

**Tetrelly**

# Prvky IV. hlavní podskupiny (tetrely)

Carbon family ←

1																	18			
1	H												13	B	C	N	O	F	17	Ne
2	Li	Be											12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											

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

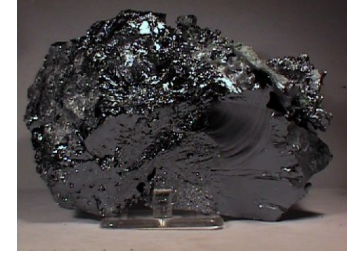
C a Si – nekovy  
 Ge – polokov  
 Sn a Pb – kovy



**C**



**Si**



**Ge**



**Sn**



**Pb**



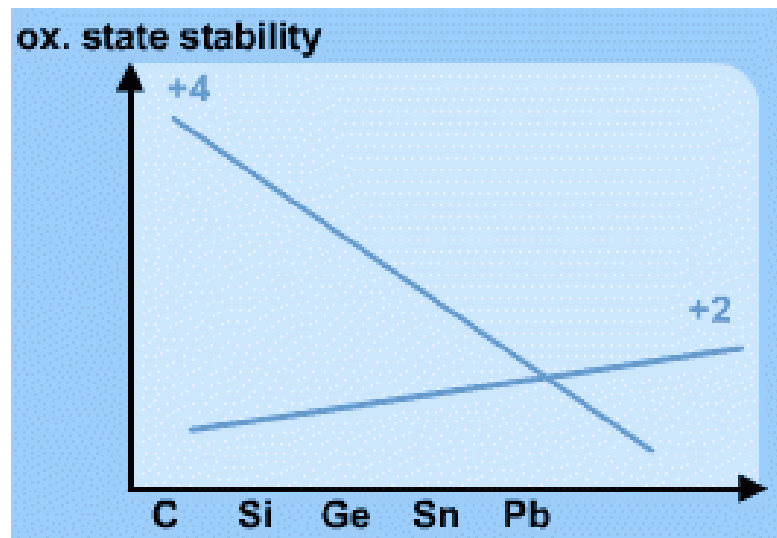
## C, Si, Ge, Sn, Pb

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 <sup>n</sup> )/pm			73(II); 53(IV)	112(II); 69(IV)	119(II); 78(IV)
Melting point/°C	3730 (graphite sublimes)	1410	937	232	327
1 <sup>st</sup> I.E.I <sub>1</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup>	1086	786	762	707	715
Electron affinity, E <sub>a</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup>	122	134	116	116	
Pauling electronegativity	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
E° (M <sup>4+</sup> ;M <sup>2+</sup> )/V				+0.15	+1.69
E° (M <sup>2+</sup> ;M)/V				-0.14	-0.13

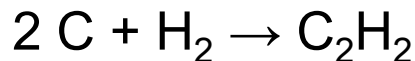
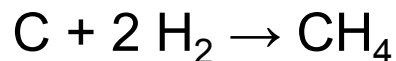
- snaha po řetězení klesá v řadě: C - Si - Ge – Sn
- Si, Ge, Sn a Pb netvoří násobné pπ vazby ani mezi sebou, ani s jinými prvky;

# Uhlík

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

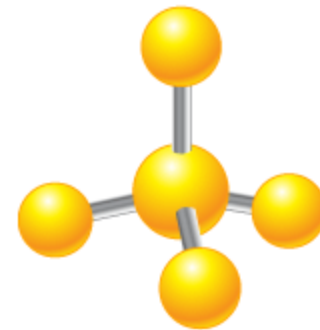
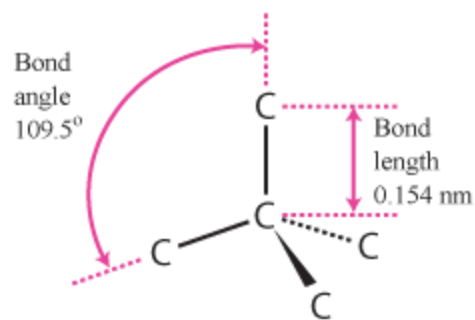
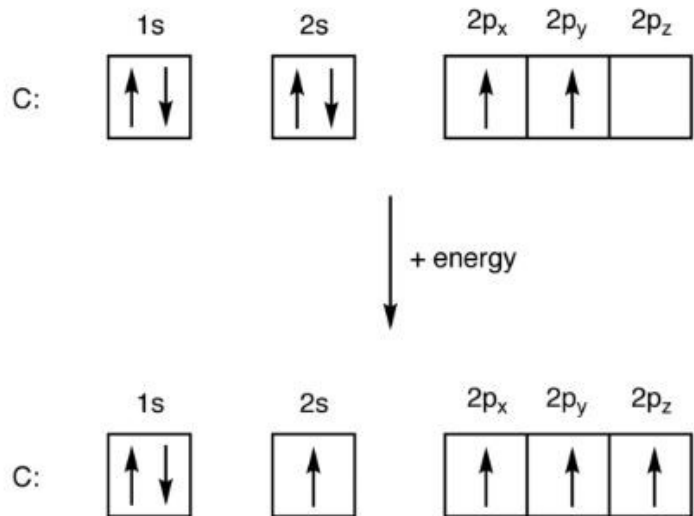
Uhlík má nejvyšší teplotu tání ze všech nekovů.

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):

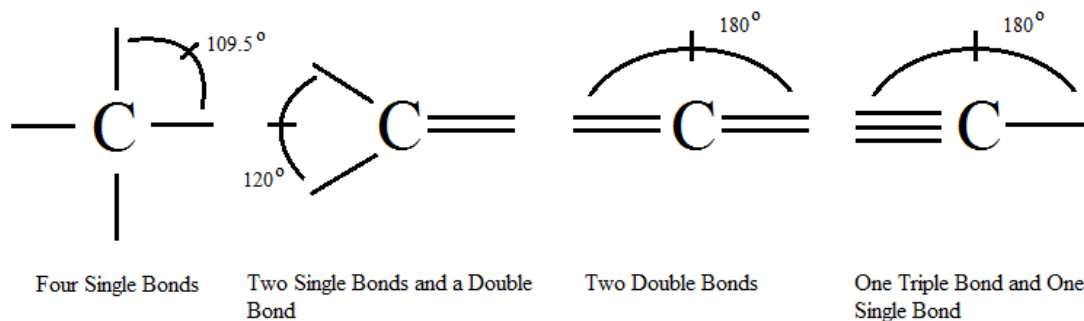


Za zvýšené teploty reaguje s kyslíkem, halogeny, křemíkem, sírou, selenem, tellurem, dusíkem a s řadou kovů. Ochotně reaguje s lithiem, se kterým se slučuje již při teplotě 200 C na snadno hydrolyzující acetylid lithný  $\text{Li}_2\text{C}_2$ . Binární sloučeniny uhlíku s prvky o nižší elektronegativitě 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.

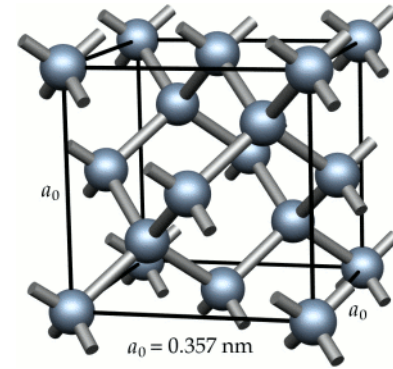


V přírodě se uhlík vyskytuje ve formě izotopů  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{14}\text{C}$ .

# Modifikace uhlíku:

## **Diamant**

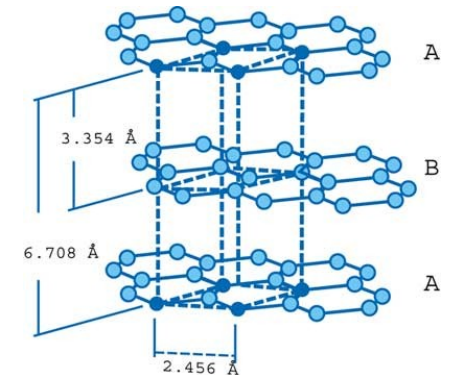
- kovalentně tetraedricky vázané atomy C
- velmi tvrdý (nejtvrdší z přírodních látek), součást brusných past, nachází se na čepelích řezných nástrojů
- Čirý diamant je drahokam, vysoký index lomu, broušený se nazývá briliant, jednotka velikosti - karát (0,2 g)
- hoří v  $O_2$  při  $t > 800\text{ }^\circ\text{C}$



## **Grafit**

- vrstvy kovalentně trojúhelníkovitě ( $sp^2$ ) vázaných atomů uhlíku, mezi nimiž jsou volné elektrony. Grafit je tedy elektricky vodivý
- grafitové elektrody (chemicky značně odolné)
- hoří v  $O_2$  při  $690\text{ }^\circ\text{C}$

Grafit se používá jako součást průmyslových mazadel, jako moderátor v jaderných reaktorech a na výrobu tužek.



# Stabilita alotropických modifikací uhlíku

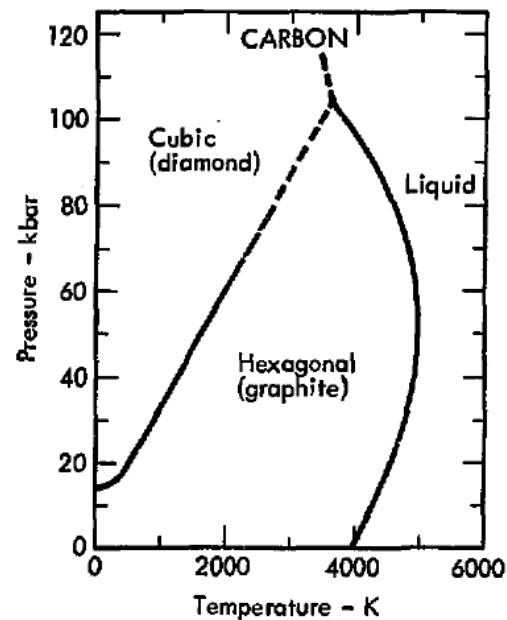
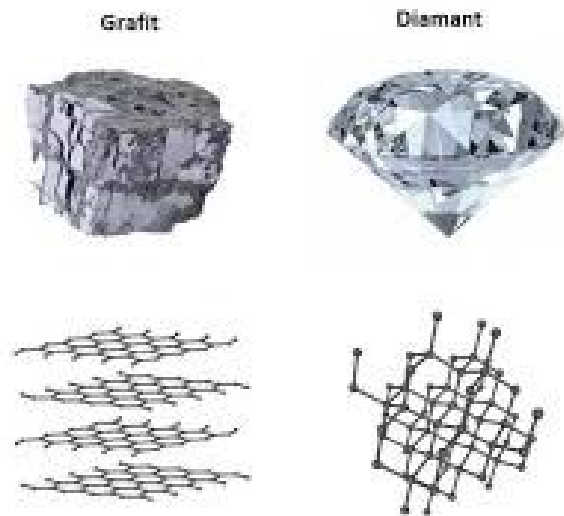
Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.

C (diamant)  $\rightarrow$  C (grafit)

$$\Delta H_{298} = -1883 \text{ kJ/mol}$$

P (bílý)  $\rightarrow$  P (červený)

$$\Delta H_{298} = -17,57 \text{ kJ/mol}$$



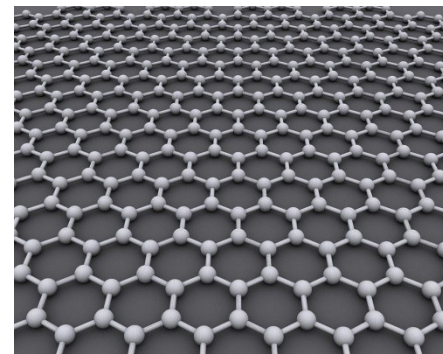
Přeměna diamantu na grafit může probíhat (termodynamická nestálost), je však neměřitelně pomalá (kinetická stálost).



## **Grafen**

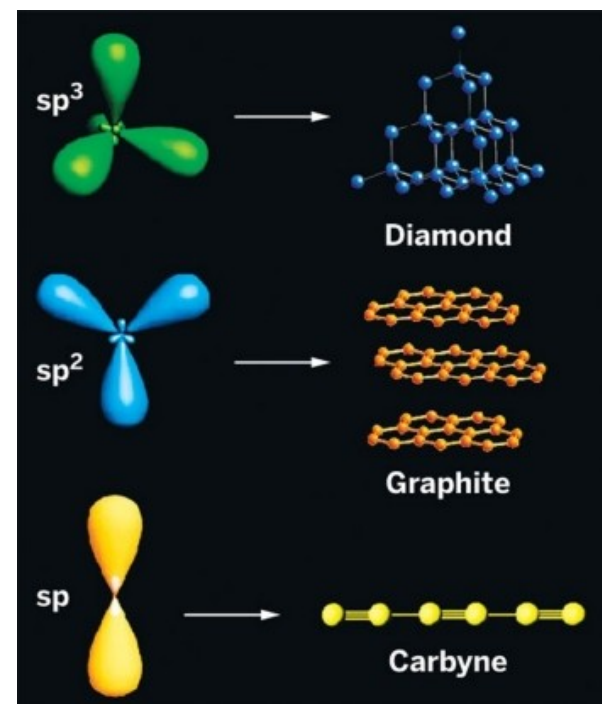
je supertenká forma uhlíku strukturou podobná grafitu (tvoří jej rovinná síť jedné vrstvy atomů uhlíku uspořádaných do tvaru šestiúhelníků spojených pomocí  $sp^2$  vazeb. ).

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**

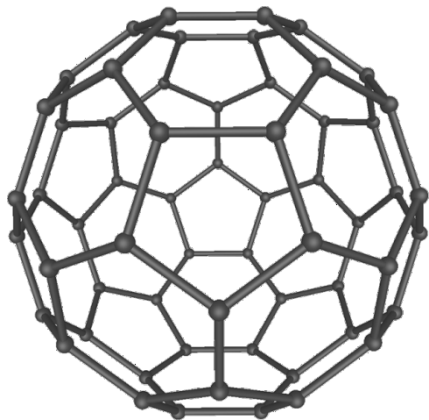
lineární řetězec atomů uhlíku držený pohromadě dvojnými nebo střídavě jedno a trojnou atomovou vazbou.



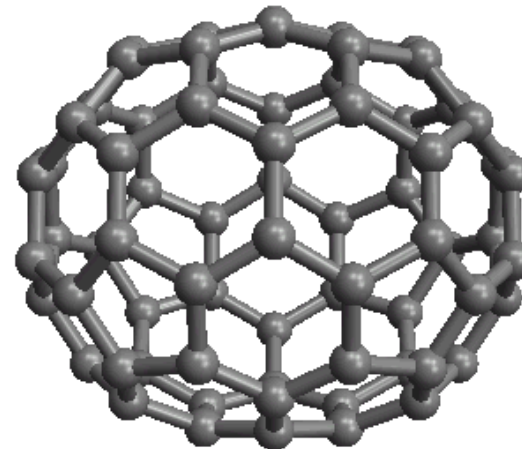
## ***Fullereny***

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

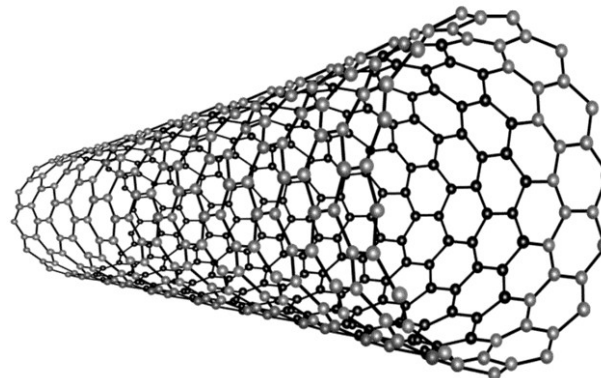
***C60***



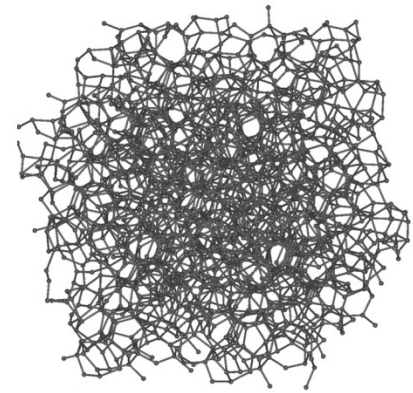
***C70***



## ***Nanotrubi***

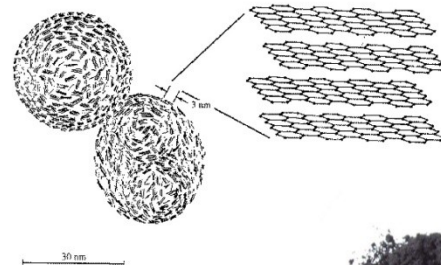


**Amorfní uhlík** je forma uhlíku bez pravidelné krystalové struktury. Obsahuje atomy uhlíku jak s hybridizací  $sp^2$  (vázaný s třemi sousedními atomy), tak i  $sp^3$  (vázaný s čtyřmi sousedními atomy) v různém poměru, přičemž může obsahovat jak velké vakance, tak i nanokrystaly grafitu nebo diamantu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



**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

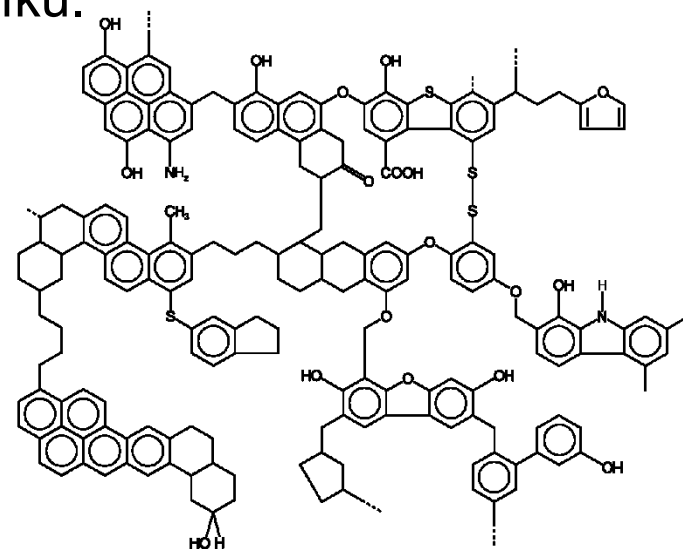
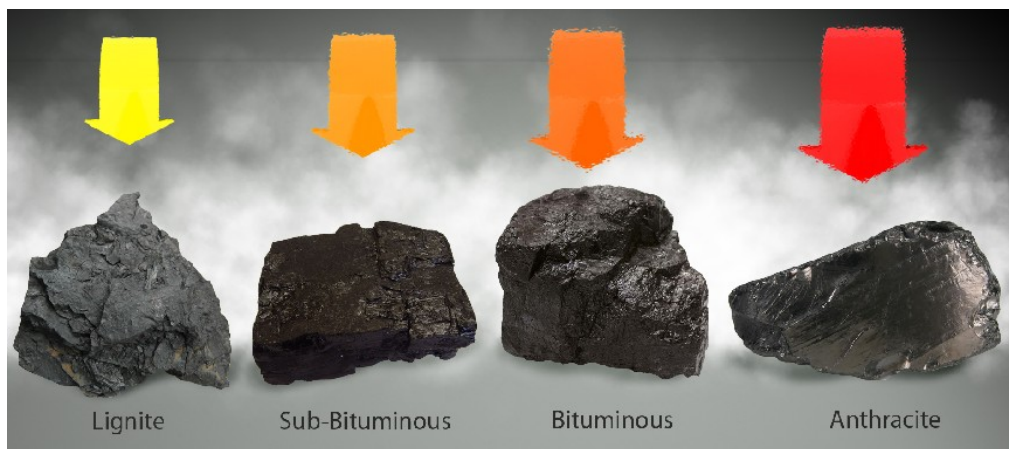
je hnědá, černá nebo hnědo-černá hořlavá hornina. Několik druhů podle obsahu uhlíku v něm – čím méně uhlíku, tím nižší kvalita a efektivita.

**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.



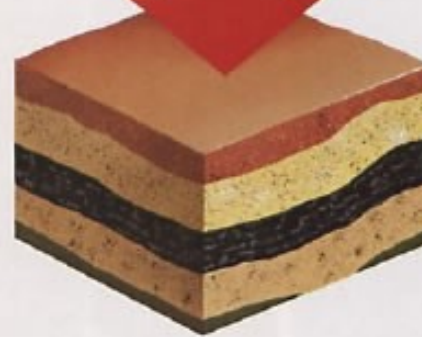
## CHANGES IN RANK OF COAL



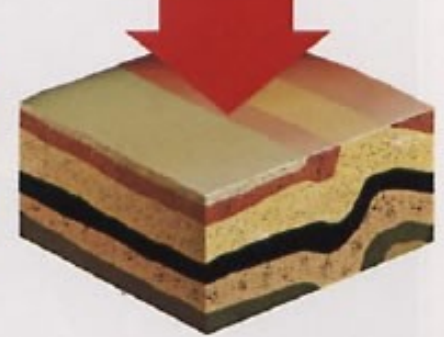
INCREASE  
IN HEAT  
AND  
PRESSURE



INCREASE  
IN HEAT  
AND  
PRESSURE



INCREASE  
IN HEAT  
AND  
PRESSURE



INCREASE IN COAL RANK



### 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).

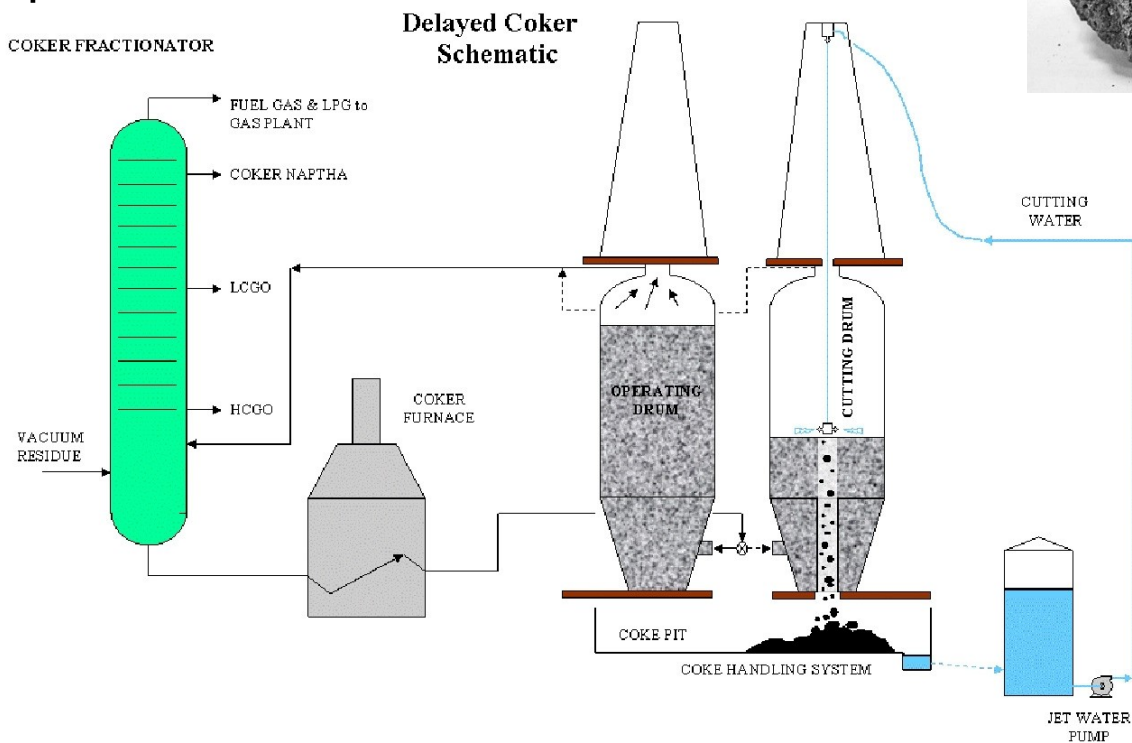
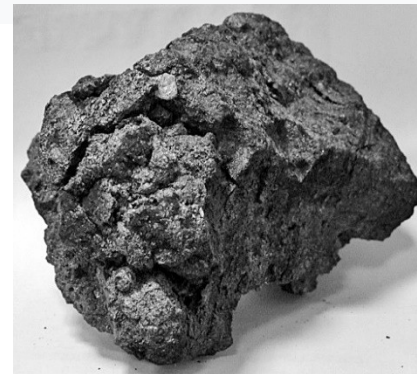


### BITUMINOUS COAL

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

**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 při výrobě železa. Jeho spálením vzniká prakticky pouze CO<sub>2</sub> 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 (300-600 C) 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<sup>2</sup>/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 kapalně 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, zachytu těkavých látek, odbarvování kapalin, výrobě nealkoholického piva, při čištění bioplynu, skládkového plynu, ale i zemního plynu. Pro záchyt dioxinů se aktivní uhlí „vstříkuje“ spolu s dalšími látkami upravující pH do kouřových plynů ve spalovnách odpadů.

