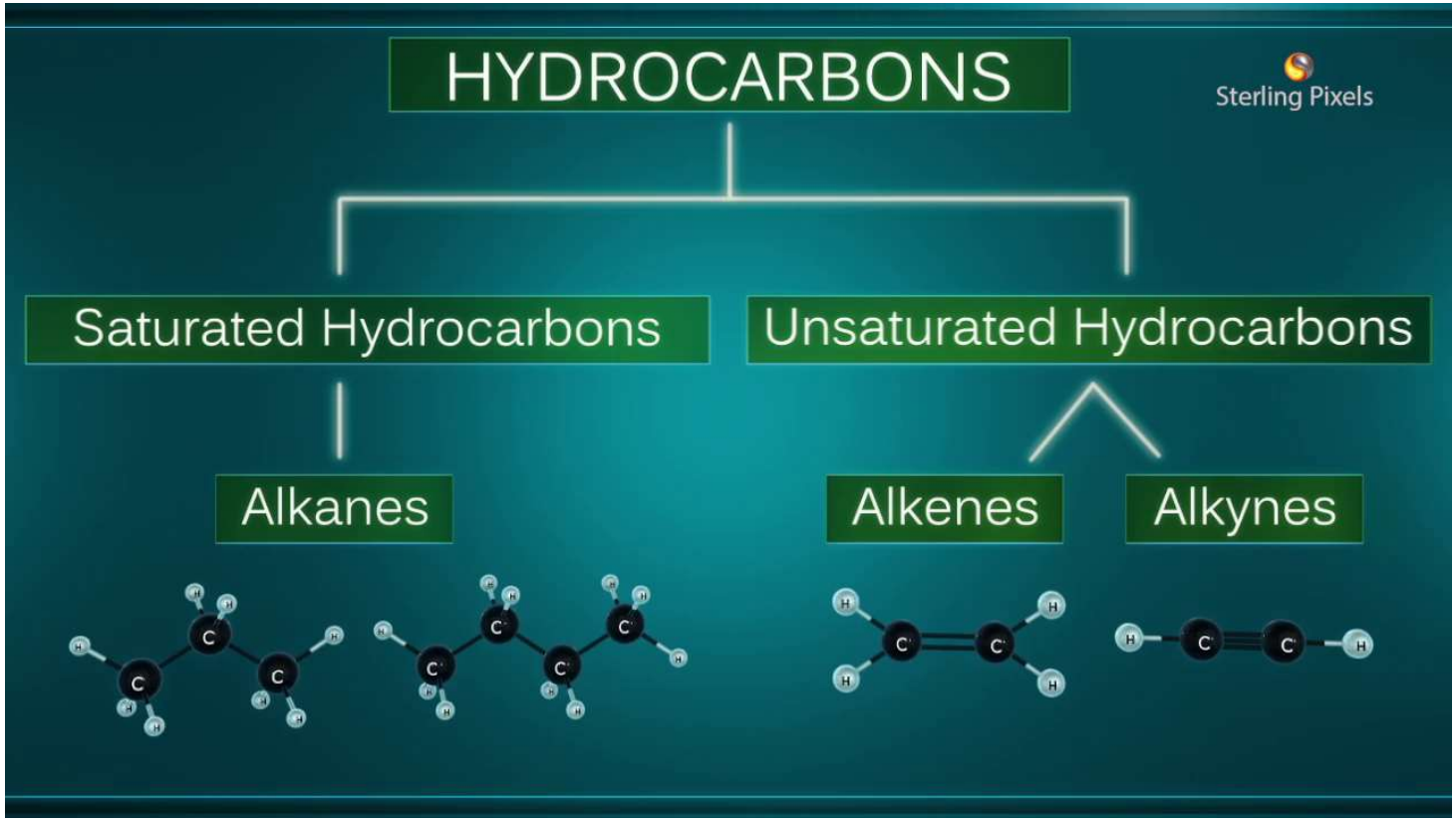




Hydridy

Uhlík:

Uhlovodíky a jejich deriváty studuje *organická chemie*.



REKTIFIKACE ROPY

FRAKČNÍ DESTILACE K ROZDĚLENÍ SMĚSI UHLOVODÍKŮ PODLE TEPLOTY VARU

DESTILACE: **ATMOSFÉRICKÁ A VAKUOVÁ**

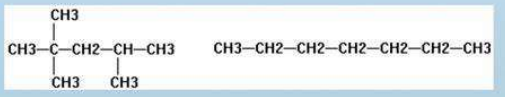
ZAŘÍZENÍ: REKTIFIKAČNÍ KOLONA				%
FRAKCE:	BENZÍNOVÁ	40 – 180°C	$C_5 – C_9$	20 - 30
	PETROLEJOVÁ	180 – 250°C	$C_9 – C_{13}$	5 - 15
	PLYNOVÉ OLEJE (NAFTA)	250 – 320°C	$C_{12} – C_{16}$	15 - 25
	MAZACÍ OLEJE	250 – 320°C	$C_{15} – C_{30}$	
	DESTILAČNÍ ZBYTEK (MAZUT)	NAD 300°C	$C_{30} – C_{40}$	40 - 50

Krakování ropy je tepelný rozklad uhlovodíků s delším řetězcem na uhlovodíky s kratším řetězcem. Dochází ke štěpení vazeb C-C a vznikají kapalné a plynné uhlovodíky s menším počtem atomů uhlíku v řetězci. Probíhá buď za vysoké teploty, nebo za zvýšené teploty a přítomnosti katalyzátoru.

Oktanová stupnice

100 oktanů **2,2,4-trimethylpentan (isooktan)**

0 oktanů **n-heptan**



Methan CH_4,

plyn bez barvy a zápachu, v přírodě vzniká rozkladem rostlinných látek za nepřístupu vzduchu (bioplyn), důlní plyn v uhelných dolech (vzniká při samovolné přeměně hnědého uhlí v černé, byl příčinou mnoha důlních neštěstí).

Příprava methanu:

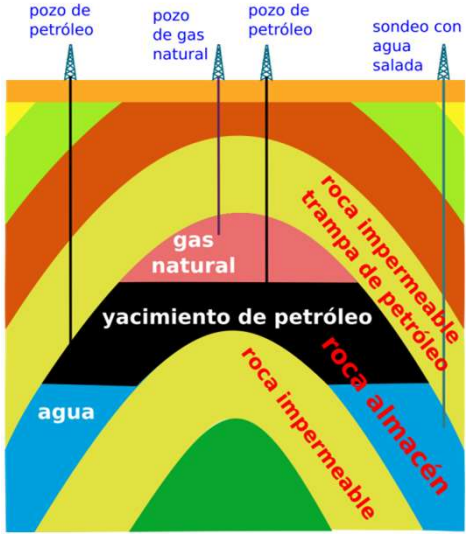
- zahříváním směsi

$$CH_3COONa + Ca(OH)_2 \rightarrow CH_4 + CaCO_3 + NaOH$$

Zemní plyn je přírodní plynné fosilní palivo. Těží se z porézních sedimentárních hornin podobně jako ropa. Nachází se buď samostatně, společně s ropou nebo černým uhlím.

Složení zemního plynu		
Látka	Chem. vzorec	Podíl [%]
Metan	CH_4	98,4
Etan	C_2H_6	0,4
Propan	C_3H_8	0,2
Butan	C_4H_{10}	0,1
Kyslík	O_2	0,006
Dusík	N_2	0,81
Oxid uhličitý	CO_2	0,1
Síra	S	0,2 mg.m^{-3}

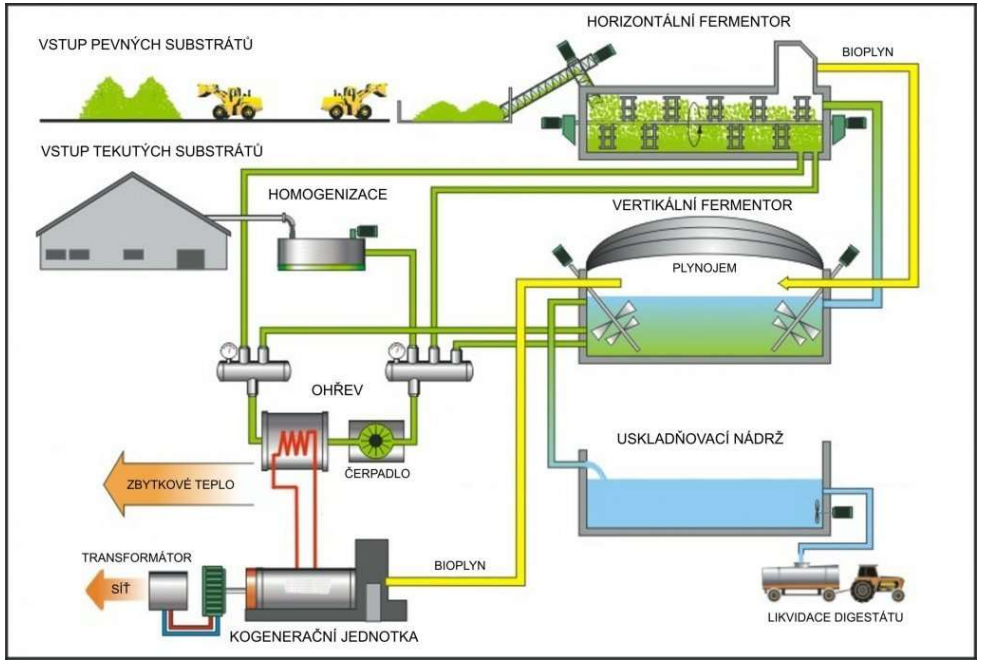
Rusko

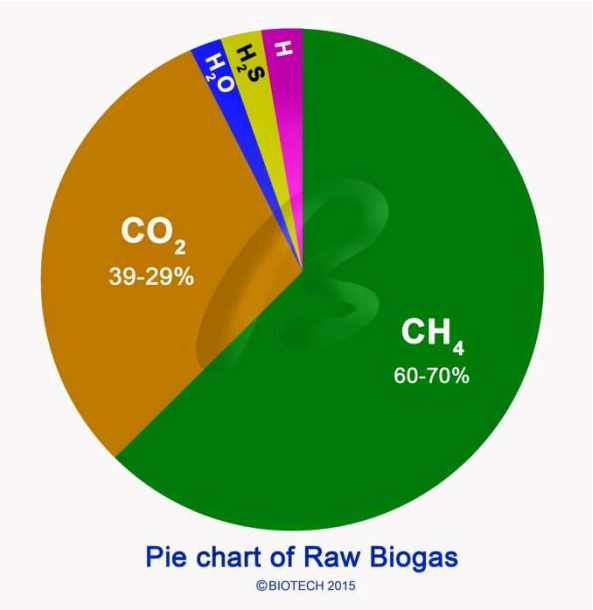


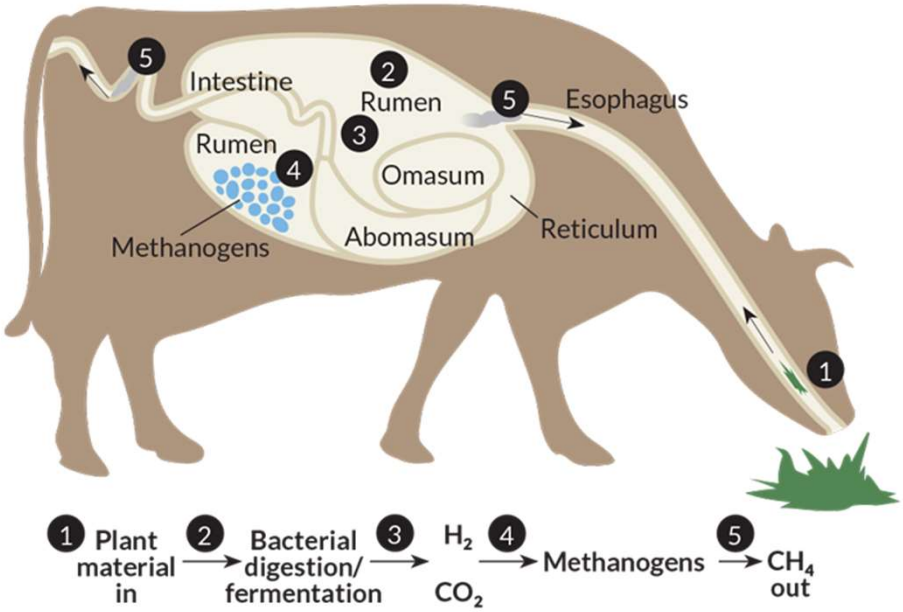
Karbonizační (koksárenský) plyn se zpracovává (odstraněním amoniaku NH_3, benzenu C_6H_6, naftalenu $C_{10}H_8$ aj.) na **svítiplyn**. Ten se dříve využíval pro svícení (odtud název, plynové osvětlení využívala mnohá města v 19. a 20. století) či pro vaření (plynové sporáky). Kvůli přítomnosti jedovatého oxidu uhelnatého CO ve svítiplynu (cca 5 %) byl nahrazen zemním plynem. Dnes se stále koksárenský plyn využívá v chemických provozech buď jako palivo, nebo se dále zpracovává na řadu základních chemických látek (methanol, methylamin, ethylen a další).

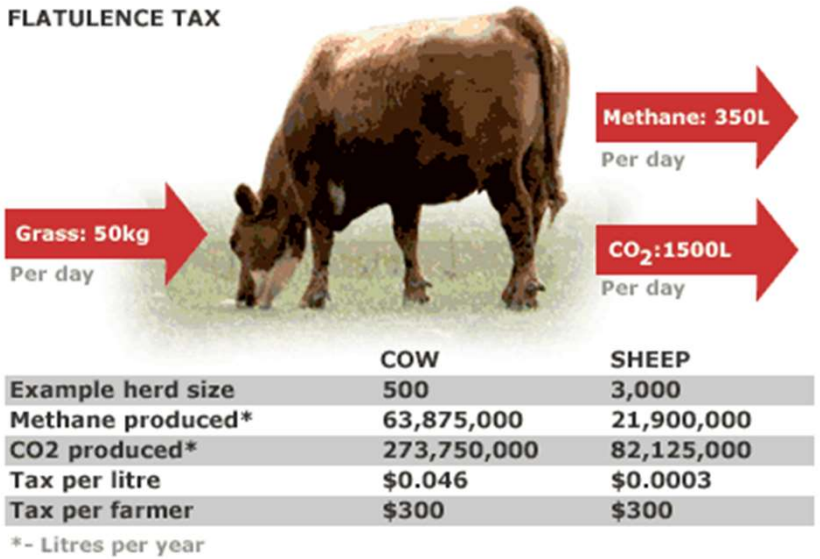
Bioplyn je plyn produkovaný během anaerobní digesce organických materiálů a skládající se zejména z methanu (CH_4) a oxidu uhličitého (CO_2).

Výskyt
- v přirozených prostředích (mokřady, sedimenty, trávící ústrojí - zejména u přežvýkavců)
- v zemědělských prostředích (rýžová pole, uskladnění hnoje a kejdy)
- v odpadovém hospodářství (na skládkách odpadů - skládkový plyn, na anaerobních čistírnách odpadních vod (ČOV), v **bioplynových stanicích**).









	COW	SHEEP
Example herd size	500	3,000
Methane produced*	63,875,000	21,900,000
CO2 produced*	273,750,000	82,125,000
Tax per litre	$0.046	$0.0003
Tax per farmer	$300	$300

*- Litres per year

Pšoukající krávy vyhodily do povětří kravín. Stačila jedna jiskra

Německou vesničkou Rasdorf otřásl v pondělí výbuch. Vinikem bylo devadesát nadmutých krav, které kravín naplnily metanem. Dílo zkázy dokonal elektrický výboj.

Plyn se nahromadil v uzavřeném prostoru, což podle policie způsobilo výbuch, píše BBC. *„Explozi vyvolal výboj statické elektřiny,“* cituje policejní prohlášení Reuters.

