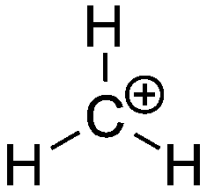
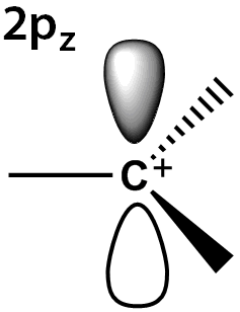
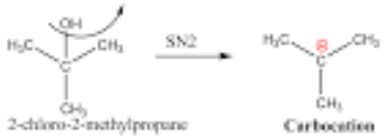
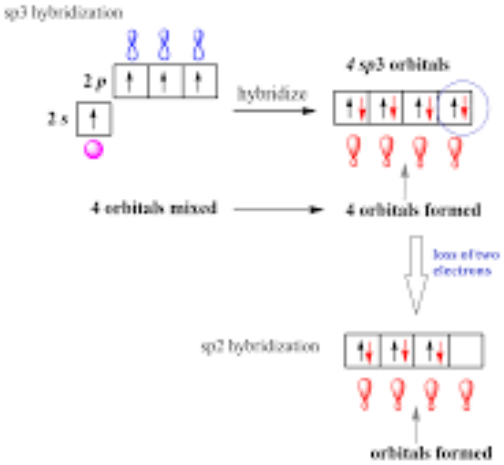
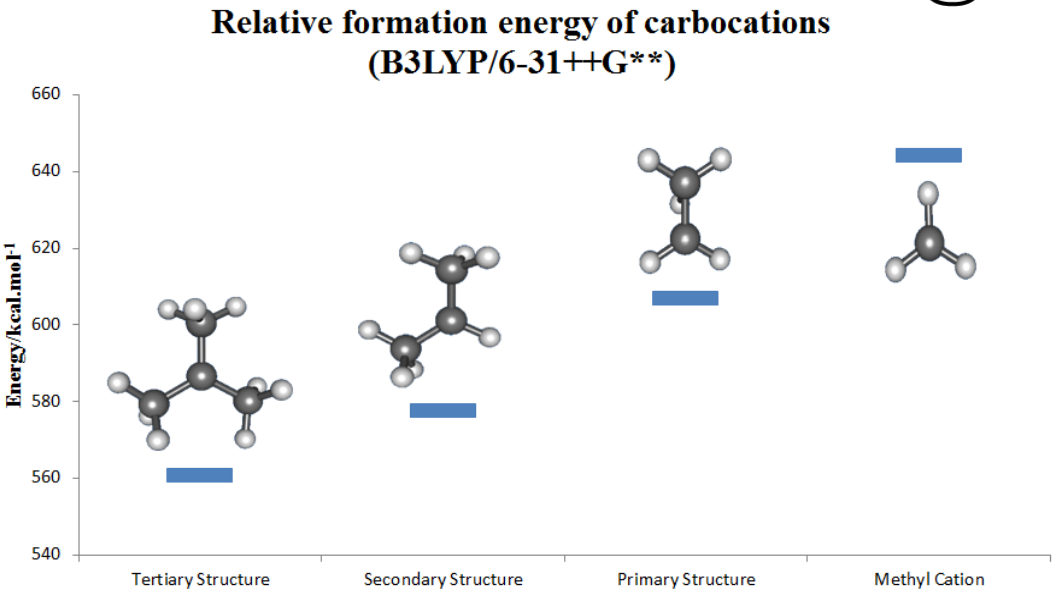
Karbenium (methenium)

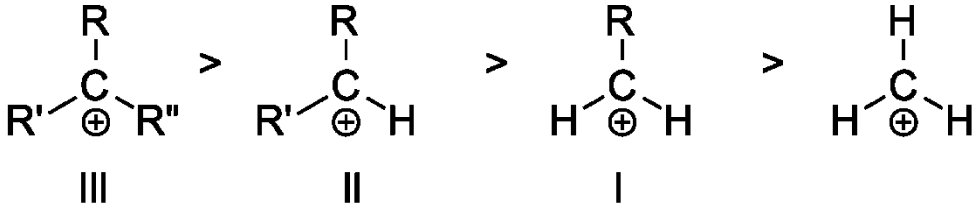


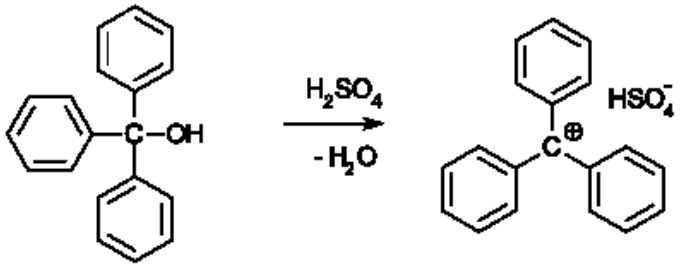










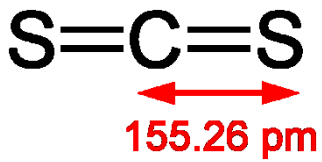


Pořadí stability terciárního (III), sekundárního (II) a primárního (I) alkylkarbeniového iontu

Sloučeniny se sírou

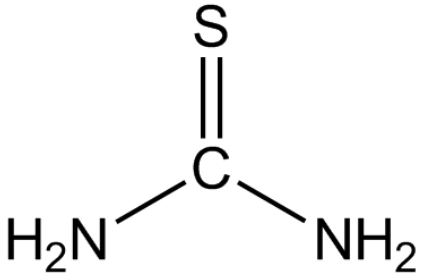
Sirouhlík CS_2

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



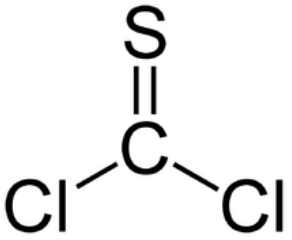
Thiomočovina

= činidlo v organické syntéze

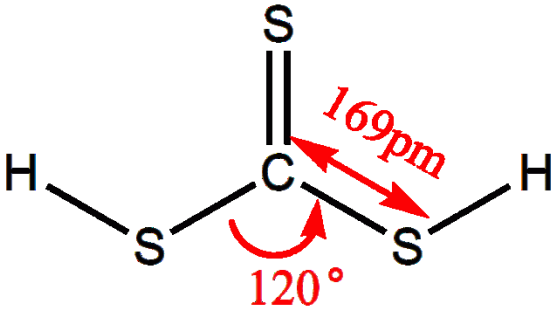


Thiofosgen

= činidlo v organické syntéze

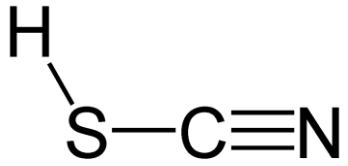


Kyselina thiouhličitá



Kyselina thiokyanatá (rhodanovodíková) HSCN

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



soli **thiokyanatany (rhodanidy)**

- rhodanidy i rhodanokomplexy většinou dobře rozpustné ve vodě

Příprava:

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

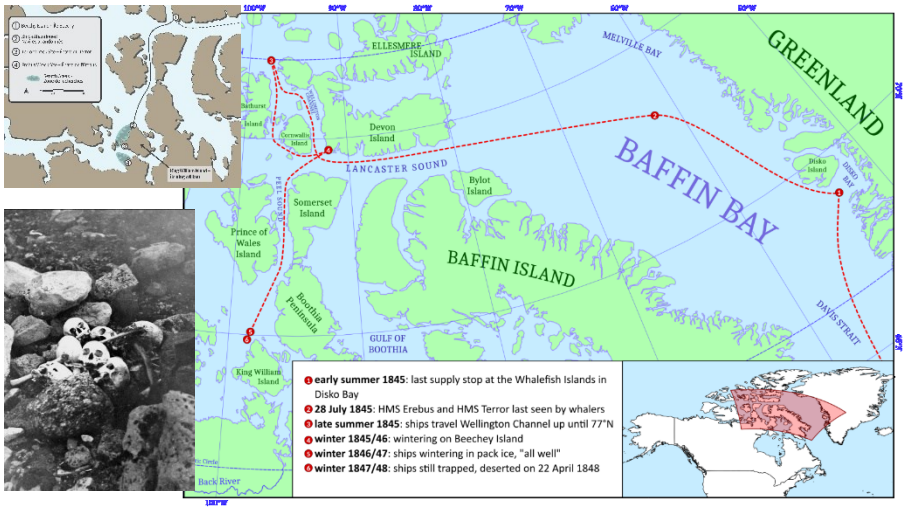
$$CN^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow SCN^- + SO_3^{2-}$$

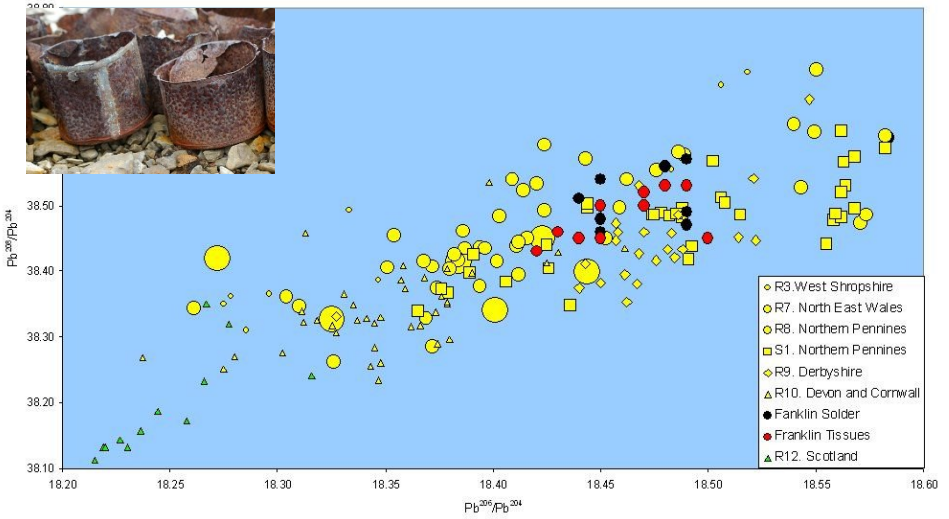
- analyticky známý je komplex $[Fe(SCN)_6]^{3-}$
  vykazující intenzivní purpurové zbarvení

Franklinova expedice

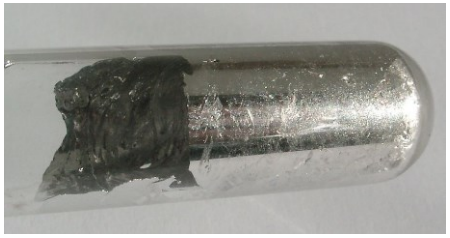
V roce 1845 vypluly z Anglie lodě *Erebus* a *Terror* pod velením sira Johna Franklina hledat Severozápadní průjezd. K pobřeží Severní Ameriky dorazilo 129 mužů se zásobami na 3 roky. Část jídla byla v plechových konzervách, uzavřených olovnatou pájkou. Novinkou bylo destilační zařízení sloužící výrobě sladké vody, kde část potrubí byla vyrobena z olova. Franklinovi muži přezimovali na Beecheyho ostrově, kde zemřeli a byli pohřbeni tři členové posádky. Obě lodi se v září 1846 zasekly v ledovém příkrovu u Ostrova krále Viléma, zde expedice přezimovala dvě zimy. Zemřela zde velká část posádky, včetně Johna Franklina. Podle svědectví Eskymáků se zbytek mužů vydal na jih, všichni však postupně zahynuli. Později byly nalezeny kosterní pozůstatky se stopami řezání (kanibalismus).

V nalezených pozůstatcích byla zjištěna zvýšená hladina olova, svědčící o chronické otravě, zřejmě z destilačního zařízení či méně pravděpodobně z konzerv (stejné konzervy byly v té době užívány i na jiných lodích bez problémů).





Triely



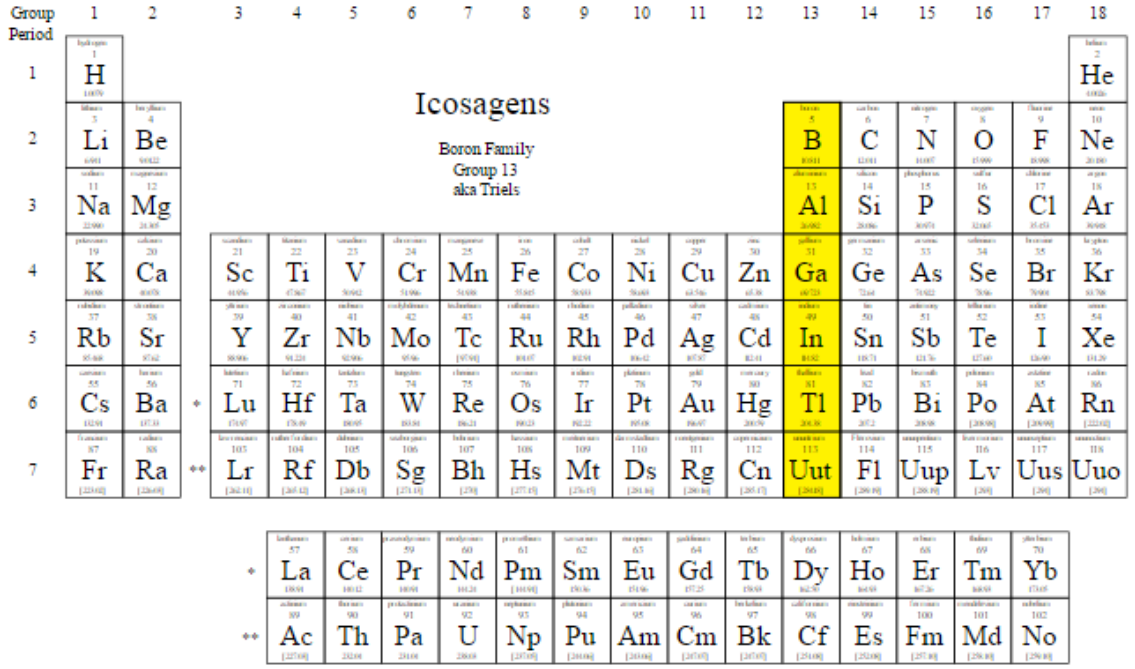
B, Al, Ga, In, Tl

B - nekov; Al, Ga, In, Tl - kovy

- elektronová konfigurace: ns^2np^1,
  oxidační číslo: B^{III}; Al^{III}, $Ga^{III,I}$, $In^{III,I}$ a $Tl^{III,I}$

- k chemickým vazbám využívají elektrony s^2p^1 (tři hybridní orbitaly sp^2)

- s atomovým číslem roste iontový podíl vazby



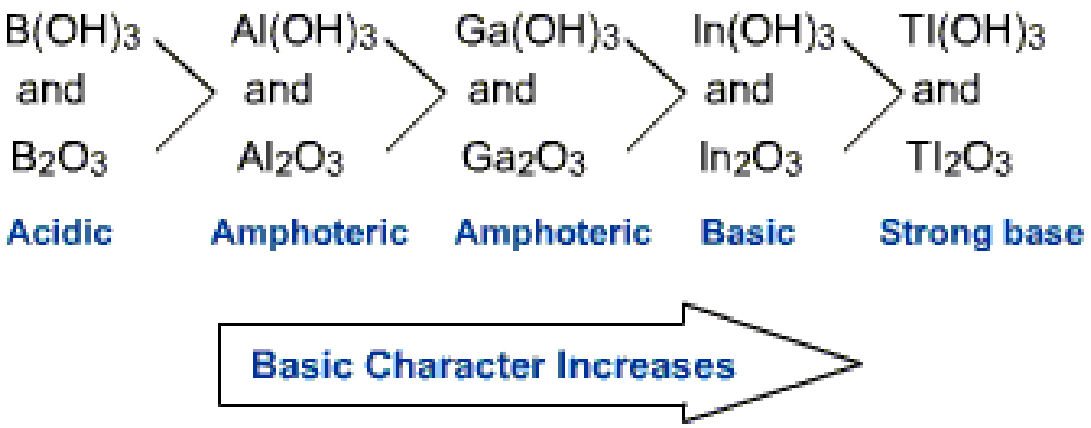
Element	Atomic Number	Electronic Configuration	Group Number	Period Number
Boron	5	$[He]\ 2s^2\ 2p^1$	13	2
Aluminium	13	$[Ne]\ 3s^2\ 3p^1$	13	3
Gallium	31	$[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$	13	4
Indium	49	$[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$	13	5
Thallium	81	$[Xe]\ 4f^{4}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$	13	6

- B a Al tvoří kovalentní sloučeniny, které jsou elektronově deficitní $\Rightarrow$ chovají se jako *Lewisova kyselina*, mají tendenci doplnit sextet elektronů na oktet tvorbou komplex. aniontu, např.:

$$BF_3 + F^- \rightarrow [BF_4]^-$$

- naproti tomu Tl se chová jako alkalický kov (typicky iontová vazba)
  - stálost mocenství +III podél skupiny klesá a roste stálost +I
  (u Tl je +I velmi stálé – vliv relativistického efektu)

		B	Al	Ga	In	Tl
Atomic radius (pm)		85	143	135	167	170
Ionic radius (pm) M^{3+}		27	53.5	62.0	80.0	88.5
Density (g cm^{-3})		2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
Ionization energy	I	800	577	578	558	590
(kJ mol-I)	II	2429	1816	1979	1820	1971
	III	3659	2744	2962	1704	2877
Electronegativity		2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
Melting point (K)		2453	933	303	430	576
Boiling point (K)		3923	2740	2676	2353	1730

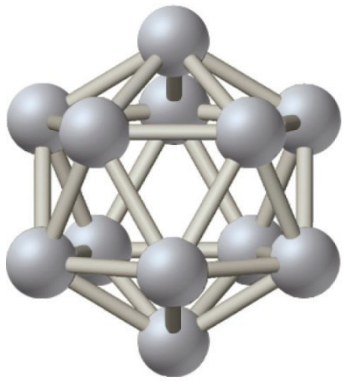


Bor

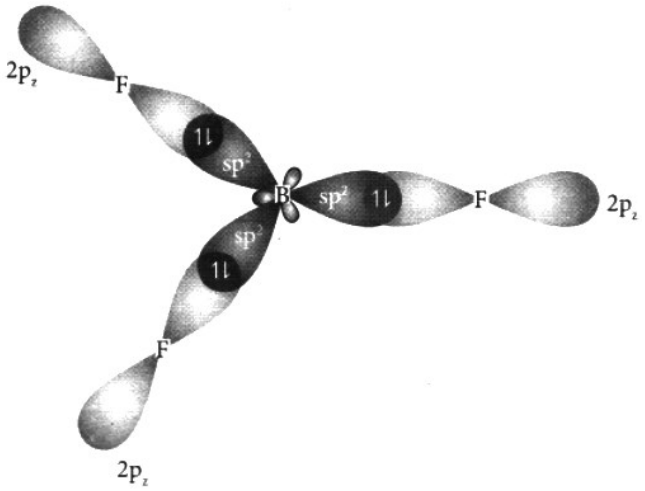
Bor se vyskytuje v třech modifikacích, základem jejich struktury je ikosaedr B_{12}. Atomy boru jsou v ikosaedru pospojované se sousedy 5 delokalizovanými vazbami. Jednotlivé modifikace se liší uspořádáním ikosaedrů v krystalické struktuře, případne i přítomností i jiných seskupení (B_6, B_{10}), nebo i přítomností jednotlivých atomů boru.