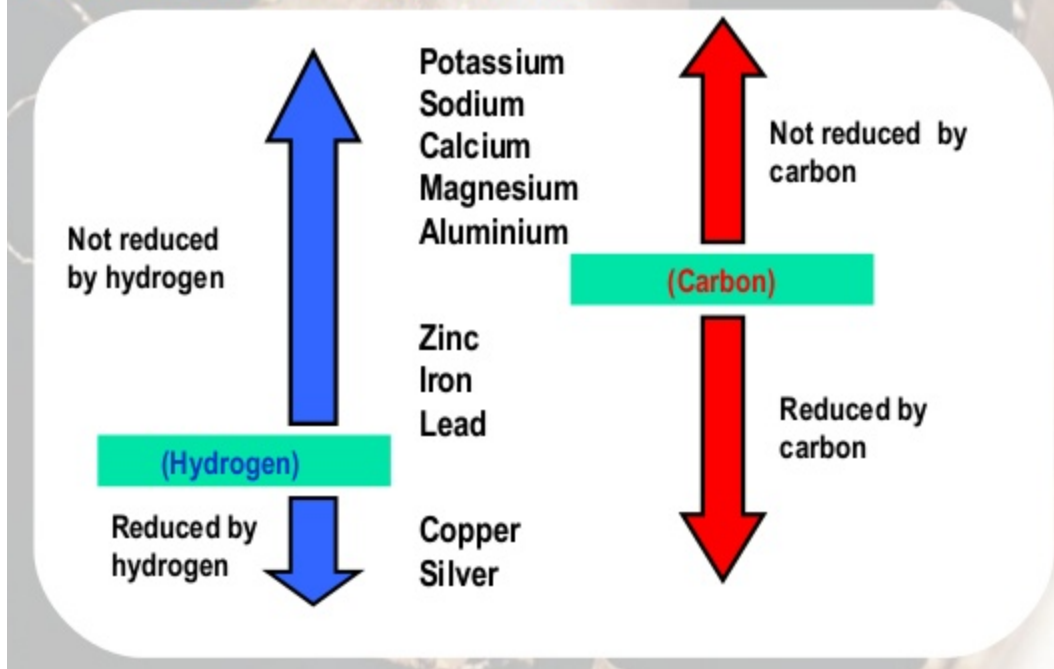
V automobilu, kdy se používá jako náplň filtru pro záchyt úniku těkavých par benzínu. V domácnosti je přítomno v digestořích a ve filtrech fritovacích hrnců.



# Využití

redukční činidlo

## Reduction of metal oxides



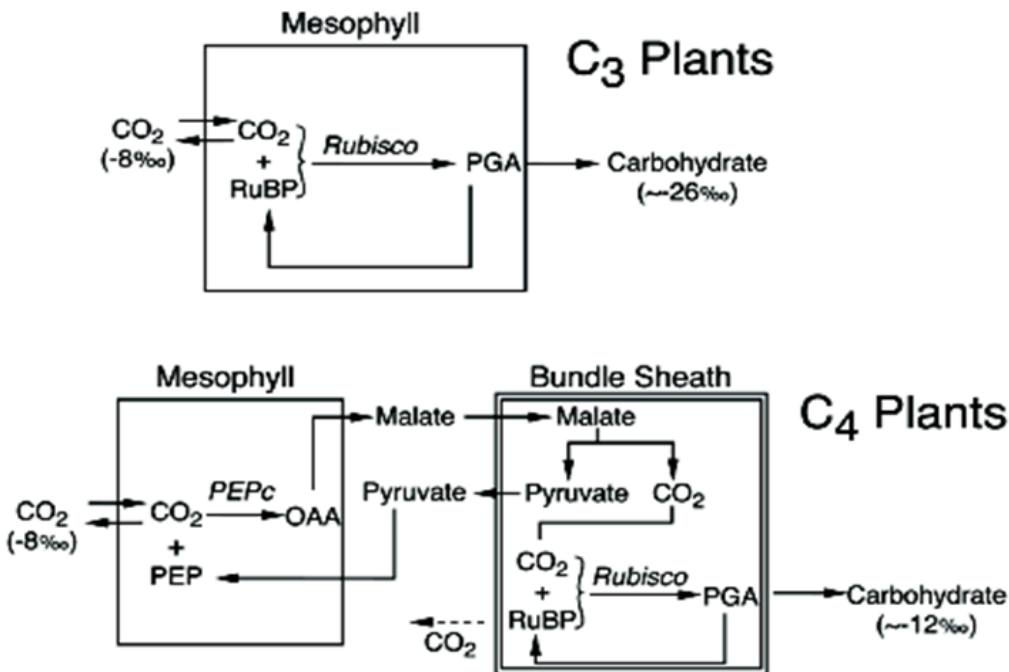
potassium	most reactive	K
sodium		Na
calcium		Ca
magnesium		Mg
aluminium		Al
carbon		C
zinc		Zn
iron		Fe
tin		Sn
lead		Pb
hydrogen		H
copper	Cu	
silver	Ag	
gold	Au	
platinum	least reactive	Pt

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

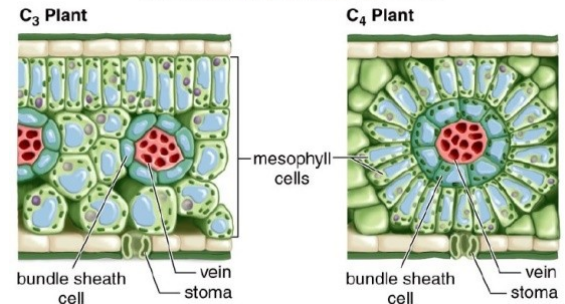
# Frakcionace izotopů uhlíku

**Kinetický izotopový efekt** je spojen s nepřímými, ireverzibilními procesy jako je evaporace, difuze, disociační reakce. Je následkem různých rychlostí přesunu různých izotopomerů (např.  $^{12}\text{CO}_2$  nebo  $^{13}\text{CO}_2$ ).

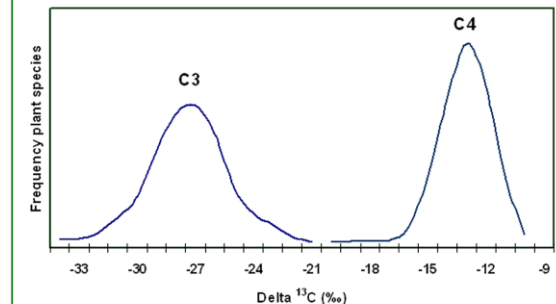
**Rovnovážný (termodynamický) izotopový efekt** je způsoben vlivem hmotnosti na termodynamické vlastnosti molekul, tzn. vliv hmotnosti na pevnost vazeb v chemické sloučenině. Molekuly obsahující těžký izotop jsou stabilnější než molekuly s lehkým izotopem.



Chloroplast distribution in C<sub>3</sub> vs. C<sub>4</sub> Plants



Distribution of  $\delta^{13}\text{C}$  among C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> plant species



# Frakcionace izotopů uhlíku

## C3 rostliny

ječmen, pšenice, brambory, cukrová řepa, ...

## C4 rostliny

kukuřice, cukrová třtina

## *Aplikace:*

Odlišení řepného a třtinového cukru, identifikace jejich směsi

Učení původu lihu

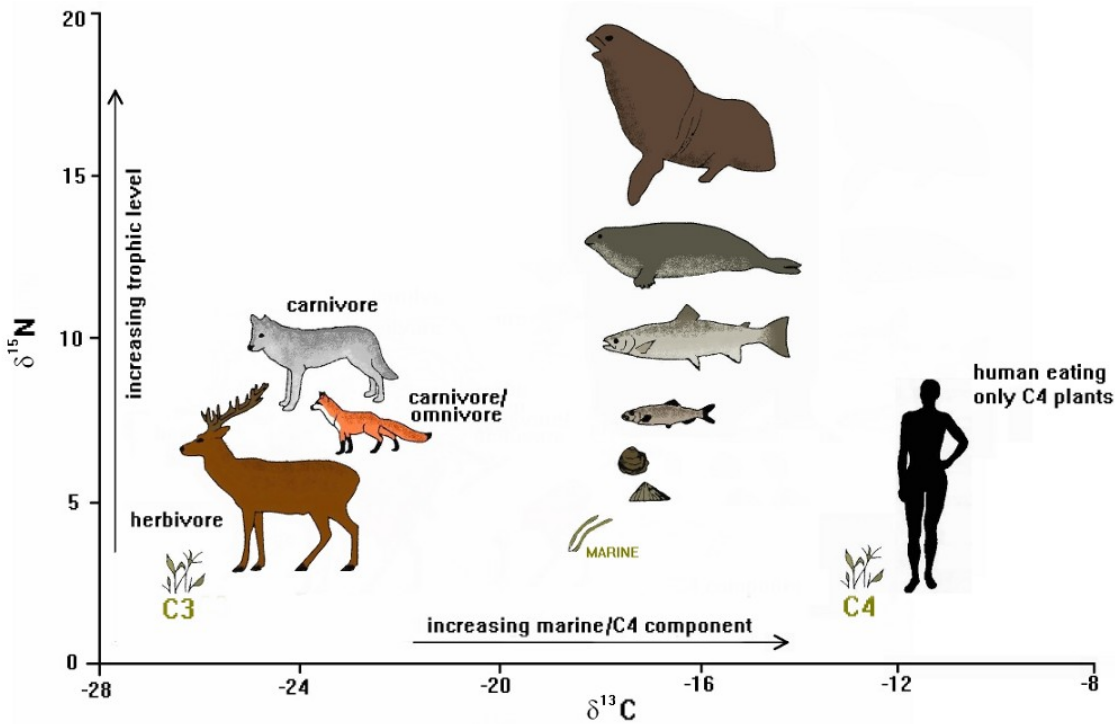
kukuřice, cukrová třtina  
obilí, brambory, cukrová řepa  
ropa

Ropa obsahuje jen nepatrné množství  $^{13}\text{C}$ .



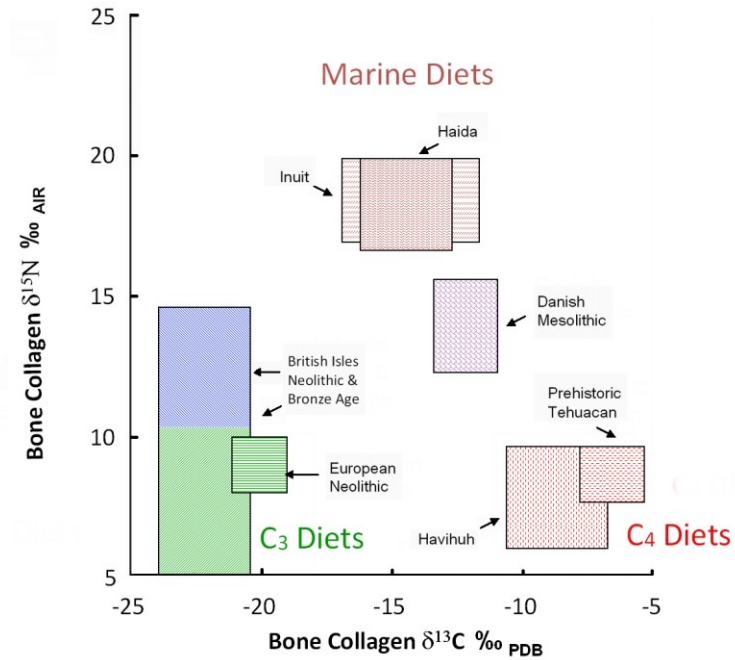
# Odhad pozice jedince v potravním řetězci

## Způsob obživy

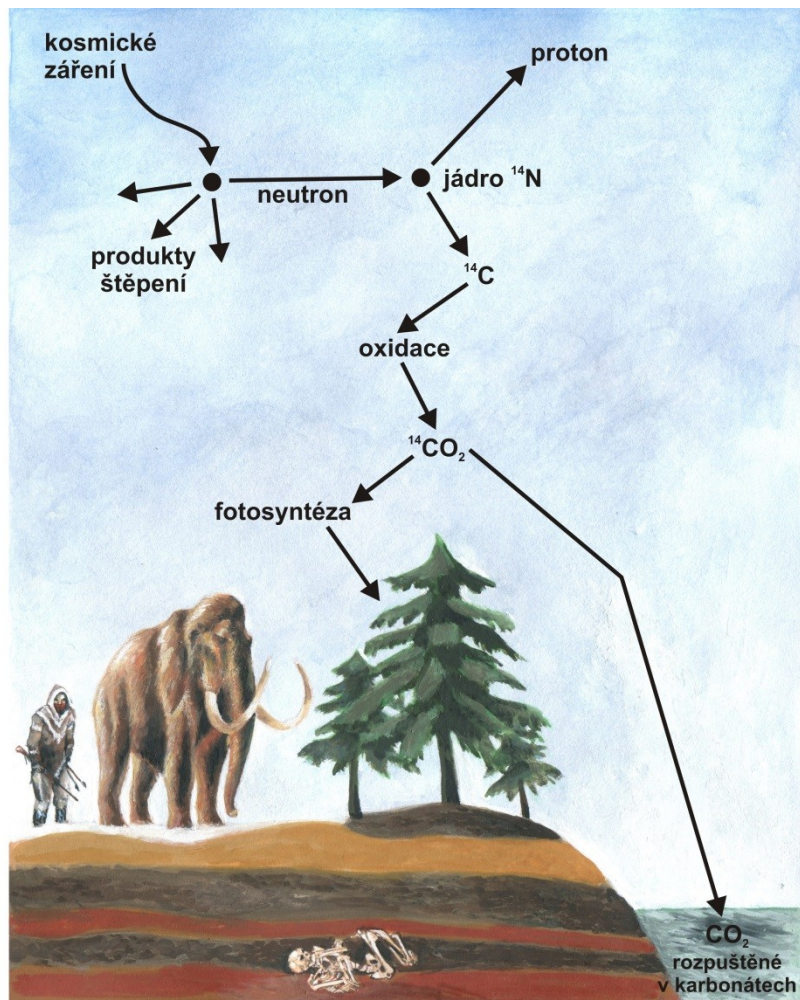


$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Sample}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

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



# Datování s využitím izotopu uhlíku $^{14}\text{C}$



rovnovážná koncentrace:  $\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} \approx 10^{-12}$

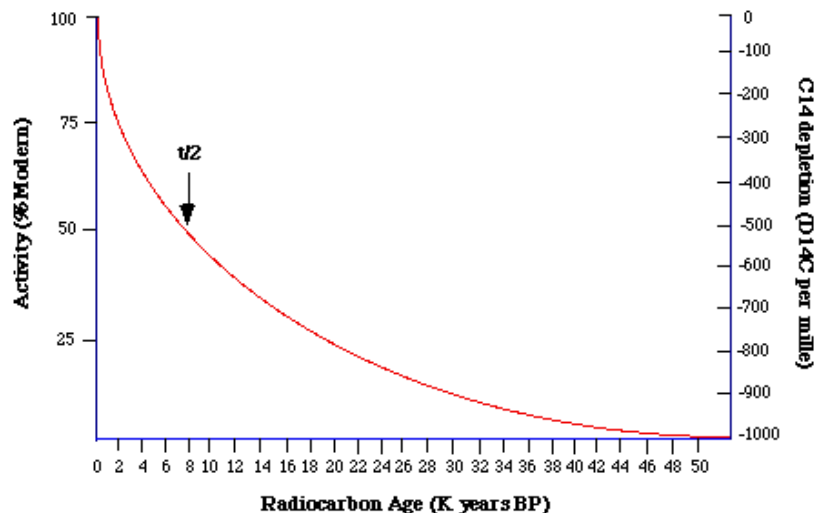
rozpad:  $^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + e^- + \bar{\nu}$

poločas rozpadu: 5730 let

1 gram  $\rightarrow$   $\sim$ 10 rozpadů za minutu

Izotop  $^{14}\text{C}$  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  $^{14}\text{C}$  přestane ukládat a dochází k jeho pozvolnému rozpadu;



P  
R  
O  
D  
U  
K  
C  
E

D  
I  
S  
T  
R  
I  
B  
U  
C  
E

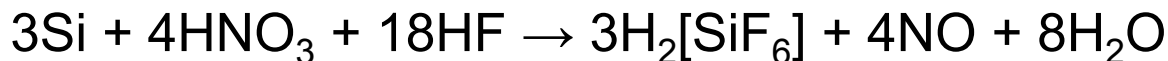
R  
O  
Z  
P  
A  
D

# Křemík

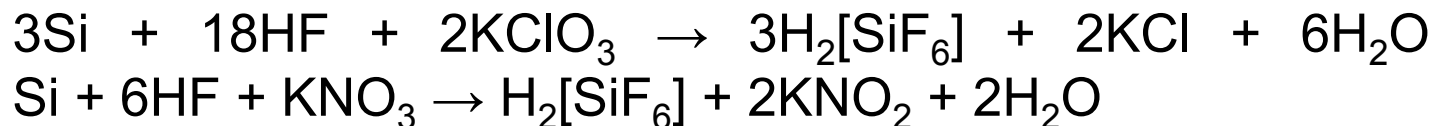
Modrošedá až černá křehká, značně tvrdá látka. Za vysokých teplot je křemík značně reaktivní prvek, který tvoří sloučeniny s 64 stabilními prvky periodické soustavy. Křemík se vyznačuje mimořádně vysokou afinitou ke kyslíku a je proto schopen redukovat některé kovy (např. chrom) z jejich oxidů. V kyslíku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



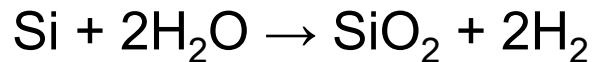
V přítomnosti silných oxidačních činidel reaguje obdobně se samotnou koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou:



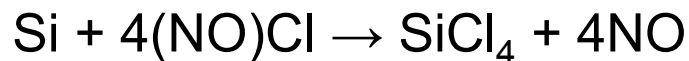
s hydroxidy za varu poskytuje křemičitany:



Při teplotě 400 C reaguje amorfnní křemík s vodní párou za vzniku oxidu křemičitého SiO<sub>2</sub>:



Již za laboratorní teploty prudce reaguje s halogenidy nitrosylu:



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 dvojně a trojně vazby.

Velmi stabilní řetězce naopak tvoří siloxany, pro které je charakteristická vazba Si-O-Si.

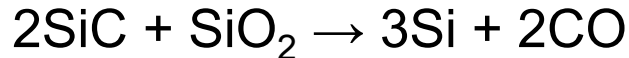
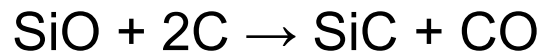
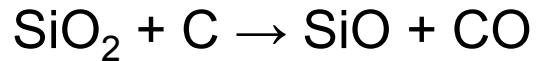
V přírodě se křemík vyskytuje výhradně ve sloučeninách, ve kterých vystupuje v oxidačním čísle IV, vzácně též II.

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<sub>2</sub>.

## Výroba křemíku

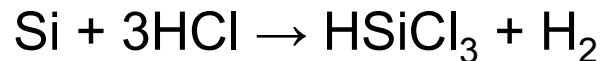
**pro metalurgické použití** spočívá v redukci taveniny oxidu křemičitého  $\text{SiO}_2$  uhlíkem v elektrické obloukové peci při teplotě 2000 °C za přítomnosti železa jako katalyzátoru. Termická redukce uhlíkem probíhá v několika stupních, průběh redukce oxidu křemičitého popisují rovnice:



**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  $\text{HSiCl}_3$ :



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



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

## **Využití**

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

# Germanium

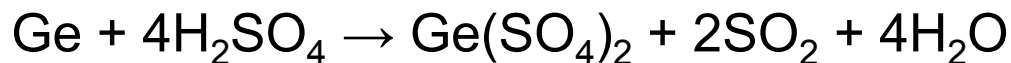
šedobílá, lesklá a křehká látka. Krystalizuje v krychlové soustavě, působením velmi vysokých tlaků vzniká čtverečná modifikace.

Na vzduchu je germanium za normální teploty stálé, s kyslíkem se pomalu slučuje za vzniku bílého oxidu germaničitého  $\text{GeO}_2$  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  $\text{GeF}_4$ , se sírou se přímo slučuje až za teplot nad 1000 C na sulfid germaničitý  $\text{GeS}_2$ , ale se selenem reaguje již při teplotě 500 C za vzniku selenidu germanatého  $\text{GeSe}$ . Obdobně probíhá i reakce s tellurem.

Sloučeniny germania v oxidačním stupni II jsou nestabilní a snadno přecházejí na oxidační číslo IV. Výskyt kationu  $\text{Ge}^{4+}$  v roztocích není příliš obvyklý, obvykle se vyskytuje ve formě anionu  $(\text{GeO}_3)^{2-}$ . Vytváří i koordinační sloučeniny, např. kyselina hexafluorogermaničitá  $\text{H}_2\text{GeF}_6$  a její soli hexafluorogermaničitany.

Zvláštěností germania je záporné oxidační číslo -IV. Vyskytuje se v celé řadě těkavých germanů obecného vzorce  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ , od germanu  $\text{GeH}_4$  se odvozují germanidy. Záporné oxidační číslo -IV má kromě germania v celé periodické soustavě již pouze uhlík a křemík.

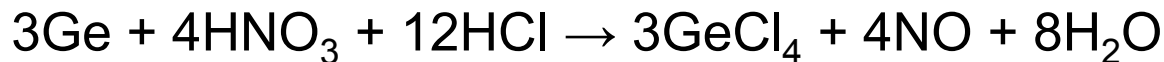
V běžných zředěných kyselinách se nerozpouští, dobře rozpustné je v horké koncentrované kyselině sírové za vzniku síranu germaničitého:



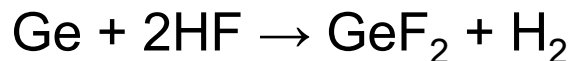
Reakce germania s koncentrovanou kyselinou dusičnou probíhá pomalu za vzniku oxidu germaničitého:



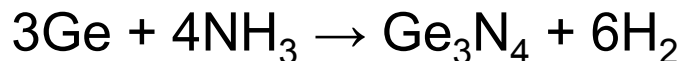
Reakce germania s lučavkou královskou probíhá za vzniku těkavého kapalného chloridu germaničitého:



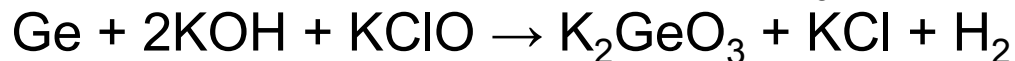
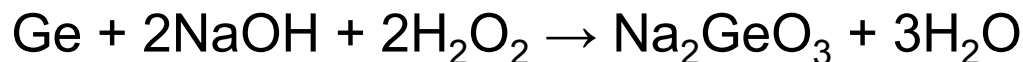
S kyselinou fluorvodíkovou nereaguje, ale s kapalným fluorvodíkem tvoří fluorid germanatý:



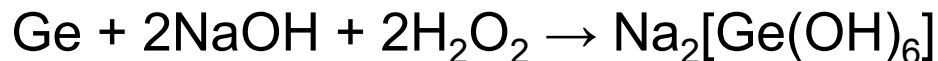
S amoniakem reaguje při teplotě přes 650 C za vzniku nitridu:



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



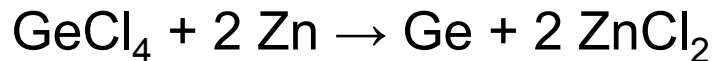
S koncentrovanými hydroxidy tvoří v přítomnosti oxidačních činidel hexahydroxogermaničitany:



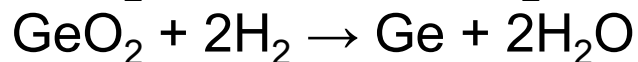
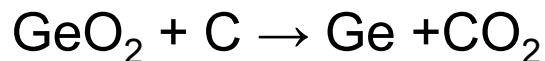
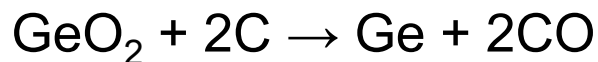
## Výroba

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  $\text{GeCl}_4$ , který se redukuje zinkem na kovové germanium:



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  $\text{GeCl}_4$ . Chlorid germaničitý se několikanásobnou destilací zbaví příměsí arsenu a poté se podrobí hydrataci, při které vzniká oxid germaničitý  $\text{GeO}_2$ . Kovové germanium se z bezvodého oxidu vyredukuje při teplotě 600-700 C vodíkem nebo uhlím v elektrické peci:



Surové kovové germanium se čistí zonální rafinací podobně jako křemík.