Kontroloři na farmě odebrali vzorky plynů, aby je otestovali a vyloučili tak možnost dalšího výbuchu, informují místní média. Při explozi byla poničena střecha kravína a jedna kráva utrpěla zranění.

Jedna kráva denně vyprodukuje přibližně 500 litrů metanu. Metan patří mezi skleníkové plyny a chov krav má tak podíl na znečišťování životního prostředí.

Skot kromě metanu produkuje i velké množství amoniaku, jehož reakce s vodou vede ke vzniku kyselého amoniového kationtu. To v důsledku vede k okyselování půdy. Vědci proto vymýšlí způsoby, jak plyny produkované skotem zužitkovat a vytvořit z nich ekologické palivo (více čtěte zde).

Zdroj: iDNES.cz

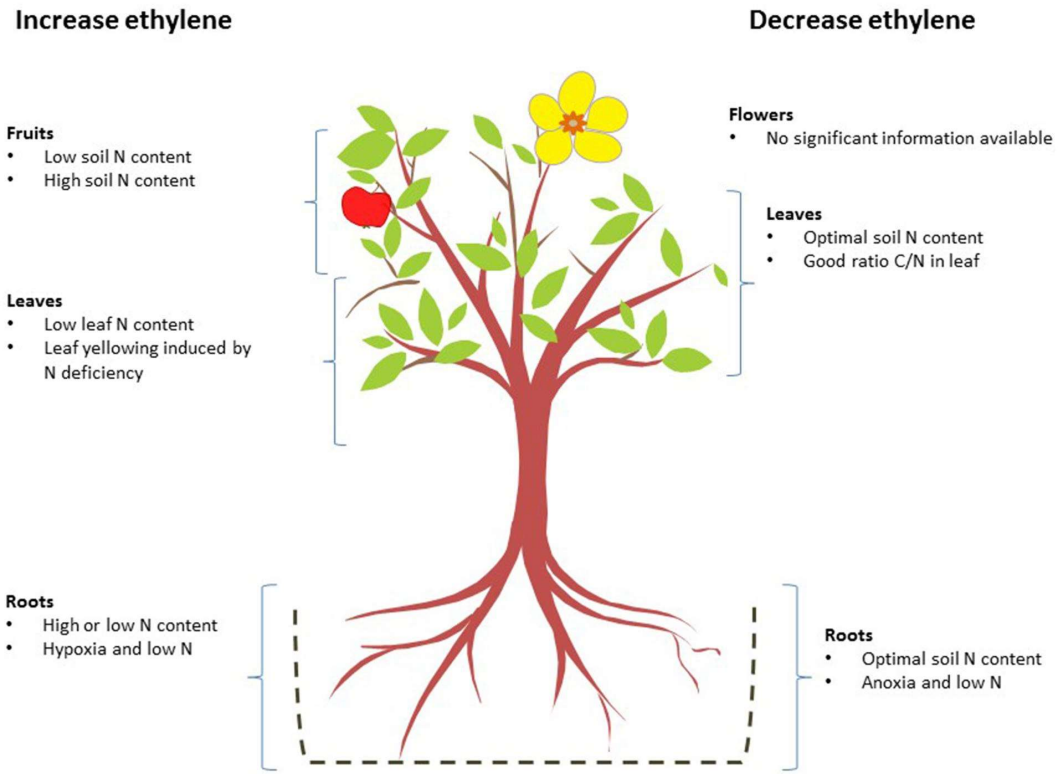
Ethen (ethylen) C_2H_4

- bezbarvý plyn charak. zápachu, důležitá surovina chemicého průmyslu, výroba dnes převážně z ropy (krakováním benzinových frakcí) nebo zemního plynu

Příprava: z etanolu zahříváním s konc. H_2SO_4:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

= nejjednodušší rostlinný hormon (urychluje zrání ovoce)



Ethin (acetylen) C_2H_2

- bezbarvý jedovatý plyn, vlivem nečistot má nepříjemný zápach; hoří svítivým plamenem

Příprava C_2H_2:

- reakcí CaC_2 s H_2O: $CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$
- krakováním uhlovodíků

- komerčně se dodává v tlakových lahvích (označené bílým pruhem) v nichž je pod tlakem 1,5 MPa rozpuštěn v acetonu adsorbovaném na křemelině (C_2H_2 stlačený, popř. zkapalněný exploduje často bez zjevné příčiny).

Použití:

organická syntéza („Reppeho chemie“)

kyslíko-acetylenové autogenní svařování a řezání

Křemík

Silany Si_nH_{2n+2} - analoga alkanů, avšak podstatně méně stálé, monosilan a disilan jsou plyny, trisilan a tetrasilan kapaliny, vyšší silany tuhé látky

Příprava, např.:

$$Mg_2Si + 4\ HCl \rightarrow SiH_4 + 2\ MgCl_2$$

= silná reduk. činidla, na vzduchu silany samozápalné (výjimka je monosilan)

- s halogeny reagují explozivně, za katal. účinku $AlCl_3$ lze získat halogensilany:

$$SiH_4 + Cl_2 \rightarrow H_3SiCl + HCl$$

- halogensilany se vodou rozkládají na siloxany, látky podobné etherům:

$$2H_3SiCl + H_2O \rightarrow H_3Si\text{-}O\text{-}SiH_3 + 2HCl$$

- silany v alk. roztoku hydrolyzují:

$$SiH_4 + 2OH^- + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 4H_2$$

- s vodou reagují za vzniku gelu kys. křemičité:

$$Si_3H_8 + (3x+6)H_2O \rightarrow 3SiO_2.xH_2O + 10H_2$$

Germanium:

- existují germany (germanovodíky), látky složením i vlastnostmi podobné silanům, ale méně těkavé a méně stálé vůči zásaditým roztokům

Cín:

Stannan SnH_4 - nestálý, jedovatý plyn

Olovo:

Plumban PbH_4 - nestálý, jedovatý plyn

Karbidy

- binární slouč. uhlíku s elektropoz. prvky, tuhé, netěkavé látky, podle charakteru vazby mezi uhlíkem a kovem:

1) Karbidy iontové:

- pouze s nejvíce elektropozitiními kovy, v kryst. mřížce se vyskytuje acetylidová skupina C_2^{2-}. Lze je považovat za soli acetylenu C_2H_2 (acetylidy).
- hydrolyzují se za uvolnění acetylenu

Acetylid vápenatý (karbid vápenatý)

se průmyslově vyrábí z koksu, uhlí a oxidu vápenatého při vysoké teplotě (cca 2 000 °C) bez přístupu vzduchu v elektrické obloukové peci.

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Výroba ethynu (acetylenu)

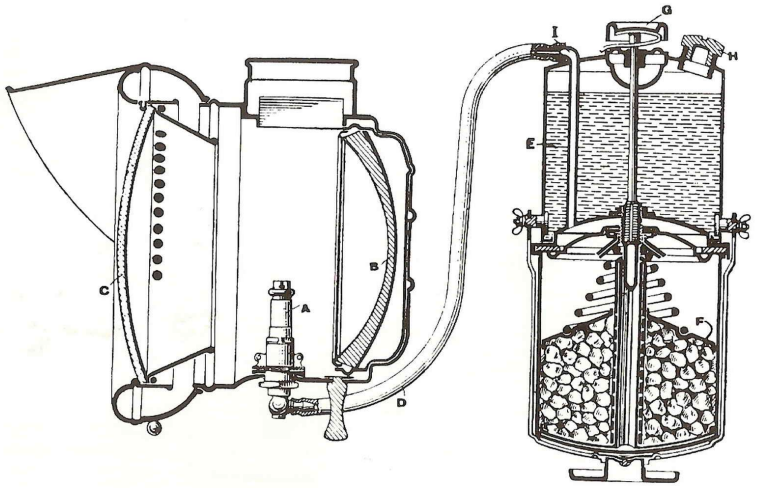
$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Výroba dusíkatého vápna

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaNCN + C$$

V ocelářství odsíření železa a jako redukční činidlo

Acetylenová lampa



2) **Karbidy kovalentní povahy**:

- např. Cu_2C_2, Ag_2C_2 apod.
- karbidy nehydrolyzují, některé z nich jsou explozivní

Z tohoto důvodu se nedoporučuje pracovat s plynným acetylenem přítomnosti kovů jako jsou rtuť (Hg), stříbro (Ag) a měď (Cu) nebo jejich slitin (mosaz, bronz, slitiny stříbra). Z téhož důvodu by neměly být kohouty u tlakových nádob s acetylenem mosazné.

Příprava:

zaváděním acetylenu do roztoků solí (produkty jsou nerozpustné ve vodě)

$$C_2H_2 + 2\ CuCl \rightarrow Cu_2C_2 + 2\ HCl$$

$$2\ AgNO_3 + C_2H_2 \rightarrow Ag_2C_2 + 2\ HNO_3$$

$Cu^+\ ^-C{\equiv}C^-\ Cu^+$ $Ag^+\ ^-C{\equiv}C^-\ Ag^+$

3) **Polymerní karbidy s tetraedricky koordinovaným atomem uhlíku** C^{IV}:

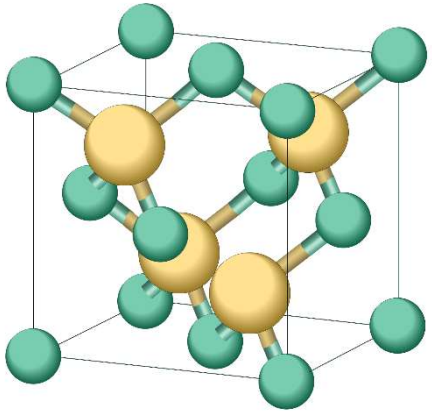
- prostorová síť vazeb
- formálně soli methanu s málo elektropoz. kovy
- neobyčejně tvrdé, těžkotavitelné a málo reaktivní.

Některé karbidy schopné se za horka hydrolyzovat:

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ CH_4$$

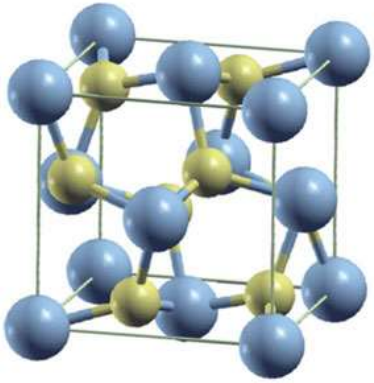
Karbid křemičitý (karborundum) SiC

- velmi tvrdý, brusný materiál: brousky, brusné kotouče, brusný (smirkový) papír.



Karbid wolframu WC

- velmi tvrdý, obráběcí a chirurgické nástroje.



4) **Karbidy s intersticiálními (vmezeřenými) atomy uhlíku**:
např. TiC, VC, MoC apod.
- krystalové mřížky těžších kovů schopné přijímat do meziat. dutin malé atomy uhlíku
- většinou nestechiometické, těžkotavitelné, tvrdé látky.

Silicidy

V silicidech se vyskytují různé vazby od vodivých kovových struktur po kovalentní či iontové. Atomy křemíků mají ve struktuře silicidů rozmanité postavení, a to jako:
1. *samostatné atomy křemíku,* které existují v elektricky vodivých silicidech mědi (Cu_5Si), vanadu, chromu a manganu ($(V,Cr,Mn)_3Si$), železa (Fe_3Si), manganu (Mn_3Si), a v nevodivých silicidech $(Mg,Ge,Sn,Pb)_2Si$, $(Ca,Ru,Ce,Rh,Ir,Ni)_2Si$
2. *křemíkové dvojice* Si_2, které existují v silicidech uranu (U_3Si_2), hafnia a thoria

3. *křemíkové tetraedry Si_4*, které existují v silicidech draslíku (KSi), rubidia (RbSi) a cesia (CsSi)
4. *křemíkové řetězce Si_n*, které existují v silicidech uranu (USi), titanu, zirkonia, hafnia, thoria, ceru a plutonia (Ti, Zr, Hf, Th, Ce, Pu)Si, vápníku (CaSi), stroncia (SrSi) a yttria (YSi)
5. *rovinné hexagonální grafitu podobné vrstvy atomů Si*, které existují u silicidu uranu β-USi_2 a u silicidů lanthanoidů a dalších aktinoidů a ve zvrásněné podobě u silicidu vápníku $CaSi_2$
6. *otevřené trojrozměrné skelety atomů Si*, které existují v silicidech stroncia $SrSi_2$, thoria $ThSi_2$ a uranu α-USi_2

Silicid hořečnatý Mg_2Si

- černá krystalická látka, s kyselinou chlorovodíkovou reaguje za vzniku silanu:

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

Používá se na laboratorní výrobu silanu a dá se používat i na výrobu jiných silicidů.

Halogenidy

Uhlík

- stálost, těkavost a energie vazby C-X halogenidů uhličitých, klesá od fluoridu k jodidu.
- halogenidy uhličité nepodléhají hydrolytickému rozkladu

Tetrafluormethan (fluorid uhličitý) CF_4

- bezbarvý, velmi stálý plyn

Tetrachlormethan (chlorid uhličitý) CCl_4,

- nehořlavá kapalina, nepolární rozpouštědlo
- fotochemicky se snadno štěpí na radikály:

$$CCl_4 \rightarrow CCl_3\bullet + Cl\bullet$$

Freony (halony)

Hexafluorbenzen (C_6F_6) – standard pro NMR spektrometrii
Hexabrombenzen (C_6Br_6) – retardant hoření
Hexachlorbenzen (C_6Cl_6) – jed, karcinogen

Křemík

- halogenidy křemičité a tetrahalogenidy dalších prvků skupiny podléhají hydrolýze SiX_4 (X = halogen)
- fluorid (plyn), chlorid a bromid (kapaliny), jodid (tuhá kryst. látka), všechny halogenidy bezbarvé, ve vodě hydrolyzují:

  $SiX_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HX$
- v nadbytku halogenidových aniontů výraz. tendence k tvorbě komplexů typu MX_6^{2-} (především u fluoridů)

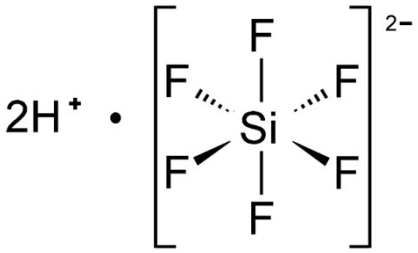
Fluorid křemičitý SiF_4 a kys. hexafluorokřemičitá $H_2[SiF_6]$ vznikají např. při leptání skla :

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$
$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2[SiF_6]$$

Z tohoto důvodu se kyselina fluorovodíková nesmí přechovávat ve skleněných či křemenných nádobách.

Kyselina hexafluorokřemičitá

- silná kyselina, vylučuje se z vodných roztoků jako dihydrát
- soli, hexafluorokřemičitany mají antiseptické vlastnosti



Chlorid křemičitý (tetrachlorsilan) je bezbarvá těkavá kapalina. Připravuje se chlorací řady sloučenin křemíku, jako je například ferosilicium, karbid křemíku nebo směs oxidu křemičitého a uhlíku:

$$SiC + 4\ HCl \rightarrow SiCl_4 + CH_4$$

Chlorid křemičitý reaguje s vodou:

$$SiCl_4 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HCl + SiO_2$$

Velmi čistý chlorid křemičitý se používá na výrobu fotovoltaických článků.