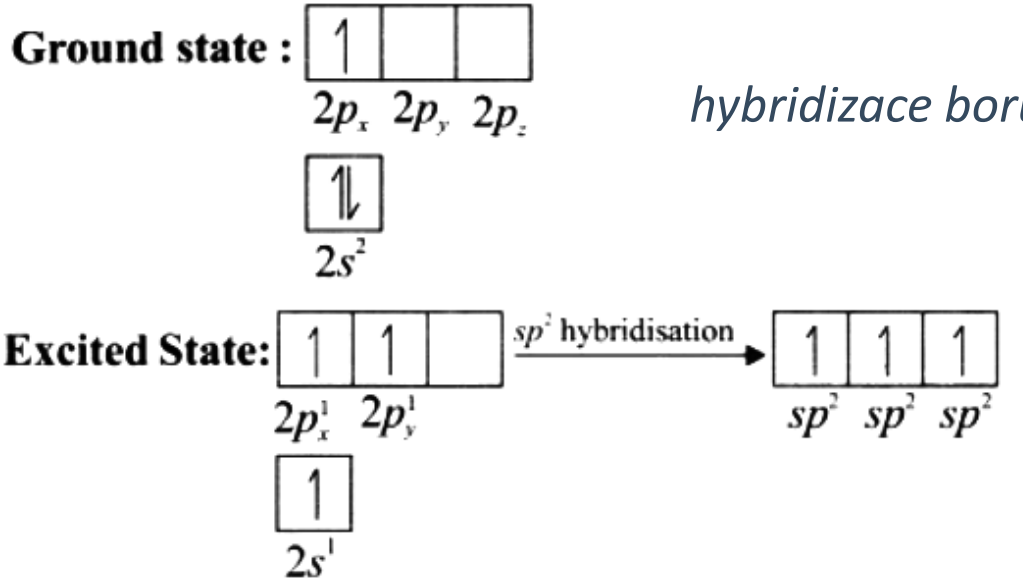
Krystalický bor je mimořádně tvrdý a má vysoké teploty tání a varu. Má šedčernou baru a kovový lesk.

Amorfní bor je hnědá práškovitá tuhá látka, jejíž hustota je nižší než hustota krystalické formy.



B_{12} icosahedron in elemental boron





hybridizace boru

Srovnání boru a ostatními prvky III. A skupiny

Bor je jediný nekov ve skupině a na rozdíl od ostatních prvků této skupiny nevodič.

Body tání a varu boru jsou mnohem vyšší než u ostatních prvků této skupiny.

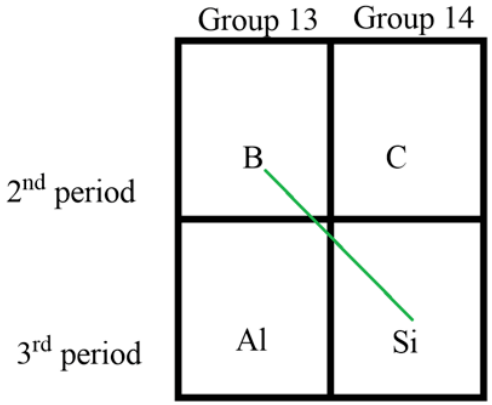
Vyskytuje se jako jediný ve dvou modifikacích (krystalický a amorfní).

Bor tvoří pouze kovalentní sloučeniny, ostatní prvky ze skupiny tvoří též sloučeniny iontové.

Oxosloučeniny boru jsou kyselé, u ostatních prvků amfoterní či bazické.

Trihalogenidy boru se vyskytují i jako monomery, u ostatních prvků jen jako dimery.

Diagonální podobnost boru a křemíku



Nekovy s vysokým bodem tání, nevodiče.

Hodnoty elektronegativit boru B (2,0) a křemíku Si (1,8).

Oba prvky mají téměř shodné hodnoty ionizačního potenciálu B^{3+} (3/41 = 0,073) a Si^{4+} (4/54 = 0,074)

Oba prvky lze připravit z oxidů redukcí hořčíkem

$$B_2O_3 + 3\ Mg = 2\ B + 3\ MgO$$

$$SiO_2 + 2\ Mg = Si + 2\ MgO$$

V přírodě se nevyskytují jako volné, lze je najít ve formě oxosloučenin - boritanů, resp. křemičitanů.

Oba prvky existují ve 2 alotropických formách (krystalické a amorfní).

Oba prvky tvoří těkavé hydridy, B_2H_6 a SiH_4, a kyselé hydroxysloučeniny $B(OH)_3$ a $Si(OH)_4$.

Bor má vysoký bod tání (2300 ^{0}C), na vzduchu je stálý. Ve sloučeninách je vázán výlučně kovalentními vazbami.

Podobnost spíše s Si, než s Al (**diagonální podobnost mezi B a Si** v periodické tabulce), kyselina boritá je podobná kys. křemičité; $B(OH)_3$ je kyselina, ale $Al(OH)_3$ převážně zásaditý s částečně amfoterním chováním.

Ve sloučeninách vystupuje bor většinou v oxidačním stavu III, vzácně též I a II. Ze sloučenin *jednomocného boru* jsou známy např. nestabilní fluorid borný BF a chlorid borný BCl, *dvojmocný bor* je znám ve formě nestabilního oxidu bornatého BO a jodidu bornatého B_2I_4.

Bor se vyznačuje vysokou chemickou odolností a to i proti silným oxidačním činidlům, nereaguje ani s kyselinou fluorovodíkovou, ale oxiduje se horkou kyselinou dusičnou a sírovou a při teplotě přes 600°C reaguje s vodní párou:

$$B + 3HNO_3 \rightarrow H_3BO_3 + 3NO_2$$
$$2B + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3BO_3 + 3SO_2$$
$$2B + 3H_2O \rightarrow B_2O_3 + 3H_2$$

Amorfní bor reaguje s roztoky i taveninami hydroxidů alkalických kovů:

$$2B + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[B(OH)_4] + 3H_2$$
$$2B + 6NaOH \rightarrow 2Na_3BO_3 + 3H_2$$

Za laboratorní teploty bor reaguje přímo pouze s fluorem, s ostatními halogeny se slučuje až při teplotách nad 400 °C. Se sírou se slučuje na sulfid boritý B_2S_3 při teplotách nad 600 °C, za zvláštních podmínek vytváří také sulfid zajímavého složení B_8S_{16}. S fosforem reaguje při teplotě 1000 °C za vzniku fosfidu BP, teprve při teplotě 2000°C reaguje s uhlíkem.

Díky své vysoké afinitě ke kyslíku a k dalším elektronegativním prvkům, je bor, za vhodných podmínek, schopen vytěsňovat kovy z oxidů, chloridů a sulfidů.

S řadou přechodných kovů reaguje za tvorby boridů se zajímavými vzorci, např. Cr_5B_3, Re_7B_3, Pd_5B_2 nebo $Ru_{11}B_8$.

Krystalický bor, se pro svou vysokou tvrdost používá jako **složka brusných směsí** a jako **přísada ocelí** zlepšuje jejich kalitelnost.

Bor je také důležitým legujícím prvkem při **přípravě řady slitin** hliníku. Jeho přídavkem se podstatně zjemňuje struktura slitin a zvyšuje schopnost hliníku zachytávat neutrony, přídavek boru současně zvyšuje elektrickou vodivost čistého hliníku.

Využití boru v **jaderné energetice** je založeno na velkém účinném průřezu izotopu ^{10}B vůči tepelným neutronům a je výhodné i proto, že produkty reakce jsou stálé neradioaktivní Li a He. Proto se využívá bor, podobně jako beryllium, k výrobě řídicích tyčí v reaktorech a neutronových zrcadel v jaderných reaktorech. Bor je jeden z mála prvků, které přicházejí v úvahu jako palivo pro jadernou fúzi.

Bor a jeho sloučeniny **barví plamen intenzivně zelen**ě. Tento jev se uplatňuje při přípravě směsí pro pyrotechnické účely a v analytické chemii slouží jako důkaz přítomnosti boru.

Významné místo patří sloučeninám boru ve sklářském a keramickém průmyslu. Tzv. **borosilikátová skla** se vyznačují vysokou tepelnou odolností a pod označením Pyrex (v Česku Simax) slouží k výrobě chemického i kuchyňského nádobí. V keramice nalézá bor uplatnění především jako **složka emailů a glazur**.

Uplatňuje se při výrobě **mýdel a detergentů**, a žáruvzdorných materiálů.

Směs neodymu, železa a boru je využívána pro výrobu permanentních NdFeB magnetů.

K minerálům boru patří např. ***borax*** $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, pro průmyslovou těžbu má dnes v celosvětovém měřítku rozhodující význam ***colemanit*** $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$.

Výroba amorfního boru se provádí metalotermickou redukcí oxidu boritého B_2O_3 kovovým sodíkem, hořčíkem nebo hliníkem:

$$B_2O_3 + 6Na \rightarrow 2B + 3Na_2O$$
$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO$$
$$B_2O_3 + 2Al \rightarrow 2B + Al_2O_3$$

Surový amorfní bor se zbavuje nečistot varem se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo promýváním kyselinou fluorovodíkovou.

Výroba krystalického boru se provádí redukcí bromidu boritého BBr_3 vodíkem při teplotě přes 1200°C nebo redukcí chloridu boritého BCl_3 zinkem za teploty 900°C.

$$2BBr_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HBr$$
$$2BCl_3 + 3Zn \rightarrow 2B + 3ZnCl_2$$

Velmi čistý bor je možné připravit termickým rozkladem jodidu boritého BI_3 při teplotě 1000 °C na elektricky žhaveném wolframovém vlákně *(van Arkelova a de Boerova metoda)*

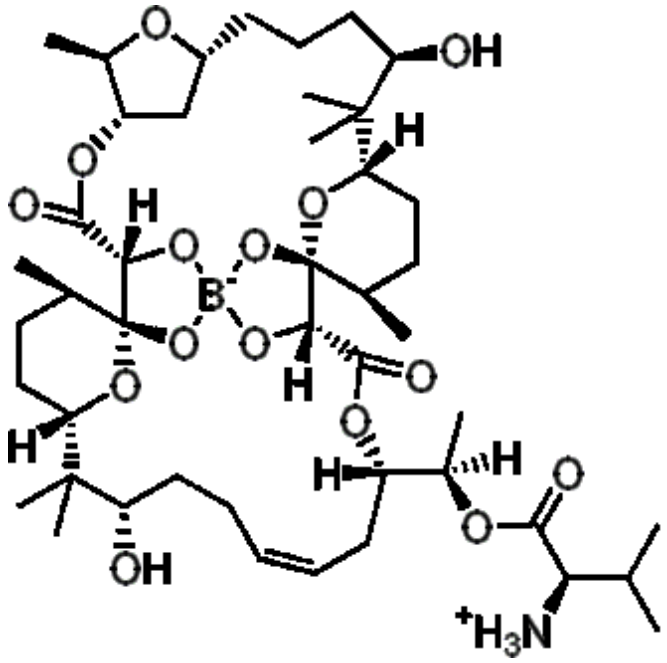
$$2BI_3 \rightarrow 2B + 3I_2$$

nebo redukcí chloridu boritého vodíkem působením vysokofrekvenčního elektrického výboje *(Hackspillova metoda)*.

Mezi další způsoby výroby boru patří termický rozklad boranů a tavná elektrolýza fluoroboritanů.

Boromycin

= polyether-macrolidové antibiotikum. Bylo izolováno z bakterií *Streptomyces antibioticus*. Účinkuje proti většině Gram-pozitivních bakterií, proti Gram-negativním bakteriím je neúčinné. Boromycin poškozuje cytoplazmatickou membránu, což vede ke ztrátě K^+ iontů z buňky a k její následné smrti.



Hliník

je na čerstvém řezu stříbřitě bílý, lesklý a velice lehký kov, s vysokou odrazivostí světla (zrcadla) i UV záření.

Na vzduchu se povrch hliníku poměrně rychle pokrývá vrstvou oxidu Al_2O_3 - vůči čisté vodě odolný, roztoky solí odstraňují ochrannou vrstvu $\Rightarrow$ rychlá koroze; odolnost hliníku vůči korozi se zvyšuje zesílením vrstvičky Al_2O_3 na povrchu kovu a to buď chemicky (v roztoku chromanu), nebo častěji elektrolyticky (eloxování).

Ve sloučeninách se hliník nejčastěji vyskytuje v ox. stavu III, sloučeniny jednomocného a dvojmocného hliníku jsou méně obvyklé: nestabilní chlorid hlinný AlCl je meziproduktem při chemické rafinaci hliníku, oxid hlinatý AlO, dvojmocný hliník se vyskytuje v řadě organických sloučenin.

Hliník je prvek s amfoterním charakterem. S kyselinami tvoří hlinité soli Al^{3+}, se silnými zásadami reaguje hliník za vzniku tetrahydroxohlinitanů $[Al(OH)_4]^-$:

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$2AL + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

Reakce hliníku s kyselinou dusičnou probíhají bez vývoje vodíku, se zředěnou kyselinou vzniká oxid dusný, reakcí hliníku s velmi zředěnou kyselinou dusičnou vzniká dusičnan amonný:

$$8Al + 30HNO_3 \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3N_2O + 15H_2O$$
$$8Al + 30HNO_3 \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

S halogeny se slučuje přímo, reakce jsou silně exotermní, s kapalným bromem reaguje práškový hliník prudce za vývoje plamene.
Se selenem a tellurem reaguje explozivně za vzniku selenidu Al_2Se_3 a telluridu Al_2Te_3.
S dusíkem se slučuje na nitrid AlN až za teplot 800-1200°C, s amoniakem reaguje za tvorby nitridu až při teplotě nad 600°C,
Přímá reakce hliníku se sírou probíhá za vzniku snadno hydrolyzujícího sulfidu hlinitého Al_2S_3 již od teploty 150°C.

Již za mírně zvýšené teploty okolo 70 – 100 °C reaguje s peroxidy a hyperoxidy alkalických kovů za vzniku alkalických hlinitanů:

$$3Na_2O_2 + 2Al \rightarrow 2NaAlO_2 + 2Na_2O$$
$$NaO_2 + Al \rightarrow NaAlO_2$$

Vodné roztoky hlinitých solí jsou bezbarvé, nerozpustné hlinité sloučeniny jsou bílé látky. Jednou z mála známých barevných sloučenin hliníku je světle žlutý karbid Al_4C_3.

Hliník je nejrozšířenější kov a je třetí nejrozšířenější prvek zemské kůry. V přírodě se v ryzí formě obvykle nevyskytuje, sloučeniny hliníku jsou rozptýleny v zemské kůře.

Mezi nejdůležitější minerály hliníku patří orthorombický **boehmit** $Al_2O_3 \cdot H_2O$ a monoklinický **gibbsit** $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ *(hlavní složky bauxitu)*, **kryolit** Na_3AlF_6 a **korund** Al_2O_3.