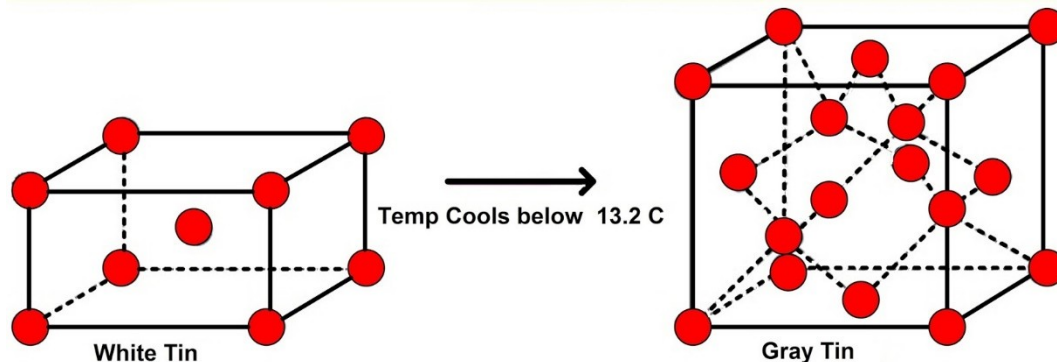
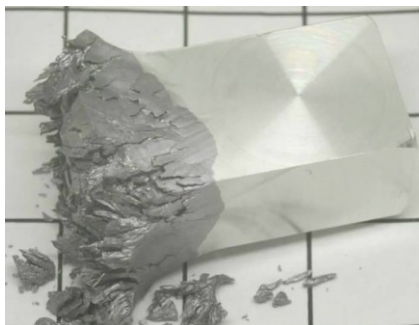
## Využití

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

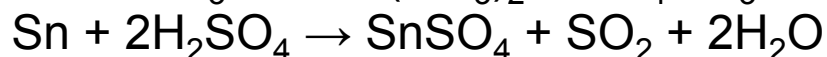
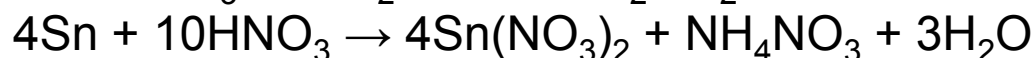
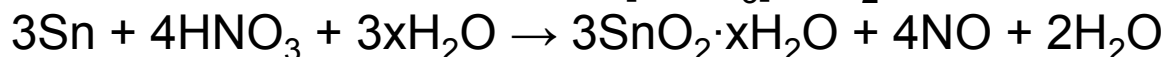
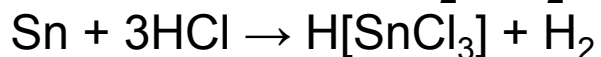
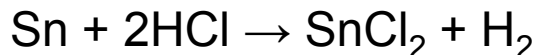
Přírodní germanium je směsí pěti stabilních izotopů, v přírodě je s podílem 36,5 % nejrozšířenějším izotopem  $^{74}\text{Ge}$ .

# Cín

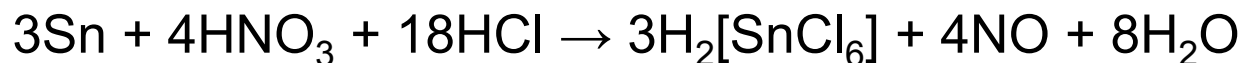
je stříbrně bílý, lesklý, tažný (folie - staniol) a velmi měkký kov. Existují dvě alotropické modifikace cínu,  $\alpha$ -Sn krystaluje při teplotě pod 13 °C v kubické soustavě, při teplotě vyšší krystaluje  $\beta$ -Sn v soustavě tetragonální, nad 161 °C se objevuje třetí modifikace - cín kosočtverečný ( $\gamma$ -Sn).



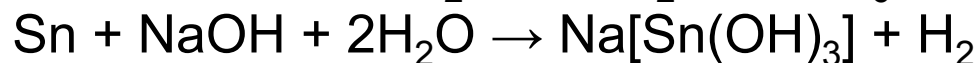
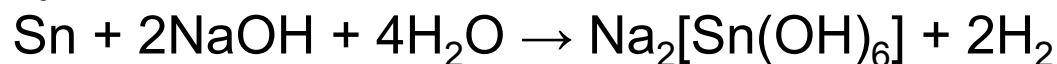
Na vzduchu i ve vodě je cín stálý. Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové za vzniku chloridu cínatého a vodíku, v koncentrované kyselině chlorovodíkové reaguje cín za vzniku kyseliny trichlorcínaté. V koncentrované kyselině dusičné se rozpouští za vzniku oxidu cíničitého, se zředěnou kyselinou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



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



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

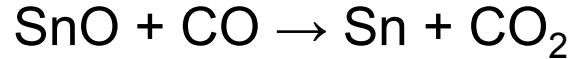
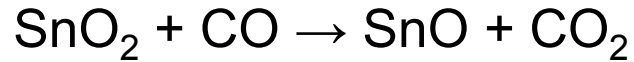


Již za normální teploty se slučuje s chlorem a bromem, s jodem reaguje až po zahřátí, s fluorem se při teplotě nad 100 C prudce slučuje za vzniku plamene. Za zvýšené teploty ochotně reaguje se sírou, selenem, tellurem a fosforem.

V oxidačním stupni II má cín amfoterní charakter, v ox. stupni IV má charakter kyselý. Dvoumocný cín se v roztocích vyskytuje jako kation cínatý  $\text{Sn}^{2+}$  i jako anion cínatanový  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ , čtyřmocný cín je v roztocích ve formě kationu cíničitého  $\text{Sn}^{4+}$  a ve formě anionu cíničitanového  $(\text{SnO}_3)^{2-}$ . Soli cínaté jsou silná redukční činidla. V záporném oxidačním stavu -IV vystupuje cín ve stannanu  $\text{SnH}_4$ .

## Výroba

redukcí kassiteritu uhlím



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  $^{120}\text{Sn}$ .



# Cínový mor

Při teplotách pod  $13\text{ }^{\circ}\text{C}$  po delší době vzniká křehlová, šedá modifikace ( $\alpha$ ). 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  $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prevencí užívanou v současnosti je místo čistého cínu používat jeho slitiny s malým množstvím antimonu nebo bismutu, které brání rekrystalizaci.

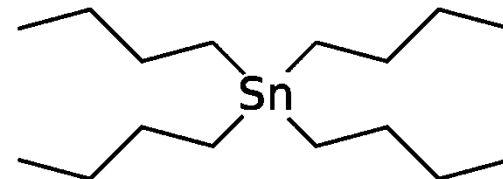
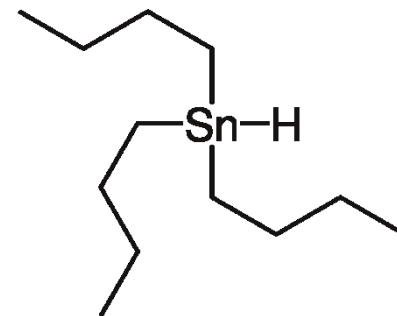


Cínový mor mohl být jednou z příčin **zkázy polární expedice Roberta Scotta** v letech 1911–12. Plechovky s petrolejem, které obsahovala všechna depa zásob na zpáteční cestě, byly údajně sletovány cínem, který v mrazech povolil, takže se Scottovi a jeho mužům nedostávalo paliva.

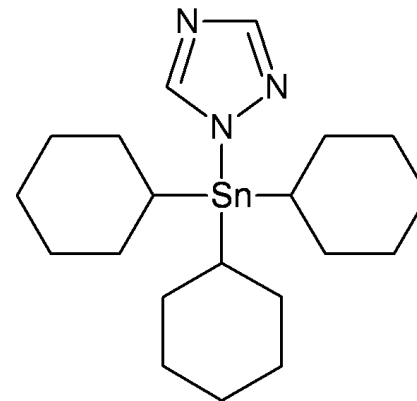
Podle některých teorií měl cínový mor podíl i na **zkáze Napoleonovy armády** v Rusku, kde vojákům upadaly cínové knoflíky z uniforem. Ty pak v mrazu neměly jít zapnout. Knoflíky však byly z cínových slitin, které by měly mrazu odolávat lépe.

# Organické sloučeniny cínu

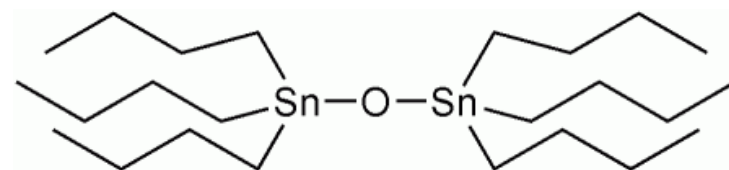
**Alkylované sloučeniny cínu:** prekurzory pro velké množství organických sloučenin cínu, které se používají jako stabilizátory pro PVC, biocidy a fungicidy.



**Azocyklotin** je organocínová sloučenina používaná jako akaricid (proti svluškám).

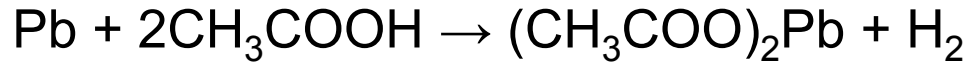
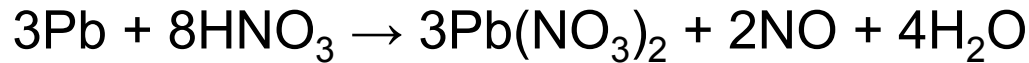


**Tributylcínoxid (TBTO, Lastanox):** biocid (fungicid a moluskocid), zejména k ochraně dřeva.

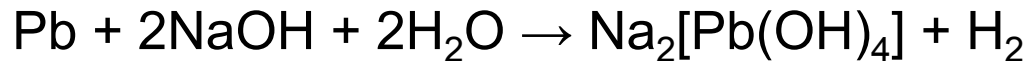


# Olovo

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:



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



Za zvýšené teploty se přímo slučuje s halogeny a chalkogeny.

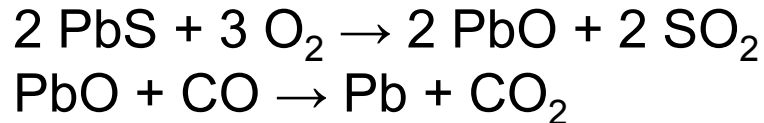
Ve sloučeninách má olovo nejčastěji oxidační číslo II, sloučeniny olova v oxidačním stupni IV velmi snadno hydrolyzují, jsou nestálé a působí jako silná oxidační činidla.

Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.

V přírodě se ryzí olovo nalézá velice vzácně, nejdůležitějším zdrojem olova jsou olověné rudy **galenit** PbS, **cerusit** PbCO<sub>3</sub>, **anglesit** PbSO<sub>4</sub>, **jamesonit** Pb<sub>5</sub>FeSb<sub>6</sub>S<sub>14</sub> a **boulangerit** Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>.

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 (pražením) galenitu v olovářských konvertorech za vzniku PbO s jeho následnou redukcí pomocí oxidu uhelnatého v šachtové peci:



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  $\text{CO}_2$  (kyselina uhličitá).

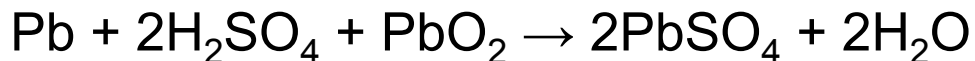


## Olověný akumulátor

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

V nabitém stavu aktivní hmotu záporné elektrody tvoří houbovitě olovo (Pb), u kladné elektrody je to oxid olovičitý (PbO<sub>2</sub>). Elektrolytem v olověných akumulátorech je vodou zředěná kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 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:



Na záporné elektrodě:  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

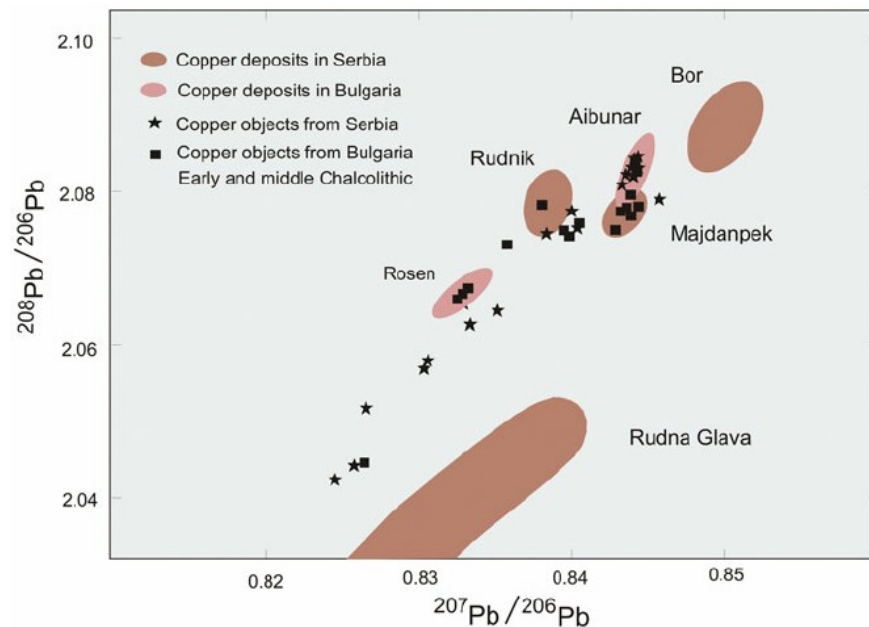
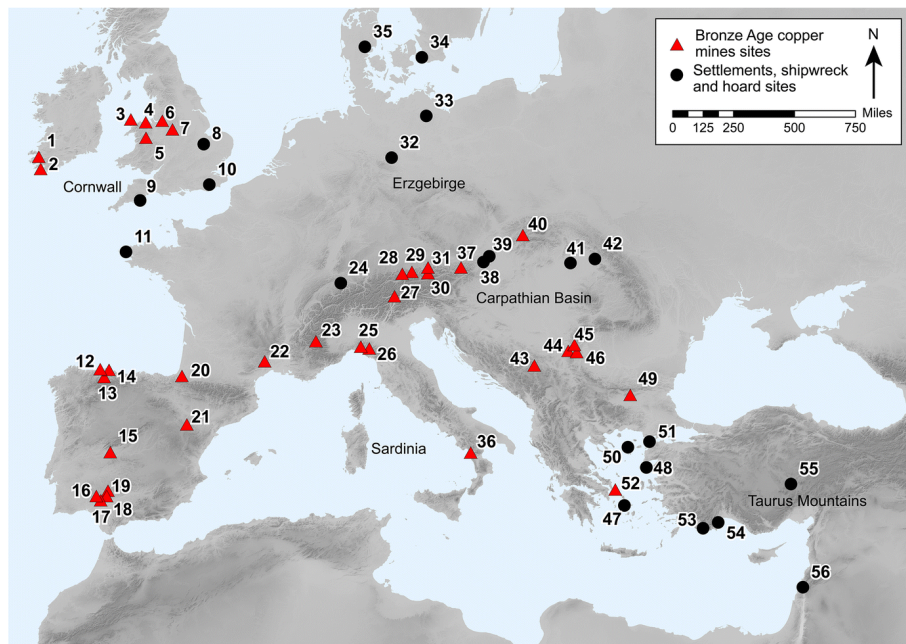
Na kladné elektrodě:  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

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.



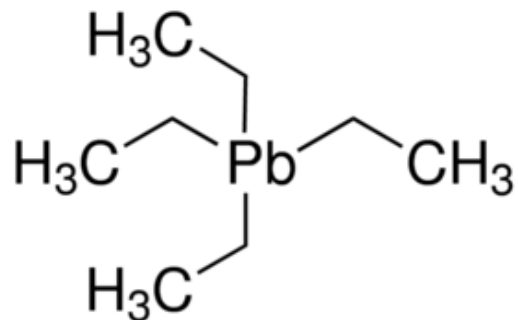
# Odhad proveniencie měděnĚch artefaktů

- na zĚkladĚ pomĚru stabilnĚch izotopů olova



# 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  $\mu\text{g}/\text{l}$

Industrial

Industrial

Urban

Pb

Raptors

Soil particles,  
dust storms 1 700 000 t/y

Carnivores

Herbivores

Pb

Lead in sediments

Water birds

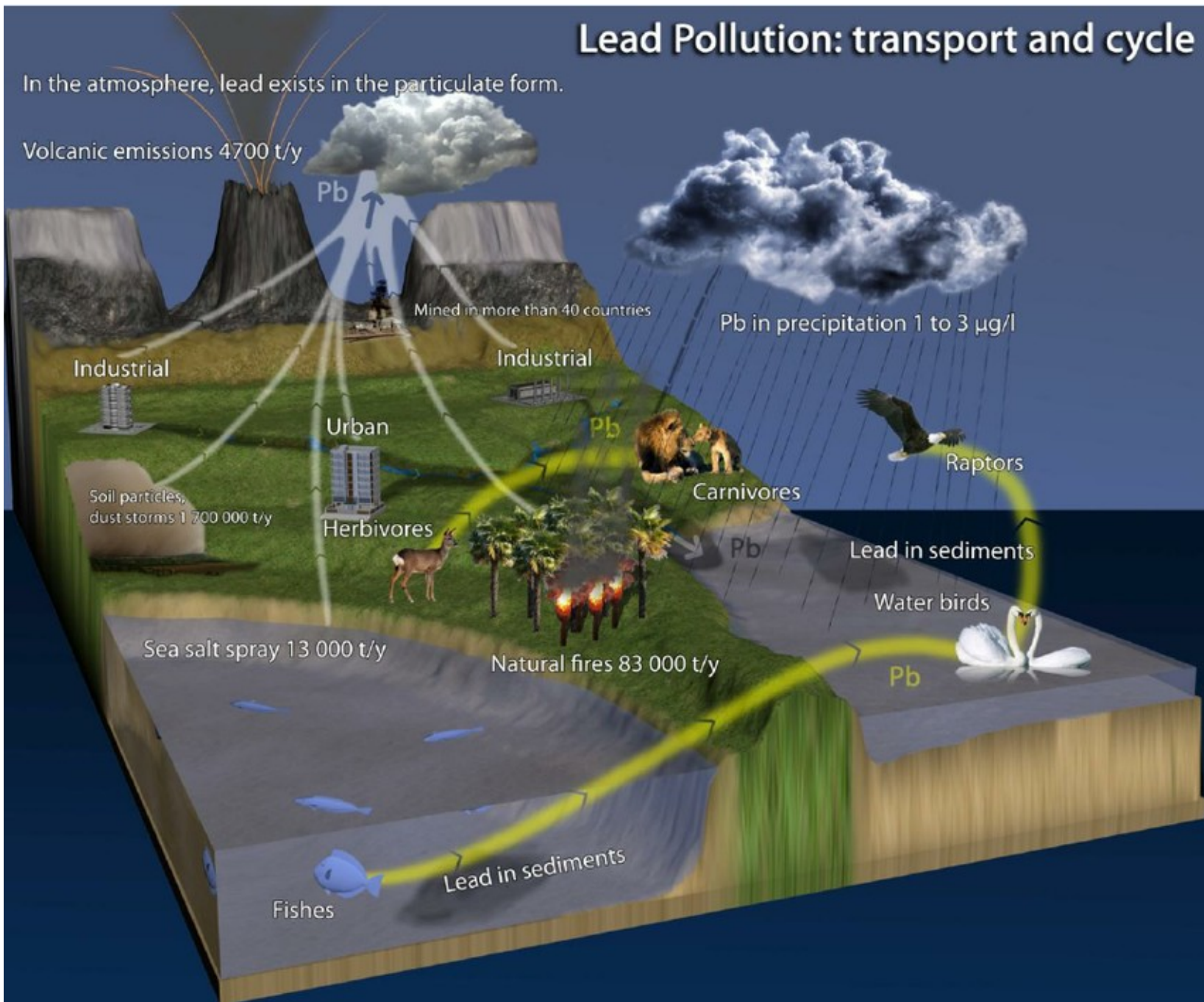
Sea salt spray 13 000 t/y

Natural fires 83 000 t/y

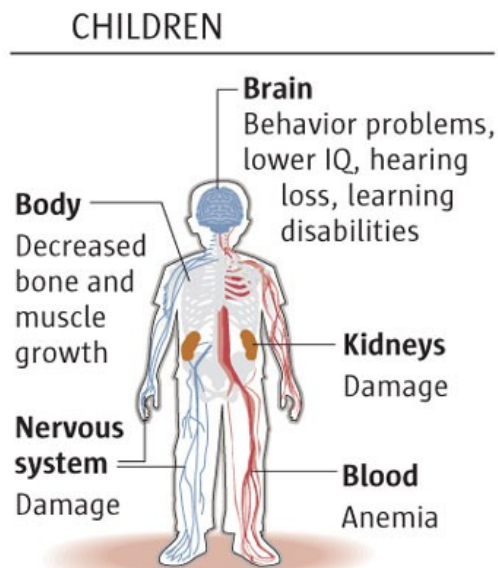
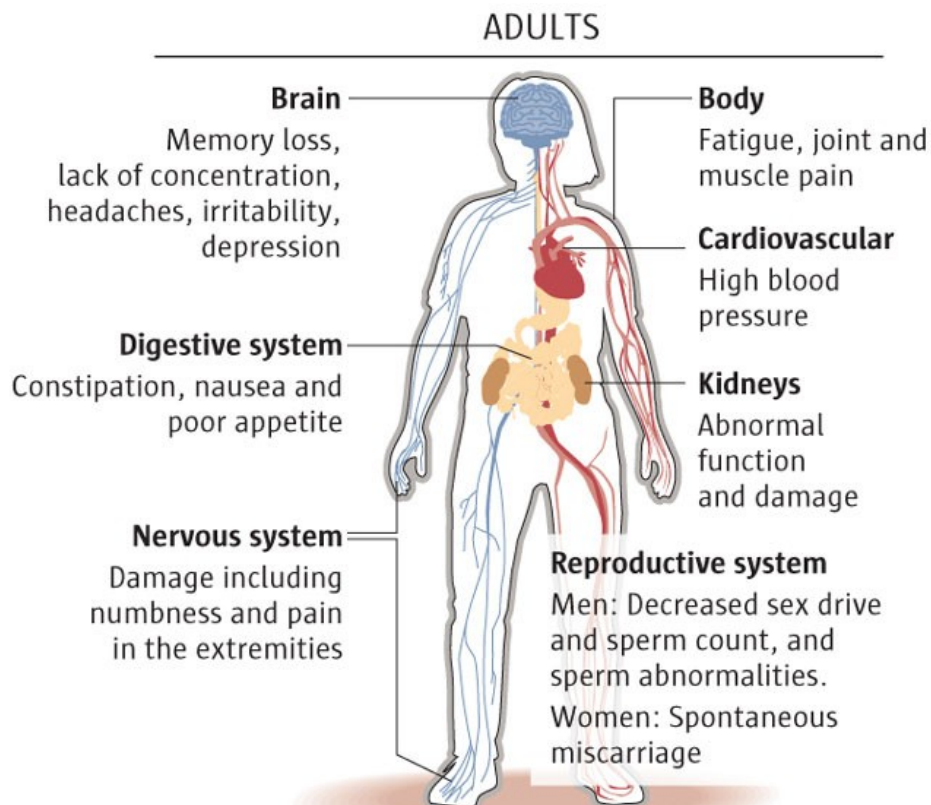
Pb