Halogenidy germania, cínu a olova

- halogenidy typu MX_4 ale i MX_2, dihalogenidy mají výrazný podíl iontové vazby a obecně jsou méně těkavé než tetrahalogenidy

Halogenidy **germanaté** a především **cínaté** jsou důležitá redukční činidla, podléhají hydrolýze, např. cínatá sůl hydrolyzuje:

$$SnCl_2 + H_2O \rightarrow SnCl(OH) + HCl$$

Halogenidy **olovičité** jsou oxidoredukčně nestálé, $PbBr_4$ a PbI_4 neexistují (oxidační působení Pb^{IV}), halogenidy **olovnaté** jsou stálé, krystalické, bezbarvé (kromě žlutého PbI_2) málo rozpustné látky

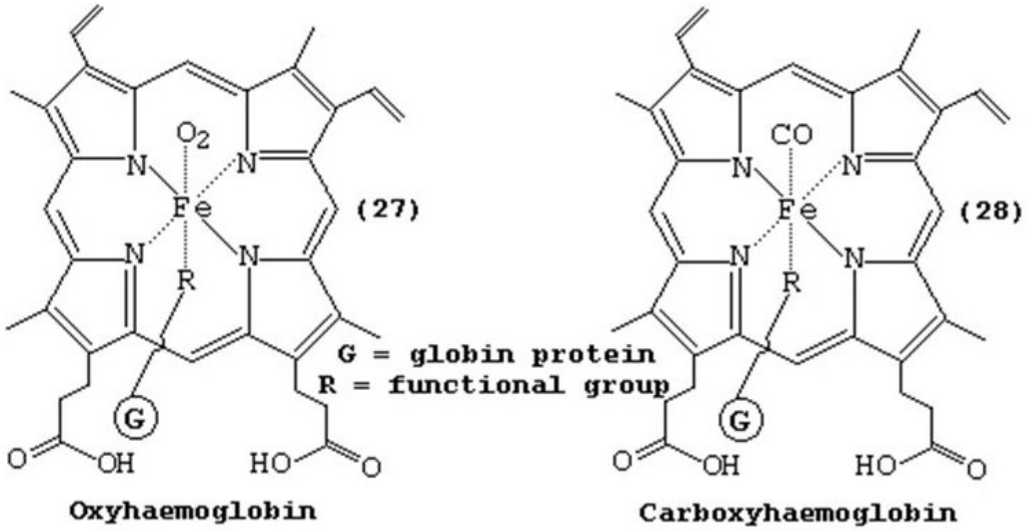
Oxosloučeniny

Uhlík:

Oxid uhelnatý CO

- jedovatý, bezb. plyn, bez zápachu, spalováním organ. sloučenin v nedostatku kyslíku

prudce jedovatý - pevně se koordinuje na Fe v protoporfyrinu IX (hemové skupině) hemoglobinu a blokuje přenos kyslíku (působení obdobné HCN)



Příprava: přikapávání HCOOH do horké konc. H_2SO_4:

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO$$

- ve vodě málo rozpustný, s roztoky hydroxidů reaguje za vzniku mravenčanů:

$$NaOH + CO = NaCOOH$$

CO má výrazné reduk. vlastnosti:

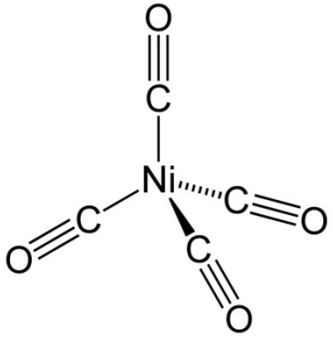
$$CuO + CO \rightarrow Cu + CO_2$$

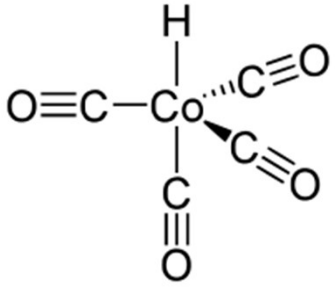
$$Fe_3O_4 + 4\ CO \rightarrow 3\ Fe + 4\ CO_2$$

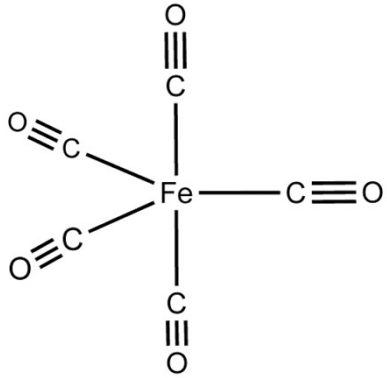
- součást vodního plynu, vyrábí se vedením vodní páry přes rozžhavený koks:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \text{ (viz výroba } H_2)$$

- za zvýšené teploty reaguje s přechod. kovy za vzniku karbonylů kovů $M(CO)_x$







Ďáblův hřbitov

Objeven roku 1908, nachází se nedaleko vesnice Kova v Krasnojarské oblasti na Sibiři. Místo bylo prakticky bez vegetace, pokryto mrtvými těly ptáků a dalších živočichů, která se nerozkládala. Lidé kteří na toto místo vstoupili cítili závrať a žaludeční nevolnost. Měření prokázala nízké koncentrace kyslíku a především vysoké koncentrace oxidu uhelnatého. Jde zřejmě o důsledek podzemního požáru uhelné sloje, iniciované nejspíš během dopadu Tunguzského meteoritu.

Oxid uhličitý CO_2

- bezbarvý plyn nakyslého štiplavého zápachu a slabě kyselé chuti, těžší než vzduch

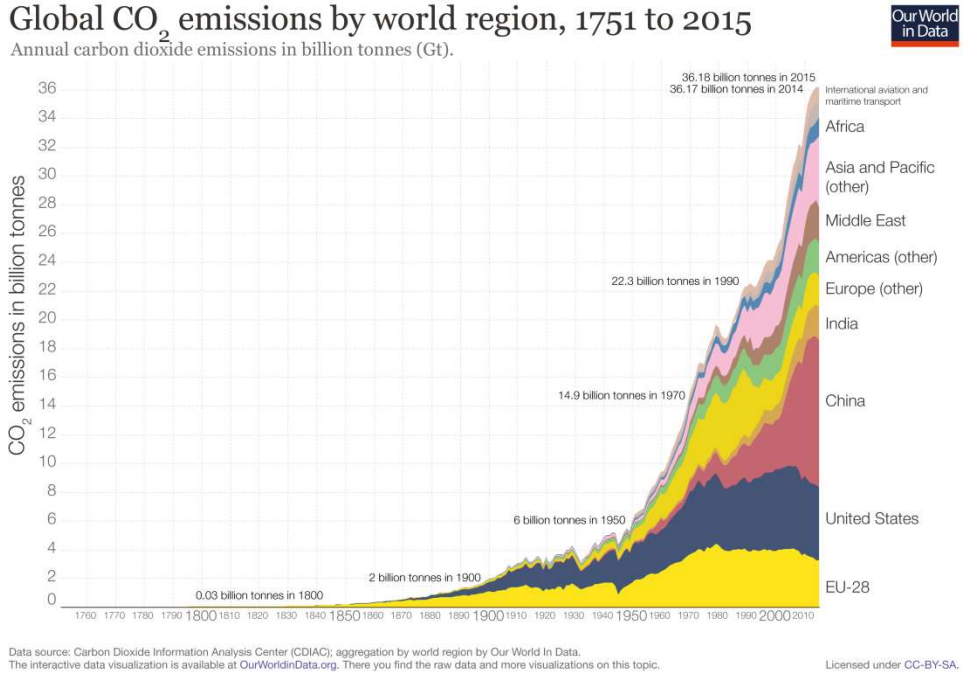
CO_2 je anhydridem H_2CO_3:

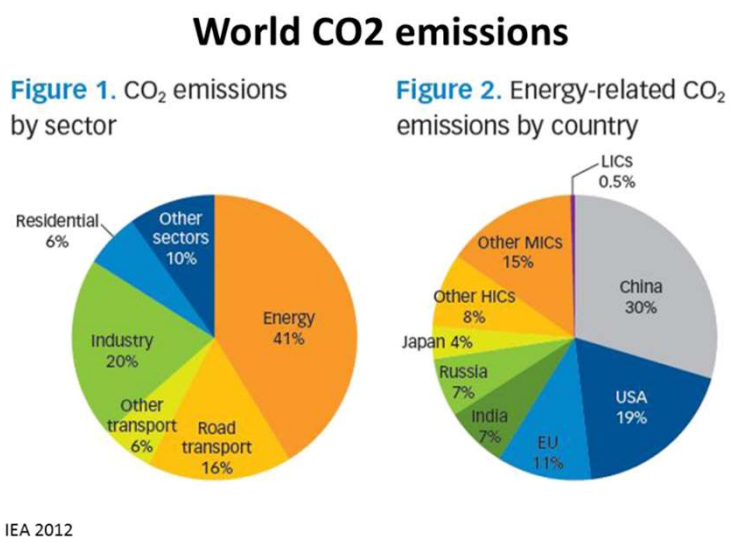
$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

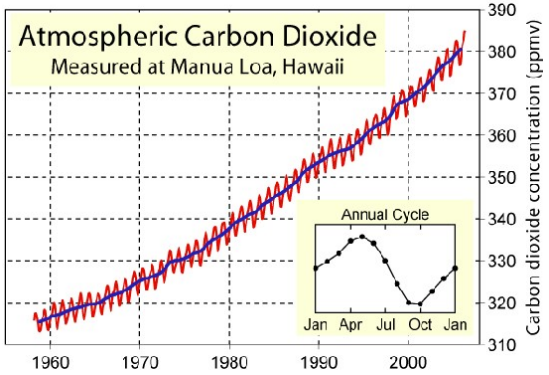
Lze jej snadno zkapalnit a převést do tuhého stavu

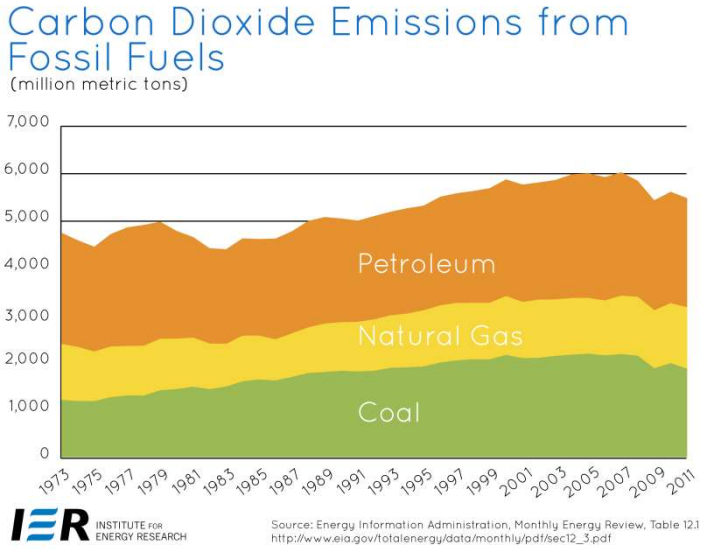
- tzv. **suchý led**.

Výskyt - v atmosféře a v minerál. vodách, hromadění v atmosféře jednou z příčin tzv. skleníkového efektu ("*greenhouse effect*"), tepelná kapacita oxidu uhličitého je 6× vyšší v porovnání se vzduchem samotným;







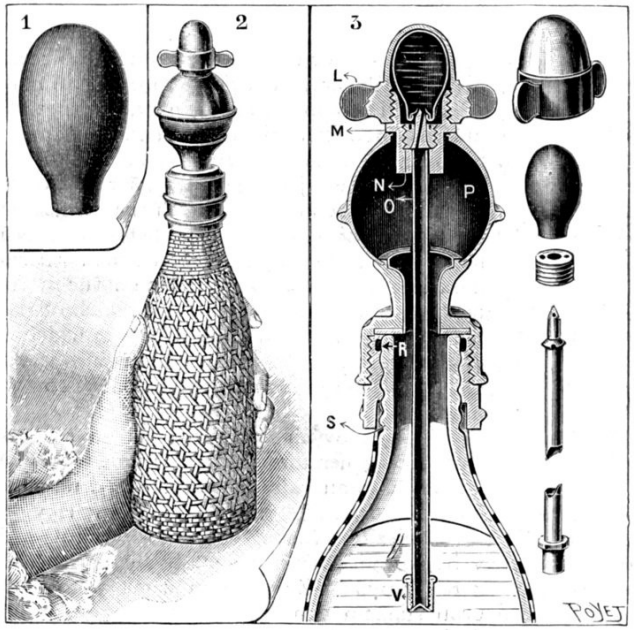


Výroba:

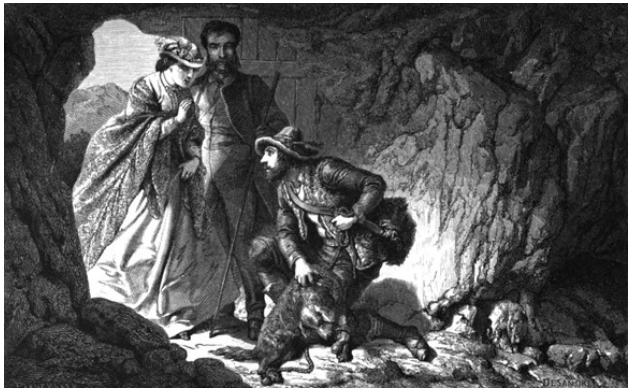
tepelným rozkladem vápence $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

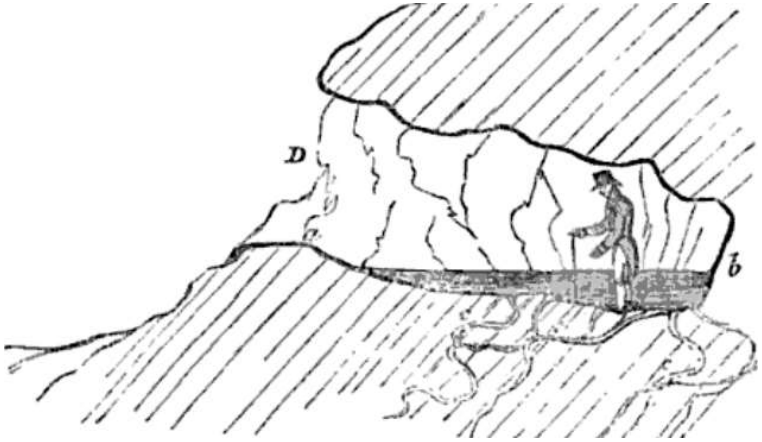
Kyselina uhličitá H_2CO_3

- slabá kyselina; při rozpouštění CO_2 ve vodě pouze menší část CO_2 zreaguje na kyselinu, větší část molekul rozpuštěného CO_2 zůstane v roztoku ve formě hydratovaných molekul.



Grotta del cane (Pozzuoli, Neapolsko)
- uvnitř jeskyně se nachází fumarola z níž se uvolňuje CO_2 vulkanického původu. CO_2 má vyšší hustotu než vzduch a proto se akumuluje v hlubších částech jeskyně. Proto v jeskyni hynou drobní živočichové.





Jezero **Nyos** (SZ Kamerun)
dne 21. 8. 1986 zde došlo k limnické erupci cca 100 000–300 000 t (uvádí se až 1.6M t) CO_2. Plyn vytěsnil vzduch v okruhu cca 25 km od jezera. V okolních vesnicích zahynulo 1 746 lidí a 3 500 kusů dobytka.

Uhličitany a hydrogenuhličitany

- uhličitany alkalických kovů kromě Li_2CO_3 dobře rozpustné ve vodě, ostatní uhličitany málo rozpustné.
- uhličitany alkalických kovů reagují ve vodě alkalicky v důsledku hydrolytické rovnováhy:

  $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$
- připravují se zaváděním CO_2 do roztoků hydroxidů

- hydrogenuhličitany obecně rozpustnější, známy jen u nejelektropozitivnějších kovů

Uhličitan sodný Na_2CO_3

soda, soda na praní, kalcinovaná soda, = bílý prášek, ve vodě se snadno rozpouští za uvolnění hydratačního tepla. Krystalizací za laboratorní teploty lze získat tzv. krystalovou sodu ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$).

Soda se používá při výrobě skla, papíru a detergentů. Časté je i použití jako prostředku pro vytvoření zásaditého prostředí.

V domácnosti je soda používána jako změkčovadlo vody (váže ionty hořčíku a vápníku za vzniku nerozpustných uhličitanů).

Soda je také používána ve fotografických procesech jako pH regulátor k zajištění stabilního zásaditého prostředí nutného pro správnou funkci vývojek.

Výroba:

Leblancův postup

Na chlorid sodný se působí koncentrovanou kyselinou sírovou

$$2\ NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$$

Síran sodný se poté smísí s vápencem a uhlím a taví se v peci:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 2\ C \rightarrow Na_2CO_3 + 2\ CO_2 + CaS$$

Z vychladlé taveniny je poté uhličitan sodný vyloužen vodou.