Hlavní surovinou pro výrobu hliníku je **bauxit**, hornina obsahující $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ a hydroxidy hliníku

autochtonní bauxit, méně kvalitní, primární zvětralinový materiál vázaný na matečnou horninu.

alochtonní bauxit, kvalitnější sekundární sedimentární materiál, tvořený sedimentárními vrstvami z materiálu připlaveného ze značné dálky. Vyšší kvalita sekundárního bauxitu je způsobena vymytím nežádoucích příměsí SiO_2 a Fe_2O_3 během transportu a následné sedimentace.

1) Výroba hliníku se od roku 1886 provádí elektrolytickým rozkladem oxidu hlinitého rozpuštěného v roztaveném kryolitu - **Hallův-Héroultův postup**. Čistý oxid hlinitý pro elektrolýzu se připravuje různými metodami, které se volí podle poměru hmotnosti oxidu hlinitého k hmotnosti oxidu křemičitého.

Poměrně univerzální je alkalická **spékací metoda**, která spočívá ve vypalování bauxitu, vápence a sody v rotační peci. Vypálené slínky se vylouží vodou, vzniklý hlinitan sodný $Na[Al(OH)_4]$ se rozkládá oxidem uhličitým na hydrát hlinitý, ten se po odfiltrování kalcinuje za vzniku oxidu hlinitého.

Pro bauxity s nízkým obsahem křemene se používá mokrý, **Bayerův způsob** přípravy oxidu hlinitého, který spočívá v rozkladu mletého, žíhaného bauxitu hydroxidem sodným za zvýšeného tlaku a teploty v autoklávech různé konstrukce. Vzniklý roztok hlinitanu sodného se filtrací zbaví nečistot ($Fe(OH)_2$, hydratovaný SiO_2), podrobí hydrolýze a rozkladu pomocí oxidu uhličitého, následně se kalcinuje na oxid hlinitý. Vedlejším produktem Bayerova způsobu je soda, která se kaustifikuje vápnem za vzniku hydroxidu sodného, ten se vrací zpět na začátek procesu.

Méně používaný je **kyselý způsob** přípravy oxidu hlinitého, při kterém se na rudu působí roztokem minerálních kyselin. Hliník přechází do roztoku jako hlinitá sůl příslušné kyseliny. Soli se podrobí hydrolýze, vzniklý hydroxid hlinitý se kalcinuje za vzniku oxidu hlinitého.

Buchnerův způsob přípravy oxidu hlinitého spočívá v loužení rudy kyselinou dusičnou v autoklávu. Vzniklý dusičnan hlinitý se čistí frakční krystalizací, následnou kalcinací vzniká oxid hlinitý a kyselina dusičná, která se vraci do procesu.

Goldschmidtův způsob využívá loužení rudy kyselinou siřičitou.

Haglundův způsob spočívá v tavení rudy, pyritu a uhlí v elektrické peci, hliník přechází do strusky ve formě oxidu a sulfidu, struska plave na slitině železa a křemíku. Následuje rozklad strusky kyselinou chlorovodíkovou, sulfid hlinitý se rozkládá za vývoje sirovodíku, zbytkem je čistý oxid hlinitý.

Důležitým vedlejším produktem všech způsobů přípravy oxidu hlinitého je gallitan sodný $NaGaO_2$, ze kterého se získává gallium.

2) Kromě elektrolytického způsobu je také možná **karbotermická výroba hliníku** z oxidu hlinitého. Karbotermická redukce se provádí koksem v šachtové nebo elektrické obloukové peci za teplot přes 2000°C. Dvoustupňový průběh redukce popisují rovnice:

$$2Al_2O_3 + 9C \rightarrow Al_4C_3 + 6CO$$
$$Al_4C_3 + Al_2O_3 \rightarrow 6Al + 3CO$$

Další možností je tzv. **Tóthův proces**, který je založen na redukci chloridu hlinitého manganem. Vstupní surovinou není bauxit, ale kaolín a jíly se zvýšeným obsahem hliníku. Suroviny se po kalcinaci podrobí chloraci, vzniklý chlorid se redukuje manganem při teplotě 260°C.

Rafinace

Surový elektrolytický hliník dosahuje čistoty 99,5%, pro zvláštní účely se dále elektrolyticky nebo chemicky rafinuje až na čistotu 99,999%.

Při **elektrolytické rafinaci** se jako elektrolyt používá tavenina chloridu barnatého a fluoridu hlinitého, surový hliník se slévá s mědí pro dosažení vyšší hustoty, rafinovaný hliník plave na povrchu elektrolytu.

Při **chemické rafinaci** se na roztavený surový hliník při teplotě 1200 °C působí parami chloridu hlinitého za vzniku chloridu hlinného AlCl. Vzniklý subchlorid se po ochlazení na 700°C rozkládá zpět na chlorid hlinitý a čistý tekutý hliník, chlorid hlinitý se recykluje. Tento postup se nazývá subchloridová metoda rafinace hliníku. Další chemickou metodou rafinace hliníku je zavádění chloru do taveniny, většina přítomných příměsí přechází na chloridy, které se usazují na povrchu taveniny.

Mezi další metody rafinace hliníku patří např. **vakuový způsob**, k odstranění vodíku se používá probublávání argonem a dalšími inertními plyny.

Na velmi vysokou čistotu se hliník rafinuje speciálními postupy mezi které patří např. **zonální rafinace**, **frakční krystalizace** nebo **elektrolýza z roztoku organických rozpouštědel** - $Na[Al(C_2H_5)_3F]\cdot Al(C_2H_5)_3$.

Hliník se používá čistý nebo ve formě slitin jako konstrukční materiál. Slitiny hliníku mají všestranné použití, jsou lehké a pevné.

Hlavním legujícím prvkem hliníkových slitin je Si, který zvyšuje pevnost a slévárenské vlastnosti a v kombinaci s hořčíkem umožňuje vytvrzování. Nejdůležitější slitiny hliníku jsou **magnalium** (10-35 % Mg), **duraluminium** (Cu, Mg, Mn, Si), **silumin** (13 -25 % Si), **hydronalium** (Mg) nebo **pental** (Mg, Si). Mezi nejpevnější slitiny hliníku patří slitiny se Zn, Mg, Ti, Cr a Cu.

Praktické využití hliníku i jeho slitin je velmi rozmanité. Největší množství, více než 40 % celosvětové produkce hliníku se spotřebovává na výrobu **plechovek na nápoje**, 24 % hliníku spotřebuje automobilový průmysl, 12 % hliníku najde uplatnění v **elektrotechnice** (el. vodiče), 8 % se využívá ve stavebnictví, 3% vyrobeného hliníku se vyžívají v leteckém průmyslu nebo k výrobě **hliníkového nádobí**.

Jako potravinářské barvivo E 173 se hliník využívá k barvení dortů a cukrovinek.

Hliník se využívá v tzv. **aluminotermickém (termitovém) procesu**, který má široké použití při výrobě kovů:

směs příslušného oxidu a práškového hliníku se zapálí, za vysoké teploty proběhne redukce oxidu hliníkem, např.:

$$3\ Mn_3O_4 + 8\ Al \rightarrow 4\ Al_2O_3 + 9\ Mn$$

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \rightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr$$

Nejznámějším příkladem je termit, což je směs práškového hliníku a oxidu železitého v poměru 1:3.

$$2\ Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2\ Fe + Al_2O_3$$

$$8\ Al + 3\ Fe_3O_4 \rightarrow 9\ Fe + 4\ Al_2O_3$$

Je využívána pro svařování kolejnic.

Organokovové sloučeniny hliníku

Organohlinitý hydrid $(C_4H_9)_2AlH$ je hydrogenační a redukční činidlo v řadě organických syntéz.

Triethylaluminium $(C_2H_5)_3Al$ používané jako katalyzátor polymerace alkenů *(Zieglerův-Nattův katalyzátor)*.

Triethylalkoholát hlinitý $(C_2H_5O)_3Al$ je katalyzátorem při přípravě esterů karboxylových kyselin z aldehydů *(Tiščenkova reakce)*.

Dioctan hlinitý $HOAl(C_2H_3O_2)_2$ se připravuje reakcí hlinitanu sodného ($NaAlO_2$) s kyselinou octovou. Používá v lékařství (Burowův roztok) na obklady otoků - působí chladivě a pomáhá otoky vstřebávat.

Gallium

= bílý lesklý kov; velmi nízký bod tání 29,78 ^{0}C; chemicky podobný Al; ve sloučeninách vystupuje gallium nejčastěji jako trojmocné, vlastnosti gallitých sloučenin se podobají vlastnostem sloučenin hlinitých *(např. oxid gallitý je stejně jako oxid hlinitý amfoterní)*. Sloučeniny gallia v dalších oxidačních stavech nejsou příliš rozšířené, je znám např. nestabilní **oxid gallný Ga_2O**, který se chová jako extrémně silné redukční činidlo. Oxid gallný nelze získat přímou reakcí z prvků, připravuje se reakcí oxidu gallitého s galliem při teplotě 500°C:

$$Ga_2O_3 + 4Ga \rightarrow 3Ga_2O$$

Zajímavostí jsou sloučeniny gallnaté, které se sice elektrochemicky jeví jako dvoumocné, ale ve skutečnosti se pravděpodobně jedná o směs Ga^+ a Ga^{3+}.

Velká objemová roztažnost během fázového přechodu: při tuhnutí gallium zvětšuje svůj objem o více než 3% a nesmí se proto, z bezpečnostních důvodů, uchovávat ve skleněných ani kovových nádobách.

Na vzduchu je gallium stálé, má amfoterní vlastnosti, za tepla se dobře rozpouští v běžných minerálních kyselinách za vzniku gallité soli

$$2Ga + 6HCl \rightarrow 2GaCl_3 + 3H_2$$

$$Ga + 6HNO_3 \rightarrow Ga(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$

Reaguje s hydroxidy alkalických kovů za vzniku tetrahydroxogallitanů nebo diaquatetrahydroxogallitanů:

$$2Ga + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2$$

$$2Ga + 2KOH + 10H_2O \rightarrow 2K[Ga(OH)_4(H_2O)_2] + 3H_2$$

Gallium ochotně reaguje s vodným roztokem amoniaku nebo uhličitanů alkalických kovů:

$$2Ga + 2(NH_3 \cdot H_2O) + 6H_2O \rightarrow 2NH_4[Ga(OH)_4] + 3H_2$$

$$2Ga + 2Na_2CO_3 + 8H_2O \rightarrow 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2 + 2NaHCO_3$$

S horkou vodou reaguje za vzniku hydroxidu gallitého a vývoje vodíku:

$$2Ga + 6H_2O \rightarrow 2Ga(OH)_3 + 3H_2$$

Již za běžných teplot gallium prudce reaguje s fluorem, chlorem a bromem za vzniku fluoridu galllitého GaF_3, chloridu gallitého $GaCl_3$ a bromidu gallitého $GaBr_3$, pouze s jodem se na jodid gallitý GaI_3 slučuje až po zahřátí.

Se sírou reaguje až za teploty 1200°C za vzniku sulfidu gallitého Ga_2S_3.

S dusíkem přímo nereaguje, nitrid gallitý GaN lze získat reakcí s amoniakem při teplotách přes 1200°C:

$$2Ga + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 3H_2$$

S vodíkem tvoří těkavý hydrid gallan GaH_3, který je stabilní pouze při teplotách pod -30°C a velmi nestabilní digallan Ga_2H_6, naopak vysokopolymerní hydrid $[GaH_3]_x$ je stabilní.

Velmi nestabilní jsou i **hydridogallitany těžkých kovů**, zejména hydridogallitan stříbrný $AgGaH_4$ nebo thallitý $Tl(GaH_4)_3$, naopak hydridogallitany alkalických kovů jsou stálé.

Gallium společně s indiem patří mezi jediné dva kovy, které netvoří karbidy.

V přírodě se gallium vyskytuje velmi vzácně, téměř vždy doprovází hliník, bývá izomorfní příměsí zinku ve sfaleritu a ve stopových množstvích je obsaženo v uhlí.

Výroba galia

se v minulosti nejčastěji prováděla kyselým loužením odpadních produktů po sulfidickém pražení rud zinku, dnes se gallium ve formě gallitanu sodného $NaGaO_2$ získává extrakcí eterem z odpadních produktů při výrobě hliníku.

Kovové gallium se z roztoku galitanu sodného získává elektrolýzou v alkalickém prostředí, katodou je kapalné gallium, anoda je grafitová. Na velmi vysokou čistotu se gallium čistí zonální rafinací, podobným způsobem jako křemík.

Gallium se používá k **pokovování vysoce kvalitních zrcadel**, k výrobě polovodičů, ferritů a **speciálních slitin s velmi nízkou teplotou tání**.

Slitina gallia s indiem taje již při 16°C. Slitina galistan (Ga, In, Sn) má teplotu tání -20°C a používá se jako náhrada rtuti v teploměrech.

Slitina gallia s cínem a bismutem se používá na **zubní plomby**.

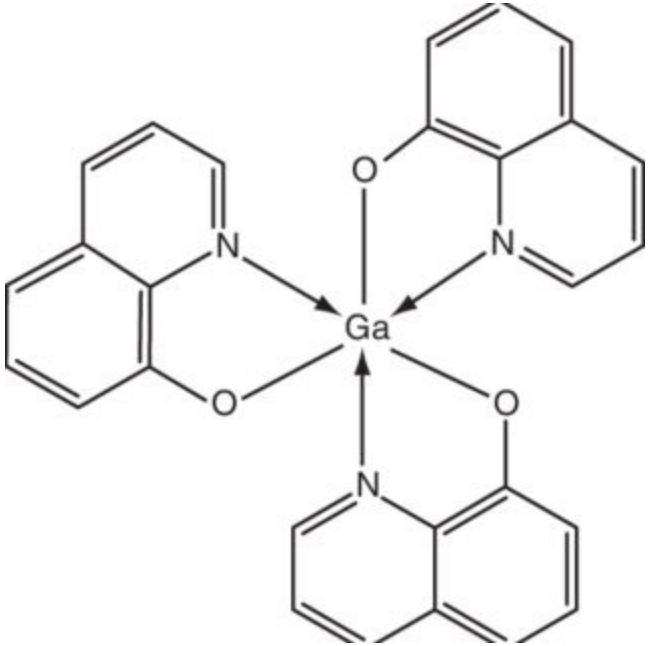
Intermetalické sloučeniny gallia s plutoniem PuGa, Pu_3Ga a Pu_6Ga se používají k legování plutonia. Přídavek gallia zlepšuje jeho mechanické vlastnosti, zejména tvářitelnost a obrobitelnost, nutnou k výrobě jaderných zbraní.

Radioaktivní izotopy gallia ^{67}Ga a ^{68}Ga se využívají v medicíně jako **radiofarmaka**.

Tenkovrstvý fotovoltaický článek CIGS (**C**opper **I**ndium **G**allium Di**S**elenide): mezi hlavní výhody článku CIGS patří zejména jeho citlivost na červenou složku světla. CIGS dokonaleji využívá energii difuzního světla, které převládá při zatažené obloze nebo mlze. Tenkovrstvý fotoelektrický článek CIGS je účinnější při malém osvitu a v těchto podmínkách překonává účinnost klasických FV modulů z křemíku. Výhod článku **CIGS** využívají pokročilé trubicové fotovoltaické panely druhé generace.

Organokovové sloučeniny gallia

Maltolát gallitý $Ga(C_6H_5O_3)_3$ je účinné chemoterapeutikum (protizánětlivé účinky). Kosmetický pleťový krém obsahující gallium maltolát se prodává pod názvem *Gallixa*.



Indium

stříbrobílý lesklý kov, měkký (lze krájet nožem), na vzduchu je poměrně stálé, jen velmi pomalu se pokrývá vrstvou žlutozeleného oxidu inditého In_2O_3.

Ve sloučeninách se vyskytuje nejčastěji v oxidačním stupni III, sloučeniny india v ox. stupních I a II jsou značně nestálé a rozkládají se za vzniku indité soli a elementárního india

- ochotně se slučuje s halogeny, s chlorem dokonce za vývoje plamene
- po zahřátí se přímo slučuje se sírou, selenem a tellurem.
- s uhlíkem se přímo neslučuje a netvoří karbidy, podobné chování má z kovů pouze gallium

Indium se snadno rozpouští ve zředěné kyselině sírové za vzniku síranu inditého a vývoje vodíku:

$$2In + 3H_2SO_4 \rightarrow In_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Reakce india s kyselinou dusičnou probíhá **bez vývoje vodíku**:

$$In + 4HNO_3 \rightarrow In(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

V alkalickém prostředí vytváří trojmocné indium inditany $[InO_2]^-$ a hydroxoinditany $[In(OH)_4]^-$, v kyselém prostředí vytváří inditý kation In^{3+}.

Indium se koncentruje se jako příměs v sulfidech těžkých kovů. Pro průmyslovou výrobu má praktický význam jeho výskyt ve formě pevných roztoků ve sfaleritu.

Výroba india se provádí z odpadních produktů po destilační rafinaci zinku (elektrolýzou chloridu inditého $InCl_3$), méně z odpadních produktů po rafinaci cínu a olova. Obvyklým způsobem získávání india je **elektrolýza** nebo **loužení kyselinou sírovou**. Z výluhu se indium získává srážením pomocí oxidu zinečnatého, sraženina je po promytí roztokem hydroxidu sodného opět rozpuštěna v kyselině sírové. Z roztoku je indium odděleno cementací hliníkem nebo zinkem jako indiová houba nebo vysráženo pomocí sulfanu:

$$In_2(SO_4)_3 + 2Al \rightarrow 2In + Al_2(SO_4)_3$$
$$In_2(SO_4)_3 + 3Zn \rightarrow 2In + 3ZnSO_4$$

Surové indium se po přetavení **rafinuje** elektrolyticky, elektrolytem je roztok chloridu inditého. Produktem je indium o čistotě až 99,97%.