Fishes

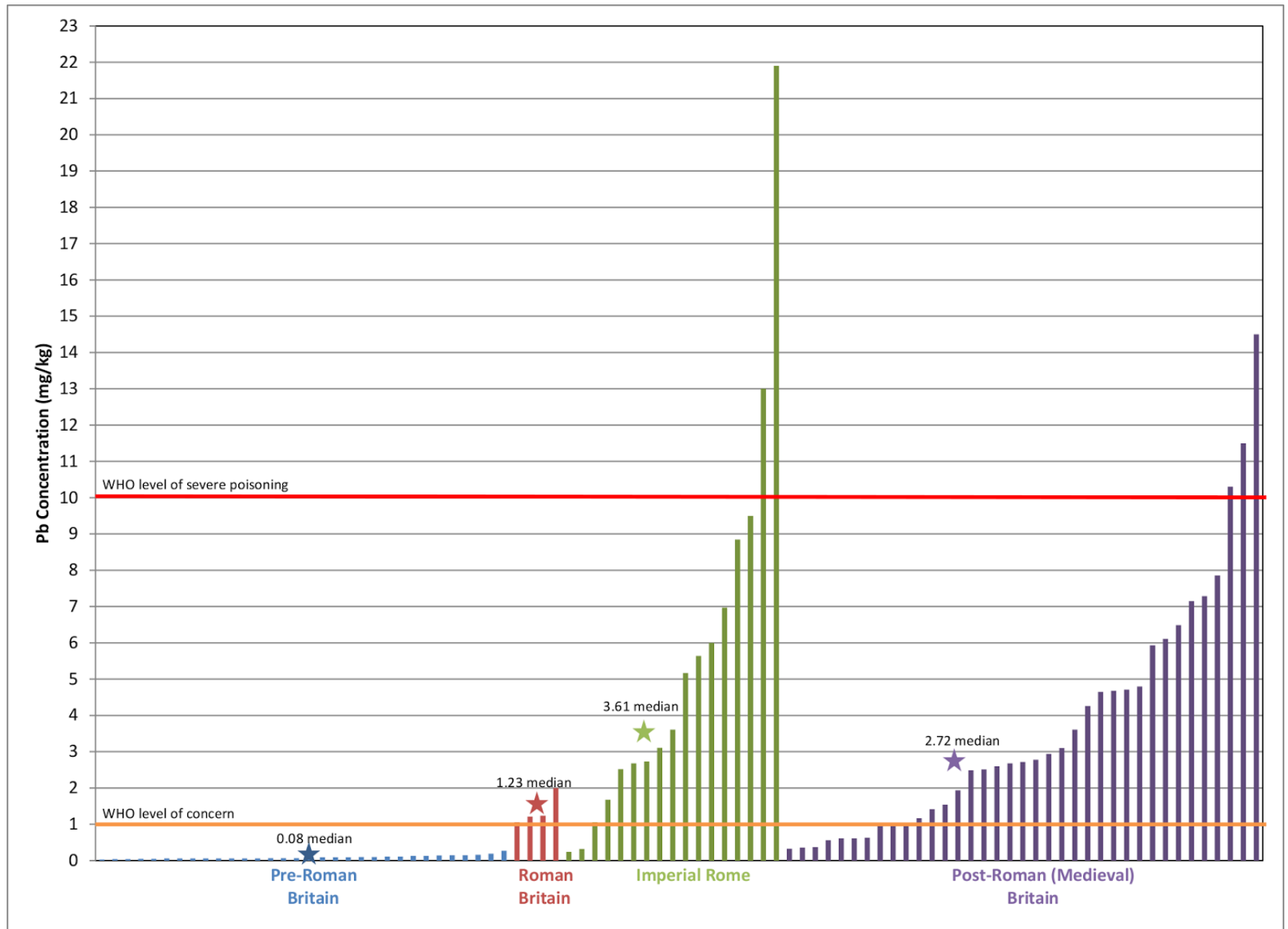
Lead in sediments



# Všechny rozpustné sloučeniny olova jsou jedovaté.

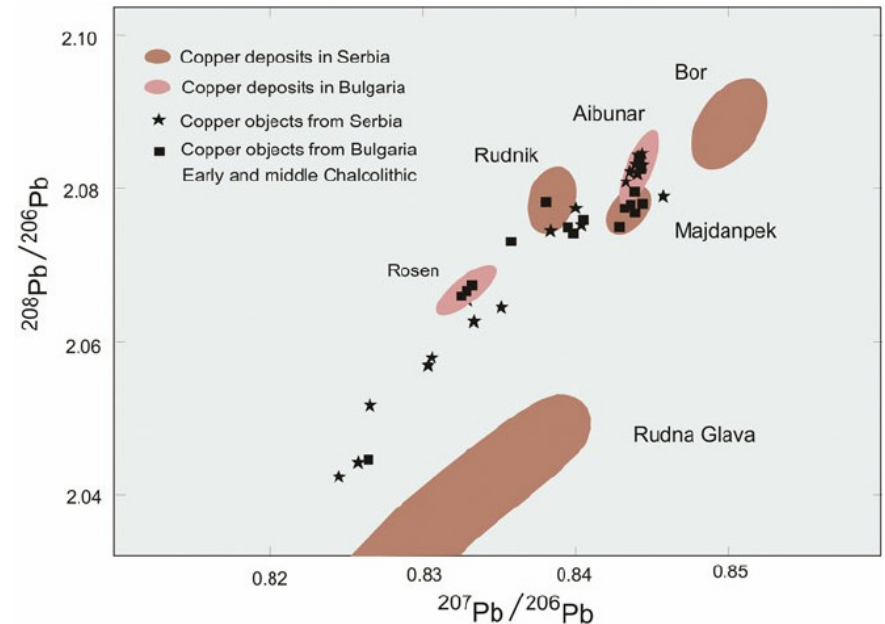
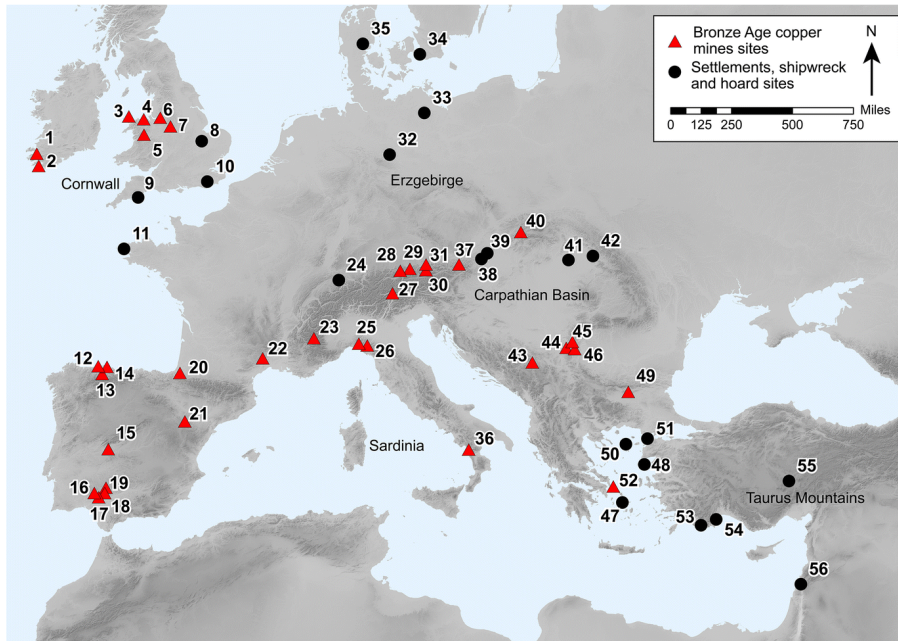


# Olovo v kostech



# Odhad proveniencie měděných artefaktů

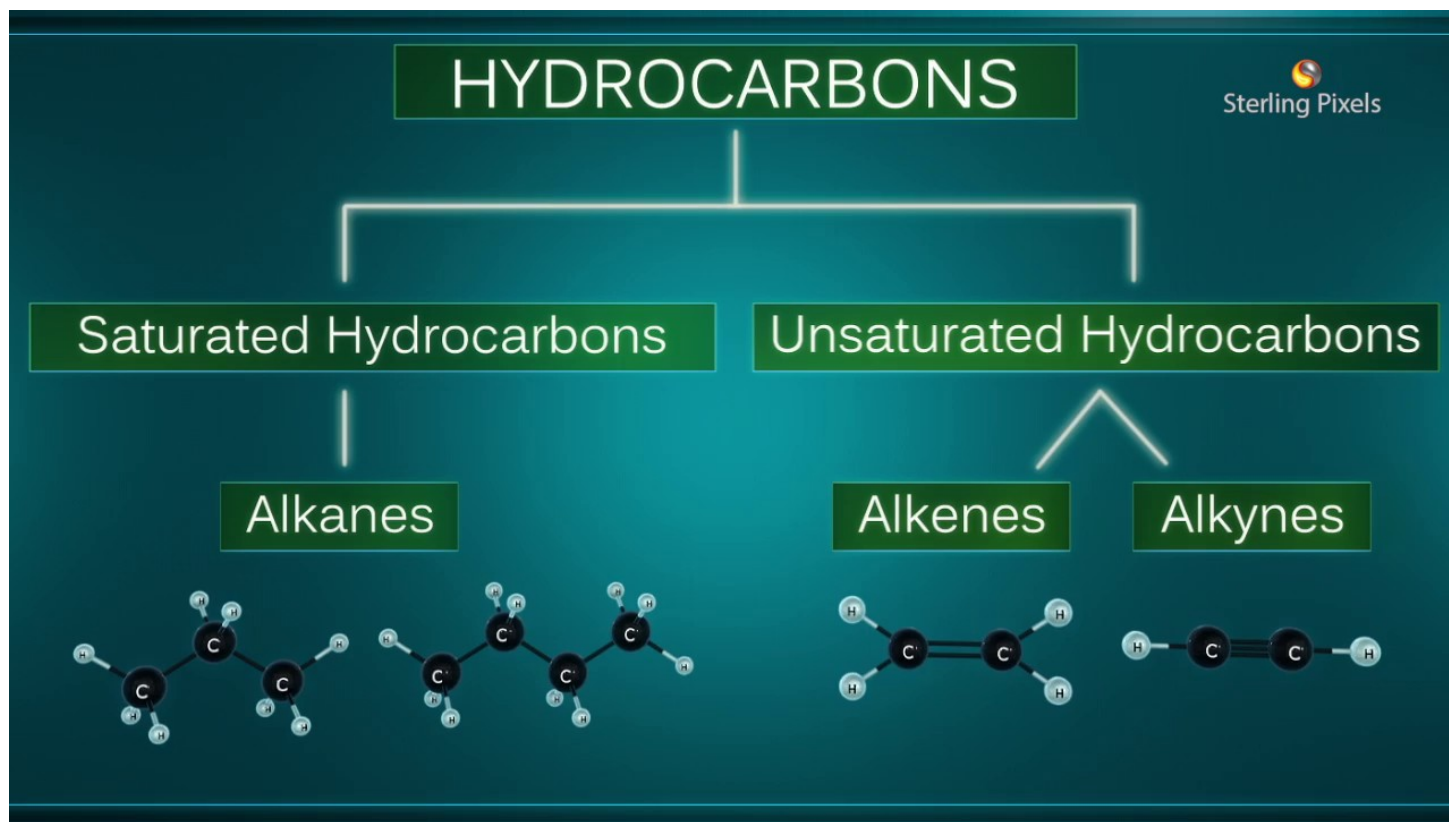
- na základě poměru izotopů olova



# Hydridy

## Uhlík:

Uhlovodíky a jejich deriváty studuje organická chemie.

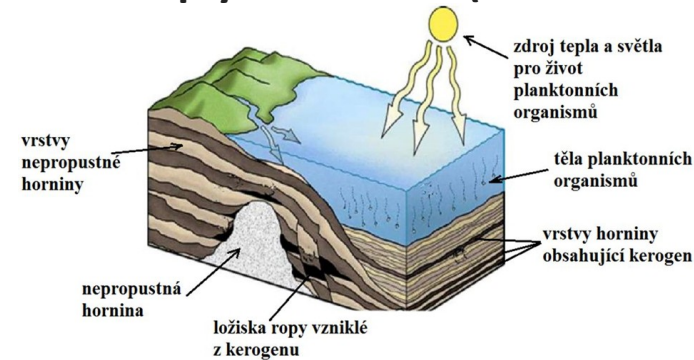


**Ropa** je hnědá až nazelenalá hořlavá olejovitá kapalina složená z kapalných (směs uhlovodíků a aromatických sloučenin), plyných (ethan, methan, oxid uhličitý a další) a pevných komponent (například parafiny). Vznikla z odumřelých mořských mikroorganismů a drobných živočichů před mnoha miliony lety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

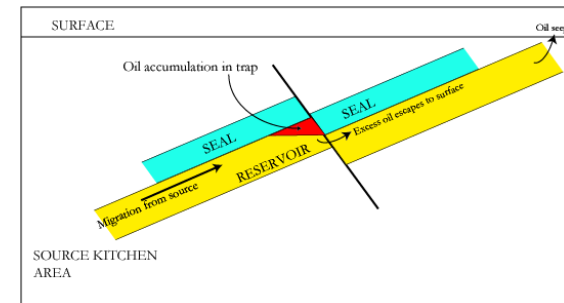


Organický materiál se vlivem tepla a tlaku přeměnil nejprve na kerogen a pak na ropu a zemní plyn. Ropa se začíná tvořit při cca 60 °C termogenickým rozpadem (krakováním) kerogenu (polymerní organický materiál). Tento proces pokračuje až do cca 120 °C. Při cca 100 °C začíná tvorba plynu, která pokračuje zhruba do 200 °C. Teplotnímu intervalu tvorby ropy se říká **ropné okno (60–120 °C)**. Teplotnímu intervalu tvorby plynu se říká **plynové okno (100–200+ °C)**.

Ropa a plyn dále **migrují** buď podél geologických zlomů nebo podél porézních sedimentárních vrstev. Typické příklady nosných vrstev při laterální migraci jsou porézní pískovce, některé vápence nebo i zvětralé vyvřelé horniny. Poslední fáze je zachycení migrující ropy a plynu v tzv. ropné pasti, čímž vzniká jejich současné naleziště



Ropná past sestává z porézních hornin, které jsou v nadloží a po stranách utěsněné horninami nepropustnými. Srdcem ropné pasti je pak vlastní porézní hornina (tzv. kolektorová hornina), kde se migrující ropu a plyn nahromadí.



# REKTIFIKACE ROPY

FRAKČNÍ DESTILACE K ROZDĚLENÍ SMĚSI UHLOVODÍKŮ PODLE TEPLoty  
VARU

DESTILACE:    ATMOSFÉRICKÁ A VAKUOVÁ

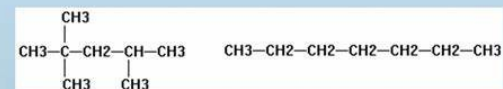
ZAŘÍZENÍ: REKTIFIKAČNÍ KOLONA

FRAKCE:				%
	BENZÍNOVÁ	40 – 180°C	C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub>	20 - 30
	PETROLEJOVÁ	180 – 250°C	C <sub>9</sub> – C <sub>13</sub>	5 - 15
	PLYNOVÉ OLEJE (NAFTA)	250 – 320°C	C <sub>12</sub> – C <sub>16</sub>	15 - 25
	MAZACÍ OLEJE	250 – 320°C	C <sub>15</sub> – C <sub>30</sub>	
	DESTILAČNÍ ZBYTEK (MAZUT)	NAD 300°C	C <sub>30</sub> – C <sub>40</sub>	40 - 50

**Krakování** ropy je tepelný rozklad uhlovodíků s delším řetězcem na uhlovodíky s kratším řetězcem. Dochází ke štěpení vazeb C-C a vznikají kapalně a plynně 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



## Korňa (Kysuce, Slovensko)

Ojedinělý přírodní povrchový vývěr lehké ropy s pozvolným odtokem a občasnými výrony samozapalujícího se metanu. Přestože dosavadní výzkumy potvrdily, že se jedná o velmi kvalitní ropu, nebylo zde prokázáno takové množství, aby se vyplatila její průmyslová těžba (pramen dává za hodinu jenom jeden kubík ropy). Místní obyvatelé používali ropu do lampiček ještě po druhé světové válce, než do vsi zavedli elektřinu. V roce 1984 byl **Korňanský ropný pramen** prohlášen za přírodní památku.





## Asfaltové jámy v La Brea (California, USA)

**La Brea Tar Pits** či **Rancho La Brea** jsou asfaltová jezírka v Los Angeles v Kalifornii. Jsou součástí Hancock Park v Miracle Mile v Los Angeles. Tekutý asfalt zde pronikal na zemský povrch a jeho hladina byla obvykle překryta vrstvičkou vody, listí nebo prachu. Desítky tisíc let byl asfalt smrtelnou pastí pro živočichy. Nachází se zde významná naleziště fosilních pozůstatků mnoha pleistocénních druhů zvířat i rostlin.

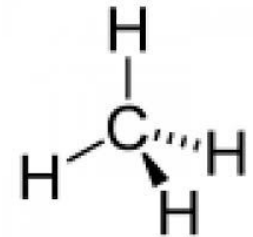
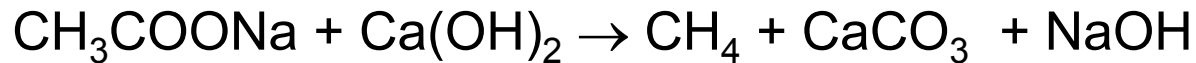


# Methan CH<sub>4</sub>,

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:

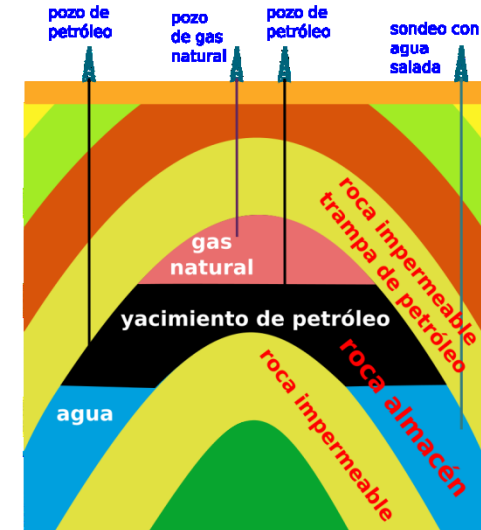
- zahříváním směsi



**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 <sub>4</sub>	98,4
Etan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,4
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,2
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1
Kyslík	O <sub>2</sub>	0,006
Dusík	N <sub>2</sub>	0,81
Oxid uhličitý	CO <sub>2</sub>	0,1
Síra	S	0,2 mg.m <sup>-3</sup>

Rusko



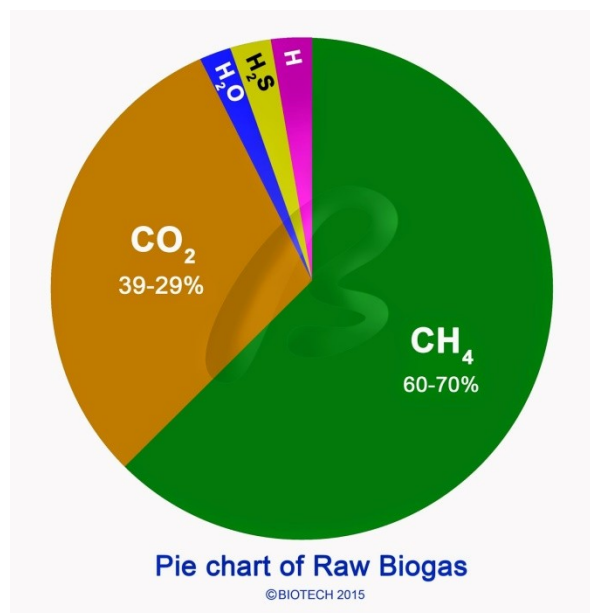
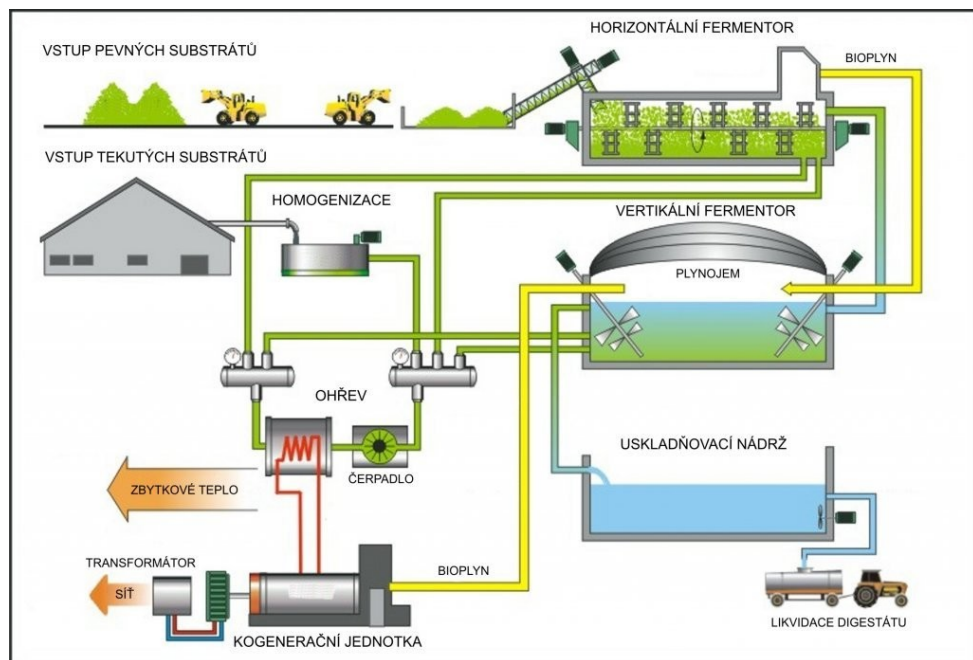
**Karbonizační (koksárenský) plyn** se zpracovává (odstraněním amoniaku  $\text{NH}_3$ , benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$ , naftalenu  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  aj.) na **svítiplyn**. Ten se dříve využíval pro svícení (odtud název, plynové osvětlení využívala mnohá města v 19. a 20. století) či pro vaření (plynové sporáky). Kvůli přítomnosti jedovatého oxidu uhelnatého  $\text{CO}$  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).

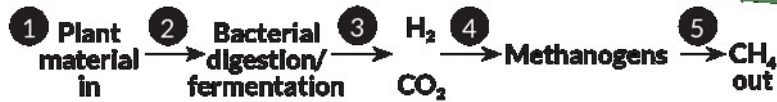
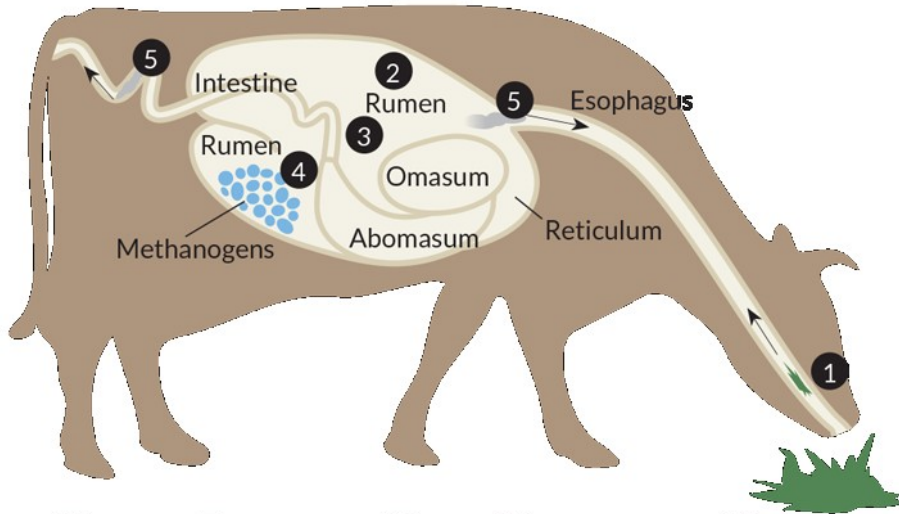


**Bioplyn** je plyn produkovaný během anaerobní digesce organických materiálů a skládající se zejména z methanu ( $\text{CH}_4$ ) a oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ).

## 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**).





Pšoukající krávy vyhodily do povětří kravín. Stačila jedna jiskra

**FLATULENCE TAX**



	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



Německou vesničkou Rasdorf otřásl v pondělí výbuch. Viníkem bylo devadesát nadmutých krav, které kravín naplnily metanem. Dilo 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 střeška 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 ([vice čtěte zde](#)).

Zdroj: iDNES.cz

## Přírodní vývěry zemního plynu

**Chiméra** (řecky *Χίμαιρα*, turecky Yanartaş „hořící skála“) je přírodní vývěr zemního plynu známý již z období starověku. Nachází se v bývalé provincii Lycia v dnešním Turecku, asi 70 km jihojihozápadně od Antalye, poblíž zbytků antického města Olympos a vesnice Cirali.



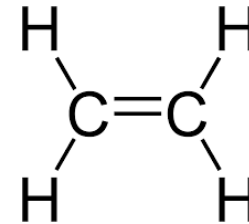
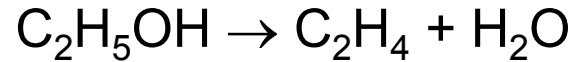
**Focul viu** (*Živý oheň*) je přírodní vývěr zemního plynu na okraji vesnice Terca v podhůří Penteleu v župě [Buzău](#) v Rumunsku.



# Ethen (ethylen) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

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

Příprava: z etanolu zahříváním s konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



= nejjednodušší rostlinný hormon (urychluje zrání ovoce a zeleniny)



## Increase ethylene

### Fruits

- Low soil N content
- High soil N content

### Leaves

- Low leaf N content
- Leaf yellowing induced by N deficiency

### Roots

- High or low N content
- Hypoxia and low N

## Decrease ethylene

### Flowers

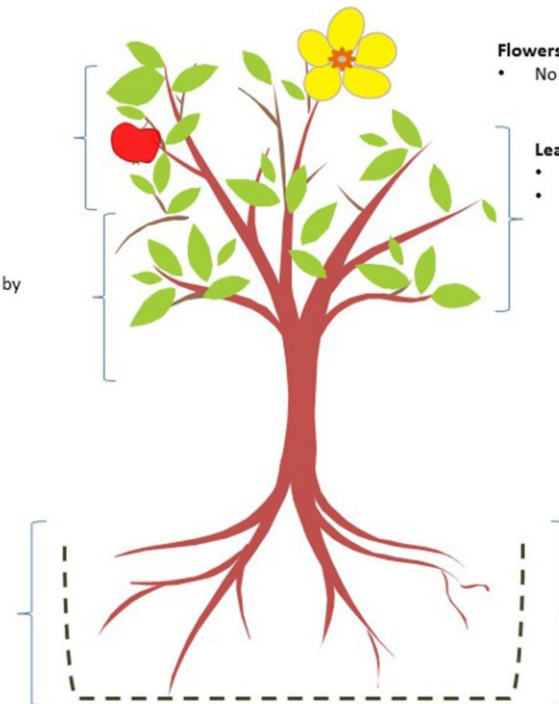
- No significant information available

### Leaves

- Optimal soil N content
- Good ratio C/N in leaf

### Roots

- Optimal soil N content
- Anoxia and low N



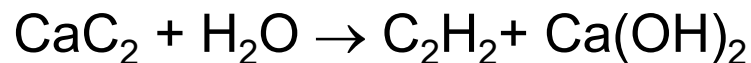
## Ethin (acetylen) $C_2H_2$

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



Příprava  $C_2H_2$ :

- reakcí  $CaC_2$  s  $H_2O$ :



- 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).