Solvayův postup

Reakcí hydrogenuhličitanu amonného a chloridu sodného ve vodném roztoku vzniká poměrně málo rozpustný hydrogenuhličitan sodný :

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Technicky se postupuje tak, že se do téměř nasyceného roztoku NaCl zavádí nejprve amoniak a poté oxid uhličitý. Vzniklý hydrogenuhličitan sodný se odfiltruje a zahříváním (kalcinací) převede na uhličitan sodný (kalcinovanou sodu):

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Takto získaný oxid uhličitý se znovu odvádí zpět do výroby. Vzniklý chlorid amonný je podroben reakci s hydroxidem vápenatým za vzniku odpadního chloridu vápenatého a uvolnění amoniaku který je znovu použit ve výrobě.

$$Ca(OH)_2 + 2\ NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

Výroba z trony

minerál trona, $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$, byl objeven r. 1937. Výroba z trony je ekologická, investičně málo náročná a poskytuje levný produkt. Výroba sody z trony kryje přibližně 30 % její celosvětové spotřeby.(USA, Keňa, Turecko). V USA jsou dnes v provozu jen čtyři Solvayovy jednotky a většina sody je vyráběna z trony. V Evropě, kde není trona k dispozici, se vyrábí soda stále Solvayovým postupem.

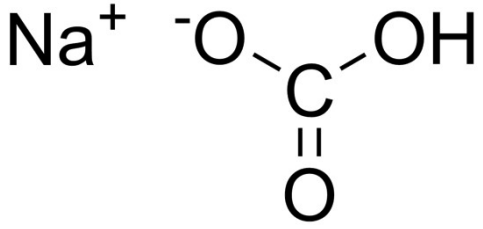
Natron obsahuje 4 % Na_2CO_3 a 25 % $NaHCO_3$, vyskytuje se ve vyprahlých oblastech, obzvláště na místech vyschlých jezer v Egyptě. Soda z těchto zdrojů byla již v pradávných dobách používána v Egyptě k mumifikaci a k výrobě skla.

Hydrogenuhličitan sodný ($NaHCO_3$)
jedlá soda, soda bicarbona, je bílý prášek rozpustný ve vodě za vzniku roztoku se zásaditým pH.
- součást kypřicích prášků do pečiva a šumivých prášků do nápojů (E500).
- součást náplně práškových hasicích přístrojů.
- antacidum při překyselení žaludku („pálení žáhy“). Ze stejného důvodu bývá součástí krmných směsí pro zvířata. Zlepšuje bachorovou výkonnost, stabilizuje pH bachoru snížením kyselosti prostředí.

Hydrogenuhličitan sodný je prekurzorem pro výrobu sody (Na2CO3) tzv. Solvayovým procesem:

$$NH_3 + H_2O + NaCl + CO_2 \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

Dá se také použít pro bělení zubů, neutralizaci poleptání kyselinou, pro změkčení potravin vařených ve vodě, jako čistící prostředek v domácnosti, k pohlcení nežádoucích pachů, ...



Jeho tepelný rozklad probíhá podle reakce:

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Kypřicí prášek (prášek do pečiva) funguje na principu uvolňování oxidu uhličitého do těsta acidobazickou reakcí, čímž vznikají v těstě bublinky a to se tak nakypřuje. Skládá ze zdroje oxidu uhličitého (typicky hydrogenuhličitan sodný), jedné nebo více kyselých solí a plnidla (škrob). Inertní škrob slouží k pohlcování vlhkosti a umožňuje také lepší sypání a promíšení s dalšími složkami těsta (prášek se také přesněji odměřuje, protože má větší objem).

Reakci lze popsat jako kyselinou aktivovaný rozklad hydrogenuhličitanu:

$$NaHCO_3 + H^+ \rightarrow Na^+ + CO_2 + H_2O$$

Kyselé složky v kypřicím prášku jsou

rychle účinkující (reaguje již při pokojové teplotě): hydrogenvinan draselný, dihydrogenfosforečnan vápenatý

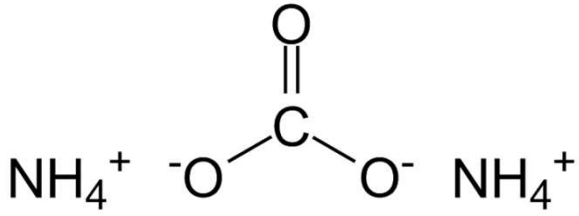
pomalu účinkující (reaguje až po zahřátí v troubě): síran hlinito-sodný, fosforečnan hlinito-sodný, dihydrogendifosforečnan sodný

Autorem současné formy kypřícího prášku je německý lékárník A. Oetker

Šumivé tablety se rozpouštějí ve vodě za vzniku CO_2. Obsahují zdroj CO_2, nejčastěji $NaHCO_3$, a kyselou složku, nejčastěji kyselinu citronovou nebo kyselinu vinnou. Suché komponenty jsou smíseny a slisovány do tablet. Tablety jsou uchovávány v pevně uzavřeném obalu se sušidlem. Ve vodě dochází k rozpuštění a k reakci obou složek za vzniku bublinek CO_2.

Uhličitan amonný $(NH_4)_2CO_3$

bílá krystalická nebo práškovitá látka



- jako čichací sůl (pro křísení lidí, kteří omdleli)
- v potravinářství se (společně s **hydrogenuhličitanem amonným**) označuje jako **E503**.

= kypřidlo, zvláště v severní Evropě a Skandinávii („amonium“, „cukrářské droždí“)

Uhličitan draselný K_2CO_3

potaš**,** je bílá, silně hygroskopická sůl kyseliny uhličité. Vodné roztoky jsou silně alkalické. Používá se převážně při výrobě skla, v textilním a papírenském průmyslu, při výrobě mazlavých mýdel, je součástí pracích prášků, při výrobě pigmentů, v barvířství a běličství a při praní vlny, při výrobě léků, v analytické chemii, …. Používá se také pro přípravu kyanidu draselného a v zemědělství jako umělé hnojivo, také se používá ve vodních hasicích přístrojích.

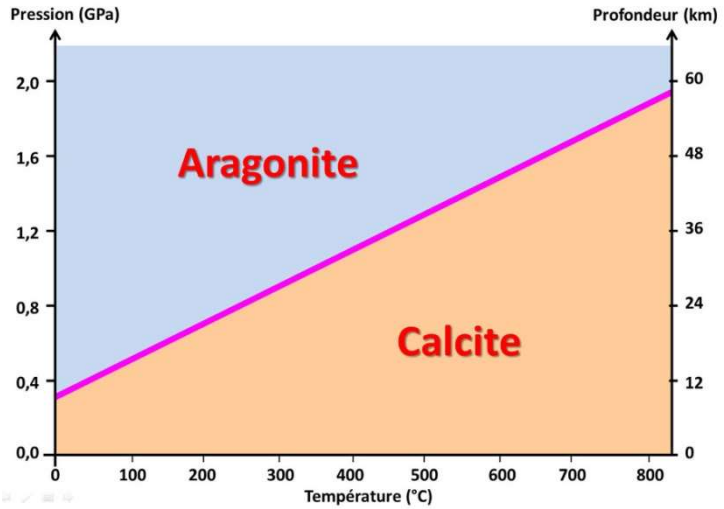
Vyrábí se reakci hydroxidu draselného a oxidu uhličitého

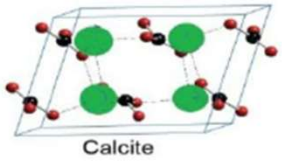
$$2\ KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

Dříve též loužením popela ze dřeva.

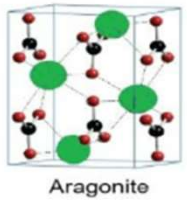
Uhličitan vápenatý $CaCO_3$

bílá krystalická látka, vyskytuje se v několika krystalických modifikacích

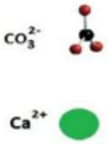


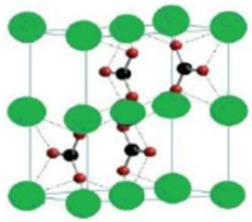


Calcite; occurs in the trigonal system



Aragonite; forms in the orthohombic system





Vaterite; belongs to the hexagonal crystal system

Termickým rozkladem (zahříváním) se uhličitan vápenatý rozkládá za vzniku oxidu vápenatého a oxidu uhličitého (pálení vápna):

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

CaO (pálené vápno) reaguje s vodou za vzniku $Ca(OH)_2$ – hašeného vápna:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Hydroxid vápenatý je málo rozpustný ve vodě a jeho rozpustnost ve vodě s rostoucí teplotou na rozdíl od většiny pevných látek klesá.

Při tuhnutí malty dochází k reakci hydroxidu vápenatého s oxidem uhličitým přítomným ve vzduchu:

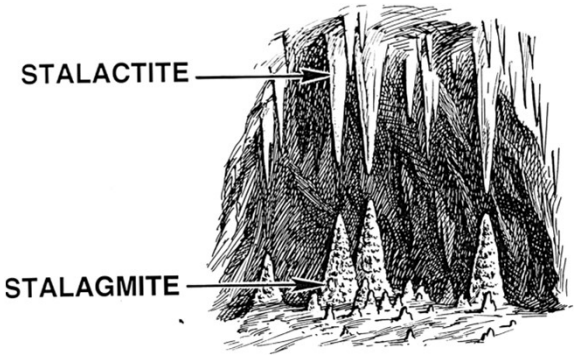
$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

V přírodě se $CaCO_3$ vyskytuje ve formě **vápence**. Je prakticky nerozpustný ve vodě. Pokud je ve vodě protékající přes vápencové skály rozpuštěn oxid uhličitý, dochází k přeměně nerozpustného uhličitanu vápenatého na rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý:

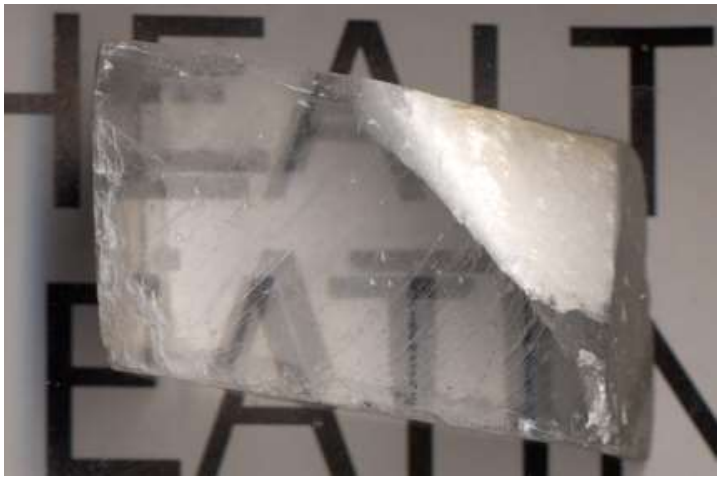
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Roztok hydrogenuhličitanu po malých kapkách dopadá na skálu a pomalu se z něj odpařuje voda a uvolňuje se oxid uhličitý. Při poklesu koncentrace oxidu uhličitého v roztoku dochází k rozkladu hydrogenuhličitanu zpět na uhličitan a dochází ke vzniku krápníků:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$



Islandský vápenec – čirý, chemicky čistý kalcit, při průchodu světelného paprsku dochází k dvojlomu. Tohoto jevu prý využívali Vikingové při navigaci lodí k určení polohy Slunce při zamračené obloze.



Křída = drobivá, pórovitá a slabě zpevněná hornina, vyznačuje se vysokým stupněm čistoty (obsahem uhličitanu vápenatého až nad 90 %). Vzniká rozpadem schránek mořských mikroorganismů (*Foraminifera*, *Coccolithophoridaea*). Tyto organismy měly původně kalcitovou (ne aragonitovou) schránku. Protože je kalcit stabilní a nepodléhá v běžných povrchových podmínkách přeměnám, nedošlo k její výraznější diagenetické přeměně a lithifikaci na vápenec. Používá se k neutralizaci kyselých půd, jako plnidlo v chemickém a farmaceutickém průmyslu.

Využívá se také k výrobě křídy jako psací potřeby (dnes je však převážná část křídy na tabuli vyráběna ze sádrovce) nebo k výrobě leštících prášků.

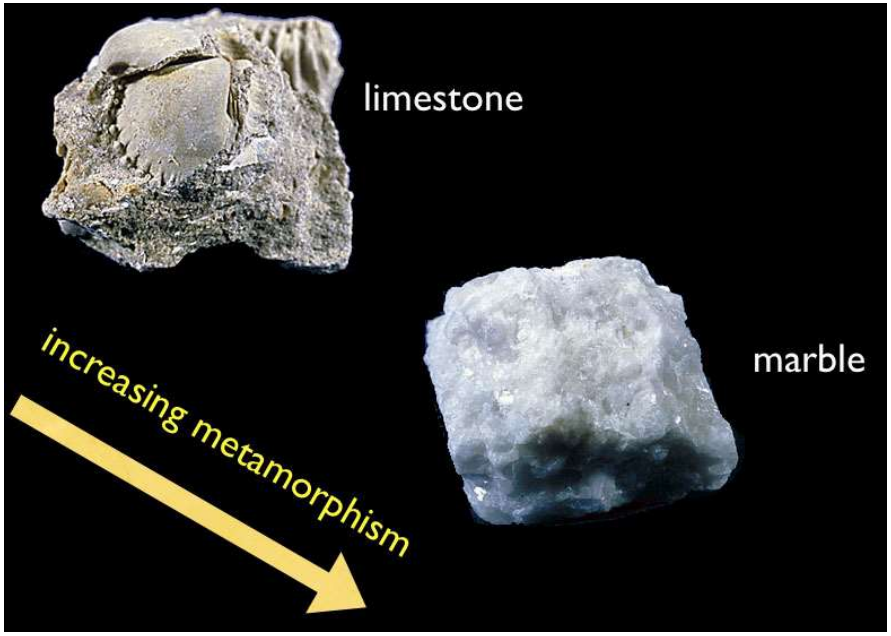
Hydrogenuhličitan vápenatý a **hořečnatý** způsobují přechodnou tvrdost vody. Tu lze na rozdíl od tvrdosti trvalé (působena sírany obou prvků) odstranit varem. Hydrogenuhličitany se rozkládají a přecházejí na uhličitany.

Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ (uhličitan vápenato-hořečnatý), používá se na výrobu speciálních druhů cementu ve stavebnictví, ohnivzdorných materiálů a jako hnojivo.

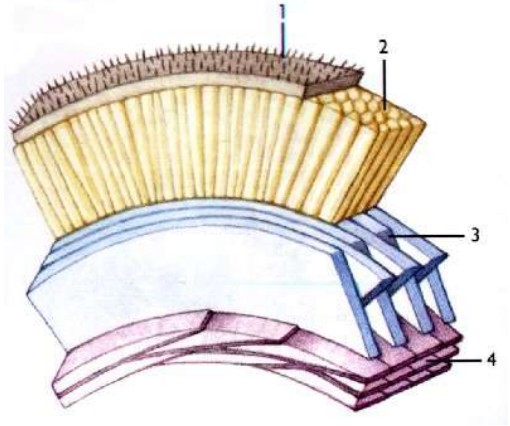
Vápenec je jemnozrnná až celistvá sedimentární hornina. V převážné míře (nad 80 %) je složena z uhličitanu vápenatého ($CaCO_3$) ať už ve formě kalcitu, nebo aragonitu. Jako příměsi se vyskytují dolomit, siderit, křemen, jílové minerály a úlomky zkamenělin. Vznikají biochemicky a biomechanicky. *Biochemicky* vzniklé vápence byly vytvořeny biochemickými procesy organismů, například korálové útesy. *Biomechanicky* vzniklé vápence vznikají nahromaděním skořápek a ulit měkkýšů.