Starší metoda výroby kovového india spočívala v **redukci oxidu inditého** plynným amoniakem při teplotě 250°C:

$$In_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2In + 3H_2O + N_2$$

Indium se ve slitině s bismutem používá na zubní plomby.

Během 2. světové války se používalo k pokovování ložisek pro letecké motory.

Indiem se pokovují nejkvalitnější zrcadla pro náročné použití.

Slitiny india s olovem nebo zlatem dobře smáčejí sklo a zachovávají si mechanické vlastnosti i za velmi nízkých teplot, slouží k výrobě těsnění skleněných průzorů pro vysoké vakuum a nízké teploty *(urychlovače částic, kosmické lodě)*.

V současnosti se indium ve formě fosfidu InP a pevného roztoku směsného oxidu $In_2O_3 \cdot SnO_2$ *(ITO - Indium Tin Oxide)* stále více využívá k výrobě tenkovrstvých fotoelektrických článků CIGS pro trubicové fotovoltaické panely, LED diody, LCD displeje, dotykové obrazovky a dalších polovodičové součástky.

Radioaktivní izotop ^{115}In se používá jako součást detektoru neutrin.

Thallium

je stříbřitě bílý, lesklý a velmi měkký kov. Patří mezi supravodiče I. typu. Na vzduchu se povrch kovu samovolně pokrývá tmavě šedou vrstvou oxidu thallného Tl_2O a oxidu thallitéhoTl_2O_3, ze kterých působením vzdušné vlhkosti postupně vzniká žlutý hydroxid thallný TlOH.

Ve sloučeninách vystupuje thallium převážně v oxidačním stupni I, chemické vlastnosti thalných sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem a chování sloučenin alkalických kovů. Sloučeniny trojmocného thallia se snadno redukují, jsou nestálé, používají se jako silná oxidační činidla.

- s halogeny ochotně reaguje již za normální teploty,
- s křemíkem, fosforem, sírou, selenem a tellurem se slučuje až po zahřátí.
- s uhlíkem se slučuje na karbid TlC až při teplotě okolo 2400°C.

Kompaktní kovové thallium se dobře rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné, méně ochotně ve zředěné i koncentrované kyselině sírové:

$$3Tl + 4HNO_3 \rightarrow 3TlNO_3 + NO + 2H_2O$$
$$Tl + 6HNO_3 \rightarrow Tl(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$
$$2Tl + H_2SO_4 \rightarrow Tl_2SO_4 + H_2$$
$$2Tl + 6H_2SO_4 \rightarrow Tl_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Kovové thallium reaguje s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou sycenou chlorem za vzniku kyseliny tetrachlorothallité:

$$2Tl + 2HCl + 3Cl_2 \rightarrow 2H[TlCl_4]$$

Práškové thallium reaguje i s hydroxidy, jeho reakce s koncentrovanou kyselinou dusičnou probíhá odlišně od kovového thallia:

$$Tl + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2TlO_3 + 2H_2$$

$$Tl + 4HNO_3 \rightarrow TlO(OH)_2 + 4NO_2 + H_2O$$

Za laboratorní teploty reaguje s koncentrovaným roztokem peroxidu vodíku, při teplotě přes 800°C reaguje s vodní párou:

$$2Tl + 3H_2O_2 \rightarrow Tl_2O_3 + 3H_2O$$

$$Tl + 2H_2O \rightarrow TlO_2 + 2H_2$$

Oxid thallný reaguje s vodou na silně zásaditý hydroxid (podobnost s alk. kovy)

$$Tl_2O + H_2O \rightarrow 2\ TlOH$$

zahříváním Tl_2O_3 vzniká Tl_2O

Velice zvolna se Tl rozpouští v ethanolu. Thallium tvoří četné, většinou dobře rozpustné a toxické sloučeniny. Sloučeniny jednomocného thallia zbarvují plamen intenzivní zelenou barvou.

Přídavek 8,5% thallia ke rtuti snižuje její teplotu tání až na -60°C *(teploměry pro měření nízkých teplot)*.

Surovinou pro výrobu thalia jsou odpadní prachy z výroby olova a zinku. Odpadní prach se nejprve **louží kyselinou sírovou**, získaný výluh se neutralizuje oxidem zinečnatým a ochladí se, tím dojde k vyloučení chloridu $TlCl \cdot CdCl_2$. Podvojný chlorid se promývá horkou vodou. Chlorid kademnatý se přitom rozpustí a zbývající sraženina chloridu thallného se s přídavkem sody a kyanidu sodného taví na surový kov.
Surové thallium se **rafinuje** rozpouštěním v kyselině sírové a cementuje zinkem. Výsledným produktem je čisté houbovité thallium, které se podle potřeby briketuje a přetavuje na kovové thallium. V současnosti se se při izolaci thallia stále častěji používají organická extrakční činidla a měniče iontů.

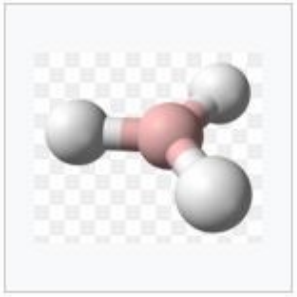
V technické praxi se používají speciální slitiny thallia, např. slitiny odolávající silným minerálním kyselinám. Thallium se používá k výrobě polovodičů a supravodičů.

Radionuklid ^{201}Tl se připravuje v cyklotronu a využívá se v medicíně např. k zátěžové scintigrafi při vyšetření ischemie myokardu.

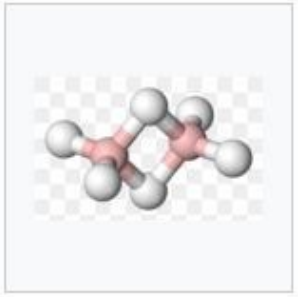
Hydridy

Hydridy boru

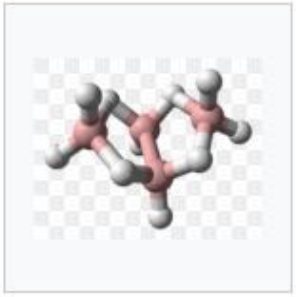
- borany typu B_nH_{n+4} nebo B_nH_{n+6} (B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$) jsou těkavé, samozápalné a snadno hydrolyzují (podobně jako hydridy Si)
- diboran B_2H_6 je plyn, borany se středně velkými molekulami jsou kapaliny, těžší jsou tuhé látky
- borany jsou sloučeniny elektronově deficitní - tzn. atomy boru a vodíku v jejich molekulách mají méně valenčních elektronů (bor 3 a vodík 1) než valenčních at. orbitalů (bor 4 a vodík 1)
- v boranech- B tvoří též komplexní hydridy typu $[BH_4]^-$, široce používaná reduk. činidla



Borane, BH_3, a highly reactive and rarely observed borane.



Diborane, B_2H_6



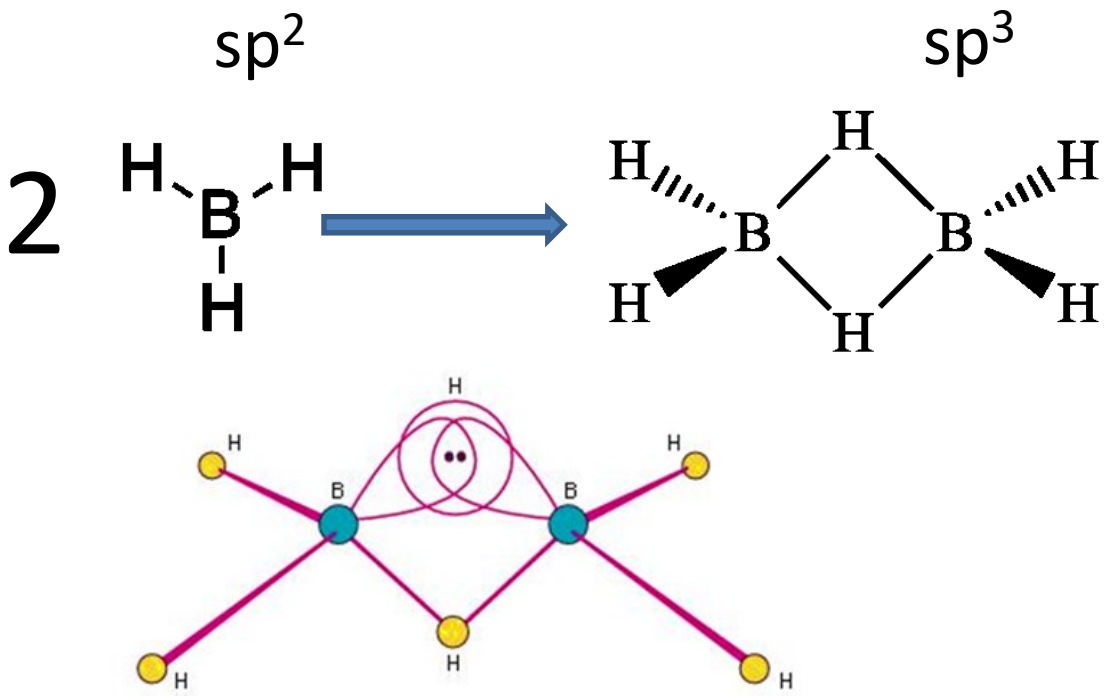
Tetraborane, B_4H_{10}

Pentaborane-[9], B_5H_9

Decaborane-[14], $B_{10}H_{14}$

$B_{12}H_{12}^{2-}$

Třístředová dvouelektronová vazba



Diboran B_2H_6 se používá při výrobě polovodičů jako dopant typu p.

Hydridoboritan lithný $LiBH_4$ je důležitým redukčním činidlem v organické chemii

Boridy

jsou sloučeniny boru s kovy. Existuje široká škála boridů s různou stechiometrií a krystalickou strukturou. Jsou to mimořádně elektricky i tepelně vodivé, tvrdé, žáruvzdorné, chemicky netečné a netěkavé materiály s vysokými teplotami tání.

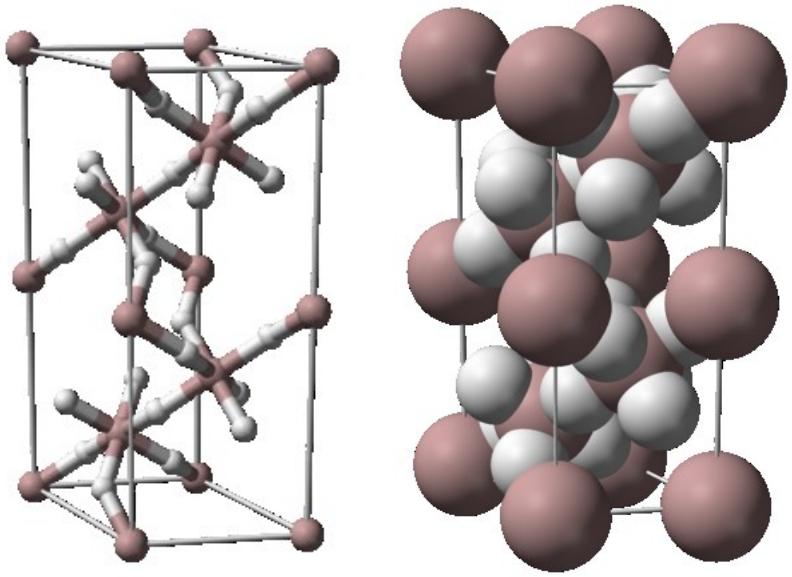
Příkladem mohou být mimořádně vodivé **diboridy Zr, Hf, Nb** a **Ta**, které tají vesměs až nad 3 000 °C. **TiB_2** má tepelnou a elektrickou vodivost 5x vyšší než kovový Ti, borid zirkonia **ZrB_2** dokonce 10x vyšší. **Borid hořečnatý** Mg_3B_2 patří mezi velmi perspektivní materiály z hlediska vývoje supravodičů. Má vysokou hodnotu kritické teploty. **Boridy fosforu** a **arsenu** jsou slibné vysokoteplotní polovodiče.

Boridy TiB_2, ZrB_2 a CrB_2 našly uplatnění jako materiál na lopatky turbín, vnitřní povrchy spalovacích komor a raketových trysek. Schopnosti odolávat roztaveným kovům se využívá při výrobě vysokoteplotních reakčních nádob. Nacházejí se i v jaderných elektrárnách jako neutronové štíty a kontrolní tyče v reaktorech.

Hydrid hlinitý (**alan**) $(AlH_3)_n$ bezbarvá pyrophorická pevná látka, redukční činidlo v organické syntéze.

Hydrid gallinitý (**gallan**) $(GaH_3)_n$

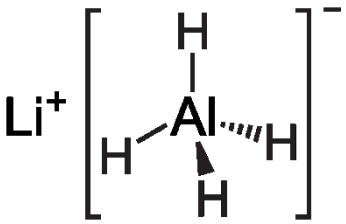
Hydrid inditý (indan) $(InH_3)_n$



Reakce s hydridem lithným v etheru dává tetahydridohlinitan lithný:

$$AlH_3 + LiH \rightarrow LiAlH_4$$

Obdobně existují komplexní hydridy $LiGaH_4$ a $LiInH_4$



Hydid thallitý (thallan) TlH_3 – dosud nebyl izolován a charakterizován.

Halogenidy

Bor

- fluorid je plyn, chlorid a bromid jsou kapaliny, jodid je tuhá látka
- od fluoridu k jodidu vzrůstá rychlost hydrolýzy (jodid se hydrolyzuje explozivně)

$$BX_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HX$$

BX_3 – jsou Lewisovy kyseliny, ochotně tvoří komplexní anionty, slučují se snadno s donory el. párů (vodou, alkoholy, ethery, amoniakem apod.) za vzniku adičních sloučenin ($sp^2 \rightarrow sp^3$), např:

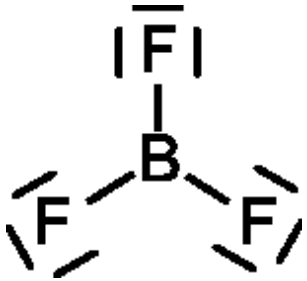
$$BX_3 + NH_3 \rightarrow BX_3 \,.\, NH_3$$

BF_3 - bezbarvý plyn, nejsilnější Lewisova kyselina, s F^- tvoří pevné tetraedrické BF_4^- anionty, soli velmi silné **kys. tetrafluoroborité** HBF_4

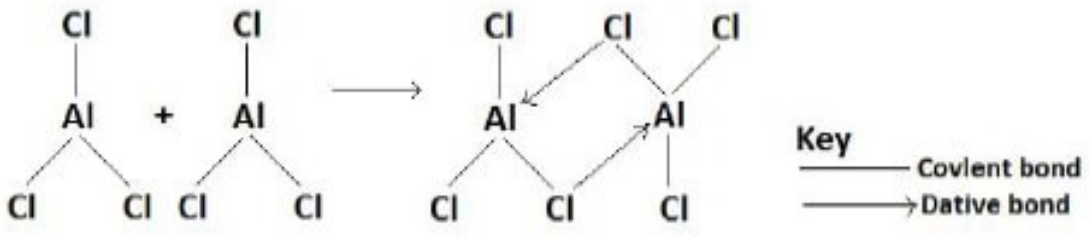
- kyselina vzniká hydrolýzou BF_3:

$$4\ BF_3 + 6\ H_2O = 3\ H_3O^+ + 3\ BF_4^- + B(OH)_3$$

$K[BF_4]$ ve vodě velmi málo rozpustný, slouží ke stanovení draslíku.



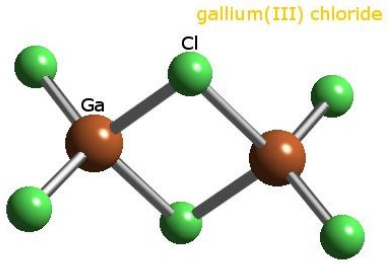
Chlorid boritý BCl_3 a **dichlorid boritý** B_2Cl_4 nacházejí využití v organických syntézách.



Halogenidy Al, Ga, In a Tl

- tvoří i při teplotách blízkých bodu varu dimerní molekuly M_2X_6, s tvarem tetraedrů spojených hranou (snaha po doplnění elektronových oktetů, změna $sp^2 \rightarrow sp^3$)
- vodou se hydrolyzují (analogie k B), hydrolýzu lze potlačit okyselením
- v roztocích s nadbytkem halogenidů vytvářejí komplexní anionty, např. AlF_3 tvoří s fluoridy alk. kovů fluorohlinitany AlF_4^-, AlF_5^{2-} a AlF_6^{3-}
- pouze Tl tvoří stálé halogenidy typu Tl^IX
- fluoridy jsou nejméně těkavé a nejméně rozpustné, kromě TlF - dobře rozpustný.

Kryolit $Na_3[AlF_6]$ – minerál, používaný při výrobě hliníku z bauxitu, glazur a optických skel.