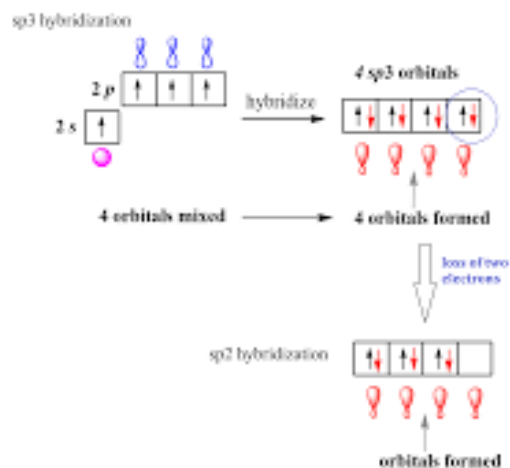
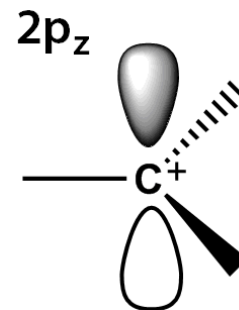
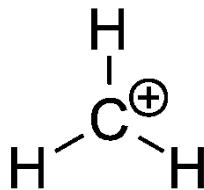
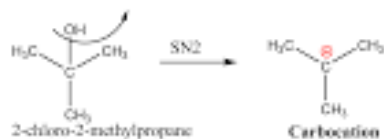
Použití:

organická syntéza („Reppeho chemie“)

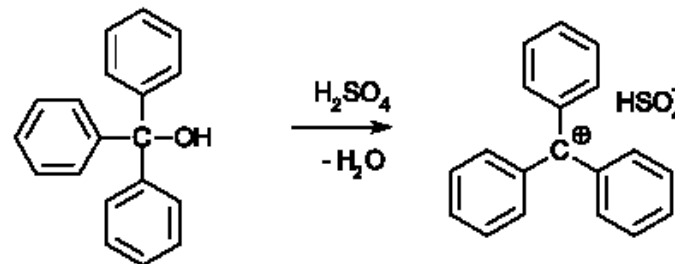
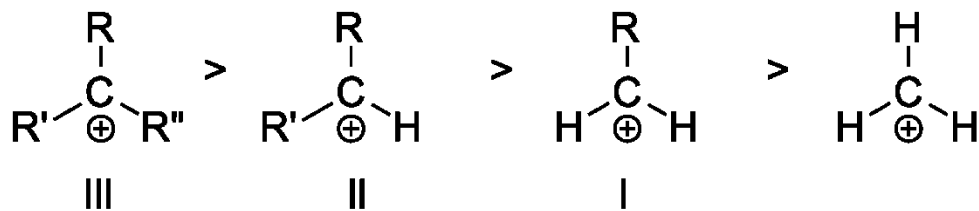
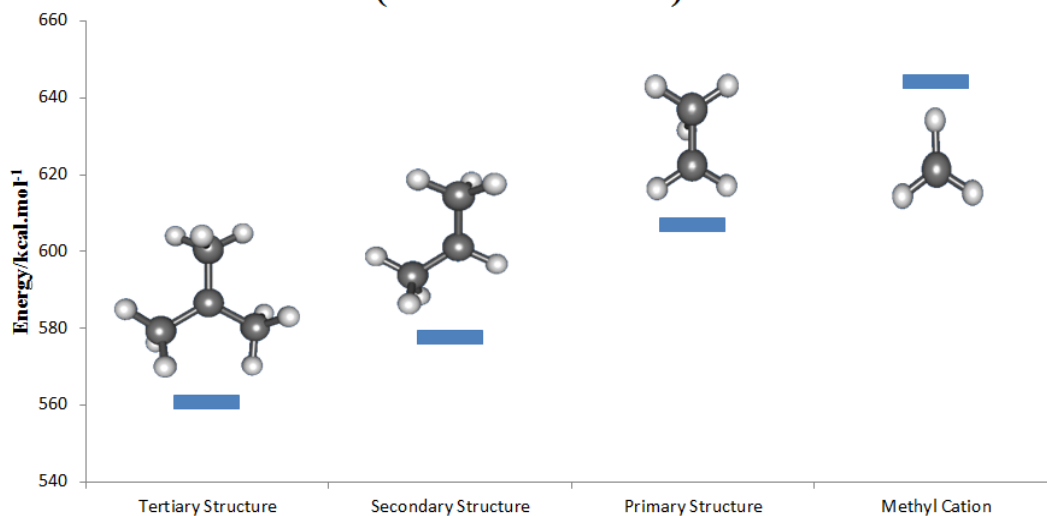
kyslíko-acetylenové autogenní svařování a řezání



# Karbenium (methenium)



Relative formation energy of carbocations (B3LYP/6-31++G\*\*)

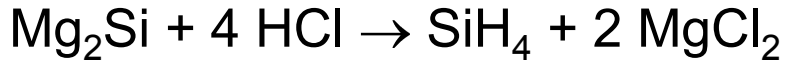


Pořadí stability terciárního (III), sekundárního (II) a primárního (I) alkylkarbeniového iontu

# Křemík

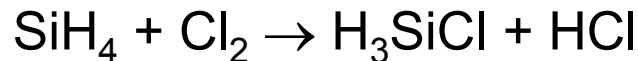
**Silany**  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  - analoga alkanů, avšak podstatně méně stálé, monosilan a disilan jsou plyny, trisilan a tetrasilan kapaliny, vyšší silany tuhé látky

Příprava, např.:

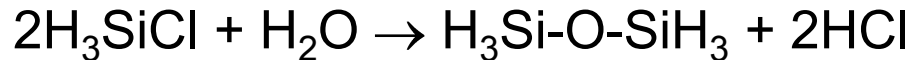


= silná reduk. činidla, na vzduchu silany samozápalné (výjimka je monosilan)

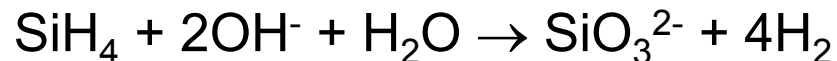
- s halogeny reagují explozivně, za katal. účinku  $\text{AlCl}_3$  lze získat halogensilany:



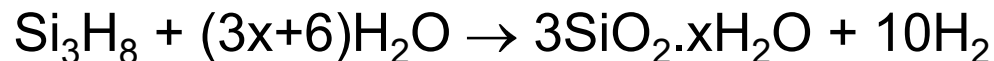
- halogensilany se vodou rozkládají na siloxany, látky podobné etherům:



- silany v alk. roztoku hydrolyzují:



- s vodou reagují za vzniku gelu kys. křemičité:



## **Germanium:**

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

## **Cín:**

Stannan  $\text{SnH}_4$  - nestálý, jedovatý plyn

## **Olovo:**

Plumban  $\text{PbH}_4$  - nestálý, jedovatý plyn

# Karbidy

- binární sloučeniny uhlíku s elektropozitivními prvky, tuhé, netěkavé látky, podle charakteru vazby mezi uhlíkem a kovem.

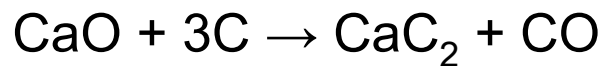
		Carbon affinity										Carbide type			Structure						
		A Strong		A Weak		Covalent		Saline		Metallic		Simple		Complex		Only under extreme conditions					
1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	H	Li	Be	Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	B	C	N	O	F	Ne
2																Al	Si	P	S	Cl	Ar
3																					
4	K	Ca														Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr														In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*													Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

## 1) Karbidy iontové:

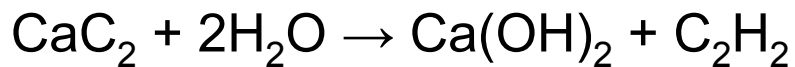
- pouze s nejvíce elektropozitivními kovy, v kryst. mřížce se vyskytuje acetylidová skupina  $C_2^{2-}$ . Lze je považovat za soli acetyleny  $C_2H_2$  (acetylidy), hydrolyzují se za uvolnění acetyleny.

## Acetylid vápenatý (karbid vápenatý)

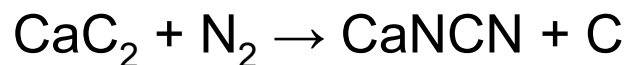
se průmyslově vyrábí z koksu, uhlí a oxidu vápenatého při vysoké teplotě (cca 2 000 °C) bez přístupu vzduchu v elektrické obloukové peci.



Výroba ethynu (acetylenu)

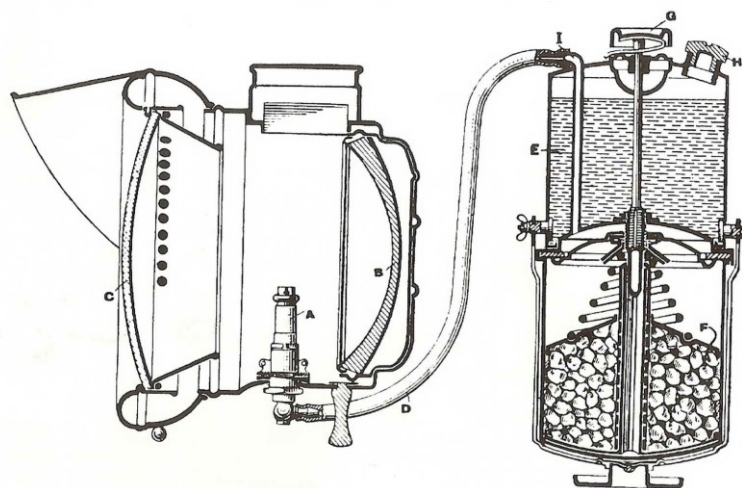


Výroba dusíkatého vápna



V ocelářství odsíření železa a jako redukční činidlo

## Acetylenová (karbidová) lampa



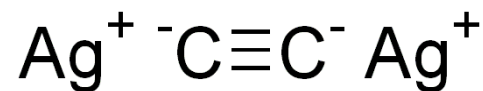
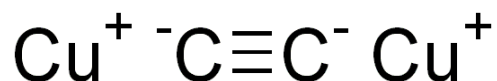
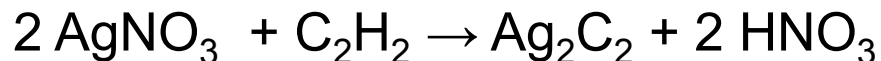
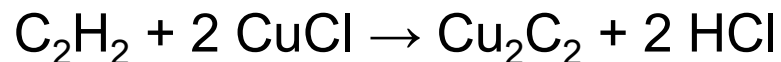
## 2) Karbidy kovalentní :

- např.  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  apod.
- karbidy nehydrolyzují, některé z nich jsou **explozivní**

Z tohoto důvodu se nedoporučuje pracovat s plyným 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:

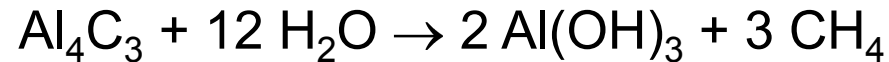
zaváděním acetylenu do roztoků solí (produkty jsou nerozpustné ve vodě)



### 3) Polymerní karbidy s tetraedricky koordinovaným atomem uhlíku C<sup>IV</sup>:

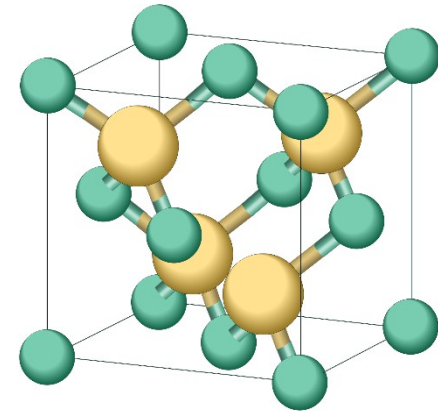
- prostorová síť vazeb
- formálně soli methanu s málo elektropoz. kovy
- neobyčejně tvrdé, těžkotavitelné a málo reaktivní.

Některé karbidy schopné se za horka hydrolyzovat:



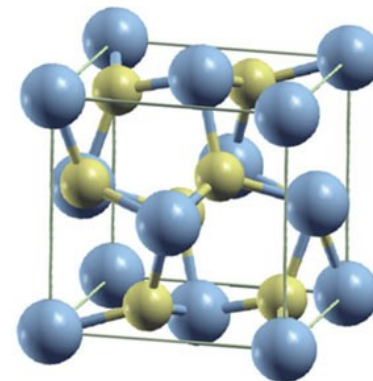
#### Karbid křemičitý (karborundum) SiC

- 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 meziatomových dutin malé atomy uhlíku
- většinou nestechiometrické, 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:

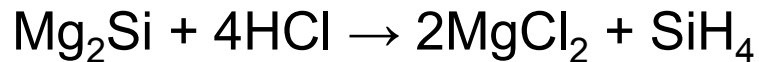
1. *samostatné atomy křemíku*, které existují v elektricky vodivých silicidech mědi ( $\text{Cu}_5\text{Si}$ ), vanadu, chromu a manganu ( $(\text{V,Cr,Mn})_3\text{Si}$ ), železa ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ), manganu ( $\text{Mn}_3\text{Si}$ ), a v nevodivých silicidech  $(\text{Mg,Ge,Sn,Pb})_2\text{Si}$ ,  $(\text{Ca,Ru,Ce,Rh,Ir,Ni})_2\text{Si}$
2. *křemíkové dvojice  $\text{Si}_2$* , které existují v silicidech uranu ( $\text{U}_3\text{Si}_2$ ), 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  $\beta$ -USi<sub>2</sub> a u silicidů lanthanoidů a dalších aktinoidů a ve zvrásněné podobě u silicidu vápníku CaSi<sub>2</sub>
6. *otevřené trojrozměrné skelety atomů Si*, které existují v silicidech stroncia SrSi<sub>2</sub>, thoria ThSi<sub>2</sub> a uranu  $\alpha$ -USi<sub>2</sub>

### **Silicid hořečnatý Mg<sub>2</sub>Si**

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



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 uhličitě nepodléhají hydrolytickému rozkladu

**Tetrafluormethan** (fluorid uhličitý)  $\text{CF}_4$

- bezbarvý, velmi stálý plyn

**Tetrachlormethan** (chlorid uhličitý)  $\text{CCl}_4$ ,

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



**Freony** (halony)

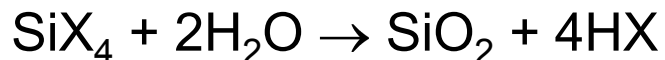
**Hexafluorbenzen** ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) – standard pro NMR spektrometrii

**Hexabrombenzen** ( $\text{C}_6\text{Br}_6$ ) – retardant hoření

**Hexachlorbenzen** ( $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ) – jed, karcinogen

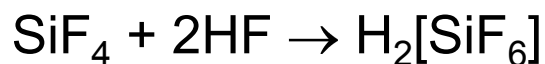
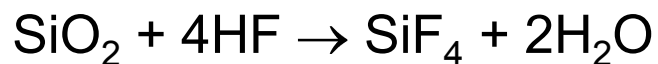
## Křemík

- halogenidy křemičité a tetrahalogenidy dalších prvků skupiny podléhají hydrolýze  $\text{SiX}_4$  (X = halogen)
- fluorid (plyn), chlorid a bromid (kapaliny), jodid (tuhá kryst. látka), všechny halogenidy bezbarvé, ve vodě hydrolyzují:



- v nadbytku halogenidových aniontů výraz. tendence k tvorbě komplexů typu  $\text{MX}_6^{2-}$  (především u fluoridů)

**Fluorid křemičitý  $\text{SiF}_4$**  a kys. hexafluorokřemičitá  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  vznikají např. při leptání skla :

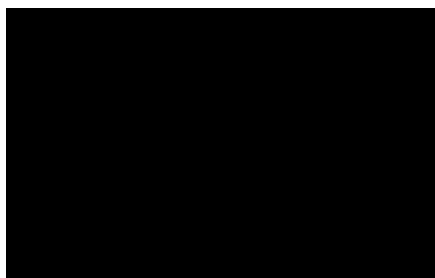


Z tohoto důvodu se kyselina fluorovodíková nesmí přechovávat ve skleněných či křemenných nádobách.

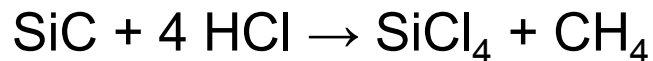


## Kyselina hexafluorokřemičitá

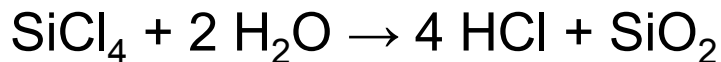
- silná kyselina, vylučuje se z vodných roztoků jako dihydrát
- soli, hexafluorokřemičitany mají antiseptické vlastnosti



**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:



Chlorid křemičitý reaguje s vodou:

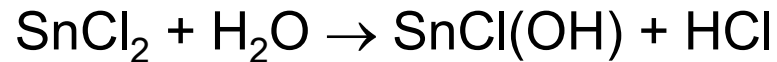


Velmi čistý chlorid křemičitý se používá na výrobu fotovoltaických článků.

## Halogenidy germania, cínu a olova

- halogenidy typu  $\text{MX}_4$  ale i  $\text{MX}_2$ , 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:



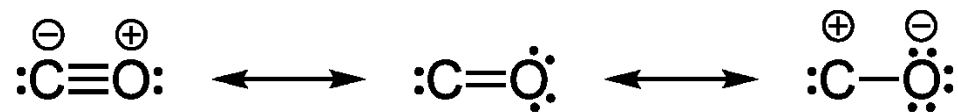
Halogenidy **olovičité** jsou oxidoredukčně nestálé,  $\text{PbBr}_4$  a  $\text{PbI}_4$  neexistují (oxidační působení  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ ), halogenidy **olovnaté** jsou stálé, krystalické, bezbarvé (kromě žlutého  $\text{PbI}_2$ ) málo rozpustné látky

# Oxosloučeniny

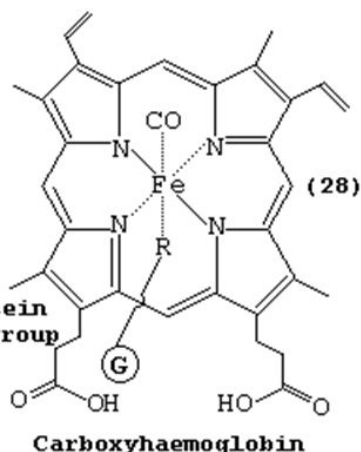
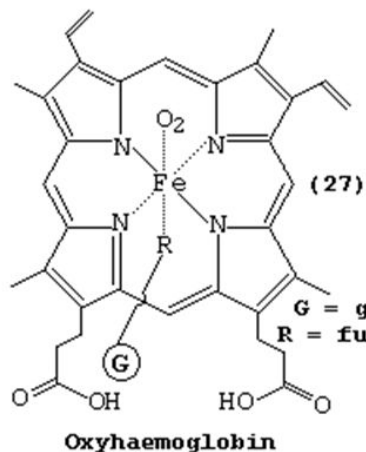
Uhlík:

## Oxid uhelnatý CO

- jedovatý, bezbarvý plyn, bez zápachu, spalováním organických sloučenin v nedostatku kyslíku



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



G = globin protein  
R = functional group

Vzniká při nedokonalém spalování, je obsažen v koksárenském plynu, svítiplynu, syntézním plynu (syngas) a ve výfukových plynech spalovacích motorů.

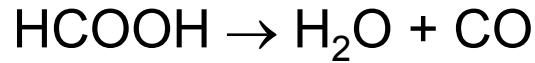


# Ďáblův hřbitov

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 vyšoké koncentrace oxidu uhelnatého. Jde zřejmě o důsledek podzemního požáru uhelné sloje, iniciované nejspíš dopadem Tunguzského meteoritu.



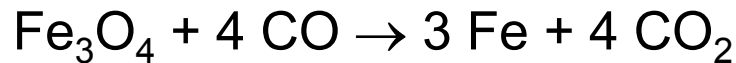
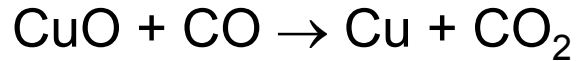
**Příprava:** přikapávání HCOOH do horké konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



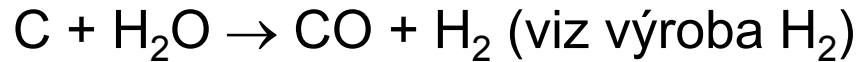
- ve vodě málo rozpustný, s roztoky hydroxidů reaguje za vzniku mravenčanů:



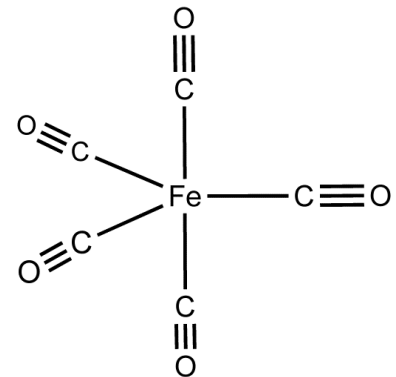
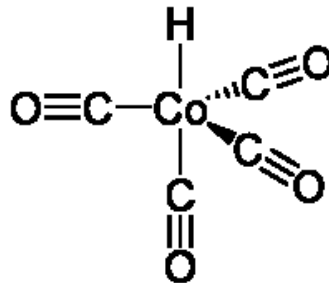
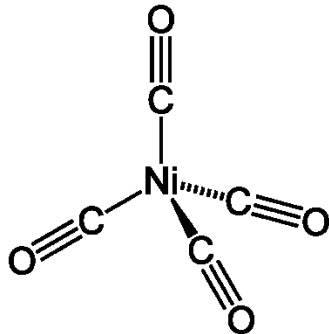
CO má výrazné reduk. vlastnosti:



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



- za zvýšené teploty reaguje s přechodnými kovy za vzniku karbonylů kovů M(CO)<sub>x</sub>

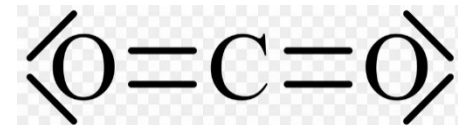




## Oxid uhličitý CO<sub>2</sub>

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

CO<sub>2</sub> je anhydridem H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



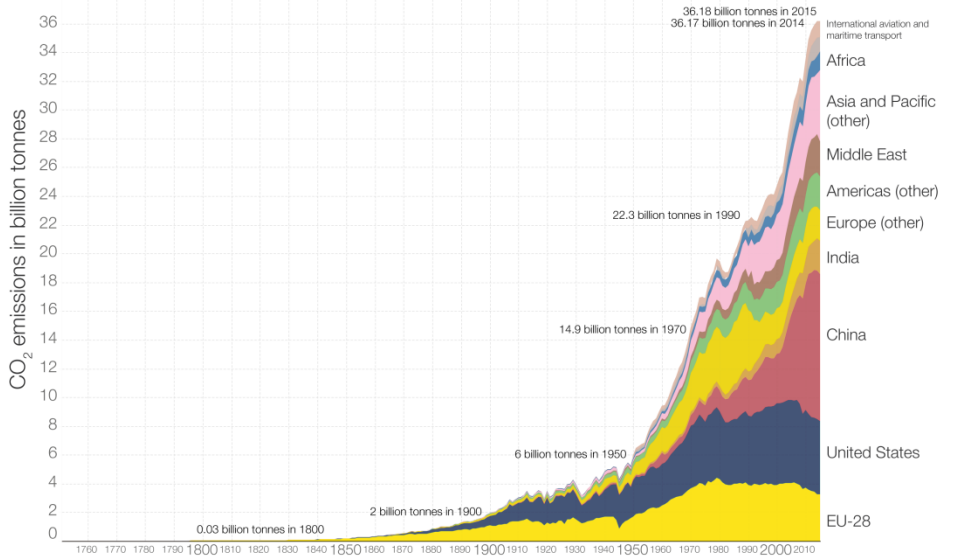
Lze jej snadno zkapalnit a převést do tuhého stavu

- tzv. **suchý led**.



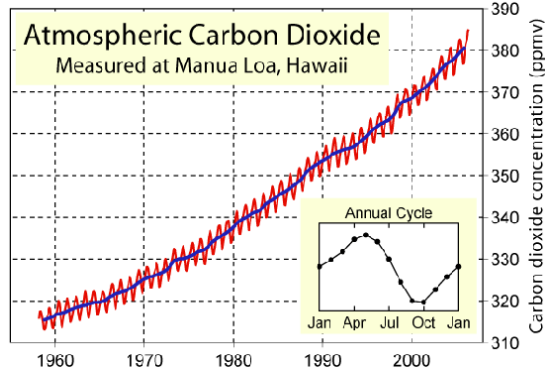
**Výskyt** - v atmosféře a v minerál. vodách, hromadění v atmosféře jednou z příčin tzv. skleníkového efektu ("*greenhouse effect*"), tepelná kapacita oxidu uhličitého je 6× vyšší v porovnání se vzduchem samotným;

Global CO<sub>2</sub> emissions by world region, 1751 to 2015  
Annual carbon dioxide emissions in billion tonnes (Gt).



Data source: Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC); aggregation by world region by Our World In Data. The interactive data visualization is available at [OurWorldInData.org](http://OurWorldInData.org). There you find the raw data and more visualizations on this topic.

Licensed under CC-BY-SA.