Vápence se používají se k výrobě páleného vápna, cementu, drceného kameniva i pro ušlechtilou kamenickou výrobu, v metalurgii, chemickém průmyslu, papírenství a v mnoha dalších oborech. Jemnozrnný vápenec se používá pro tiskovou techniku zvanou litografie.

Mramory (krystalické vápence) jsou přeměněné karbonátové horniny, které vznikly rekrystalizací původních vápenců nebo méně často dolomitů (krystalické dolomity). K přeměně dochází za vysoké teploty a tlaku. Mramory bývají hruběji zrnité než jemnozrnné vápence. Kalcitické mramory (krystalické vápence) obsahují více než 95 % kalcitu. Dolomitické mramory (krystalické dolomity) obsahují převážně dolomit. Kromě něj mohou obsahovat až 10% kalcitu.
Využití: zejm. sochařství a stavebnictví, mramorový prach se používá jako brusivo v brusných pastách (i v zubních), plnidlo při výrobě lesklého papíru (tzv. křídový papír), na výrobu „umělého mramoru“, přidává se do barev, plastických hmot.



Perleť je materiál, který vytvářejí někteří měkkýši uvnitř svých schránek. Obsahuje miniaturní aragonitové destičky, spojené s proteinovou složkou (konchiolinem). Používá se např. ve šperkařství



Skladba schránek.
Periostrakum z konchiolinu (1).
Ostrakum z kalcitu (2) a z aragonitu (3).
Hypostrakum (perleťová vrstva) z aragonitu a konchiolinu (4).

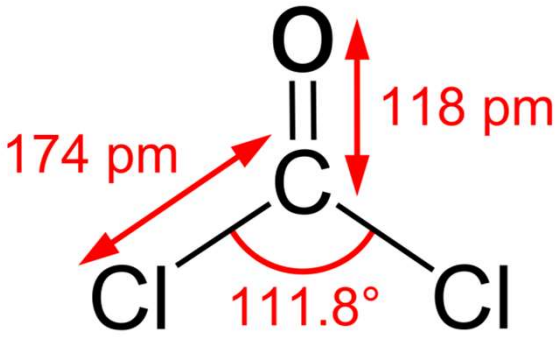
Perla vzniká z cizí částečky, která se dostane dovnitř schránky perlorodky nebo i jiného mlže (může to být zrníčko písku nebo malý cizopasník) a obalí se perletí. První vrstvu tvoří konchiolin, který drží pohromadě následující vrstvy perleti.

Fosgen $COCl_2$

- chlorid karbonylu, dichlorid kys. uhličité (b. v. cca 8 °C):

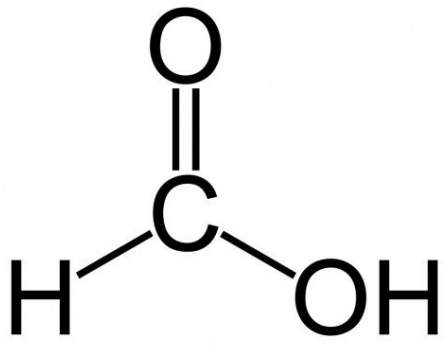
$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

- prudce jedovatý, dusivý plyn (v 1.svět. válce použit jako bojová látka) páchnoucí po shnilém ovoci,
- používá se k syntézám v org. chemii.



Kyselina mravenčí HCOOH

- bezbarvá, štiplavě páchnoucí kapalina
- středně silná jednosytná kyselina, s vodou se mísí neomezeně
- teplem se rozkládá na CO a H_2O



Kyselina šťavelová (oxalová) $(COOH)_2$

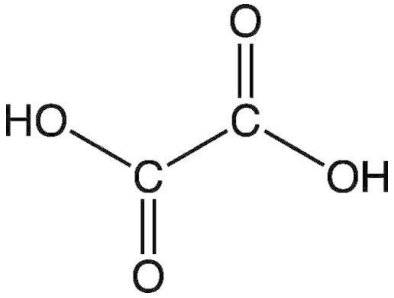
kryst. látka rozkládající se teplem či dehydrat. činidly:

$$(COOH)_2 \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

- středně silná kyselina, jedovatá látka, z vod. roztoků krystalizuje jako dihydrát

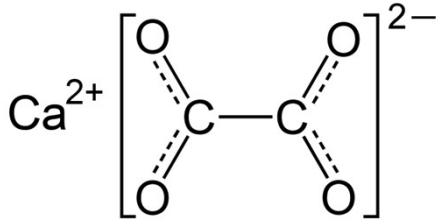
dobře definované krystaly

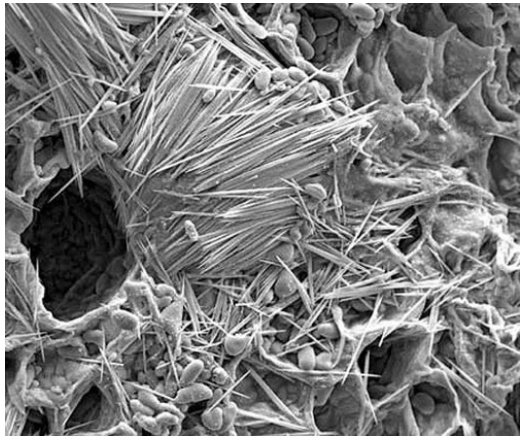
$\Rightarrow$ odměrný standard pro acidobazické titrace



šťavelany

- šťavelany alk. kovů ve vodě dobře rozpustné, ostatní nerozpustné





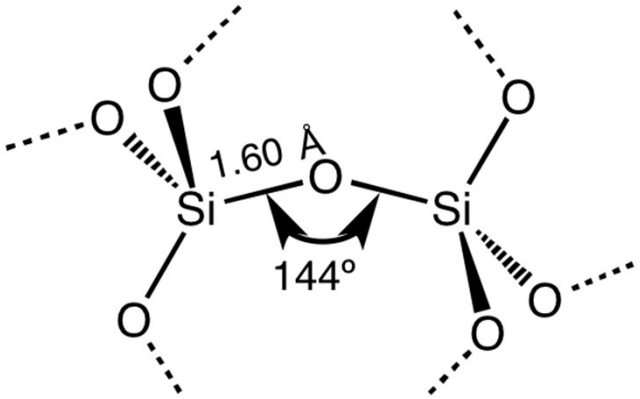
Diffenbachia maculata - stonek i jiné části rostliny obsahují krystaly šťavelanu vápenatého.

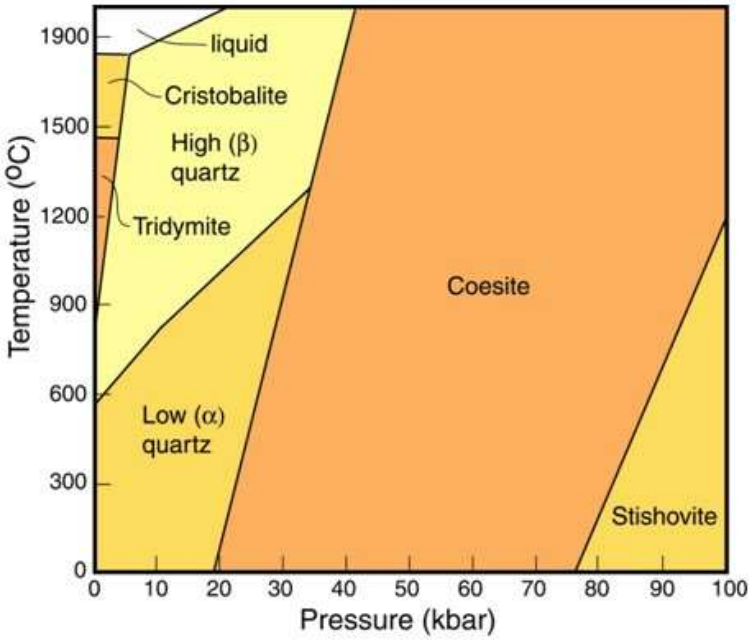
Křemík

Oxid křemičitý SiO_2

- krystal. netěkavá, ve vodě nerozpustná látka, poskytuje řadu krystalových modifikací, chemicky velmi odolná látka (z kyselin se rozpouští jen v HF)

V přírodě jej nacházíme nejčastěji ve formě α-křemene, který je součástí např. žuly a pískovce.





- tavením s hydroxidy alk. kovů vznikají křemičitany:

$$SiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2SiO_3 + H_2O$$

- křemičitany alk. kovů rozpustné ve vodě, ostatní nerozpustné, chemicky odolné látky

- křemičitany jsou soli velmi slabé **kyseliny křemičité** - $SiO_2 . xH_2O$

Kyselina křemičitá $SiO_2.x\ H_2O$

- vznikne vytěsněním z křemičitanů alk. kovů silnější kyselinou jako gelovitá sraženina:

  $Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + xH_2O \rightarrow Na_2SO_4 + SiO_2.(x+1)H_2O$

- dehydratací (zahřátím) gelu kyseliny křemičité vznikne

silikagel - univerzální sušidlo

- snadná regenerace $\Rightarrow$ zahřátím na 180 ^{0}C se voda uvolní
- impregnuje se $CoCl_2$ jako indikátorem: suchý je modrý, vlhký je růžový.

Fytolity jsou mikroskopická tělíska, která se vytvářejí v listech, stoncích, kořenech, květech nebo plodech rostlin. Nejčastěji se jedná o inkrustace vznikající vně nebo uvnitř buněk hromaděním oxidu křemičitého (tzv. silikátové **fytolity**).

Rozsivky jsou jednobuněčné řasy s dvojdílnou křemičitou schránkou.

Křemelina (diatomit) je nezpevněná (sypká) hornina, která je tvořena většinou opálovými schránkami rozsivek, ty tvoří nejméně 40 % jejího objemu.
Jde o velice jemnozrnný, práškovitý až jílovitý sediment. Čistá, má bílou barvu, bývá i nazelenalá, šedá, hnědavá dle příměsí. Vysoce kvalitní křemelina obsahuje kolem 90 % oxidu křemičitého. Důležitou vlastností pro využití je pórovitost, dosahující u dobrých druhů až 80 %. Objemová hmotnost vysušené křemeliny je 0,3–0,5 g/cm³, takže výrobky z ní plavou na vodě. Dalšími ceněnými vlastnostmi jsou
tepelně izolační, žáruvzdornost,
vysoká absorpční schopnost,
odolnost vůči kyselinám atd.

Zřejmě první průmyslové využití diatomitu představovala výroba **dynamitu**. Nitroglycerin smíchaný se zeminou bylo možné dále hníst a zpracovávat, aniž by hrozilo bezprostřední nebezpečí výbuchu.
  V dnešní době slouží zejména k výrobě filtrů (na oleje, tuky, ale též pivo a víno), jako plnidlo, k výrobě abraziv, zvukových, tepelných izolátorů, jako speciální stavební materiál (lehčené tvárnice), používá se i v zemědělství.

Křemičitany (silikáty)

se vyskytují v přírodě ve velkém množství. Jsou tvořeny tetraedrickými jednotkami SiO_4, které jsou mezi sebou různým způsobem vázány. Kromě křemičitanů s izolovanými tetraedry SiO_4^{4-} (např. olivín Mg_2SiO_4) existuje řada **polykřemičitanů**.

Spojováním SiO_4 vznikají různé struktury, ve všech strukturách platí, že dva sousedící tetraedry SiO_4 mají společný vrchol:

- křemičitany s ***ostrůvkovitou*** strukturou → spojením několika SiO_4 (obvykle 3 či 6) do cyklické struktury, SiO_4 jednotky mají 2 společné vrcholy, např. anionty $Si_3O_9^{6-}$
- křemičitany s ***řetězovitou*** strukturou → spojením SiO_4 do dlouhých řetězců, SiO_4 jednotky mají 2 společné vrcholy, anionty $(SiO_3^{2-})_n$
- křemičitany s ***vrstevnatou*** strukturou → propojení SiO_4 v celé ploše, SiO_4 jednotky mají 3 společné vrcholy, anionty $(Si_4O_{11}^{6-})_n$
- křemičitany s ***prostorovou*** strukturou → SiO_4 jednotky mají 4 společné vrcholy, $(SiO_2)_n$
- křemičitany v nichž část atomů Si je nahrazena Al tvoří též *prostorové* sítě → hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou: např. živce (orthoklas $KAlSi_3O_8$)

Spolu s křemenem patří křemičitany k nejrozšířenějším nerostům zemské kůry. Podle způsobu sdružování čtyřstěnů (tetraedrů) rozlišujeme 7 skupin silikátových minerálů:

nesosilikáty (ostrůvkové křemičitany) – olivín, granát, zirkon, topaz

sorosilikáty (skupinkové křemičitany)

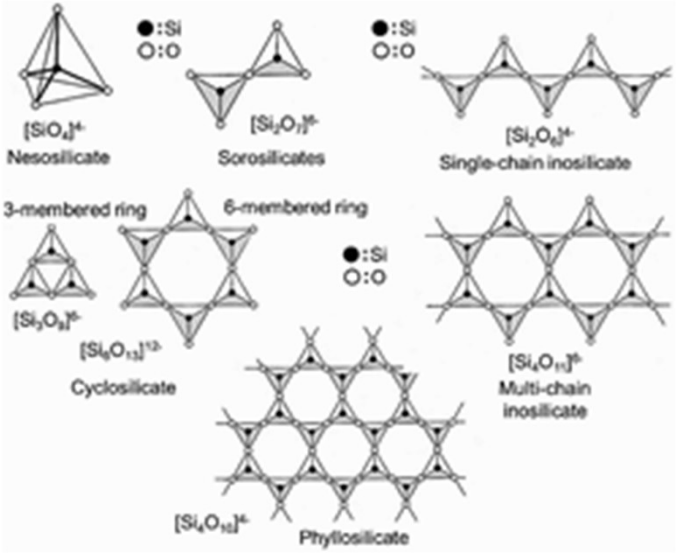
cyklosilikáty (kruhové křemičitany) – beryl, turmalín

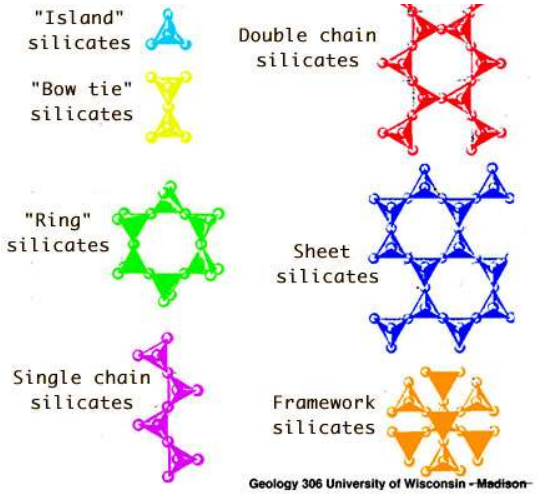
inosilikáty (řetězcové křemičitany) **s jednoduchým řetězcem**

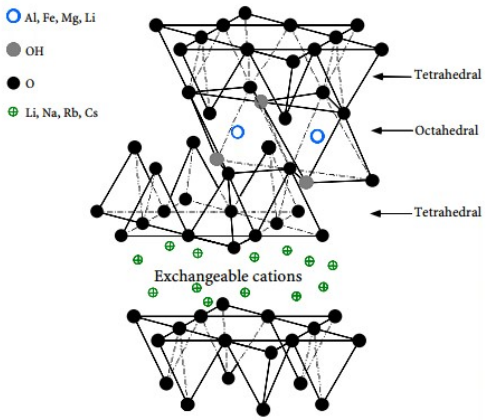
inosilikáty (řetězcové křemičitany) **se zdvojeným řetězcem**

fylosilikáty (vrstvové křemičitany) – jílové, slídové a chloritové minerály

tektosilikáty (skeletové křemičitany) – živce, zeolity, přírodní modifikace SiO_2.