Chlorid gallitý $GaCl_3$ se používá jako katalyzátor řady organických reakcí.

Fluorid inditý InF_3 se používá k výrobě neoxidových skel a katalyzuje některé organické reakce. **Chlorid inditý** $InCl_3$ jako silná Lewisova kyselina nalézá využití v organické chemii. **Jodid indný** InI slouží jako luminofor v halogenidových výbojkách.

Bromid thallný TlBr se používá k výrobě fotografických materiálů citlivých k infračervenému světlu. **Jodid thallný** TlI slouží jako luminofor v halogenidových výbojkách.

Chlorohydrát hliníku = skupina solí obecného vzorce $Al_nCl_{(3n-m)}(OH)_m$. Je aktivní složkou komerčních antiperspirantů. Nejčastěji se v deodorantech a antiperspirantech používá $Al_2Cl(OH)_5$. Jako koagulant při úpravě vod odstraňuje organickou složku a koloidní částice.

Oxosloučeniny

Bor

Oxid boritý B_2O_3

- bezbarvá, oxidoredukčně stálá, hygroskopická látka, vzniká hořením boru v kyslíku:

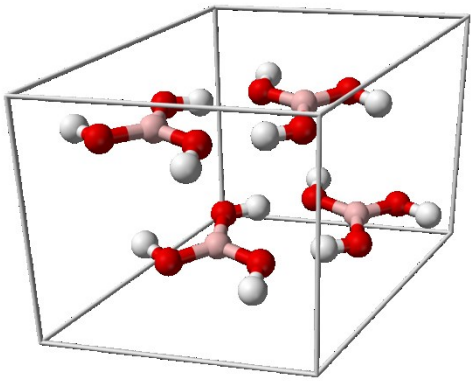
$$4B + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3$$

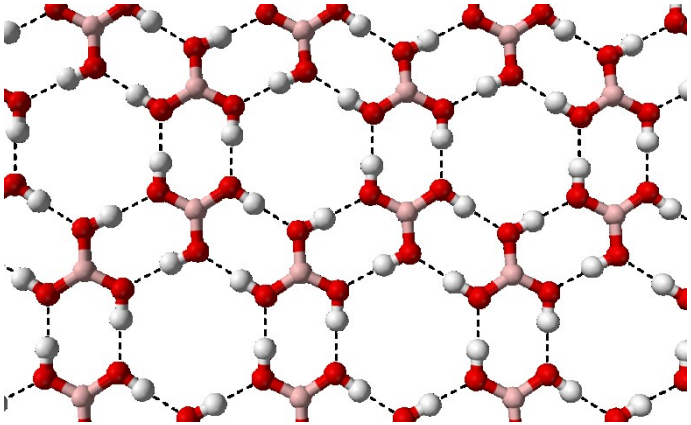
- ten je kyselinotvorným anhydridem H_3BO_3 :

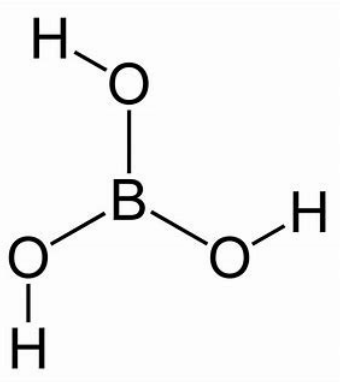
$$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2\ H_3BO_3$$

Kyselina boritá H_3BO_3 (<u>orthoboritá</u>, trihydrogenboritá, trioxoboritá)

- krystalická bílá látka, ve vodě málo rozpustná.



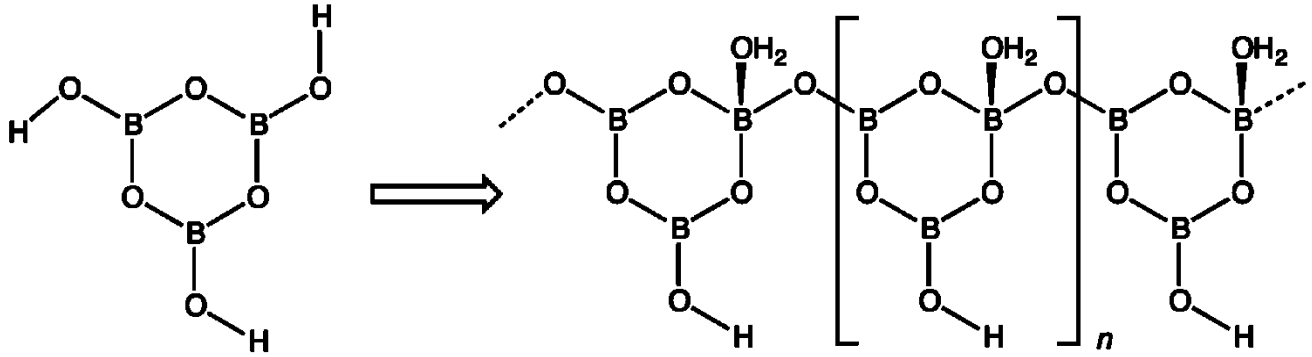




Zahřátím nad 100 °C se kyselina trihydrogenboritá dehydratuje na **kyselinu hydrogenboritou** (<u>metaboritou</u>) $(HBO_2)_n$

$$3\ B(OH)_3 \rightarrow (BOH)_3O_3 + 3\ H_2O$$

známou ve třech krystalových modifikacích (orthorhombické, monoklinické a kubické) lišících se svými stavebními jednotkami, hustotou i koordinačními čísly atomů boru (3, 3 i 4, 4).



$$(BOH)_3O_3 \rightarrow B_3O_4(OH)(H_2O)$$

Obě kyseliny borité jsou velmi slabé jednosytné, Lewisovy kyseliny:

$$B(OH)_3 + H_2O \rightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

Dalším zahříváním přechází kyselina metaboritá na oxid boritý.

- zředěné vodné roztoky kyseliny borité (obvykle 2 až 3% roztok) se používají v očním lékařství pod označením *borová voda* nebo *umělé slzy*.

- kyselina boritá slouží jako **konzervant** E 284 ke konzervaci kaviáru

- kyselina boritá i její soli odpuzují nepříjemný hmyz jako mravence, švábi apod. a slouží proto jako součást insekticidů.

- kyselina boritá se dávkuje do **chladiva primárního okruhu tlakovodních jaderných reaktorů** (bor velmi dobře absorbuje neutrony), kde slouží k řízení výkonu jaderného reaktoru. Promícháváním chladiva v reaktoru se koncentrace kyseliny borité vyrovnává v celém objemu a tedy i v celém objemu stejnou měrou reguluje štěpnou řetězovou reakci. Proto se regulace H_3BO_3 používá během normálního provozu k regulaci výkonu reaktoru.

H_3BO_3 se přírodě vyskytuje jako minerál sassolit.

Vytváří soli – **boritany**, ve kterých vystupuje vždy pouze jako jednosytná kyselina. Trioxoboritany (orthoboritany) lze připravit pouze tavením.

V **rostlinách** je bor biogenním prvkem. Je přijímán z vody v půdě ve formě elektroneutrální kyseliny borité (H_3BO_3). Bor se váže na *cis*-hydroxylové (diolové) skupiny pektinu *rhamnogalakturonanu II*, což je polysacharid důležitý pro stavbu buněčné stěny rostlin. Pravděpodobně ovlivňuje vlastnosti buněčné stěny a především její pružnost a s tím související schopnost růst.

Kyselina boritá obsažená v natronu užívaném v Egyptě v období Staré říše při balzamování nebožtíků podobně reagovala s proteiny v tělech.

Comparison of sodium and borate content as well as alkaline phosphatase activity in bone samples of Pharaonic Egypt derived from different excavation sites

Historical period	Sample	Excavation site	Sodium (μmol/g bone)	Borate (μmol/g bone)	Alkaline phosphatase (mU/g bone)
Contemporary autopsy			*306*	*0*	*352.0 ± 32.0*
Ptolemaic period	Inv. No. 17668[a]	Unknown	n.d.	1.30 + 0.2	5.8 + 0.3
Old Kingdom	W5241[b]	Giza	335	0	0.7 ± 0.03
	W9257[b]	Giza	1231	0.95 ± 0.10	14.8 ± 1.3
	W9259[b]	Giza	397	0	3.5 ± 0.5
	W9260[b]	Giza	1120	0.25 + 0.05	4.4 + 0.1
	W9261[b]	Giza	1498	1.15 + 0.05	5.4 + 0.2
	W9307[b]	Giza	354	0	0
	W9323[b]	Giza	468	0	0
	S15803[c]	Gebelein	227	0	0
	Inv. No. 3052[d]	Giza	n.d.	0	0
	Inv. No. 3114[d]	Unknown	n.d.	0	0
	Inv. No. 14702[a]	Unknown	n.d.	0	0

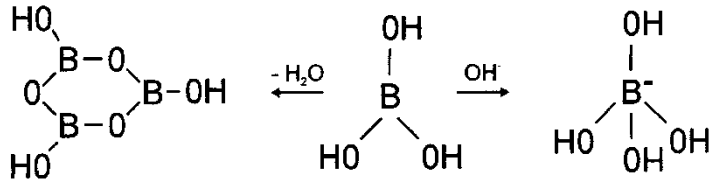


Fig. 1. Trigonal planar and tetrahedral structure of boric acid.

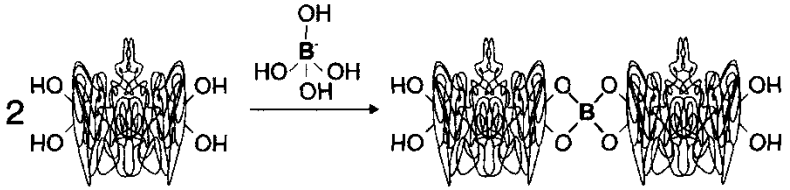
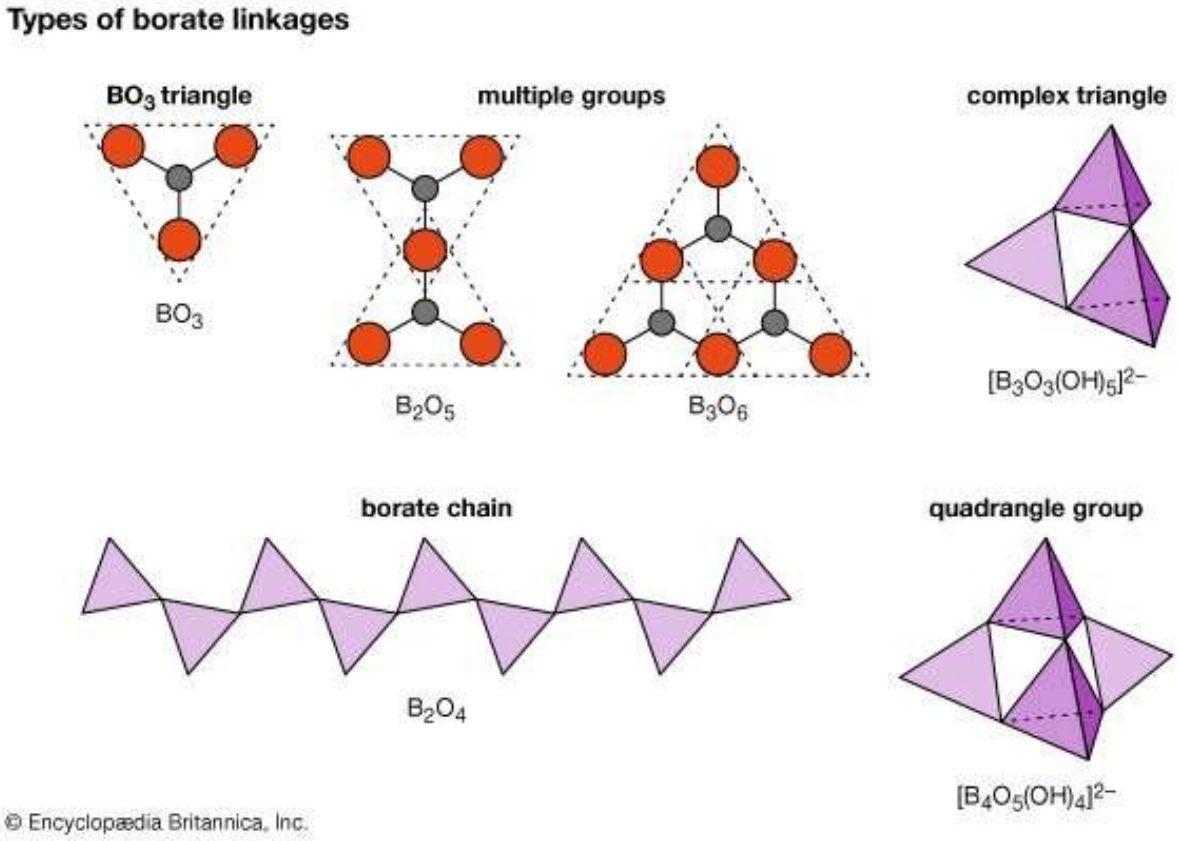


Fig. 6. Proposed borate-bridged alkaline phosphatase oligomers.

Základními stavebními jednotkami **boritanů** jsou trigonálně planární skupiny BO_3 a tetraedrické jednotky BO_4, které se prostřednictvím kyslíkových atomů spojují v polymerní řetězce nebo cykly - struktura a zákonitosti jejich výstavby jsou podobné jako u křemičitanů (viz diagonální podobnost v periodické tabulce). Základními stavebními jednotkami boritanů jsou trigonálně planární skupiny BO_3 a tetraedrické jednotky BO_4, které se prostřednictvím kyslíkových atomů spojují v polymerní řetězce nebo cykly.



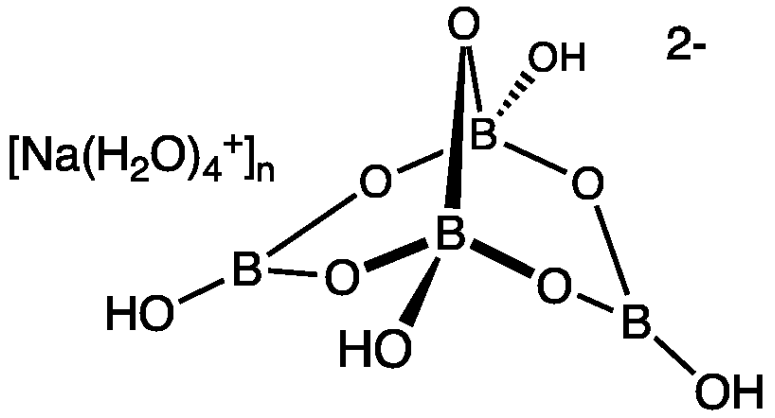
Soli kyseliny borité s alkalickými kovy nacházejí uplatnění při impregnaci dřeva proti plísním, houbám a hnilobám. Ošetření dřeva kyselinou boritou zároveň snižuje jeho hořlavost a tím možnost vzniku požáru v budovách.

Borax

- tetraboritan disodný, dříve uváděný vzorec $Na_2B_4O_7$. 10 H_2O, podle struktury oktahydrát tetrahydroxo-pentaoxotetraboritanu disodného

$Na_2B_4O_5(OH)_4$ .8 H_2O

- v přírodě vzácný (minerál **borax**)

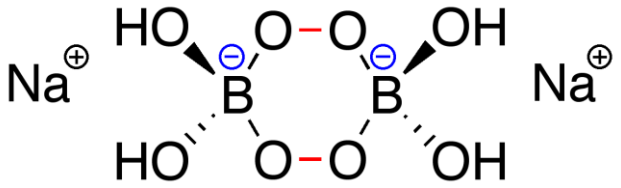


Bezvodý borax se velmi často uplatňuje v **metalurgii**, kde jeho tavenina překrývá roztavený kov a funguje jako ochranný prvek proti oxidaci zpracovávané slitiny, dále se využívá při pájení kovů a slitin (mosazi, Cu, bronzu) plamenem, při výrobě smaltovaného nádobí (jako ochranný prvek proti oxidaci zpracovávané slitiny) a speciálních optických skel.

V analytické chemii je směs boraxu s uhličitanem sodným **univerzálním tavidlem**, používaným pro **rozklady** geologických a dalších obtížně rozpustných vzorků.

Boraxová perlička - tavenina boraxu se zkoumanou látkou v očku Pt - drátku, charakteristické zabarvení perličky podle kovu; např.: Cu - zelenomodré; Co - modré; Mn - fialové apod.

$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, **peroxotrihydrát tetraboritanu sodného**, se využívá jako oxidační činidlo s bělícími účinky v textilním průmyslu, ve vodném roztoku uvolňuje peroxid vodíku H_2O_2



Těkavý **trimethylester kyseliny orthoborité** $B(OCH_3)_3$ se tvoří se tvoří působením methanolu v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové na kyselinu orthoboritou jeho hoření provázené zeleným zbarvením plamene se využívá k důkazu boru.

$$H_3BO_3 + 3\ CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} [B(OCH_3)_3] + 3\ H_2O$$

Hliník

Hydroxid hlinitý ($Al(OH)_3$) je nejstabilnější sloučeninou hliníku za standardních podmínek. Hydroxid hlinitý je amfoterní. V silně kyselém prostředí tvoří kationty $Al(OH)_2^+$, v zásaditém prostředí vzniká tetrahydroxohlinitanový aniont $[Al(OH)_4]^-$. Toto jsou dva nejčastější ionty ve zředěném roztoku. V koncentrovanějších roztocích vznikají polymerní ionty.