## World CO<sub>2</sub> emissions

Figure 1. CO<sub>2</sub> emissions by sector

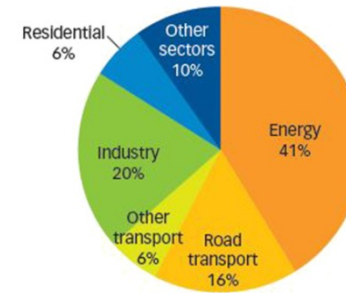
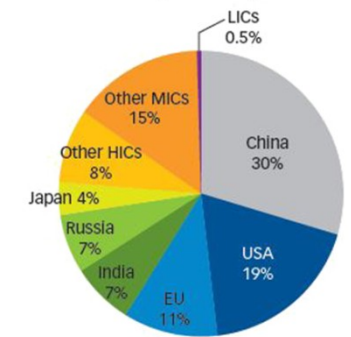
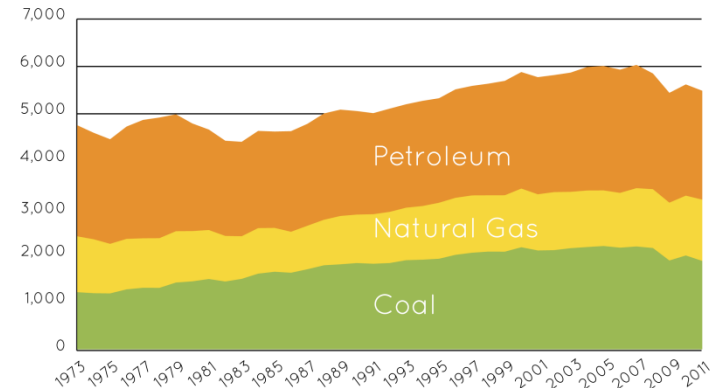


Figure 2. Energy-related CO<sub>2</sub> emissions by country



IEA 2012

## Carbon Dioxide Emissions from Fossil Fuels (million metric tons)

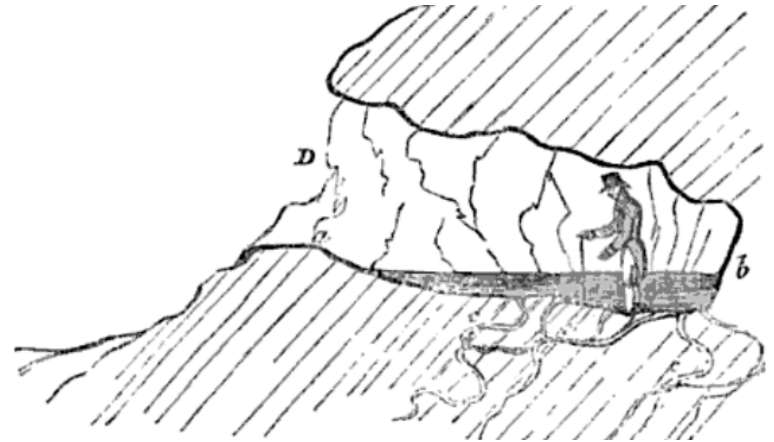
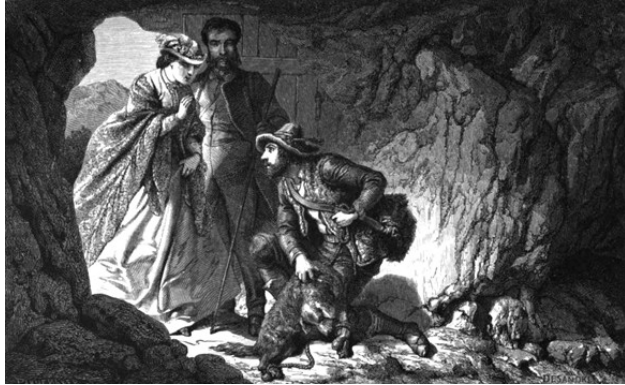


IEA INSTITUTE FOR ENERGY RESEARCH

Source: Energy Information Administration, Monthly Energy Review, Table 12.1 [http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec12\\_3.pdf](http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/pdf/sec12_3.pdf)

## Grotta del cane (Pozzuoli, Neapolsko)

- uvnitř jeskyně se nachází fumarola z níž se uvolňuje  $\text{CO}_2$  vulkanického původu.  $\text{CO}_2$  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)  $\text{CO}_2$ . Plyn vytěsnil vzduch v okruhu cca 25 km od jezera. V okolních vesnicích zahynulo 1 746 lidí a 3 500 kusů dobytka.



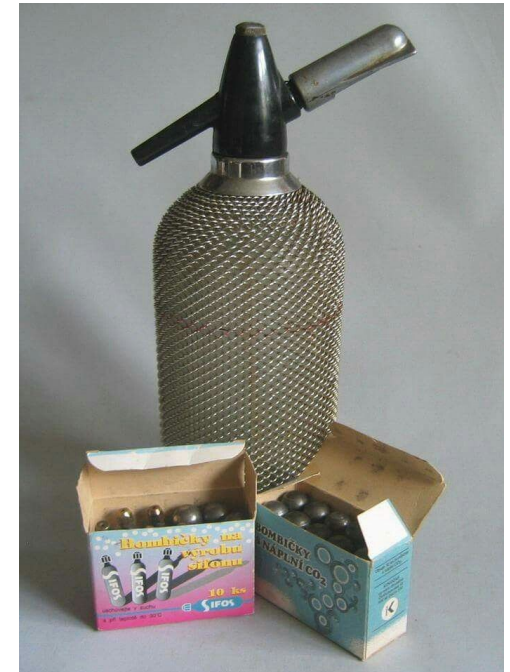
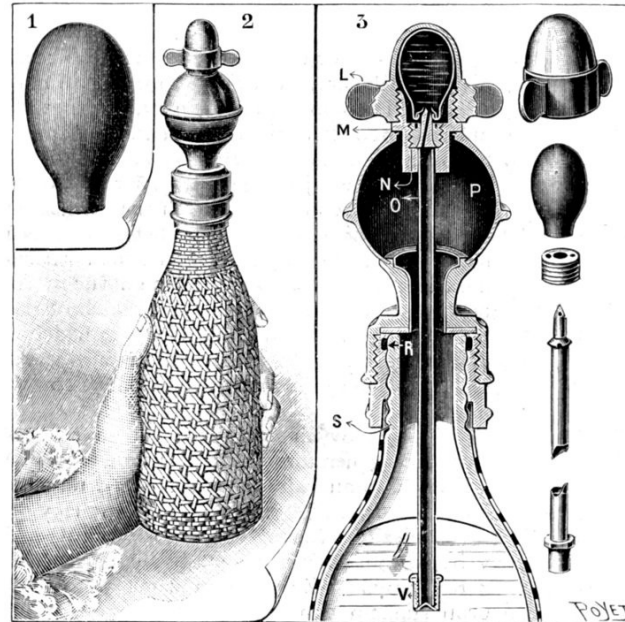
Výroba:

tepelným rozkladem vápence



## Kyselina uhličitá $\text{H}_2\text{CO}_3$

- slabá kyselina; při rozpouštění  $\text{CO}_2$  ve vodě pouze menší část  $\text{CO}_2$  zreaguje na kyselinu, větší část molekul rozpuštěného  $\text{CO}_2$  zůstane v roztoku ve formě hydratovaných molekul.



## Uhličitany a hydrogenuhličitany

- uhličitany alkalických kovů kromě  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  dobře rozpustné ve vodě, ostatní uhličitany málo rozpustné.
- uhličitany alkalických kovů reagují ve vodě alkalicky v důsledku hydrolytické rovnováhy:  
$$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$$
- připravují se zaváděním  $\text{CO}_2$  do roztoků hydroxidů
- hydrogenuhličitany obecně rozpustnější, známy jen u nejelektropozitivnějších kovů

## Uhličitan sodný $\text{Na}_2\text{CO}_3$

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 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

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

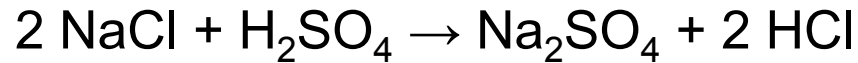
V domácnosti je soda používána jako změkčovač vody (váže ionty hořčíku a vápníku za vzniku nerozpustných uhličitanů).

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

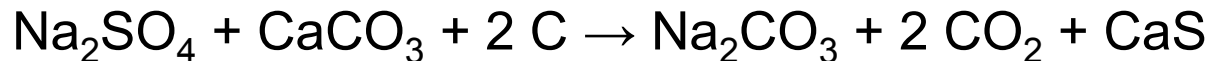
Výroba:

### ***Leblancův postup***

Na chlorid sodný se působí koncentrovanou kyselinou sírovou



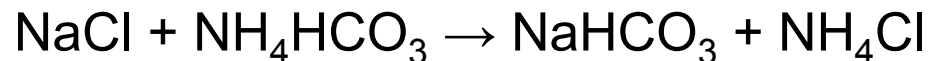
Síran sodný se poté smísí s vápencem a uhlím a taví se v peci:



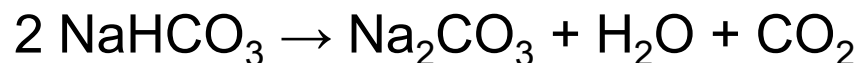
Z vychladlé taveniny je poté uhličitan sodný vyloužen vodou.

### ***Solvayův postup***

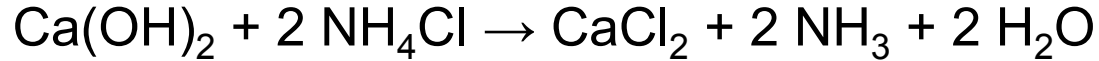
Reakcí hydrogenuhličitanu amonného a chloridu sodného ve vodném roztoku vzniká poměrně málo rozpustný hydrogenuhličitan sodný :



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):



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.



### ***Výroba z trony***

minerál trona,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 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 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 25 %  $\text{NaHCO}_3$ , 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<sub>3</sub>)

jedlá soda, soda bicarbona, je bílý prášek rozpustný ve vodě za vzniku roztoku se zásaditým pH.

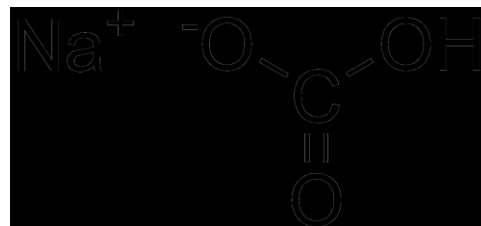
- součást kypřicích prášků do pečiva a šumivých prášků do nápojů (E500).
- součást náplně práškových hasicích přístrojů.
- antacidum při překyselení žaludku („pálení žáhy“). Ze stejného důvodu bývá součástí krmných směsí pro zvířata. Zlepšuje bachorovou výkonnost, stabilizuje pH bachoru snížením kyselosti prostředí.

Hydrogenuhličitan sodný je prekurzorem pro výrobu sody (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) tzv. Solvayovým procesem:



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, ...

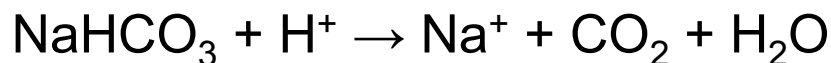
Jeho tepelný rozklad probíhá podle reakce:





**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:



Kyselé složky v kypřicím prášku jsou

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

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



Autorem současné formy kypřicího prášku je německý lékárník A. Oetker



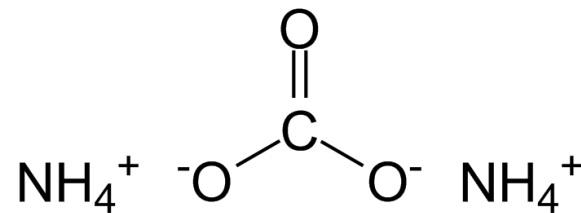
**Šumivé tablety** se rozpouštějí ve vodě za vzniku  $\text{CO}_2$ . Obsahují zdroj  $\text{CO}_2$ , nejčastěji  $\text{NaHCO}_3$ , a kyselou složku, nejčastěji kyselinu citronovou nebo kyselinu vinnou. Suché komponenty jsou smíseny a slisovány do tablet. Tablety jsou uchovávány v pevně uzavřeném obalu se sušidlem. Ve vodě dochází k rozpuštění a k reakci obou složek za vzniku bublinek  $\text{CO}_2$ .



## Uhličitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

bílá krystalická nebo práškovitá látka

- jako čichací sůl (pro křísení lidí, kteří omdleli)



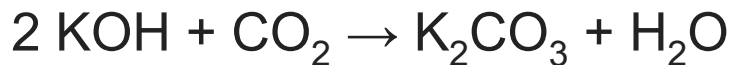
- v potravinářství se (společně s **hydrogenuhličitanem amonným**) označuje jako **E503**.

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

## Uhličitan draselný $\text{K}_2\text{CO}_3$

potaš, je bílá, silně hygroskopická sůl kyseliny uhličitě. 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.

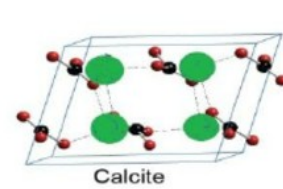
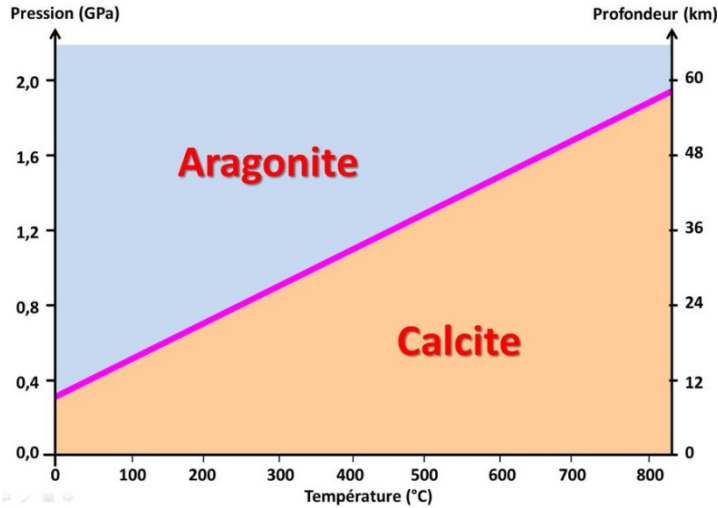
Vyrábí se reakcí hydroxidu draselného a oxidu uhličitěho



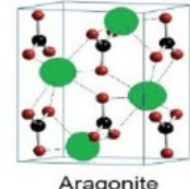
Dříve též loužením popela ze dřeva.

# Uhličitan vápenatý $\text{CaCO}_3$

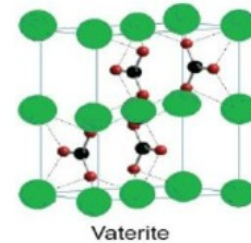
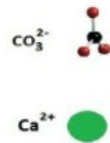
bílá krystalická látka, vyskytuje se v několika krystalických modifikacích



Calcite; occurs in the trigonal system



Aragonite; forms in the orthorhombic system

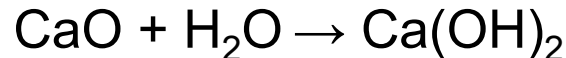


Vaterite; belongs to the hexagonal crystal system

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

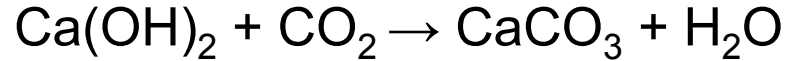


$\text{CaO}$  (pálené vápno) reaguje s vodou za vzniku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – hašeného vápna:

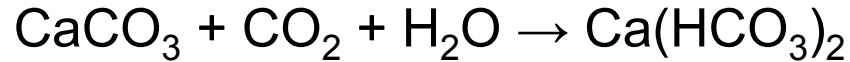


Hydroxid vápenatý je málo rozpustný ve vodě a jeho rozpustnost ve vodě s rostoucí teplotou na rozdíl od většiny pevných látek klesá.

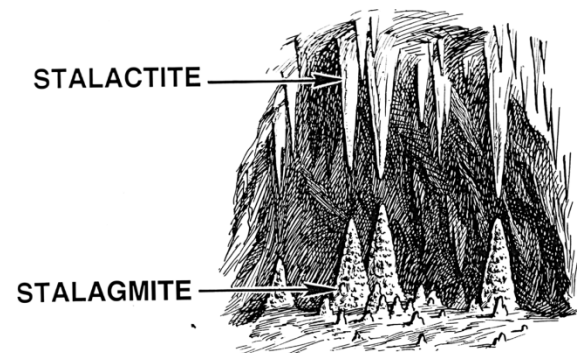
Při tuhnutí malty dochází k reakci hydroxidu vápenatého s oxidem uhličitým přítomným ve vzduchu:



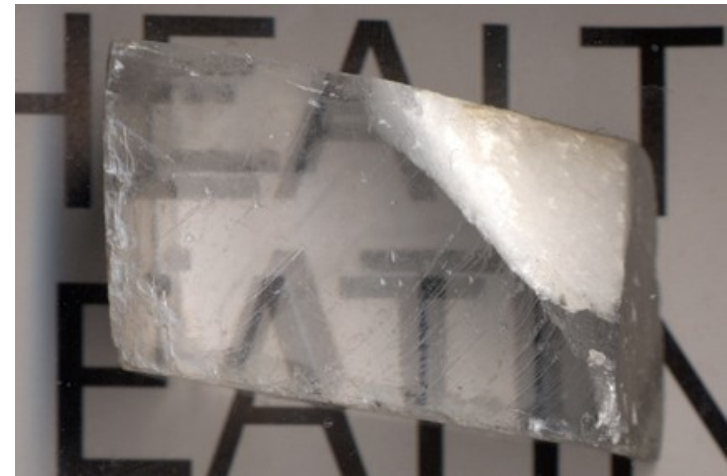
V přírodě se  $\text{CaCO}_3$  vyskytuje ve formě **vápence**. Je prakticky nerozpustný ve vodě. Pokud je ve vodě protékající přes vápencové skály rozpuštěn oxid uhličitý, dochází k přeměně nerozpustného uhličitanu vápenatého na rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý:



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:

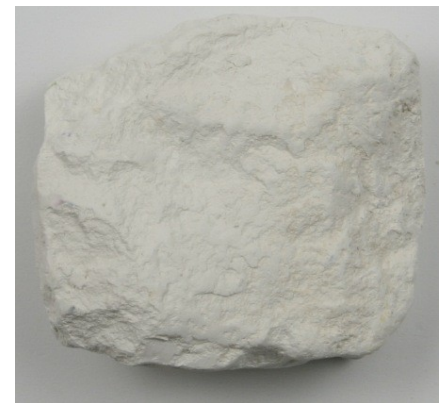


**Islandský vápenec** – čirý, chemicky čistý kalcit, při průchodu světelného paprsku dochází k dvojlomu. Tohoto jevu prý využívali Vikingové při navigaci lodí k určení polohy Slunce při zamračené obloze.



**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 křída jako psací potřeby (dnes je však převážná část křída na tabuli vyráběna ze sádrovce) nebo k výrobě leštících prášků.



**Hydrogenuhlíčan vápenatý a hořečnatý** způsobují přechodnou tvrdost vody. Tu lze na rozdíl od tvrdosti trvalé (působena sírany obou prvků) odstranit varem. Rozpustné hydrogenuhlíčitaný se rozkládají a přecházejí na nerozpustné uhličitany (tzv. „vodní kámen“).

**Dolomit**  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (uhlíčan 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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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.

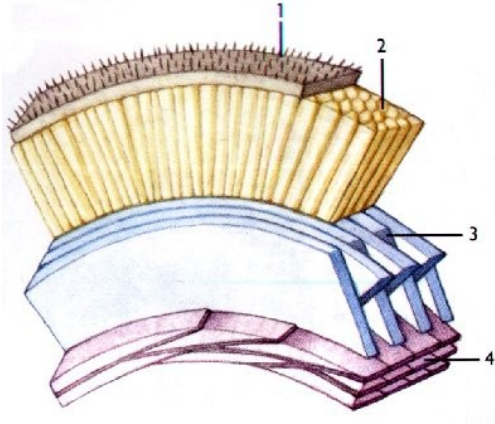
**Mramory** (krystalické vápence) jsou přeměněné karbonátové horniny, které vznikly rekrystalizací původních vápenců nebo méně často dolomitů (krystalické dolomity). K přeměně dochází za vysoké teploty a tlaku. Mramory bývají hruběji zrnité než jemnozrnné vápence. Kalcitické mramory (krystalické vápence) 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

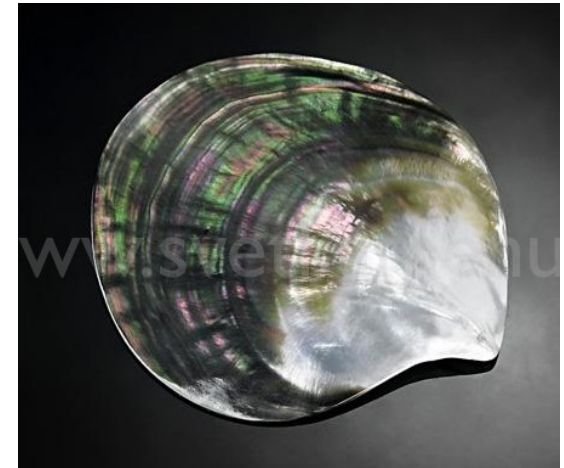


### Skladba schránek.

Periostrakum z konchiolinu (1).

Ostrakum z kalcitu (2) a z aragonitu (3).

Hypostrakum (perleťová vrstva) z aragonitu a konchiolinu (4).

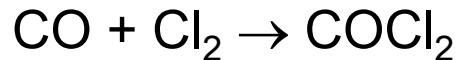


**Perla** vzniká z cizí částičky, která se dostane dovnitř schránky perlorodky nebo i jiného mlže (může to být zrníčko písku nebo malý cizopasník) a obalí se perleť. První vrstvu tvoří konchiolin, který drží pohromadě následující vrstvy perleť.

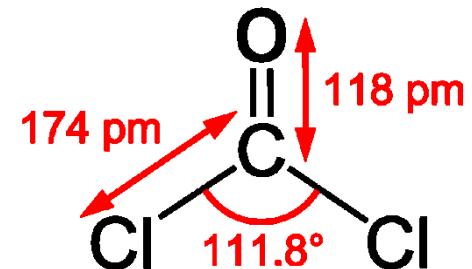


## Fosgen $\text{COCl}_2$

- chlorid karbonylu, dichlorid kys. uhličitě (b. v. cca  $8\text{ }^\circ\text{C}$ ):



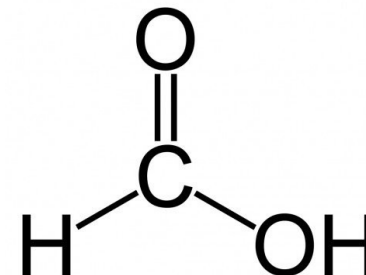
- prudce jedovatý, dusivý plyn (v 1.svět. válce použit jako bojová látka) páchnoucí po shnilém ovoci,
- používá se k syntézám v org. chemii.



## Kyselina mravenčí $\text{HCOOH}$

- bezbarvá, štiplavě páchnoucí kapalina
- středně silná jednosytná kyselina, s vodou se mísí neomezeně
- teplem se rozkládá na  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2\text{O}$

V přírodě je vylučována některými druhy mravenců a je obsažena žahavých chloupkách kopřiv



## Kyselina šťavelová (oxalová) (COOH)<sub>2</sub>

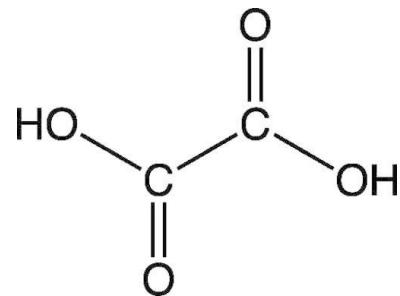
kryst. látka rozkládající se teplem či dehydrat. činidly:



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

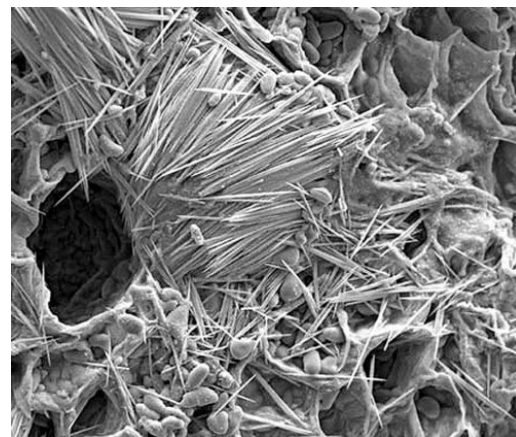
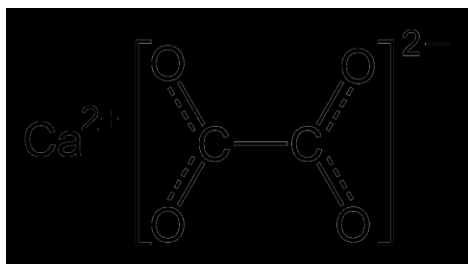
dobře definované krystaly

⇒ odměrný standard pro acidobazické titrace



## šťavelany

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



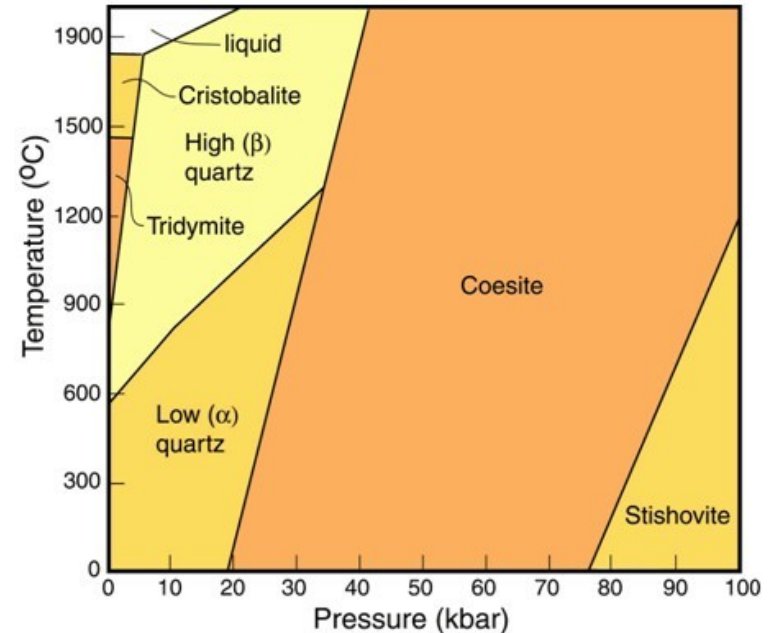
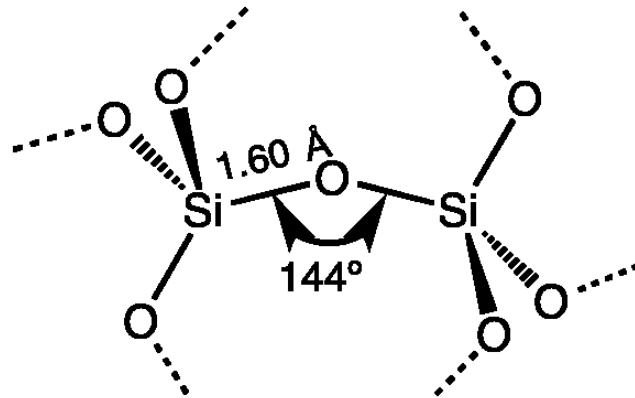
*Dieffenbachia maculata* - stonek i jiné části rostliny obsahují krystaly šťavelanu vápenatého.