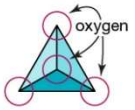




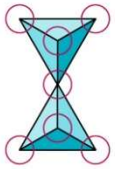


Structural linkage schemes among silicates

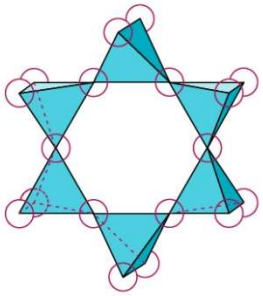
Nesosilicates
Unit composition: $(SiO_4)^{4-}$
Example: olivine,
$(Mg, Fe)_2SiO_4$



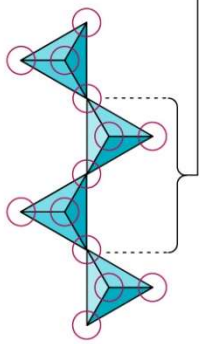
Sorosilicates
Unit composition: $(Si_2O_7)^{6-}$
Example: hemimorphite,
$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$

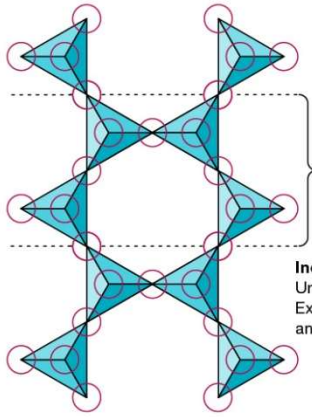


Cyclosilicates
Unit composition: $(Si_6O_{18})^{12-}$
Example: beryl,
$Be_3Al_2Si_6O_{18}$



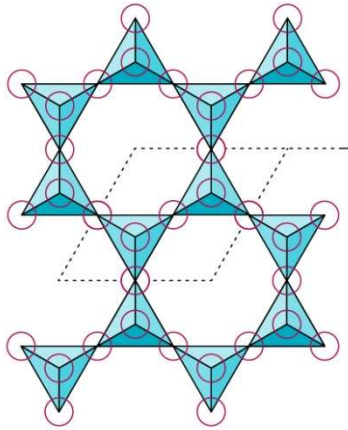
Inosilicates (single chain)
Unit composition: $(Si_2O_6)^{4-}$
Example: pyroxene—e.g.,
enstatite, $MgSiO_3$



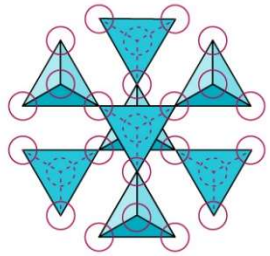


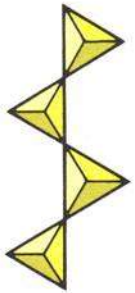
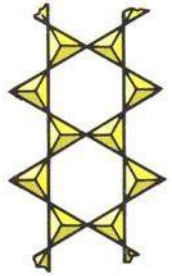
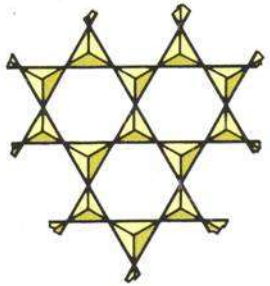
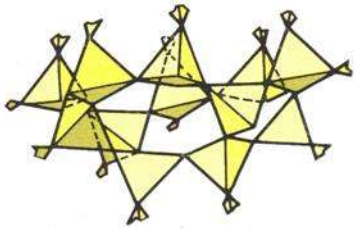
Inosilicates (double chain)
Unit composition: $(Si_4O_{11})^{6-}$
Example: amphibole—e.g.,
anthophyllite, $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$

Phyllosilicates
Unit composition: $(Si_2O_5)^{2-}$
Example: mica—e.g.,
phlogopite, $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$



Tectosilicates
Unit composition: $(SiO_4)^{4-}$
Example: high cristobalite,
SiO_2



		Example
Isolated silicate structure		Olivine
Single chain structure		Pyroxene group
Double chain structure		Amphibole group
Sheet silicate structure		Mica group Clay group
Framework silicate structure		Quartz Feldspar group

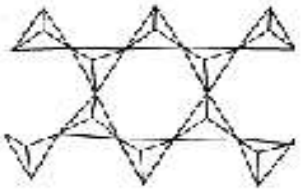
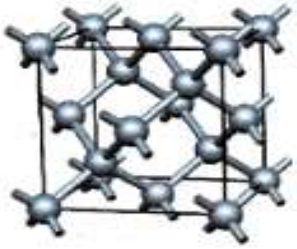
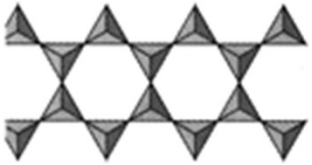
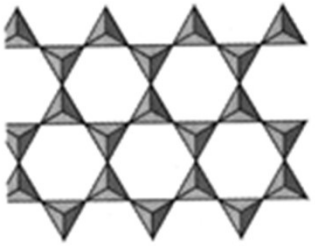
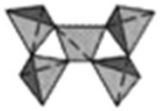
Espèce minérale		Formule chimique générale	Réseau cristallin	Schéma
Olivine		$(Mg,Fe)_2SiO_4$	Tétraèdres isolés	
Groupe des pyroxènes		$(Mg,Fe)_2SiO_3$	Chaînes simples	
Groupe des amphiboles		$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$	Chaînes doubles	
Micas (argiles)	Muscovite	$KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$	Couches	
	Biotite	$K(Mg,Fe)_3Si_3O_{10}(OH)_2$		
Feldspath	Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	Réseau en trois dimensions	N/D
	Plagioclase	$(Ca,Na)AlSi_3O_8$		N/D
Quartz		SiO_2		

TABLE 2.2

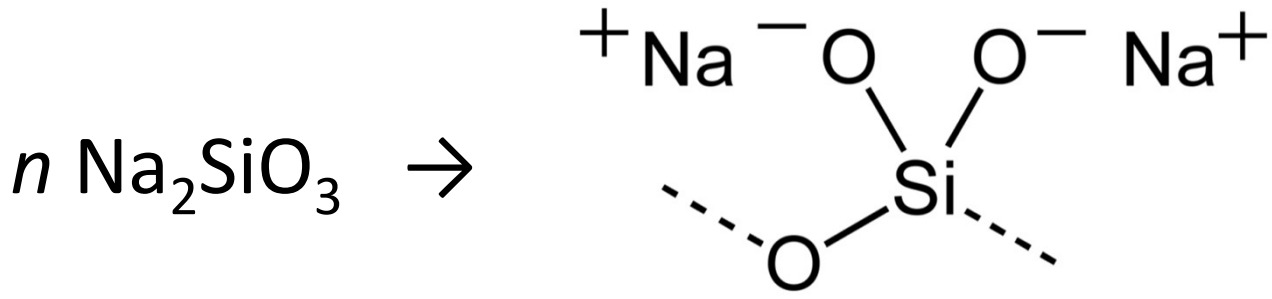
Major Silicate Structures

GEOMETRY OF LINKAGE OF SiO_4 TETRAHEDRA		EXAMPLE MINERAL	CHEMICAL COMPOSITION
Isolated tetrahedra: No sharing of oxygens between tetrahedra; individual tetrahedra linked to each other by bonding to cation between them		Olivine	Magnesium-iron silicate
Rings of tetrahedra: Joined by shared oxygens in three-, four-, or six-membered rings		Cordierite	Magnesium-iron-aluminum silicate
Single chains: Each tetrahedron linked to two others by shared oxygens; chains bonded by cations		Pyroxene	Magnesium-iron silicate
Double chains: Two parallel chains joined by shared oxygens between every other pair of tetrahedra; the other pairs of tetrahedra bond to cations that lie between the chains		Amphibole	Calcium-magnesium-iron silicate
Sheets: Each tetrahedron linked to three others by shared oxygens; sheets bonded by cations		Kaolinite Mica (muscovite)	Aluminum silicate Potassium-aluminum silicate
Frameworks: Each tetrahedron shares all its oxygens with other SiO_4 tetrahedra (in quartz) or AlO_4 tetrahedra		Feldspar (orthoclase) Quartz	Potassium-aluminum silicate Silicon dioxide

Vodni sklo

= vodný roztok křemičitanu sodného (Na_2SiO_3).

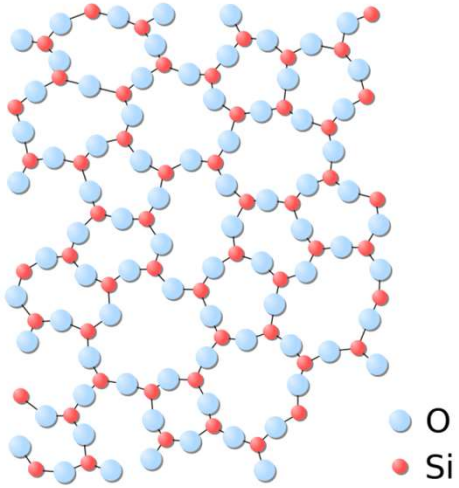
Ještě v druhé polovině dvacátého století, se používal ke konzervování vajec. Vejce se naskládala do láhve a zalila vodním sklem. Roztok ucpal póry ve skořápkách vajec a ta tak vydržela řadu měsíců.



Sloužilo také k impregnaci papírových tkanin a jako plnivo do mýdel, jako lepidlo na lepení šamotového obložení kamen (reaguje se vzdušným oxidem uhličitým a tvrdne), ve stavebnictví k urychlení tuhnutí cementových směsí a k mineralizaci dřevěných konstrukcí (ochrana proti požáru). Vlivem vody a oxidu uhličitého dochází k vyloučení gelu $SiO_2.H_2O$, který dřevo mineralizuje. Dále se vodní sklo dodnes používá ve slévárenství jako pojivo do slévárenských forem a jader. S ethanolem reaguje za vzniku silikonu.

Sklo je amorfní ztuhlá tavenina směsi křemičitanů - křemenné sklo.

Křemenné sklo je chemicky i tepelně velmi odolné a za lab. teploty je chemicky atakováno pouze HF, má minimální tepelnou roztažnost ⇒ vysoká tepelná odolnost (do červena rozžhavené křemenné sklo lze ponořit do studené vody bez popraskání)

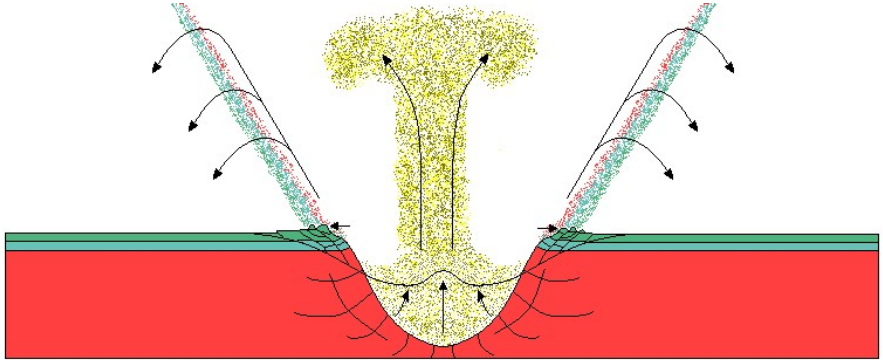


Obsidián vzniká následkem rychlého kontaktu žhavé kyselé a viskózní lávy s chladným prostředím a následnému rychlému utuhnutí. Hornina je velmi bohatá na sloučeniny SiO_2 a jedná se o přírodní formu skla.

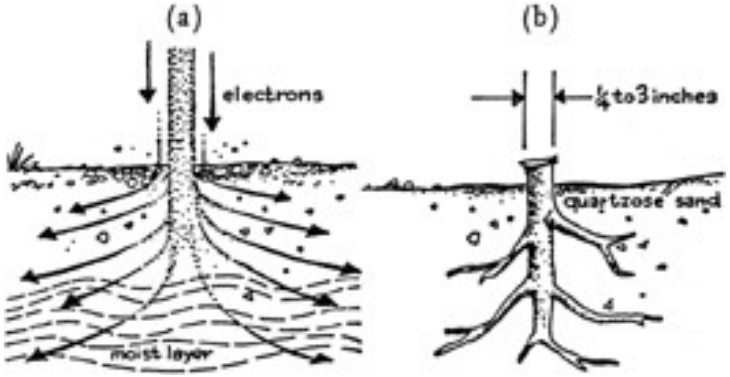
Tektit je hornina, která vzniká dopadem mimozemského tělesa na zemský povrch. Během dopadu se uvolňuje během krátké doby obrovské množství energie, která se přeměňuje na teplo, což má za následek proběhnutí metamorfních pochodů, během kterých se původní horniny přeměňují na novou horninu - tektit. Má převážně sklovitou strukturu a lze ho přirovnat k přírodnímu sklu.

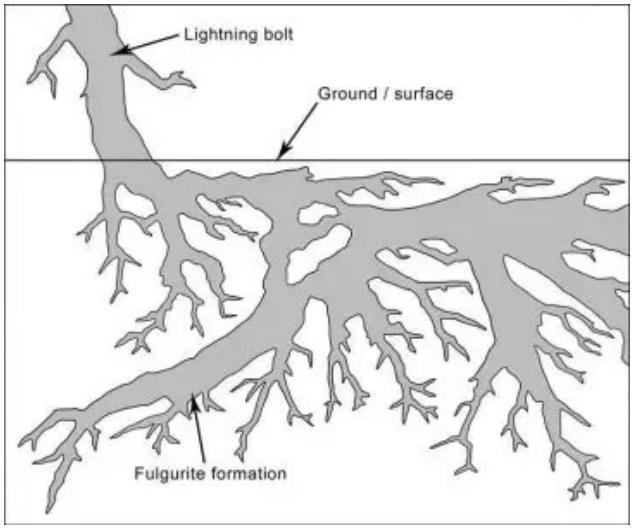
Tektity se vyskytují především na lokalitách v jižních Čechách a na západní Moravě (= vltavíny), v Austrálii, v jihovýchodní Asii, na Pobřeží slonoviny, v Severní Americe (přesněji ve státech Texas a Georgie).

Vltavíny vznikly nejspíš společně se vznikem Rieského kráteru (mezi Norimberkem, Stuttgartem a Mnichovem, okolo městečka Nördlingen).



Fulgurit vzniká zásahem blesku do písku, případně půdy či pevných hornin s dostatečným množství křemičitých částic. Při úderu blesku dochází k roztavení až varu (2950 °C) křemičitých částic, které po opětovném ztuhnutí zůstanou stavené v kusový útvar o velikosti řádově milimetrů, vzácně až metrů. Mívá podobu nerovných rourkovitých (často dutých) útvarů, které kopírují kanál blesku. Fulgurity je rovněž možné nalézt na skalách (zvláště pískovcových), kde dostávají mírně odlišnou podobu.





Azbest (osinek)

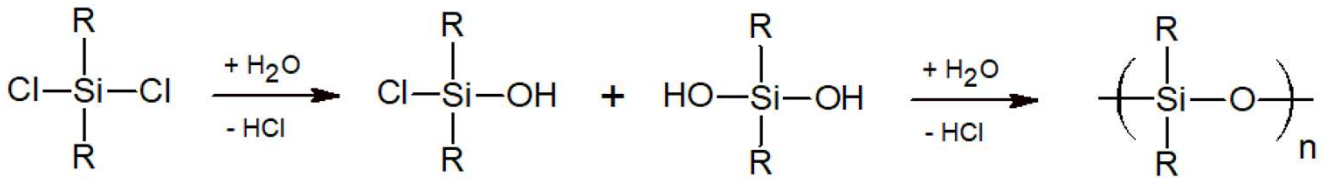
Je souborné označení různých vláknitých silikátů, jejichž společným znakem je spřádatelnost vláken, žáruvzdornost a poměrná chemická stálost. Typickou vlastností pro azbest je vytváření dlouhé tenké vláknité struktury, vlákna mají tendenci odštěpovat se po délce. Azbest se dříve masivně využíval jako protihořlavý materiál. Vzhledem k prokázání karcinogenních vlastností bylo používání azbestu v mnoha zemích světa zakázáno.