Získá se srážením hlinitých solí amoniakem:

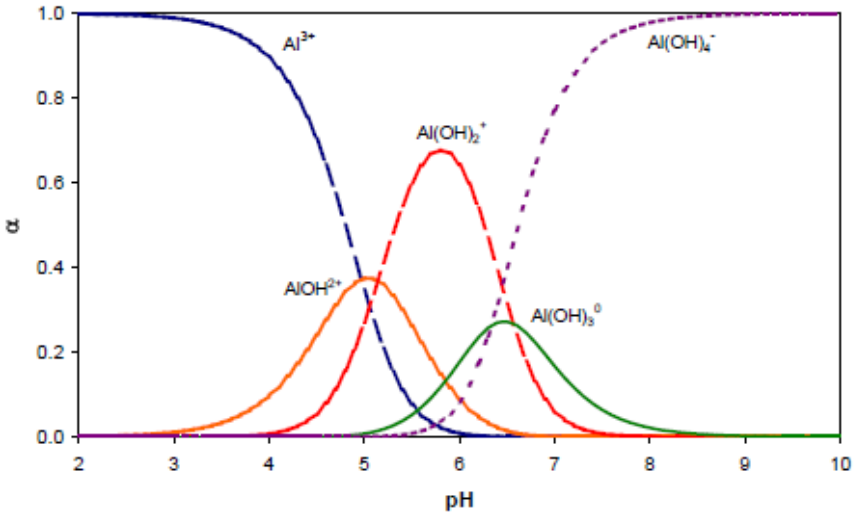
$$Al_2Cl_6 + 6NH_4OH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6NH_4Cl$$

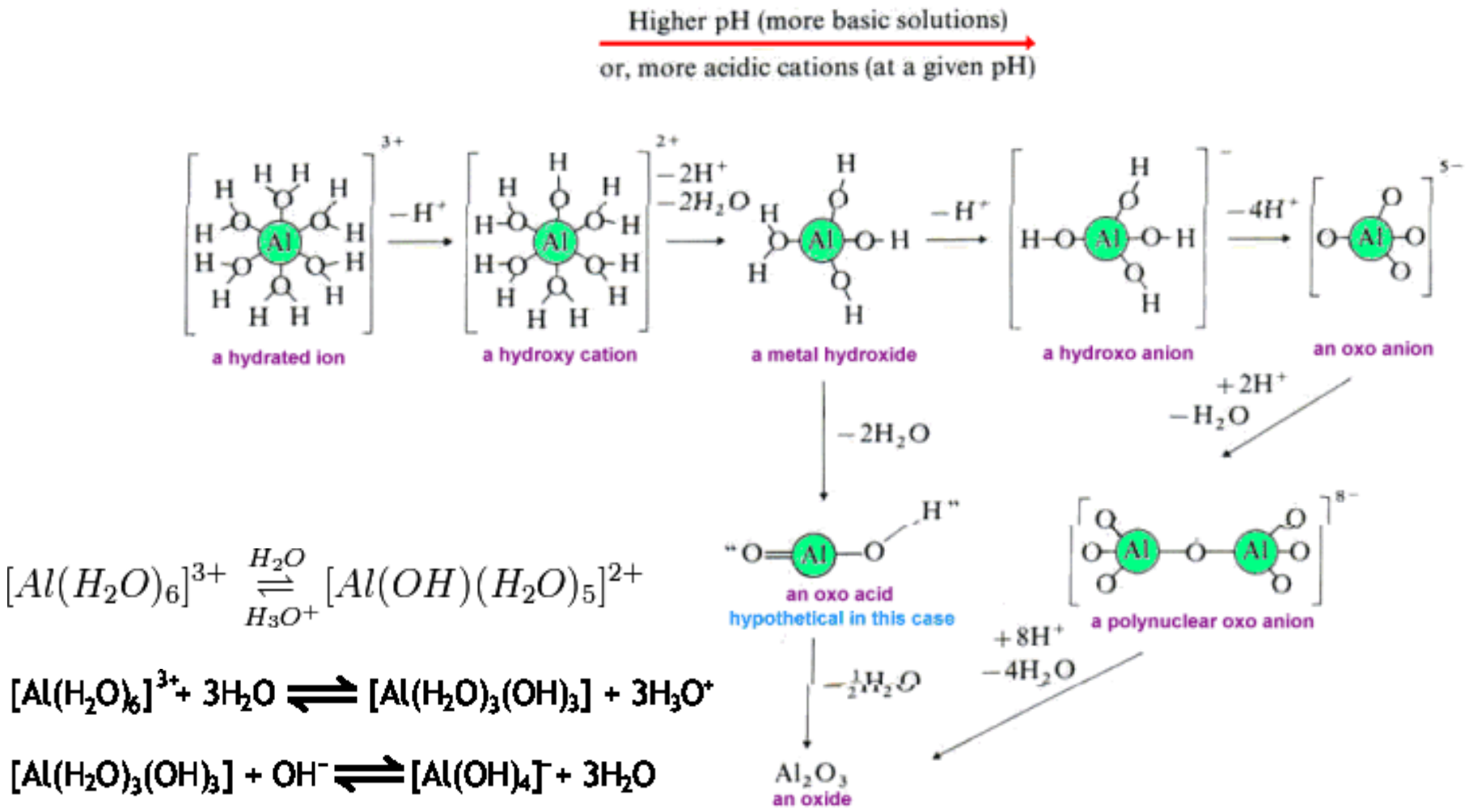
$Al(OH)_3$ stáním či teplotou přechází v AlO(OH):

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) + H_2O$$

a tepelnou dehydratací dále až na Al_2O_3

Reactions	K_S
$Al^{3+}+H_2O \Leftrightarrow Al(OH)^{2+}+H^+$	4.95
$Al(OH)^{2+}+H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_2^+ +H^+$	5.60
$Al(OH)_2^+ +H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 +H^+$	6.70
$Al(OH)_3+H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_4^- +H^+$	5.60





$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \underset{H_3O^+}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_3(OH)_3] + 3H_3O^+$$

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3] + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- + 3H_2O$$

Hydroxid hlinitý se používá ako adjuvans ve vakcínách a jako antacidum a také jako stabilizátor glazur, zejména pro výpal v pecích na dřevo.

Ve vodárenství se využívá k čiření vody (jedna z operací při výrobě pitné vody).

Oxid hlinitý Al_2O_3

bílá prášková látka, ve vodě je nerozpustná, ale bobtná za vzniku hydroxidu hlinitého. Oxid hlinitý má amfoterní povahu, působením kyselin se rozpouští za vzniku solí hlinitých a působením zásad tvoří hlinitany. Má vysokou teplotu tání a varu a velmi vysokou tvrdost.

Krystaluje v několika modifikacích bezvodých a několika modifikacích hydratovaných, např. *šesterečná* (korundová), tvrdá, velmi odolná vůči hydrataci a působení kyselin a *krychlová*, snadno přijímá H_2O a rozpouští se v kyselinách.

Má vysokou adsorpční schopnost, té se využívá např. v chromatografii (Alumina).

Korund je nejčastěji přirozeně se vyskytující krystalická forma oxidu hlinitého. Mnohem méně běžné **rubíny** a **safíry** jsou drahokamy (vděčí za své charakteristické barvy stopám iontů barevných kovů ve své struktuře).

V přírodě se dále vyskytují také **hydratované** podoby oxidu hlinitého: v podobě monohydrátu $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (nerosty boehmit a diaspor, které se od sebe liší krystalovou modifikací) a trihydrátu $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ (gibbsit).

Jelikož je oxid hlinitý chemicky inertní, relativně netoxický a bílý, tak se využívá využívá jako **plnivo** do plastických hmot, porcelánu, zubních cementů, barev a do opalovacích krémů.

Jako **katalyzátor** se využívá v široké škále reakcí ve všemožných odvětví průmyslu. Například se využívá v Clausově procesu výroby síry ze sirovodíku. Dále se používá v organické syntéze k dehydrataci alkoholů na alkeny a na některé Ziegler-Nattovy polymerizace.

Velmi často se využívá jako **abrazivum** - v Mohsově stupnici má oxid hlinitý tvrdost 9 z 10, patří tedy k nejtvrdším materiálům: smirkový papír, v přípravcích na opravu poškrábaných CD/DVD disků, v zubních pastách. V různých aplikacích nahrazuje o hodně dražší diamantyA jako **ochranný prvek** se používá v leštidlech na parkety, kterým má tak zaručit větší odolnost.

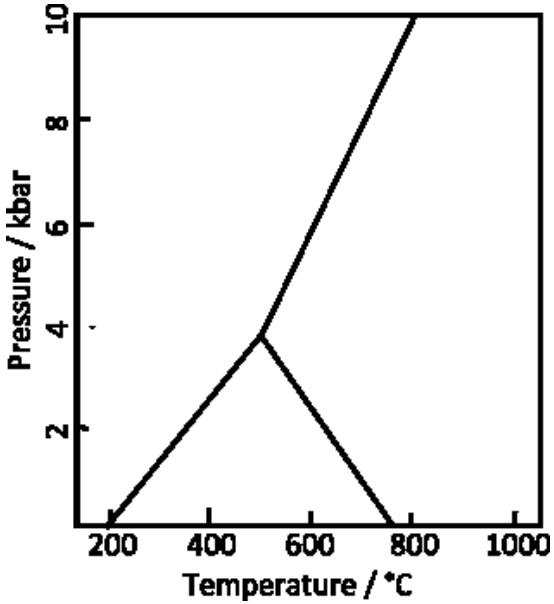
Lze ho využít ve **filtrech** na odstraňování vzdušné vlhkosti ze vzduchu. Oxid hlinitý má vynikající sorpční vlastnosti a v chemických laboratořích se využívá pro chromatografii. Ve **zdravotnictví** se využívá jako materiál pro výrobu umělých kyčelních kloubů.

Při výrobě cementu je sledovanou veličinou poměr obsahu Al_2O_3 k obsahu Fe_2O_3, který se nazývá **aluminátový modul cementu**. Ten podstatným způsobem ovlivňuje vlastnosti cementu, zejména množství hydratačního tepla, vznikajícího během procesu tvrdnutí betonu.

Aluminosilikáty

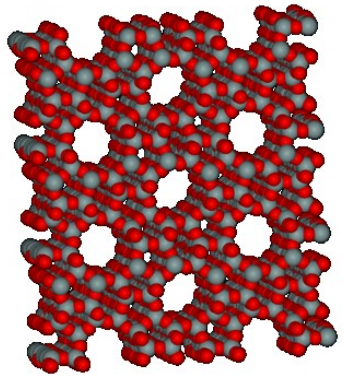
= podvojné hlinitokřemičitany, hlavní složka kaolínu a jílovitých minerálů a živce (hlínu tvoří znečistěné produkty větrání živců).

Andalusit, **kyanit**, a **sillimanit** jsou aluminosilikátové minerály o složení Al_2SiO_5 resp. ($Al_2O_3.SiO_2$). Jsou používány jako indexové minerály v metamorfovaných horninách.



$Al_2Si_2O_5(OH)_4$, ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) - minerál **kaolinit**. Jemný bílý prášek, používá se jako plnivo do plastů a papíru a jako pigment.

Zeolity jsou krystalické hydratované alumosilikáty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jejich prostorové uspořádání atomů vytváří kanálky a dutiny konstantních rozměrů. V těchto kanálcích se mohou zachytávat látky tuhého, kapalného a plynného skupenství.



Zeolity můžeme rozdělit do dvou skupin: zeolity vytvořené uměle a přírodní zeolity. Díky efektivní výrobě průmyslových zeolitů, mají oproti těm přírodním téměř nulový výskyt nečistot v mřížkách.

Použití

- Zeolity bývají jednou ze základních složek **bezfosfátových pracích prášků**.
- Použití zeolitu jako **sorbentu, molekulárního síta a katalyzátoru** (umožňuje dehydrataci, výměnu iontů a absorpci molekul různé velikosti, aniž by došlo k jejich narušení).
- Zeolity se používají jako **solární termokolektory** a v adsorpčních **chladicích zařízeních**. Zde se využívá jejich vysokého zahřívání při adsorpci a schopnost hydratace a dehydratace při zachování strukturální stability. Tato hygroskopická vlastnost spojená s inherentní exotermní reakcí (způsobující zahřátí) při přechodu z dehydratované do hydratované formy předurčuje přírodní zeolity k využití odpadového tepla a tepelné sluneční energie.
- Zeolit se používá jako **filtrační medium** pro čištění zahradních jezírek, rybníků a akvárií. Pórovitá struktura zeolitu poskytuje optimální povrch pro kolonizaci biologicky užitečných nitrifikačních bakterií.

- Přípravky pro **zastavení krvácení**: při kontaktu s krví v ráně a jejím okolí vychytávají z krve molekuly vody, zatímco větší struktury zůstanou v ráně a tím podpoří přirozené stavění krvácení.

- V **kyslíkových koncentrátorech**, kde jsou umělé zeolity schopné za určitého tlaku odfiltrovat dusík ze vzduchu, takže prošlá směs má výrazně vyšší podíl kyslíku. Filtr je ovšem následně nutné regenerovat

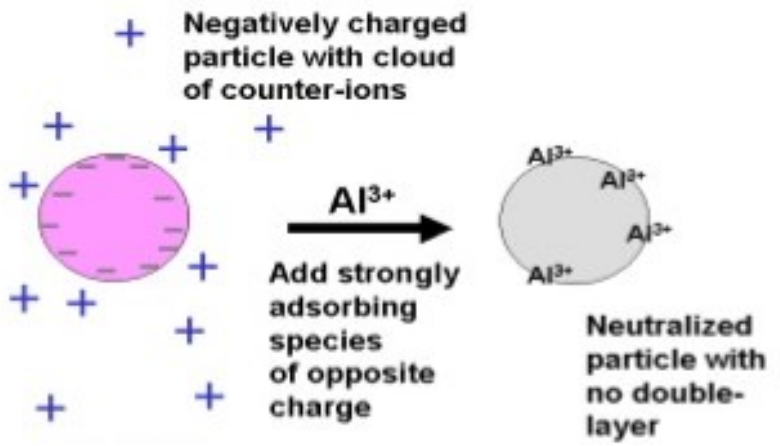
Topaz = křemičitan hlinitý s obsahem fluoru, $Al_2\{SiO_4(F,OH)_2\}$, abrazivum (brusné prášky a pasty); ozdobný a drahý kámen

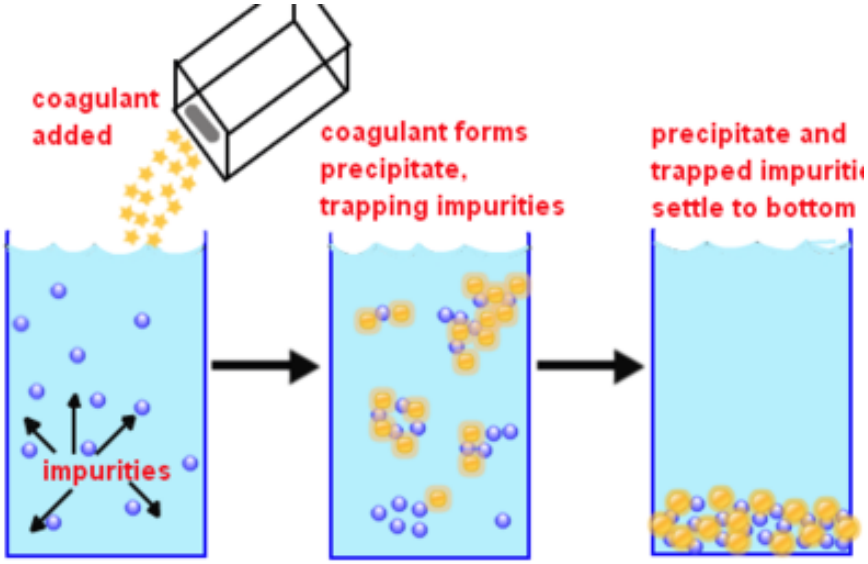
Smíšené oxidy spinelového typu $M^{II}Al_2O_4$

- vznikají společným tavením oxidů obou prvků
- vzdorují vodě a kyselinám

Spinel $MgAl_2O_4$ = červený drahý kámen. Velké spinely zdobí čelenku a lilie svatováclavské koruny Karla IV.

Síran hlinitý se jako potravinářské plnivo E 520 používá ke zpevňování konzervované zeleniny a masa a jako koagulační a flotační činidlo při čištění odpadních vod.





Kamenec draselno-hlinitý $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (alum) vzniká zvětráváním žulových skal v teplém a vlhkém prostředí. Využívá se především jako antiperspirant, pro zastavení drobného krvácení a také k vyčiňování kůží a kožešin.

Bez kamence se červené krvinky navzájem odpuzují a srážení krve trvá déle. Neutralizace nábojů na povrchu červených krvinek působením kamence vede k jejich snadnější a rychlejší koagulaci.