# Křemík

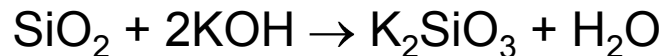
## Oxid křemičitý $\text{SiO}_2$

- 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  $\alpha$ -křemene, který je součástí např. žuly a pískovce.



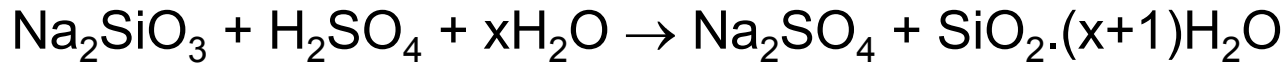
- tavením s hydroxidy alk. kovů vznikají křemičitany:



- křemičitany alk. kovů rozpustné ve vodě, ostatní nerozpustné, chemicky odolné látky
- křemičitany jsou soli velmi slabé **kyseliny křemičité** -  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

## Kyselina křemičitá $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

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



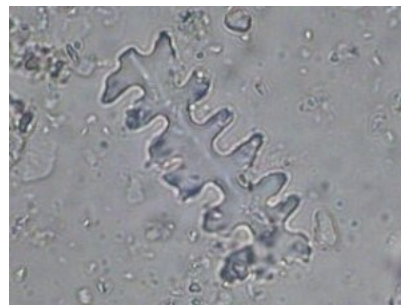
- dehydratací (zahřátím) gelu kyseliny křemičité vznikne

**silikagel** - univerzální sušidlo

- snadná regenerace  $\Rightarrow$  zahřátím na  $180^\circ\text{C}$  se voda uvolní

- impregnuje se  $\text{CoCl}_2$  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/cm<sup>3</sup>, 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  $\text{SiO}_4$ , které jsou mezi sebou různým způsobem vázány. Kromě křemičitanů s izolovanými tetraedry  $\text{SiO}_4^{4-}$  (např. olivín  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) existuje řada **polykřemičitanů**.

Spojováním  $\text{SiO}_4$  vznikají různé struktury, ve všech strukturách platí, že dva sousedící tetraedry  $\text{SiO}_4$  mají společný vrchol:

- křemičitany s **ostrůvkovitou** strukturou → spojením několika  $\text{SiO}_4$  (obvykle 3 či 6) do cyklické struktury,  $\text{SiO}_4$  jednotky mají 2 společné vrcholy, např. anionty  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$
- křemičitany s **řetězovitou** strukturou → spojením  $\text{SiO}_4$  do dlouhých řetězců,  $\text{SiO}_4$  jednotky mají 2 společné vrcholy, anionty  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$
- křemičitany s **vrstevnatou** strukturou → propojení  $\text{SiO}_4$  v celé ploše,  $\text{SiO}_4$  jednotky mají 3 společné vrcholy, anionty  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_n$
- křemičitany s **prostorovou** strukturou →  $\text{SiO}_4$  jednotky mají 4 společné vrcholy,  $(\text{SiO}_2)_n$
- křemičitany v nichž část atomů Si je nahrazena Al tvoří též *prostorové* sítě → hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou: např. živce (orthoklas  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

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)

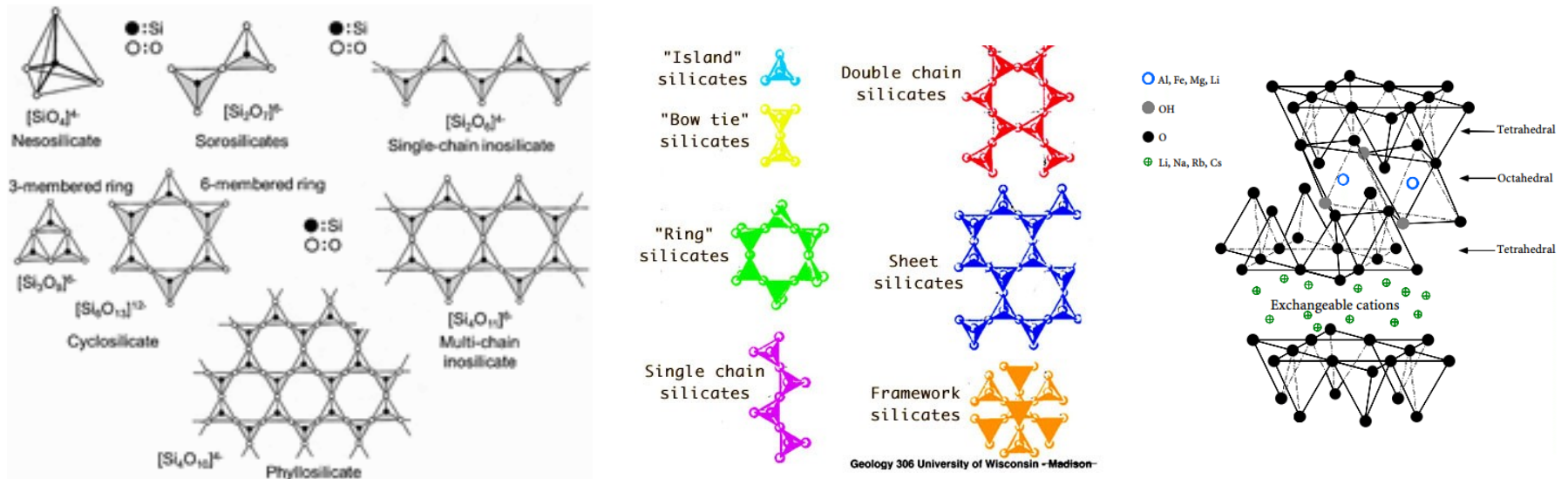
**cyklosilikáty** (kruhové křemičitany) – beryl, turmalín

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

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

**fylosilikáty** (vrstevné křemičitany) – jílové, slídové a chloritové minerály

**tekto-silikáty** (skeletové křemičitany) – živce, zeolity, přírodní modifikace  $\text{SiO}_2$ .

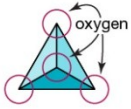




**Structural linkage schemes among silicates**

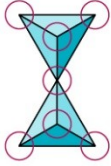
**Nesosilicates**

Unit composition:  $(\text{SiO}_4)^{4-}$   
 Example: olivine,  
 $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$



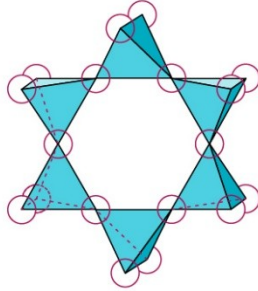
**Sorosilicates**

Unit composition:  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$   
 Example: hemimorphite,  
 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



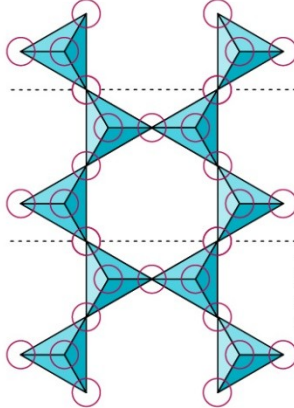
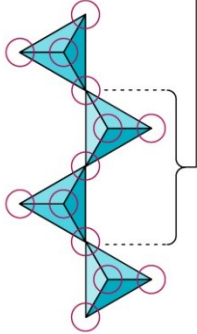
**Cyclosilicates**

Unit composition:  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$   
 Example: beryl,  
 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$



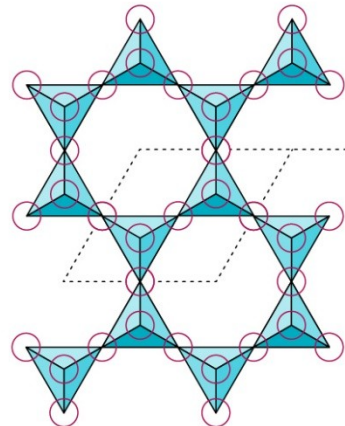
**Inosilicates (single chain)**

Unit composition:  $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$   
 Example: pyroxene—e.g.,  
 enstatite,  $\text{MgSiO}_3$



**Inosilicates (double chain)**

Unit composition:  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$   
 Example: amphibole—e.g.,  
 anthophyllite,  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

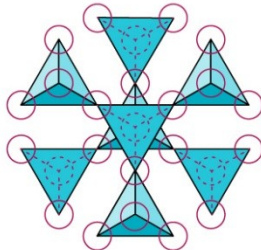


**Phyllosilicates**

Unit composition:  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$   
 Example: mica—e.g.,  
 phlogopite,  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

**Tectosilicates**

Unit composition:  $(\text{SiO}_2)^{0}$   
 Example: high cristobalite,  
 $\text{SiO}_2$



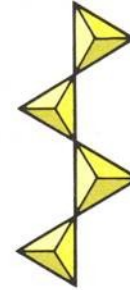
**Isolated silicate structure**



**Example**

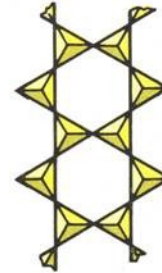
Olivine

**Single chain structure**



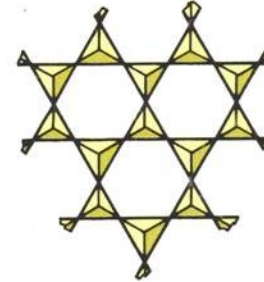
Pyroxene group

**Double chain structure**



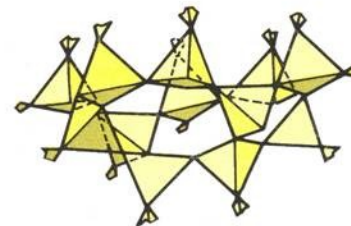
Amphibole group

**Sheet silicate structure**



Mica group  
Clay group

**Framework silicate structure**



Quartz  
Feldspar group



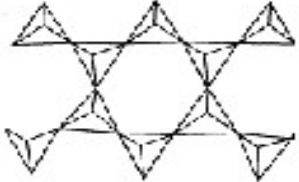

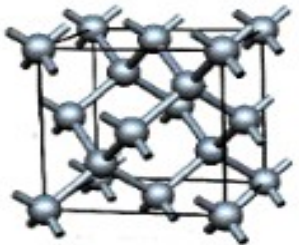



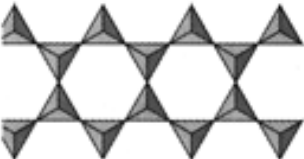
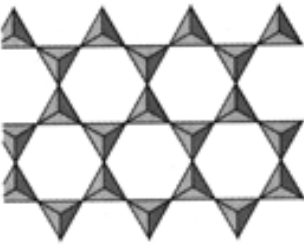

Espèce minérale		Formule chimique générale	Réseau cristallin	Schéma
<b>Olivine</b>		$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	Tétraèdres isolés	
<b>Groupe des pyroxènes</b>		$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_3$	Chaînes simples	
<b>Groupe des amphiboles</b>		$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Chaînes doubles	
<b>Micas (argiles)</b>	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Couches	
	Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
<b>Feldspath</b>	<u>Orthoclase</u>	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$		N/D
	<u>Plagioclase</u>	$(\text{Ca}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$		N/D
<b>Quartz</b>		$\text{SiO}_2$	Réseau en trois dimensions	

TABLE 2.2

## Major Silicate Structures

GEOMETRY OF LINKAGE OF $\text{SiO}_4$ TETRAHEDRA		EXAMPLE MINERAL	CHEMICAL COMPOSITION
<i>Isolated tetrahedra:</i> No sharing of oxygens between tetrahedra; individual tetrahedra linked to each other by bonding to cation between them		Olivine	Magnesium-iron silicate
<i>Rings of tetrahedra:</i> Joined by shared oxygens in three-, four-, or six-membered rings		Cordierite	Magnesium-iron-aluminum silicate
<i>Single chains:</i> Each tetrahedron linked to two others by shared oxygens; chains bonded by cations		Pyroxene	Magnesium-iron silicate
<i>Double chains:</i> 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
<i>Sheets:</i> Each tetrahedron linked to three others by shared oxygens; sheets bonded by cations		Kaolinite Mica (muscovite)	Aluminum silicate Potassium-aluminum silicate
<i>Frameworks:</i> Each tetrahedron shares all its oxygens with other $\text{SiO}_4$ tetrahedra (in quartz) or $\text{AlO}_4$ tetrahedra		Feldspar (orthoclase) Quartz	Potassium-aluminum silicate Silicon dioxide

## Vodní sklo

= vodný roztok křemičitanu sodného ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

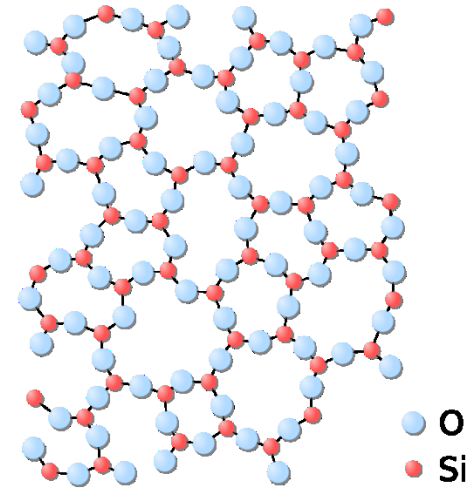
Ještě v druhé polovině dvacátého století, se používal ke konzervování vajec. Vejce se naskládala do láhve a zalila vodním sklem. Roztok ucpal póry ve skořápkách vajec a ta tak vydržela řadu měsíců.



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  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 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  $\Rightarrow$  vysoká tepelná odolnost (do červena rozžhavené křemenné sklo lze ponořit do studené vody bez popraskání)



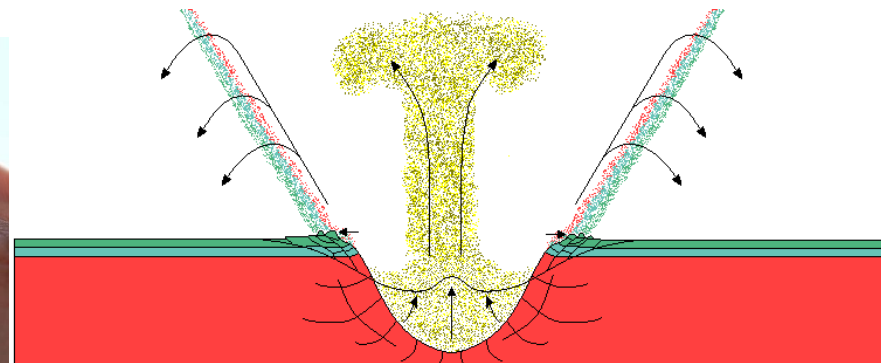
**Obsidián** vzniká následkem rychlého kontaktu žhavé kyselé a viskózní lávy s chladným prostředím a následnému rychlému utuhnutí. Hornina je velmi bohatá na sloučeniny  $\text{SiO}_2$  a jedná se o přírodní formu skla.



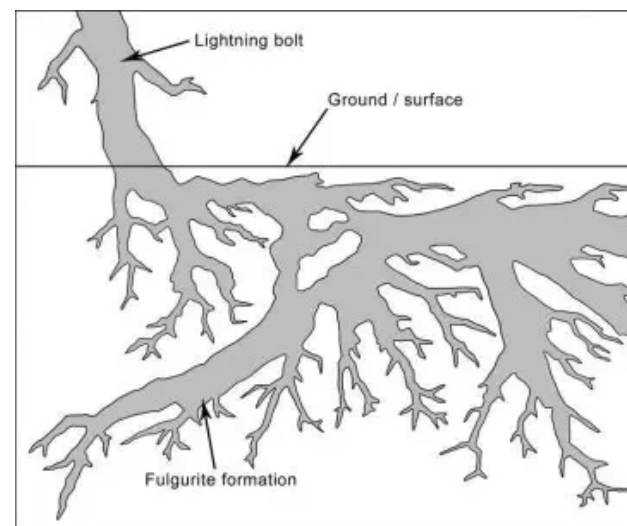
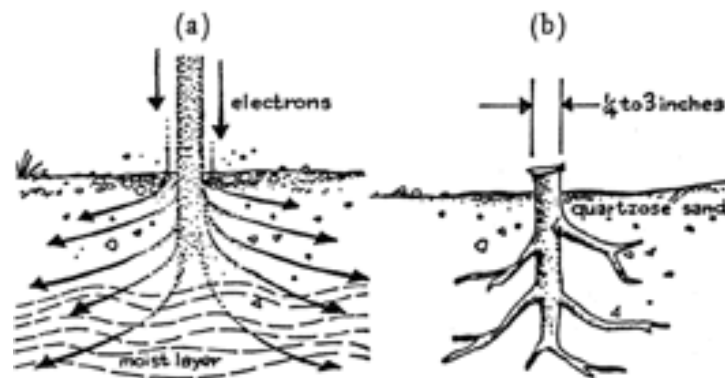
**Tektit** je hornina, která vzniká dopadem mimozemského tělesa na zemský povrch. Během dopadu se uvolňuje během krátké doby obrovské množství energie, která se přeměňuje na teplo, což má za následek proběhnutí metamorfních pochodů, během kterých se původní horniny přeměňují na novou horninu - tektit. 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 množstvím 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.

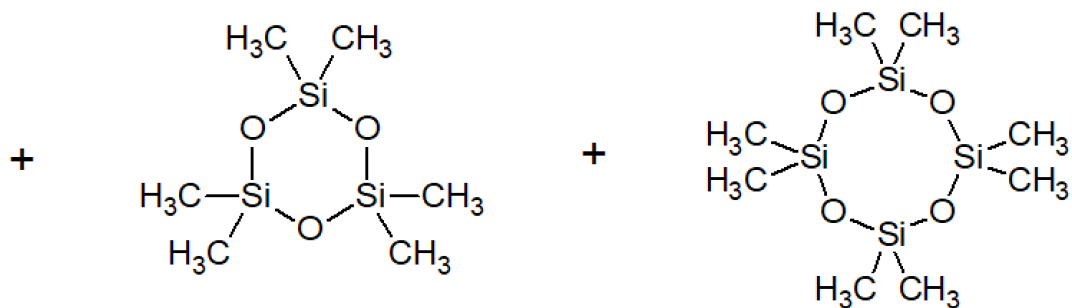
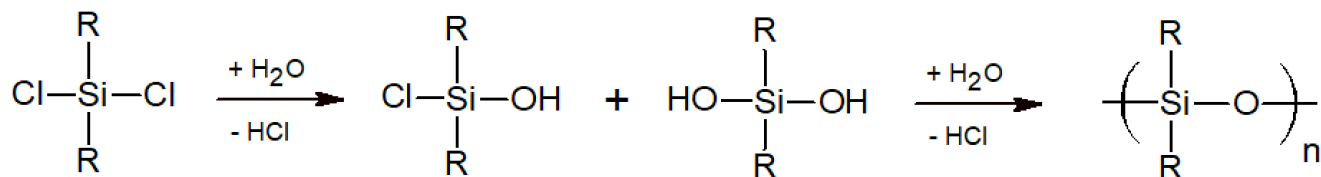


Problém azbestu tkví v malých rozměrech jeho vláken, která jsou schopna (podobně jako jiné mikroskopické pevné částice) pronikat se vzduchem do dýchacích cest a dále do plic. Zde se azbest zabodává do plicních sklípků a postupem času může vzniknout rakovinné bujení (mesotheliom). Způsobuje také onemocnění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



# Polysiloxany (silikony)

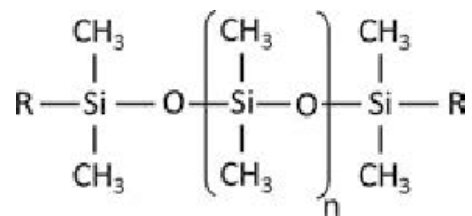
- připravují se kondenzací silanolů  $R_3SiOH$ , silandiolů  $R_2Si(OH)_2$  a silantriolů  $RSi(OH)_3$  (silanoly lze připravit hydrolyzou přísluš halogenidů) např.:



- tepelně i chemicky velmi stálé tzv. silikonové oleje

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

**Silikonový kaučuk** (Lukopren)



# Germanium:

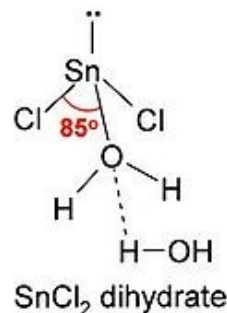
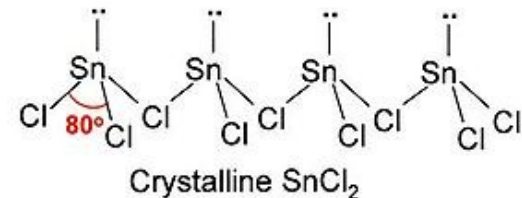
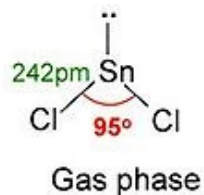
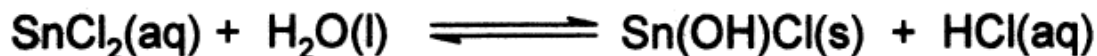
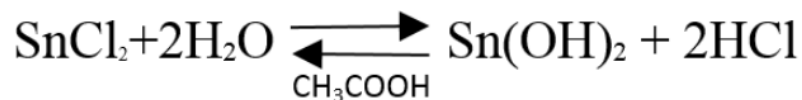
**GeO** - černá krys.látka, hydratovaný je žlutý, rozpouští se v roztocích alk.hydroxidů na **germanatany**  $[\text{Ge}(\text{OH})_3]^-$

**GeO<sub>2</sub>** - bezb. látka podobná SiO<sub>2</sub>, rozpouští se ale v roztocích alk. hydroxidů na **germaničitany**  $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$

# Cín:

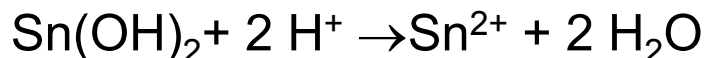
## SnCl<sub>2</sub>

Pocínování, součást zubních past.

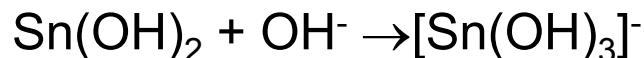


**SnO** -modrá kryst. látka, vznikající vysušením bílého nerozpustného Sn(OH)<sub>2</sub>

**Sn(OH)<sub>2</sub>** - amfoterní povahu, v kyselinách se rozpouští za vzniku cínatých solí:



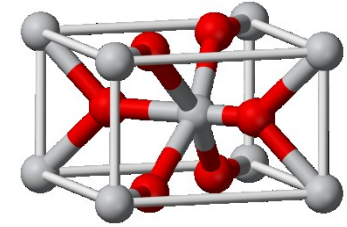
v roztocích hydroxidů za vzniku cínatanů:



## SnO<sub>2</sub>

- obdoba SiO<sub>2</sub>, chemicky odolný, obtížně rozpustný ve vodě

- tavením s alk. hydroxidy vznikají cínčitany typu SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, z vodných roztoků vznikají cínčitany typu [Sn(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>
- okyselením roztoků cínčitanů způsobuje vylučování gelovité kyseliny cínčité
  - tu lze považovat za hydratovaný oxid SnO<sub>2</sub>·x H<sub>2</sub>O
- minerál **kassiterit** = surovina pro výrobu Sn



**Cínová glazura** = bílá, netransparentní glazura, obsahující SnO<sub>2</sub> (bílý pigment), často slouží jako podklad pro nanášení dalších barev.

Majolika

Delftská fajáns

Habánská keramika

Holíčská fajáns

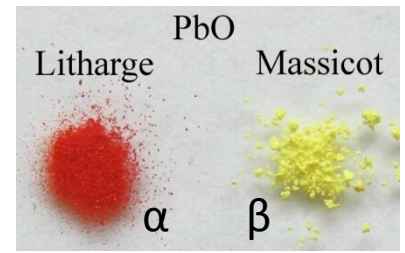
Tupeská keramika



# Olovo

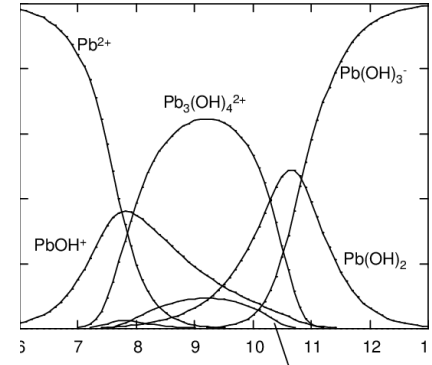
## Oxid olovnatý PbO

- technický název klejt - vzniká oxidací olova vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty (žlutý a červený PbO se liší způsobem přípravy)



## Pb(OH)<sub>2</sub>

- vzniká srážením olovnatých solí, bílá nerozpustná látka, stejně jako Sn(OH)<sub>2</sub> amfoterní charakter.