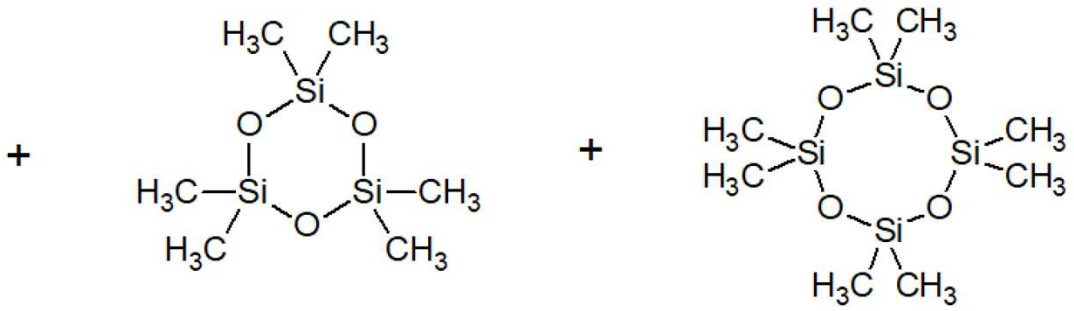
Eternit je stavební materiál tvořený cementem a vláknitým pojivem, nejčastěji azbestem (v množství 8 až 12 obj %). Nejčastějším využitím jsou eternitové střechy.

Problém azbestu tkví v malých rozměrech jeho vláken, která jsou schopna (podobně jako jiné mikroskopické pevné částice) pronikat se vzduchem do dýchacích cest a dále do plic. Zde se azbest zabodává do plicních sklípků a postupem času může vzniknout rakovinné bujení (mesotheliom). Způsobuje také onemocnění zvané azbestóza (zaprášení plic azbestem) – vdechováním azbestových vláken dochází ke zjizvení plic, projevuje se dušnost, příp. kašel a nakonec vede ke smrti.

Polysiloxany (silikony)

- připravují se kondenzací silanolů R_3SiOH, silandiolů $R_2Si(OH)_2$ a silantriolů $RSi(OH)_3$ (silanoly lze připravit hydrolýzou přísluš halogenidů) např.:

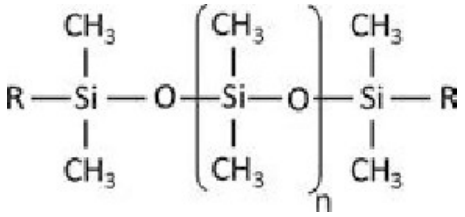




- tepelně i chemicky velmi stálé tzv. <u>silikonové oleje</u>

Vhodnými substituenty R (alkyly či aryly) lze dosáhnout požadovaných vlastností.

Silikonový kaučuk (Lukopren)



Germanium:

GeO - černá krys.látka, hydratovaný je žlutý, rozpouští se v roztocích alk.hydroxidů na **germanatany** $[Ge(OH)_3]^-$

GeO_2 - bezb. látka podobná SiO_2, rozpouští se ale v roztocích alk. hydroxidů na **germaničitany** $[Ge(OH)_6]^{2-}$

Cín:

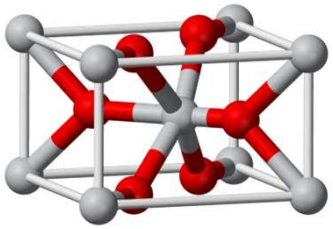
SnO -modrá kryst. látka, vznikající vysušením bílého nerozpustného $Sn(OH)_2$

$Sn(OH)_2$ - amfoterní povahu, v kyselinách se rozpouští za vzniku cínatých solí:

$$Sn(OH)_2 + 2\ H^+ \rightarrow Sn^{2+} + 2\ H_2O$$

v roztocích hydroxidů za vzniku cínatanů:

$$Sn(OH)_2 + OH^- \rightarrow [Sn(OH)_3]^-$$



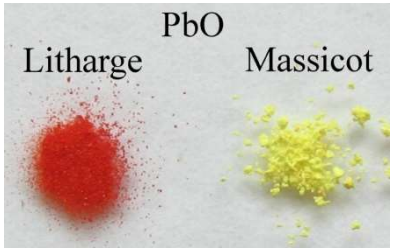
SnO_2

- obdoba SiO_2, chemicky odolný, obtížně rozpustný ve vodě
- tavením s alk. hydroxidy vznikají číničitany typu SnO_3^{2-}, z vodných roztoků vznikají číničitany typu $[Sn(OH)_6]^{2-}$
- okyselením roztoků ciničitanů způsobuje vylučování gelovité kyseliny číničité - tu lze považovat za hydratovaný oxid $SnO_2.x\ H_2O$
- minerál kassiterit = surovina pro výrobu Sn

Cínová glazura = bílá, netransparentní glazura, obsahující SnO_2 (bílý pigment), často slouží jako podklad pro nanášení dalších barev.

Majolika
Delftská fajáns
Habánská keramika
Holíčská fajáns
Tupeská keramika

Olovo:



Oxid olovnatý PbO

- technický název klejt - vzniká oxidací olova vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty (žlutý a červený podle způsobu přípravy)

$Pb(OH)_2$

- vzniká srážením olovnatých solí, bílá nerozpust. látka, stejně jako $Sn(OH)_2$ amfoterní charakter.

PbO_2

- hnědá, nerozpust. látka, amfoterní charakter, v kyselinách olovičité soli, v hydroxidech vznikají olovičitany typu: $[PbO_3]^{2-}$ nebo $[PbO_4]^{4-}$ (suchá cesta) nebo $[Pb(OH)_6]^{2-}$ (z roztoků)

Minium (suřík)

- tetraoxoolovičitan olovnatý $Pb_2[PbO_4]$, zkráceně Pb_3O_4 (ve starší literatuře kysličník olovnato-olovičitý $2PbO.PbO_2$)

pigment do základních nátěrů, chrání proti korozi

Olovnaté sklo (olovnatý křišťál) obsahuje cca 18–40 hm% PbO. Přídavek oxidu olovnatého zvýšil index lomu skla a snížil teplotu jeho zpracování a viskozitu. Bylo oblíbené pro své dekorativní vlastnosti.

Z obdobných důvodů byl PbO přidáván i do **glazur** (obsah cca 45-60 % PbO), od doby římské až po současnost.

Olovnatá běloba $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

= světlostálý bílý pigment s vynikající krycí schopností,
vhodný zejm. pro olejomalbu. Pro svou toxicitu byla olovnatá běloba postupně nahrazena nejprve barytovou nebo zinkovou a později titanovou bělobou.

Až do konce 20. století byla olovnatá běloba používána do základních nátěrů na dřevo a hlavně antikorozních nátěrů na čisté povrchy kovů.

Už od starověku byla používána i pro kosmetické účely.

Připravuje se reakcí octanu olovnatého s oxidem uhličitým.

Alžběta I. Anglická

Octan olovnatý $(CH_3COO)_2Pb$

sladké olovo, olověný cukr = jedovatá sloučenina olova. Krystalizuje jako trihydrát a dekahydrát. Připravuje se rozpouštěním oxidu olovnatého v ledové kyselině octové

$$PbO + 2\ CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + H_2O.$$

Starověcí Římané ho používali jako sladidlo a vyráběli ho vařením vinného moštu v olověných nádobách. Vzniklý sirup se nazýval *defrutum* a byl koncentrován na výsledný sirup zvaný *sapa*. Výhodou tohoto prvního syntetického sladidla byla také schopnost potraviny konzervovat.

Ve středověku na počátku novověku se používal k léčbě pohlavních chorob a déletrvajících průjmů.

Napouštěním rostlinných vláken roztokem octanu olovnatého vznikl doutnák, hořící rychlostí cca 10 cm/hod i ve vlhkém podnebí. Využíval jej doutnákový zámek u mušket a arkebuz.

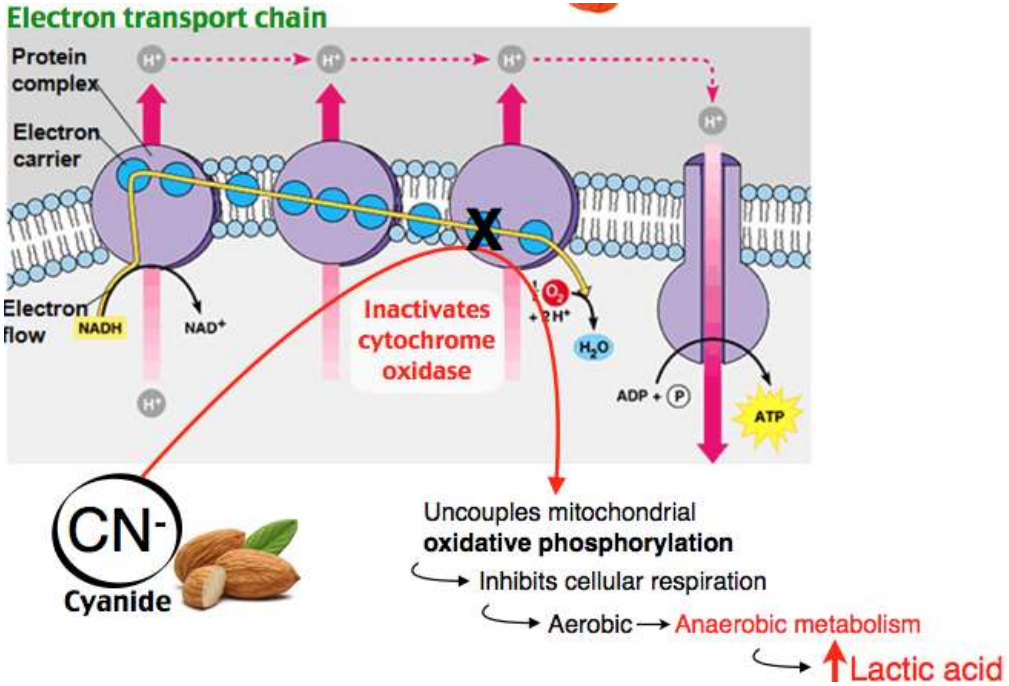
Na otravu sladkým olovem patrně zemřel papež Klement II. (+1047); nelze říci, zda šlo o travičství, nebo o nežádoucí důsledek léčby.

Sloučeniny s dusíkem

Kyanosloučeniny

- obsahují skupinu -C ≡ N

Toxicita !!



Dikyan $(CN)_2$

- bezbarvý, hořlavý, jedovatý plyn, lze připravit opatrnou oxidací kyanidového iontu:

$$2\ Cu^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow 2\ CuCN + (CN)_2$$

- hydrolýzou vzniká kys. šťavelová:

$$(CN)_2 + 2\ H_2O \rightarrow (COOH)_2 + 2\ NH_3$$

Kyanovodík HCN

- bezbarvá kapalina (b.v. 25,7 ^{0}C)
- prudce jedovatý, páchne po hořkých mandlích

Výroba HCN:

$$CH_4 + NH_3 + 1{,}5\ O_2 \rightarrow HCN + 3\ H_2O$$

$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3\ H_2$$

(procesy probíhají za vysoké teploty v přítomnosti katalyzátoru (Pt))

HCN je ve vodě velmi slabá kyselina, slabší než kyselina uhličitá:

$$KCN + H_2O + CO_2 \rightarrow KHCO_3 + HCN$$

Kyanidy

kyanidy alkalických kovů a kovů alk. zemin jsou ve vodě rozpustné a jsou prudce jedovaté ! (kyanid draselný = cyankali)

kyanidy přechodných kovů jsou nerozpustné, rozpustné jsou kyanokomplexy:

$$Ni(CN)_2 + 2\ KCN \rightarrow K_2[Ni(CN)_4]$$

Cyklon B

(německy **Zyklon B**) byl obchodní název insekticidu německé firmy IG Farben. Je to granulovaná křemelina nasycená kyanovodíkem, ze které se po otevření obalu začal uvolňovat plynný kyanovodík (HCN).

Od roku 1941 začal být používán jako nástroj genocidy v plynových komorách koncentračních táborů během druhé světové války, především v táborech Osvětim a Majdanek.

V Lučebních závodech Draslovka v Kolíně je vyráběn analogický přípravek pod obchodním názvem **Uragan D2**. Používá se jako dezinsekční a deratizační prostředek při plynování (fumigaci) např. v zemědělství.

CN - velmi dobrý ligand (nukleofilní chování) $\Rightarrow$ vytváří pevné komplexy s přechodnými i nepřechodnými kovy.

$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ - žlutá krevní sůl

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ - červená krevní sůl

$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ - berlínská (pruská) modř

$Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$ - Turnbullova modř

Kyanidové loužení

= metoda těžby zlata, provádí se působením velmi zředěného (0,1-0,2%) roztoku KCN nebo NaCN a vzdušného kyslíku na jemně rozemletou zlatonosnou horninu.

Dochází k oxidaci a rozpuštění zlata:

$$4\ Au + 8\ CN^- + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ [Au(CN)_2]^- + 4\ OH^-$$

Zlato ve formě komplexního kyanidu $[Au(CN)_2]^-$ přejde do roztoku, ze kterého se posléze vyloučí cementací práškovým zinkem.

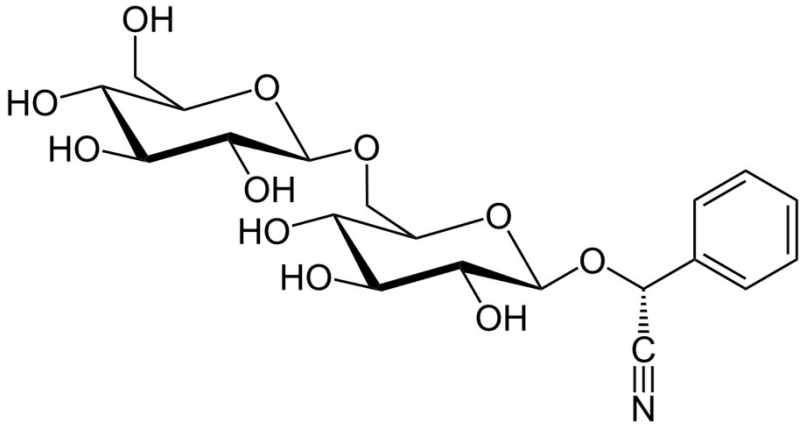
Únik kyanidu v Baia Mare

Zlatý důl Aurul v blízkosti rumunského města Baia Mare byl společným podnikem australské společnosti Esmeralda Exploration a rumunské vlády. Těžba zlata zde probíhala pomocí kyanidového loužení a odpad po těžbě, kontaminovaná voda, byla shromažďována v blízké přehradní nádrži. V noci 30. ledna 2020 se protrhla hráz přehradní nádrže a zhruba 300 000 kubických metrů vody obsahující asi 300 tun kyanidů uniklo do blízké říčky Craica, odkud se kontaminace šířila dále a postupně zasáhla řeky Lăpuș, Szamos, Tisa a nakonec Dunaj.

Koncentrace kyanidu v místě nehody dosáhla 7800 mg/l (přípustná koncentrace je 0,1 mg/l). Ve stovky kilometrů dlouhém maďarském úseku řeky Tisy uhynulo prakticky vše živé, bylo ohroženo zásobování pitnou vodou pro 2,5 milionu lidí a o práci přišlo 15 000 rybářů. V srbském úseku Tisy uhynulo asi 80 % vodních organismů. Celkově bylo z řeky vyloveno přes 2000 tun mrtvých ryb.

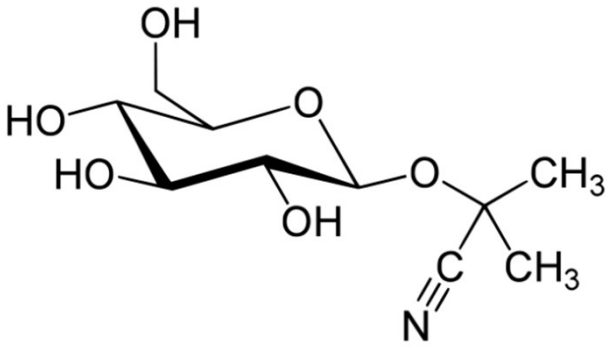
	Measurement place:	Date:	Max. concentration:
1.	Szamos at Csenger	02.01.	32.6 mg/l cyanide
2.	Tisza at Lónya	02.03.	13.5 mg/l cyanide
3.	Tisza at Tiszalök	02.05.	3.7 mg/l cyanide
4.	Tisza at Kisköre	02.08.	3.8 mg/l cyanide
5.	Tisza at Szolnok	02.09.	3.2 mg/l cyanide
6.	Tisza at Tápé	02.11.	2.2 mg/l cyanide
7.	Tisza at Tiszasziget	02.11.	1.49 mg/l cyanide

Amygdalin je přírodní kyanogenní glykosid vyskytující se např. v mandlích, jádrech slivoně americké, meruňky obecné, jabloně domácí, střemchy pozdní a bobkovišně lékařské.