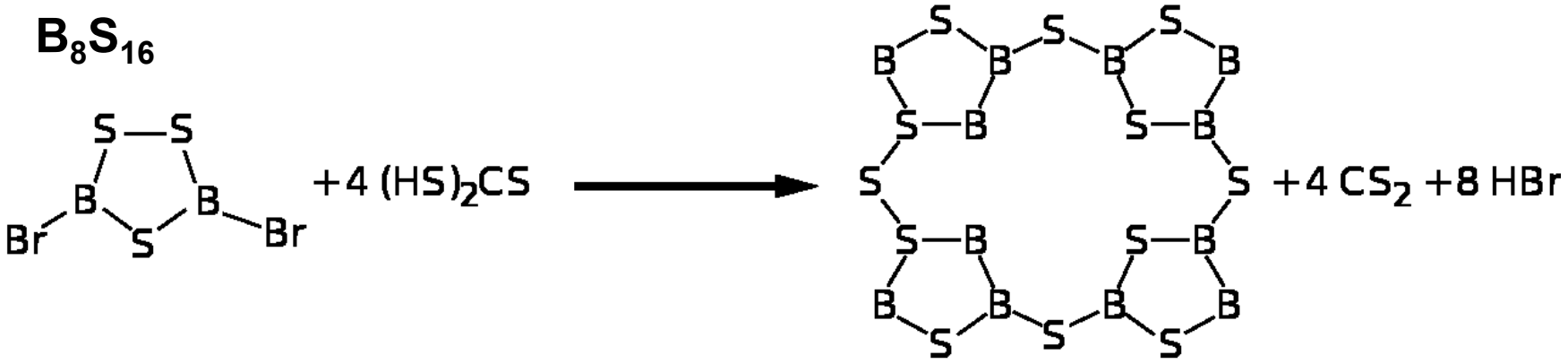
Kyslíkaté sloučeniny ostatních trielů

Oxid inditý In_2O_3 se používá k přípravě antistatických vrstev a k výrobě polovodičů. Je žlutý a nerozpouští se v roztocích hydroxidů.

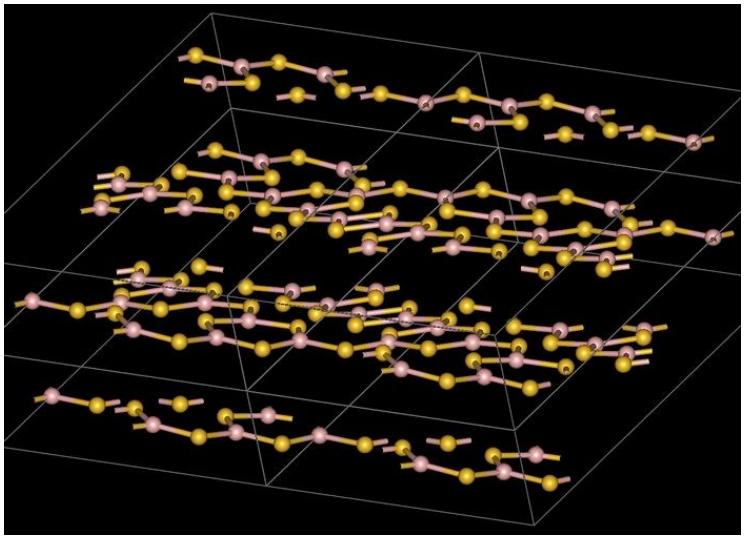
Oxid thallitý Tl_2O_3 je hnědá látka, rozpustná v kyselinách na soli thallité, snadno se redukují na stálejší soli thallné

Oxid thallný Tl_2O černá hygroskopická látka, vznikající tepel. rozkladem žlutého TlOH, v kyselinách se rozpouští na thallné soli. se používá k výrobě speciálních skel s vysokým indexem lomu.

Sirné sloučeniny

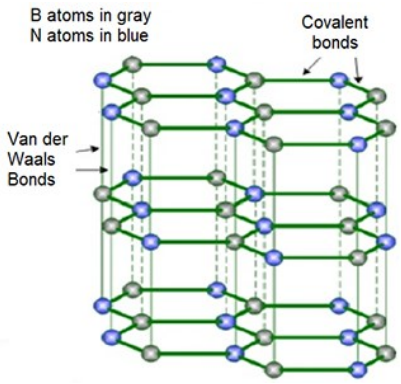


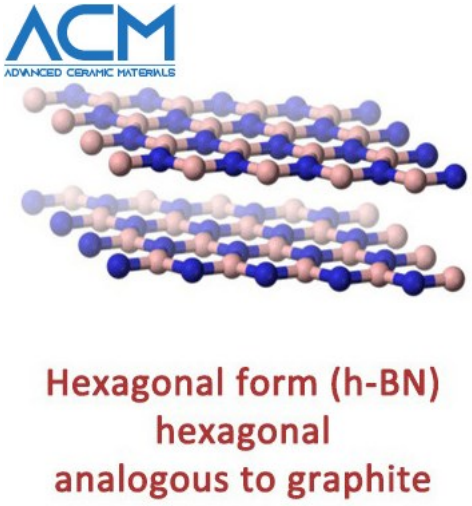
Sulfid boritý B_2S_3 je polymerní materiál , složka “high-tech” skel a činidlo pro přípravu organosirných sloučenin.



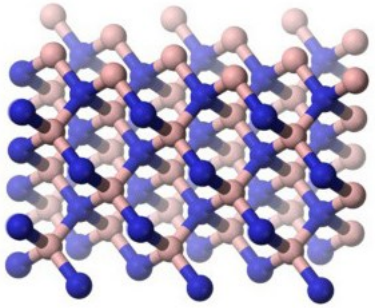
Sloučeniny s dusíkem

Nitrid boritý BN je málo reaktivní, velmi stálá látka, isoelektronová s uhlíkem. Hexagonální modifikace má strukturu podobnou grafitu, jednotlivé vrstvy uloženy tak, že atomy boru se nacházejí pod atomy dusíku z vyšší vrstvy. Na rozdíl od grafitu je BN bezbarvý, poměrně nereaktivní a je to elektrický izolant. Zahříváním hexagonálního BN na teplotu 1 800 °C při tlaku 8 500 GPa v přítomnosti alkalických kovů získáme kubickou (krychlovou) modifikaci. Při nižší teplotě vzniká wurtzitová modifikace BN. Kubická forma BN (tzv. „borazon“) patří spolu s diamantem **k nejtvrdším známým látkám**. V současné době jsou k dispozici technologické procesy pro pokrytí kovových povrchů tímto nitridem a kovoobráběcí nástroje s tímto povlakem jsou výrazně tvrdší a dlouhodobě odolnější.

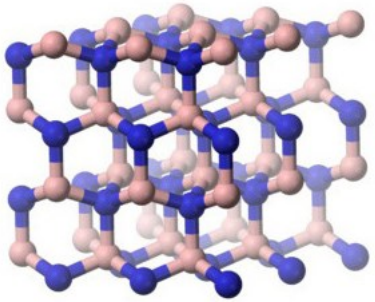




Hexagonal form (h-BN)
hexagonal
analogous to graphite

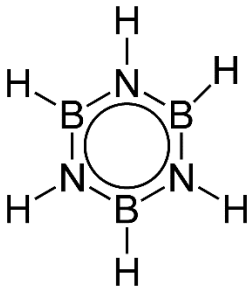


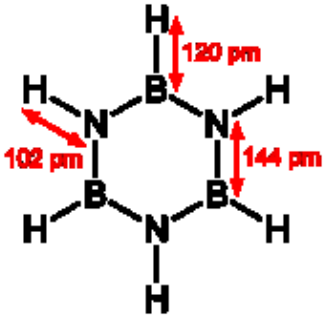
Cubic form (c-BN)
sphalerite structure
analogous to diamond

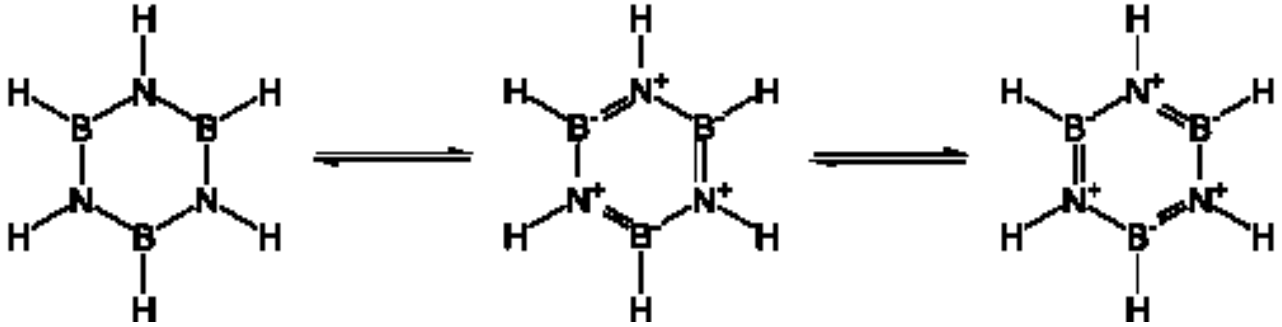


Wurtzite form (w-BN)
wurtzite structure
analogous to lonsdaleite

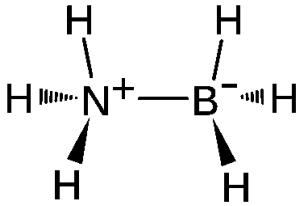
Borazol (borazin, cyklotriborazan) $B_3H_6N_3$ = bezbarvá kapalina aromatického zápachu. Fyzikálními vlastnostmi i strukturou je příbuzný izoelektronovému benzenu (anorganický benzen).

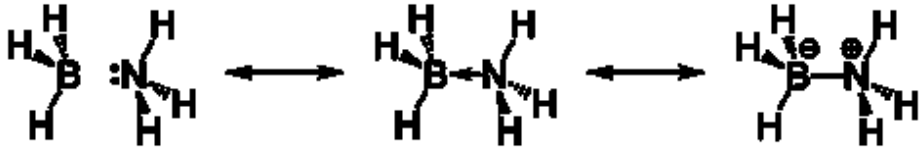






Borazan je bezbarvá pevná látka, strukturně analogická ethanu, slouží jako činidlo v organické syntéze.

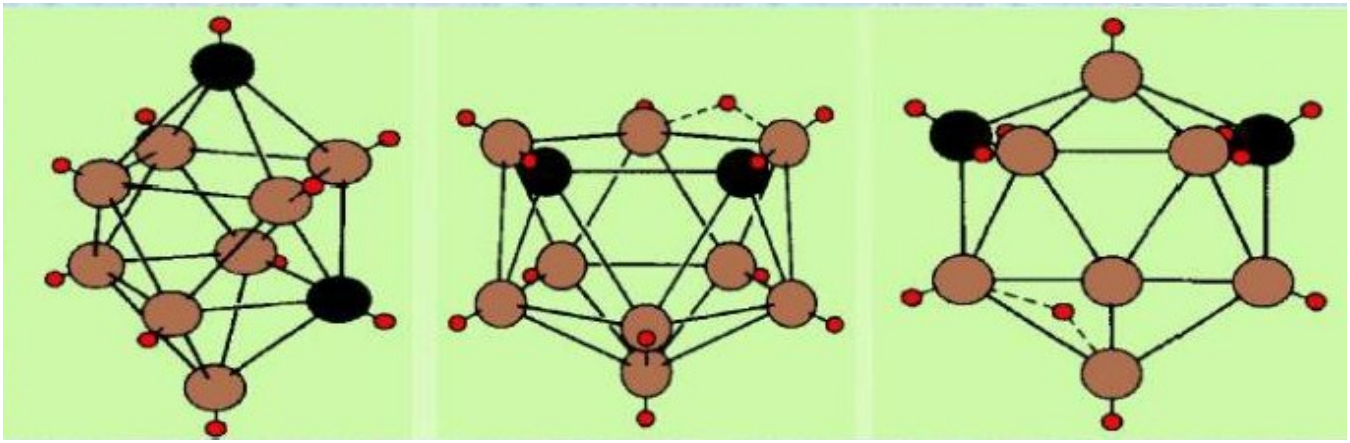




Sloučeniny s uhlíkem

Velmi tvrdým materiálem je také **karbid boru** B_4C, používaný jako brusivo a leštič kovů. Dále ho lze najít v obložení brzd a spojek, je materiálem v neprůstřelných vestách a v ochranných štítech bojových letadel.

Karborany = sloučeniny boru, uhlíku a vodíku odvozené náhradou skupiny BH polyedrického boranu skupinou CH. Karborany mohou mít velmi složité prostorové struktury, oproti boranům jsou stálejší.



Gallium a indium jsou jediné 2 kovy, které netvoří karbidy**.**

Nejdůležitější sloučeniny gallia jsou **arsenid galitý** GaAs, **nitrid galitý** GaN, **fosfid galitý** GaP a **antimonid galitý** GaSb, které se používají k výrobě LED diod a mnoha dalších elektronických součástek. **Arsenid inditý** InAs a antimonid inditý InSb se používají k výrobě fotodiod.

Dusičnan galitý $Ga(NO_3)_3$ je hlavní součástí léků k léčbě cystické fibrózy.

Dusičnan inditý $In(NO_3)_3$ se používá v pyrotechnice - barví plamen intenzivně modře.

Fosforečnan gallitý $GaPO_4$ má piezoelektrické vlastnosti a slouží k výrobě snímačů tlaku.

Uhličitan thallný Tl_2CO_3 se používal jako fungicid,

Sulfid thallný Tl_2S se používal ke konstrukci fotonásobičů v přístrojích pro noční vidění,

Azid thallný TlN_3 se experimentálně používal v pyrotechnice.

Octan thallný CH_3COOTl se využívá v mikrobiologii jako selektivní živná půda.

Mravenčan thallný TlCOOH se používá k přípravě roztoků o velmi vysoké hustotě *(až 4,3 $g \cdot cm^{-3}$)* a pod názvem Clericiho roztok se využívá v mineralogii ke stanovení hustoty nerostů.

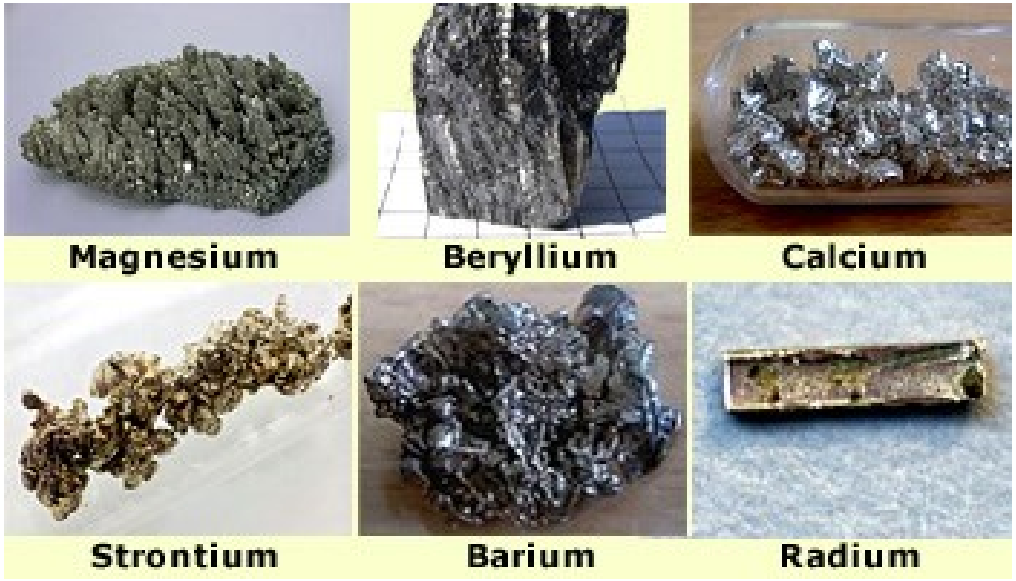
Síran thallný Tl_2SO_4 látka bez chuti a zápachu, byl používán jako rodenticid (nyní je zakázán).

Thallium i všechny jeho sloučeniny jsou **prudce toxické,** účinky se projevují se zpožděním → byly proto využívány k trávení hlodavců. Otrava thalliem se projevuje padáním vlasů a erozí nehtů.