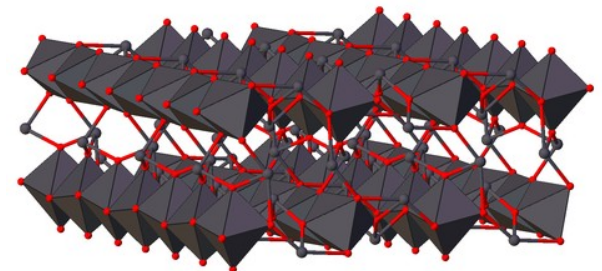
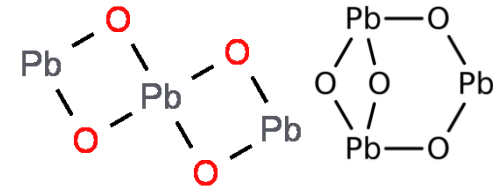


## PbO<sub>2</sub>

- hnědá, nerozpust. látka, amfoterní charakter, v kyselinách olovičité soli, v hydroxidech vznikají **olovičitany** typu: [PbO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> nebo [PbO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> (suchá cesta) nebo [Pb(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (z roztoků)

## Minium (suřík)

- tetraoxoolovičitan olovnatý Pb<sub>2</sub>[PbO<sub>4</sub>], zkráceně Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ve starší literatuře se uvádí Jako kysličník olovnato-olovičitý 2 PbO . PbO<sub>2</sub>), 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 $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$

= 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 antikoročních nátěrů na čisté povrchy kovů.

Už od starověku byla používána i pro kosmetické účely.

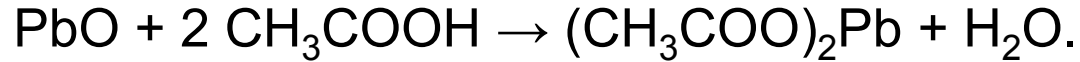
Připravuje se reakcí octanu olovnatého s oxidem uhličitým.



Alžběta I. Anglická

## Octan olovnatý (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb

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



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 potravinu 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.



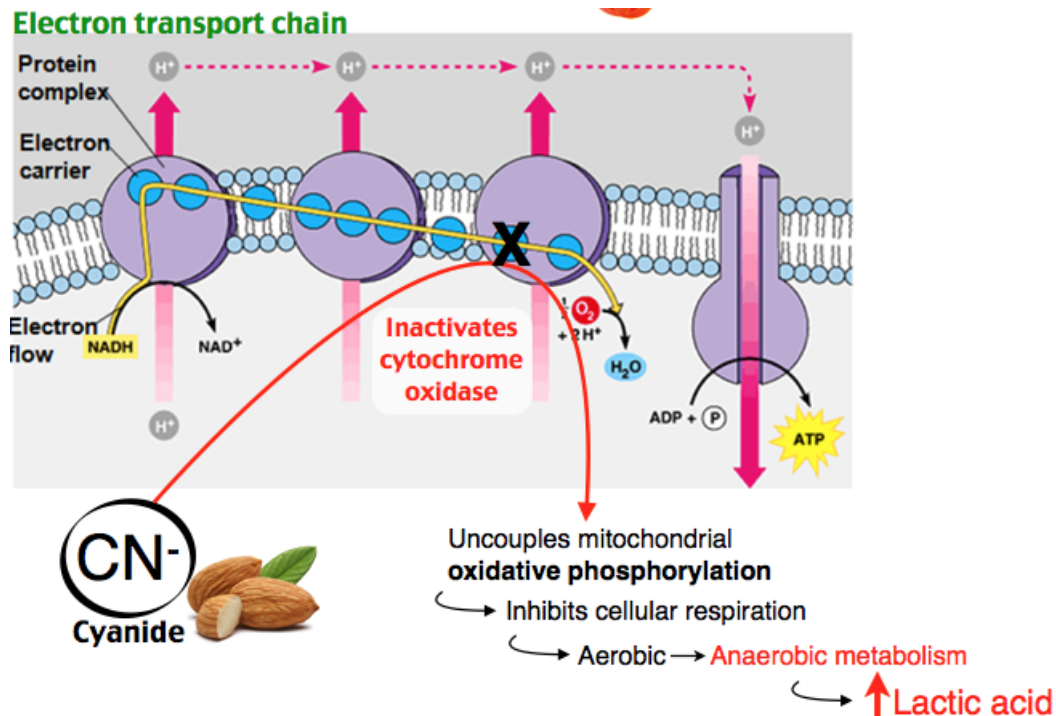
# Sloučeniny s dusíkem

## Kyanosloučeniny

- obsahují skupinu  $-C \equiv N$

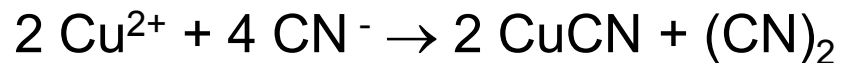
## Toxicita !!

(pseudohalogen)

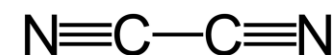
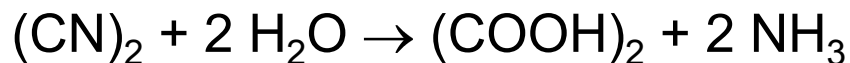


## Dikyan (CN)<sub>2</sub>

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



- hydrolýzou vzniká kys. šťavelová:

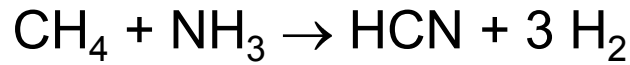


## Kyanovodík HCN

- bezbarvá kapalina (b.v. 25,7 °C)
- prudce jedovatý, páchne po hořkých mandlích

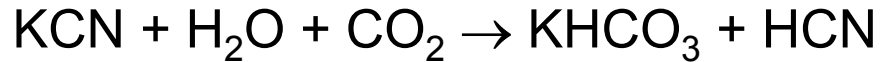


Výroba HCN:



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

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



**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 dezinfekční a deratizační prostředek při plynování (fumigaci) např. v zemědělství.



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

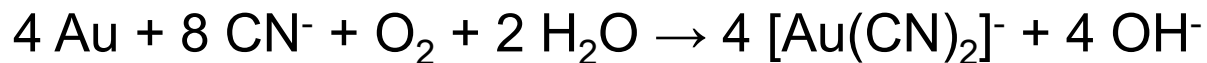
kyanidy přechodných kovů jsou nerozpustné, rozpustné jsou kyanokomplexy:



### **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:



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.



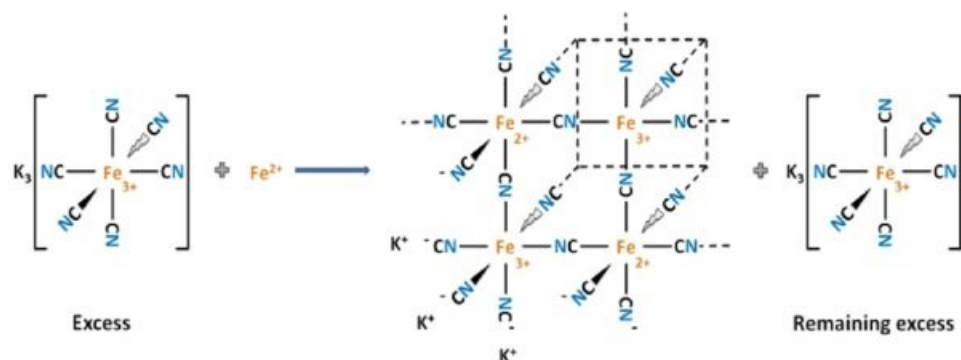
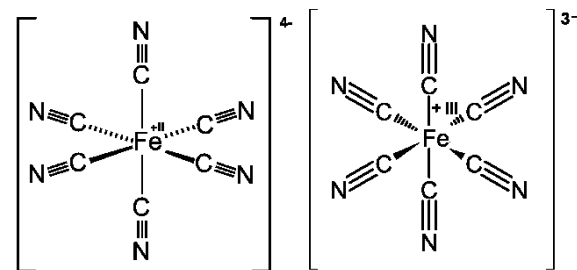
**CN** - velmi dobrý ligand (nukleofilní chování)  $\Rightarrow$  vytváří pevné komplexy s přechodnými i nepřechodnými kovy.

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

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

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

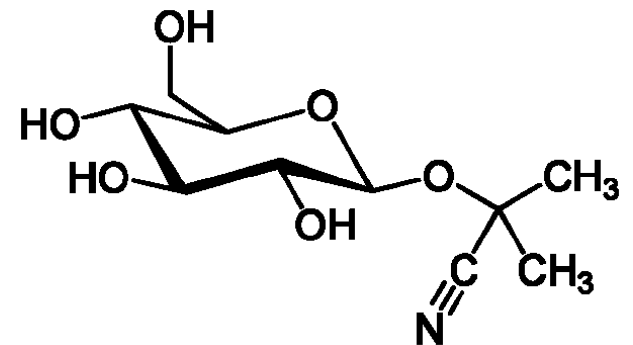
$Fe^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$  - Turnbullova modř



**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, která může být už dávka 10 hořkých mandlí nebo jádérka z dvou kilogramů jablek.

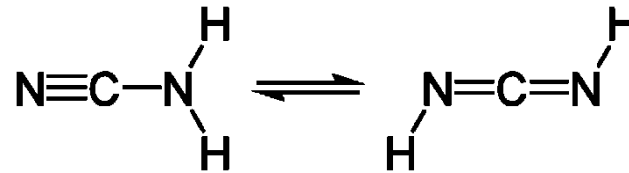
**Linamarin** je přírodní kyanogenní glykosid obsažený v manioku jedlém, fazolu měsíčním a lnu setém. Před konzumací musí být rostliny podrobeny tepelné úpravě.



## Kyanamid $\text{NH}_2\text{CN}$

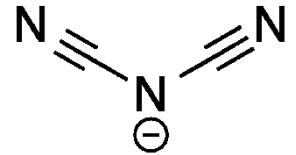
= bezbarvá krystalická látka, snadno dimerující na dikyandiamid. Kyanamid i jeho dimer se vyrábějí z kyanamidu vápenatého (dusíkatého vápna).

Používají se při výrobě heterocyklických sloučenin a umělých hmot. Používá se také jako antabus.

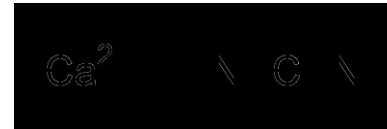


## Dikyanamid $\text{C}_2\text{N}^-_3$

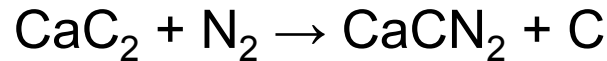
vzniká rozkladem 2-cyanoguanidinu. Používá se v organické syntéze.



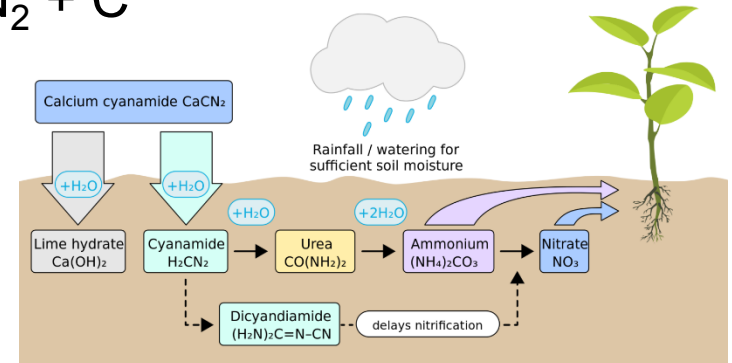
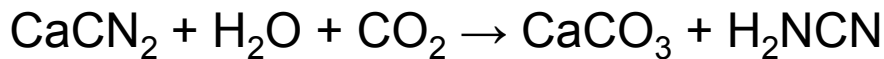
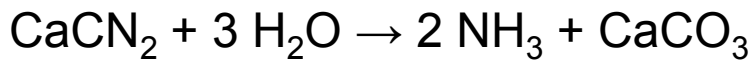
## Kyanamid vápenatý (dusíkaté vápno)



- vzniká zahříváním  $\text{CaC}_2$  elektrické peci (cca 1100 C) kterou proudí dusík.

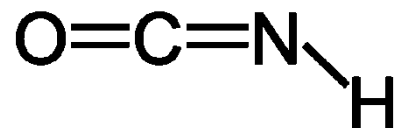
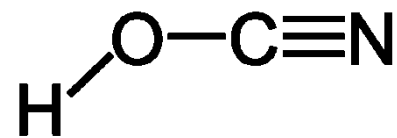


Používá se jako hnojivo.



## Kyselina kyanatá - HOCN

- slabá kyselina, kapalina
- kyanatany vznikají oxidací kyanidů

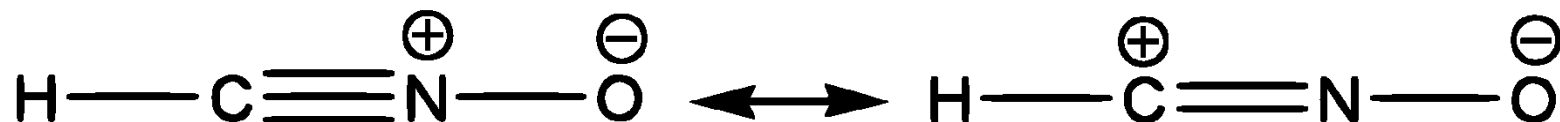


## Kyseliny isokyanatá HNCO

- kapalina, nestálá a jedovatá
- = tautomer kyseliny kyanaté

## Kyselina fulminová HCNO

- kys. třaskavá



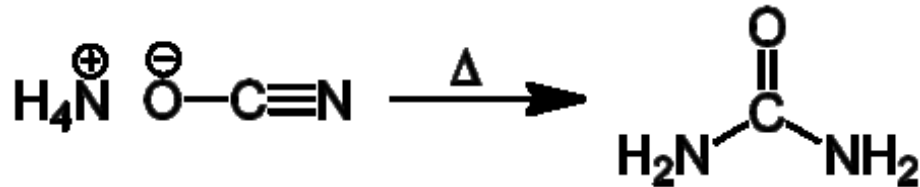
**fulmináty** jsou nestálé a snadno se explozivně rozkládají, využívají se jako třaskaviny nebo jako detonátory pro jiné explozivní materiály.

**Hg(CNO)<sub>2</sub>**, *třaskavá rtuť* – součást rozbušek

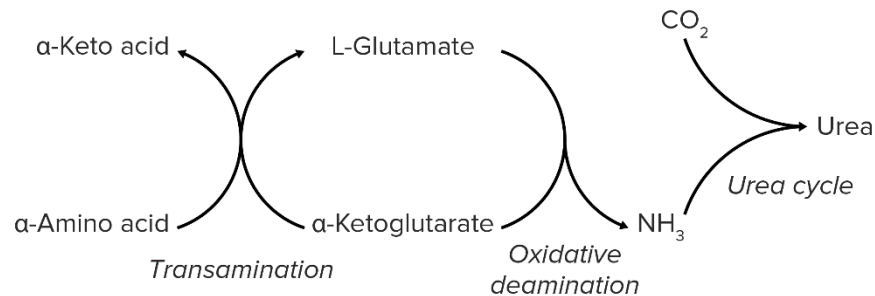


# Močovina $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

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



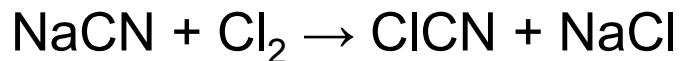
Močovina se nachází v moči savců, obojživelníků a některých ryb. Slouží jako odpadní látka, pomocí které se vylučuje z těla nadbytečný dusík.



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 (*SCR technologie*) a dieselových motorech (*AdBlue*) se používá pro redukci emisí  $\text{NO}_x$ .

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

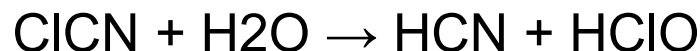
**Chlorkyan** je pseudohalogenid je za běžných podmínek snadno kondenzující bezbarvý plyn. Je rozpustný ve vodě, alkoholech a diethyletheru. Vyrábí se oxidací kyanidu sodného chlorem. Reakce probíhá přes meziprodukt dikyan  $(\text{CN})_2$ .



V přítomnosti kyselin trimerizuje na kyanurchlorid.

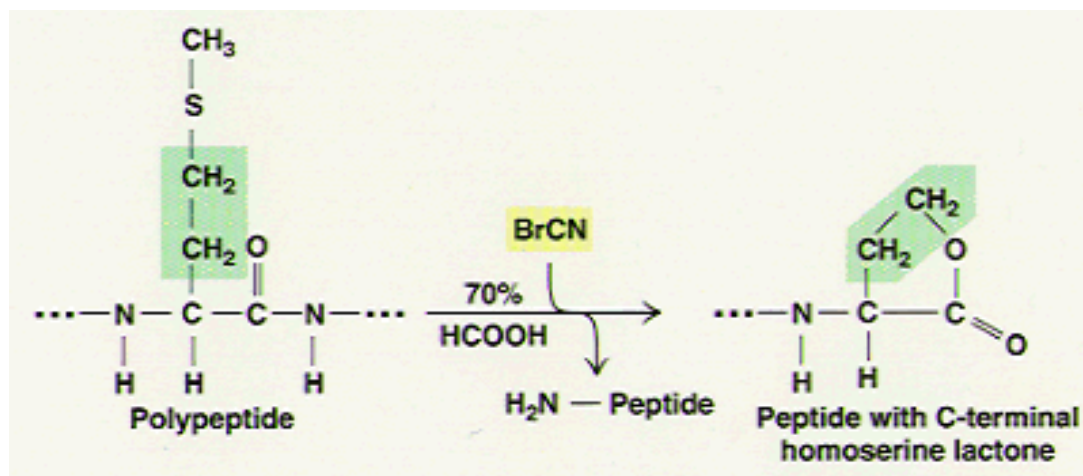


S vodou pomalu hydrolyzuje za uvolňování kyanovodíku:

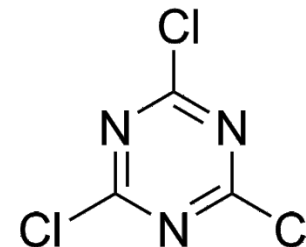
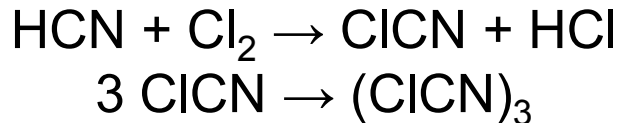


Chlorkyan je vysoce toxickým krevním jedem, kdysi se uvažovalo o použití jako chemická zbraň.

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

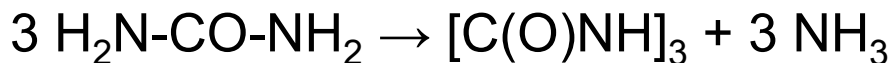


**Kyanurchlorid** (2,4,6-trichlor-1,3,5-triazin) – trimer chlorkyanu. Vyrábí se ve dvou krocích z kyanovodíku přes meziprodukt chlorkyan, který se trimerizuje za zvýšené teploty na uhlíkovém katalyzátoru:



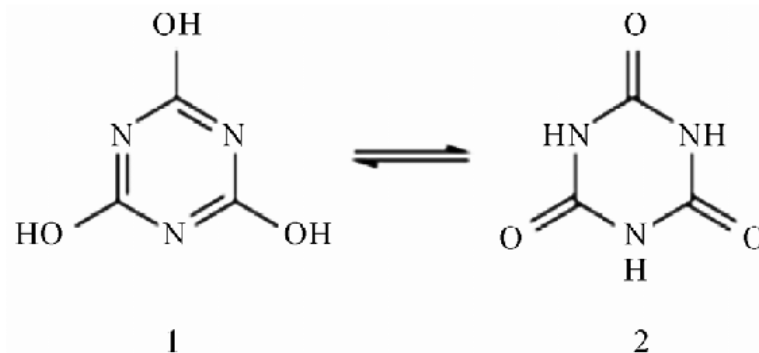
Je prekurzorem pro výrobu triazinových pesticidů, barviv a zesíťovacích činidel.

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

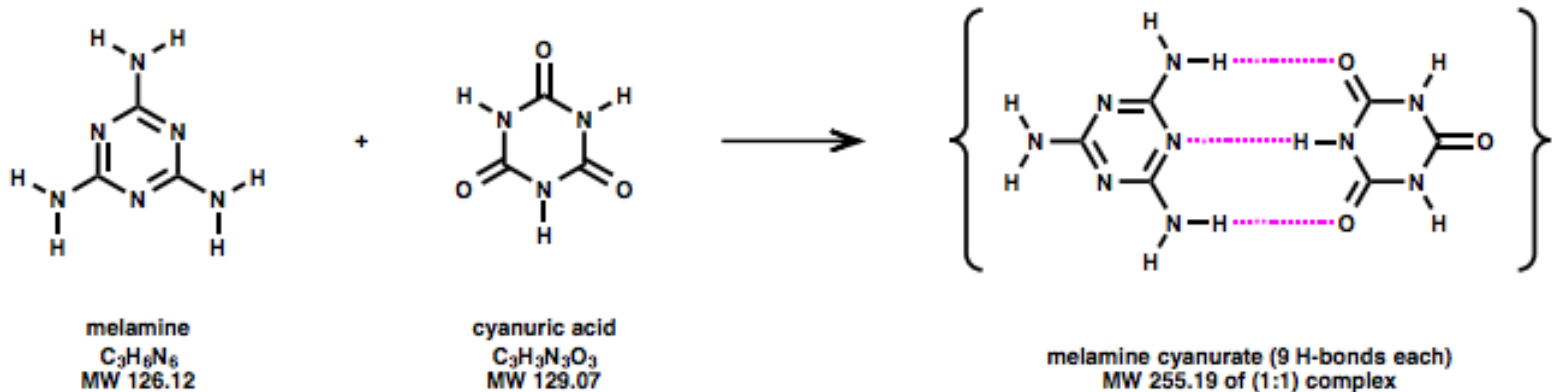


Kyselina kyanurová je netoxická, s melaminem poskytuje extrémně nerozpustné krystaly, vedoucí k tvorbě ledvinových kamenů a potenciálně k selhání ledvin a k smrti.

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 rezných nástrojů, automobilových svíček, integrovaných obvodů.

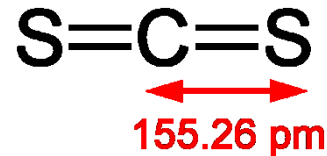
## Nitrid germaničitý $Ge_3N_4$

= hnědý prášek.

# Sloučeniny se sírou

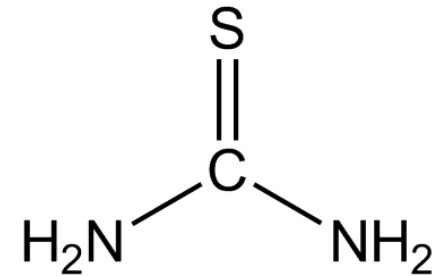
## Sirouhlík $\text{CS}_2$

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



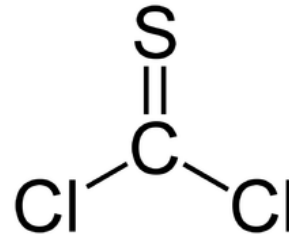
## Thiomočovina

= činidlo v organické syntéze

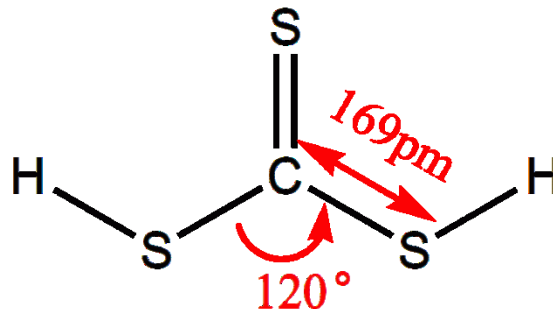


## Thiofosgen

= činidlo v organické syntéze

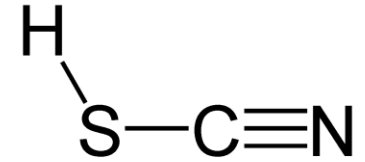


## Kyselina thiouhlíčitá



## Kyselina thiokyanatá (rhodanovodíková) HSCN

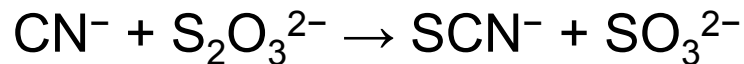
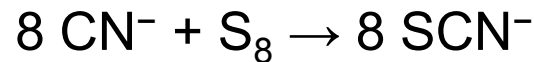
- bezbarvá, olejovitá kapalina
- silná kyselina, s vodou se mísí v každém poměru



## soli thiokyanatany (rhodanidy)

- rhodanidy i rhodanokomplexy většinou dobře rozpustné ve vodě

Příprava:



- analyticky známý je komplex  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$   
vykazující intenzivní červené zbarvení  
čínidlo je specifické pro  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , s  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zbarvení  
neposkytuje.