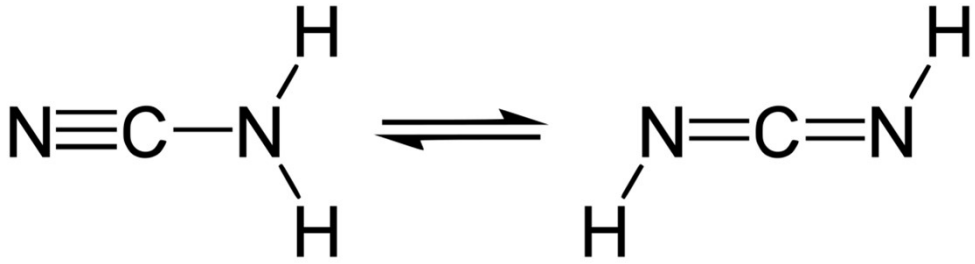
Při požití amygdalinu hrozí otrava kyanovodíkem, nebezpečná může být už dávka 10 hořkých mandlí nebo jadérka z dvou kilogramů jablek.

Linamarin je přírodní kyanogenní glykosid obsažený v manioku jedlém, fazolu měsíčním a lnu setém. Před konzumací musí být rostliny podrobeny tepelné úpravě.



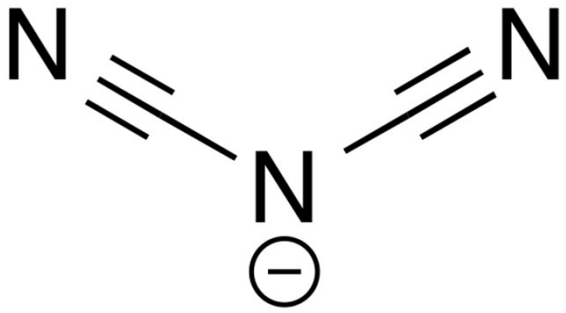
Kyanamid NH_2CN

= bezbarvá krystalická látka, snadno dimerující na dikyandiamid. Kyanamid i jeho dimer se vyrábějí z kyanamidu vápenatého (dusíkatého vápna). Používají se při výrobě heterocyklických sloučenin a umělých hmot. Používá se také jako antabus.

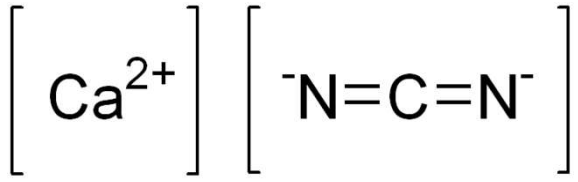


Dikyanamid $C_2N^-_3$

vzniká rozladem 2-cyanoguanidinu. Používá se v organické syntéze.



Kyanamid vápenatý
(dusíkaté vápno)



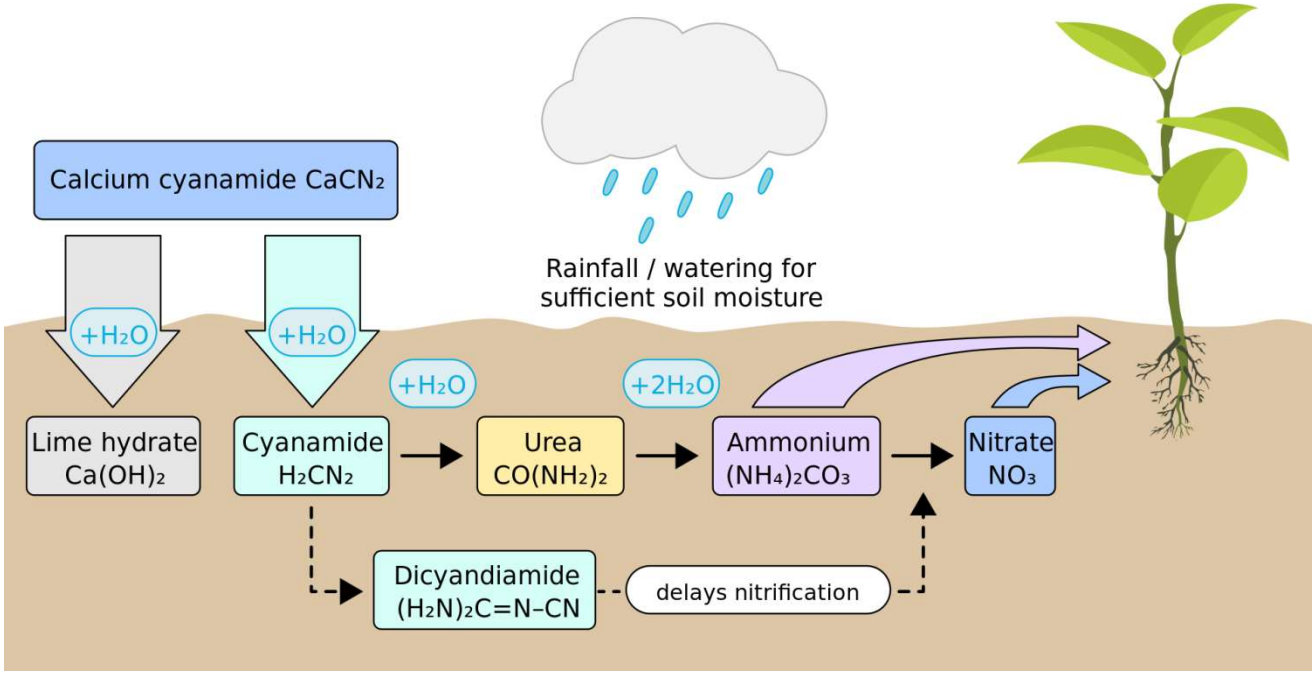
- vzniká zahříváním CaC_2 elektrické peci (cca 1100 °C) kterou proudí dusík.

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

Používá se jako hnojivo.

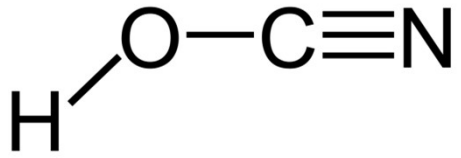
$$CaCN_2 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ NH_3 + CaCO_3$$

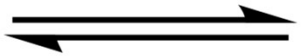
$$CaCN_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2NCN$$



Kyselina kyanatá - HOCN

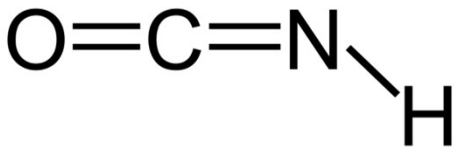
- slabá kyselina, kapalina
- kyanatany vznikají oxidací kyanidů





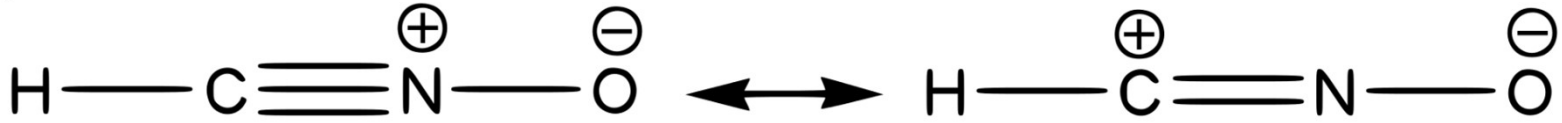
Kyseliny isokyanatá HNCO

- kapalina, nestálá a jedovatá
- = tautomer kyseliny kyanaté



Kyselina fulminová HCNO

- kys. třaskavá

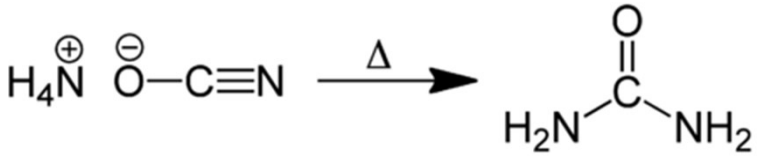


fulmináty jsou nestálé a snadno se explozivně rozkládají, využívají se jako třaskaviny nebo jako detonátory pro jiné explozivní materiály.

$Hg(CNO)_2$, *třaskavá rtuť* – součást rozbušek

Močovina $CO(NH_2)_2$

diamid kyseliny uhličité, urea, karbamid. Močovina byla tak první organickou sloučeninou vyrobenou čistě z anorganických látek (F. Woehler 1828).



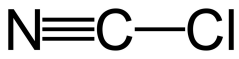
Močovina se nachází v moči savců, obojživelníků a některých ryb.
Složka hnojiv a krmiv (zdroj dusíku), surovina pro výrobu plastických hmot a lepidel, přísada do kosmetiky a bělicích zubních past, součást náplně hasicích přístrojů.

V uhelných elektrárnách a dieselových motorech se používá pro redukci emisí NO_x (*SCR technologie*).

Alternativa kamenné soli při rozmrazování silnic a přistávacích ploch (močovina nezpůsobuje korozi v takovém rozsahu jako sůl nevýhodou je přílišné bujení plevelné zeleně).

Chlorkyan je pseudohalogenid je za běžných podmínek snadno kondenzující bezbarvý plyn. Je rozpustný ve vodě, alkoholech a diethyletheru. Vyrábí se oxidací kyanidu sodného chlorem. Reakce probíhá přes meziprodukt dikyan $(CN)_2$.

$$NaCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + NaCl$$

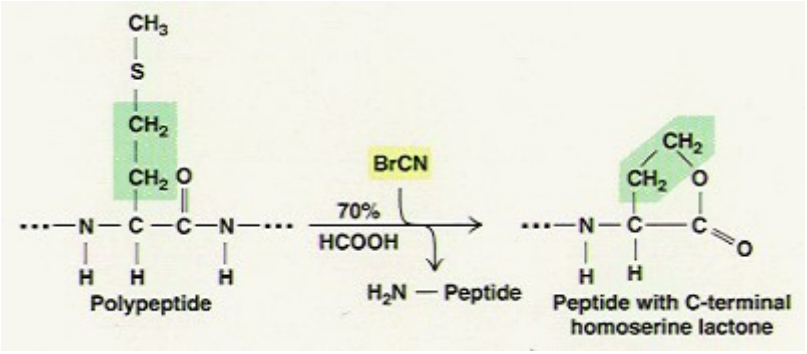


V přítomnosti kyselin trimerizuje na kyanurchlorid.
S vodou pomalu hydrolyzuje za uvolňování kyanovodíku:

$$ClCN + H2O \rightarrow HCN + HClO$$

Chlorkyan je vysoce toxickým krevním jedem, kdysi se uvažovalo o použití jako chemická zbraň.

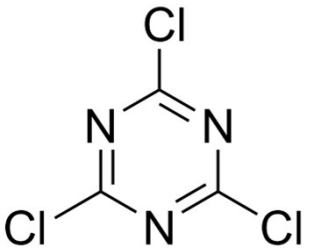
Bromkyan je za pokojové teploty tuhou látkou, používá se v analýze peptidů. Příprava a reakce bromkyanu jsou obdobné chlorkyanu.



Kyanurchlorid (2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin) – trimer chlorkyanu. Vyrábí se ve dvou krocích z kyanovodíku přes meziprodukt chlorkyan, který se trimerizuje za zvýšené teploty na uhlíkovém katalyzátoru:

$$HCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + HCl$$

$$3\ ClCN \rightarrow (ClCN)_3$$



Je prekurzorem pro výrobu triazinových pesticidů, barviv a zesíťovacích činidel.

Kyselina kyanurová je cyklický trimer kyseliny isokyanaté (HOCN). Vyrábí se tepelným rozkladem močoviny:

$$3\ H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 \rightarrow [C(O)NH]_3 + 3\ NH_3$$

Kyselina kyanurová je netoxická, s melaminem poskytuje extrémně nerozpustné krystaly, vedoucí k tvorbě ledvinových kamenů a potenciálně k selhání ledvin a k smrti. To se stalo v případě psů a koček při kontaminaci krmiva v roce 2007 a u dětí při kontaminaci čínského mléka v roce 2008.

Melamin (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin) se používá při výrobě umělých hmot a průmyslových hnojiv. Ve vodě se rozpouští jen velmi málo. Při hoření melaminu se uvolňuje N_2, který tlumí oheň. Někdy je melamin nezákonně přidáván do potravin, aby maskoval nedostatečný obsah bílkovin. Melamin je sám o sobě v malých dávkách netoxický, v kombinaci s kyselinou kyanurovou však může vést ke vzniku ledvinových kamenů, protože s ní tvoří nerozpustný melamin kyanurát.

Nitrid křemičitý Si_3N_4

= inertní, tvrdá pevná látka, rozpustná jen ve zředěné HF a horké H_2SO_4. Používá se k výrobě řezných nástrojů, automobilových svíček, integrovaných obvodů.

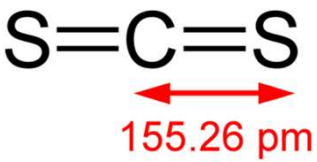
Nitrid germaničitý Ge_3N_4

= hnědý prášek.

Sloučeniny se sírou

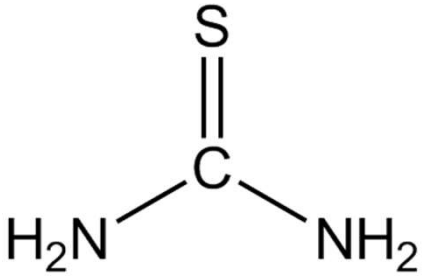
Sirouhlík CS_2

= toxická těkavá kapalina, využívá se při výrobě viskózy, celofánu, kaučuku apod. a jako rozpouštědlo.



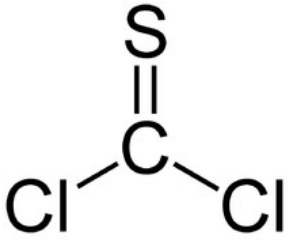
Thiomočovina

= činidlo v organické syntéze

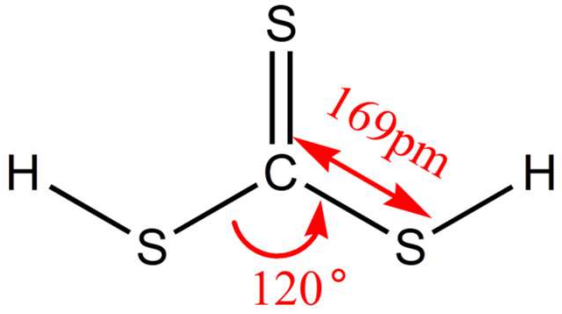


Thiofosgen

= činidlo v organické syntéze

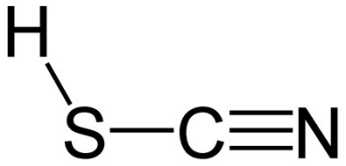


Kyselina thiouhličitá



Kyselina thiokyanatá (rhodanovodíková) HSCN

- bezbarvá, olejovitá kapalina
- silná kyselina, s vodou se mísí v každém poměru



soli **thiokyanatany (rhodanidy)**

- rhodanidy i rhodanokomplexy většinou dobře rozpustné ve vodě

Příprava:

$$8\ CN^- + S_8 \rightarrow 8\ SCN^-$$

$$CN^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-}$$

- analyticky známý je komplex $[Fe(SCN)_6]^{3-}$
  vykazující intenzivní purpurové zbarvení