Prvky II. hlavní podskupiny

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra

Element	*Symbol*	*Atomic number*	*Electronic configuration*
Beryllium	Be	4	$1s^2, 2s^2$
Magnesium	Mg	12	$1s^2, 2s^2p^6, 3s^2$
Calcium	Ca	20	$1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6, 4s^2$
Strontium	Sr	38	$1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6, 5s^2$
Barium	Ba	56	$1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^{10}, 4s^2p^6d^{10}, 5s^25p^6, 6s^2$



oxidační čísla: prvky nabývají pouze ox. čísla II

Všechny prvky jsou kovy, v porovnání s alk. kovy mají vyšší bod tání a varu a vyšší hustotu

Výrazně elektropozitivní charakter, tvoří ochotně ionty Me^{2+},

Table 5.9 Physical properties of alkaline earth metals

Physical property	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Atomic radius -non bonded (Å)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.22
Ionic radius (Å)	0.27(0.31)	0.72	1.00	1.18	1.35
First ionization energy (kJ mol^{-1})	899.5	737.8	589.8	549.5	502.9
Second ionization energy (kJ mol^{-1})	1757.1	1450.7	1145.5	1064.2	965.2
Hydration enthalpy (kJ mol^{-1})	– 2494	– 1921	–1577	– 1443	– 1305
Melting Point (^{0}C)	1287	651	851	789	729
Boiling Point (^{0} C)	2472	1090	1494	1382	1805
Density (g cm^{-3})	1.84	1.74	1.55	2.63	3.59
Standard Potential $E^{\ominus}$ for M^+/M (V)	-1.97	-2.36	-2.84	-2.89	-2.92
Electronegativity (Paulings scale)	1.6	1.2	1.0	1.0	0.9

Reason for the anamolus behaviour of beryllium

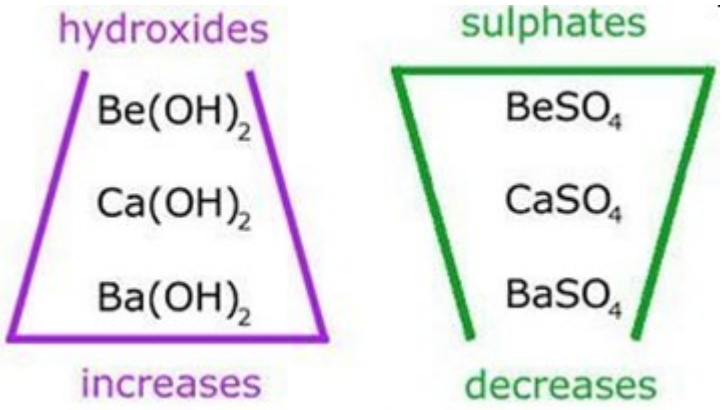
- Its small size and high polarizing power
- Relatively high electro negativity and ionization energy as compared to other members
- Absence of vacant d – orbitals in its valence shell.

Metals	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium
With oxygen in Air	No reaction	Forms Magnesium Oxide on the metal surface.	Forms Calcium Oxide on the metal surface.	Forms Strontium Oxide on the metal surface.
With pure oxygen	Forms Beryllium Oxide.	Forms Magnesium Oxide.	Forms calcium Oxide.	Forms Strontium Oxide.
With Water	No reaction	Magnesium Hydroxide & release Hydrogen	Calcium Hydroxide & release Hydrogen	Strontium Hydroxide & release Hydrogen

Typ vazby:

Be je typická kovalentní vazba, Mg - jistý podíl kovalence, pro ostatní je typická iontová vazba;

Rozpustnost



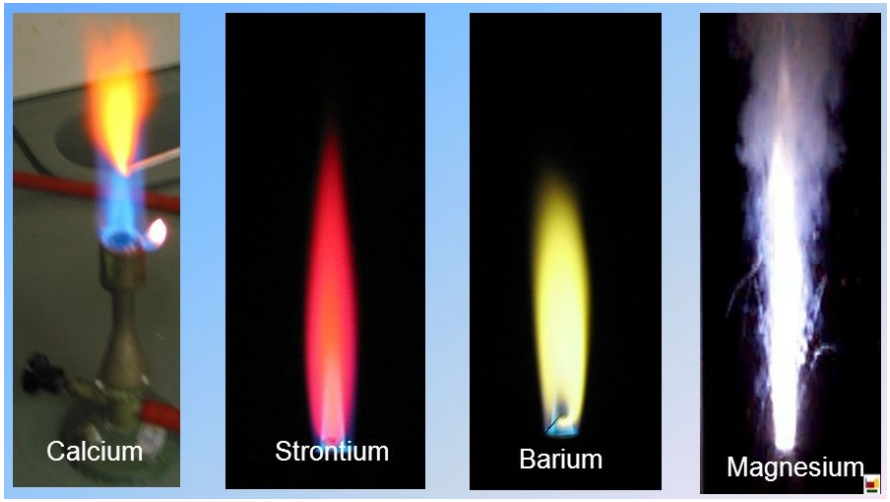
Oxide	Acid-base nature	Reaction with water
BeO	amphoteric	does not dissolve in / does not react with water
MgO	basic	does not dissolve in / does not react with water
CaO		$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)/(aq)$ $\Delta H = -65 kJmol^{-1}$
SrO		$SrO(s) + H_2O(l) \rightarrow Sr(OH)_2(s)/(aq)$ $\Delta H = -83 kJmol^{-1}$
BaO	more basic	$BaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)_2(aq)$ $\Delta H = -103 kJmol^{-1}$

Rozpustnost hydroxidů vzrůstá s rostoucím at. číslem:
např. $Be(OH)_2$ - 3.10^{-7}M; $Ba(OH)_2$ - 0.11 M;

Rozpustnost síranů odstupňována opačně, nejméně rozpustný je $BaSO_4$

Reakce s uhlíkem: Ca, Sr, Ba reagují přímo s uhlíkem za vzniku karbidů MeC_2 (iontové acetylidy)

<u>Těkavé sloučeniny barví plamen</u>:
Ca - cihlově červeně, Sr - karmínově červeně, Ba - světle zeleně,
Ra - karmínově červeně



Beryllium

je lesklý, ocelově šedý, velice tvrdý kov. Existují dvě alotropické modifikace beryllia, hexagonální α-Be přechází při teplotě 1254°C na kubické β-Be. Má amfoterní charakter: rozpouští se v kyselinách i v alkalických hydroxidech

Beryllium je na suchém vzduchu stálé, se vzdušným kyslíkem reaguje za vzniku oxidu beryllnatého BeO až za teploty 900°C, v koncentrované kyselině dusičné se pasivuje vrstvou oxidu a dále se v ní nerozpouští, ale se zředěnými neoxidujícími kyselinami ochotně reaguje za vývoje vodíku:

$$Be + 2HCl + 4H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_4]Cl_2 + H_2$$

Reakce beryllia se zředěnými oxidujícími kyselinami probíhají bez vývoje vodíku:

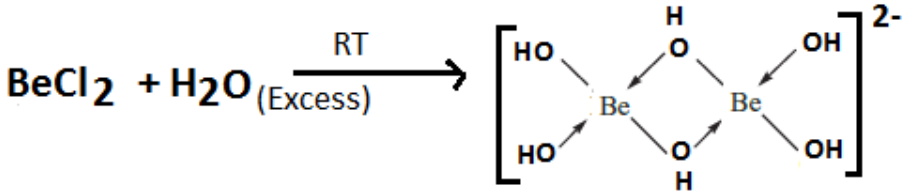
$$3Be + 8HNO_3 \rightarrow 3Be(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Reakci s koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou vzniká komplexní kyselina tetrafluoroberyllnatá:

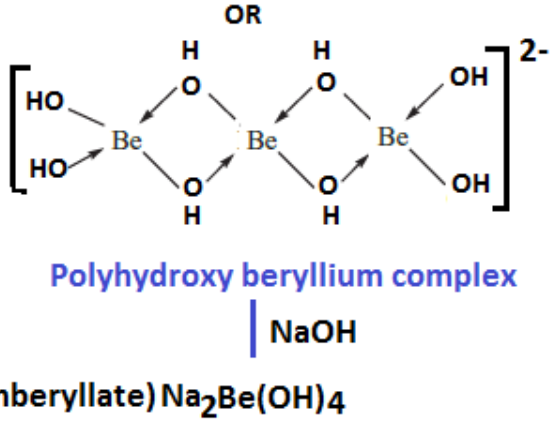
$$Be + 4HF \rightarrow H_2[BeF_4] + H_2$$

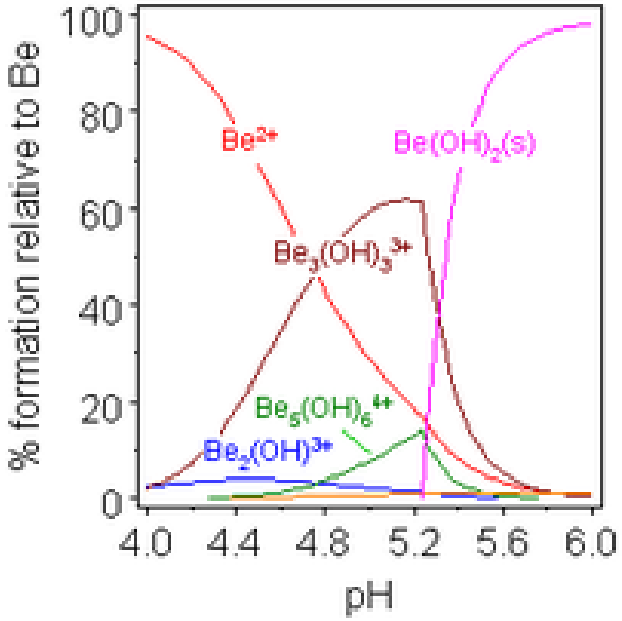
Na rozdíl od ostatních kovů druhé skupiny beryllium ochotně reaguje s roztoky alkalických hydroxidů a jeho sloučeniny snadno hydrolyzují. Těmito vlastnostmi se beryllium odlišuje od ostatních prvků druhé hlavní poskupiny a více se podobá hliníku:

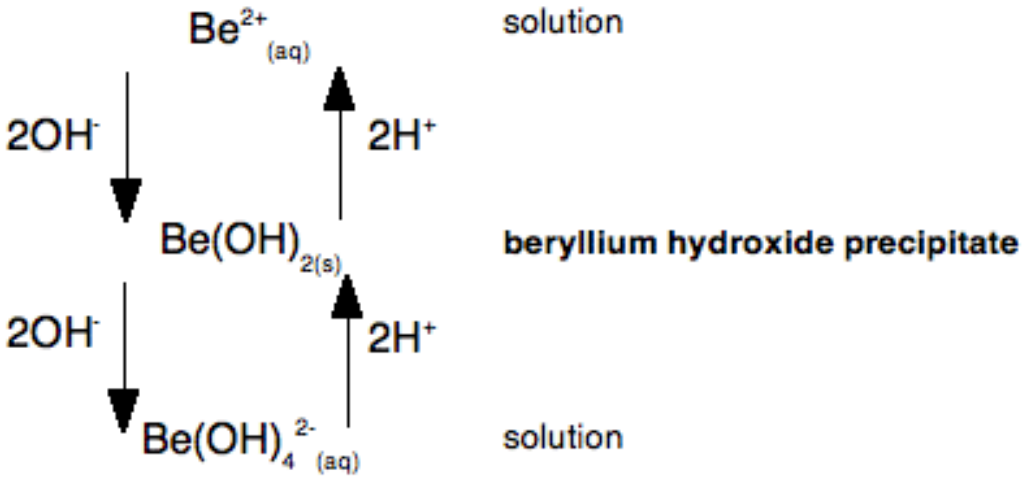
$$Be + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$



Ve sloučeninách v tuhém stavu vystupuje beryllium nejčastěji jako bezbarvý kation <u>beryllnatý Be^{2+}</u>, ale v roztocích vystupuje téměř výhradně jako kation <u>tetraaquaberyllnatý $[Be(H_2O)_4]^{2+}$</u>, tvoří také anion <u>beryllnatanový BeO_2^{2-}</u>.







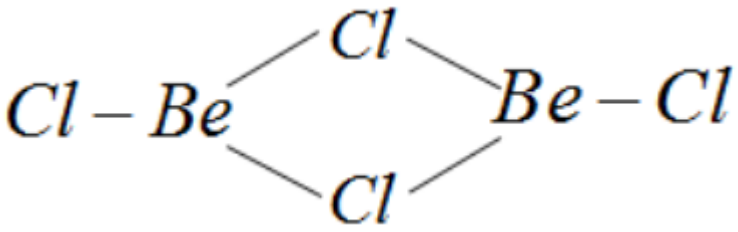
Diagonal Relationship of Be with Al

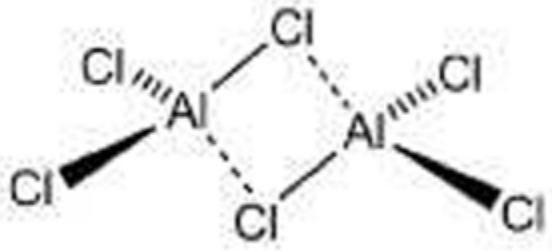
The ionic radius of Be^{2+} is estimated to be 31 pm : the charge/ radius ratio is nearly the same as that of the Al^{3+} ion. Hence beryllium resembles aluminium in some ways.

Like aluminum, beryllium is not readily attacked by acids because of the presence of an oxide film on the surface of the metal.

Beryllium hydroxide dissolves in excess of alkali to give a beryllate ion, just as aluminium hydroxide gives aluminate ion.

The chlorides of both beryllium and aluminium have Cl^- bridged chloride structure in vapour phase. Both the chlorides are soluble in organic solvents and are strong Lewis acids. They are used as Friedel Craft catalysts.





Při teplotě 400-500°C reaguje s taveninami alkalických hydroxidů za vzniku alkalických beryllnatanů:

$$Be + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2$$

S vroucí vodou reaguje za vzniku oxidu a hydroxidu beryllnatého a vývoje vodíku:

$$2Be + 3H_2O \rightarrow BeO + Be(OH)_2 + 2H_2$$

S dusíkem a uhlíkem se přímo slučuje až za vysokých teplot, s acetylenem C_2H_2 tvoří acetylid BeC_2 již při teplotě 400°C.
S fluorem reaguje již za laboratorní teploty, s chlorem se slučuje při 250°C, s bromem a jodem probíhá reakce až při teplotě nad 480°C.
Se sírou se přímo slučuje na sulfid beryllnatý BeS až při teplotě nad 1100°C.
S vodíkem se přímo neslučuje, ale tvoří hydrid BeH_2, který je nutné připravovat nepřímým způsobem.

Nalézá se pouze ve sloučeninách. Nejznámějšími minerály beryllia jsou **beryl** $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (odrůdy smaragd a akvamarín) a **chrysoberyl** $BeAl_2O_4$. nejdůležitějším užitkovým minerálem beryllia je v současnosti **bertrandit** $Be_4Si_2O_7(OH)_2$.

Výroba beryllia

Fluoridový způsob se používá zejména při výrobě z berylu. Rudný koncentrát se při teplotě 750°C taví s hexafluorokřemičitanem sodným $Na_2[SiF_6]$ a uhličitanem sodným Na_2CO_3 nebo hydroxidem sodným NaOH. V současnosti se hexafluorokřemičitan sodný nahrazuje dostupnějším hexaflurohlinitanem sodným $Na_3[AlF_6]$. Beryllium přejde na rozpustný tetrafluroberyllnatan sodný $Na_2[BeF_4]$:

$$3BeO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2 + 2Na_2[SiF_6] + Na_2CO_3 \rightarrow 3Na_2[BeF_4] + 8SiO_2 + Al_2O_3 + CO_2$$

Tavenina se po vychladnutí rozemele a vyluhuje horkou vodou, z výluhu se přídavkem NaOH vysráží beryllium ve formě hydroxidu, který se následně působením HF převede na fluorid BeF_2:

$$Na_2[BeF_4] + 2NaOH \rightarrow Be(OH)_2 + 4NaF$$

$$Be(OH)_2 + 2HF \rightarrow BeF_2 + 2H_2O$$

V současnosti je běžnější **sulfátový způsob** výroby beryllia z bertranditu. Na rudný koncentrát se působí horkou kyselinou sírovou, beryllium přejde do roztoku ve formě síranu beryllnatého $BeSO_4$. Přídavkem roztoku uhličitanu amonného $(NH_4)_2CO_3$ se vysráží ostatní příměsi. Po jejich odfiltrování zůstává v roztoku beryllium ve formě dobře rozpustného dikarbonatoberyllnatanu amonného $(NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$, který se zahřátím na teplotu 165 °C převede na nerozpustný hydroxid $Be(OH)_2$. Hydroxid se dále zpracovává stejným postupem jako v případě fluoridové metody.

Redukce a rafinace

Vlastní výroba kovového beryllia se následně provádí elektrolýzou taveniny směsi fluoridu berylnatého a sodného v atmosféře argonu, elektrolýza probíhá při teplotě 350°C, na niklové katodě se vylučuje práškové beryllium, anoda bývá grafitová. Dalším způsobem je redukce BeF_2 roztaveným hořčíkem v elektrické peci při teplotě 950°C. Výroba beryllia je také možná redukci oxidu BeO uhlíkem v elektrické peci při teplotách přes 1400°C:

$BeF_2 + Mg \rightarrow Be + MgF_2$

$2BeO + C \rightarrow 2Be + CO_2$

$BeO + CO \rightarrow Be + CO_2$

Na čistotu 99,98% se surový kov rafinuje destilací za sníženého tlaku, na čistotu až 99,999% se rafinuje zonálním tavením pomocí vysokofrekvenčního ohřevu obdobně jako křemík nebo germanium.

Praktické využití nalézá beryllium jako součást některých slitin, zejména pro **jadernou techniku** a pro **výrobu RTG trubic**.

Slitina beryllia s cínem a mědí - berylliový bronz, se používá k výrobě **nejiskřivého nářadí** pro práce v explozivním prostředí.

Beryllium se používá ke konstrukci **jaderných zbraní**, kde plní dvojí funkci. Plášť z beryllia okolo štěpného materiálu slouží jako účinný odrážeč neutronů, berylliový neutronový reflektor umožňuje ve zbrani použít menší, než teoretické kritické množství štěpného materiálu. Berylliový terčík může být v kombinaci se silným α-zářičem, obvykle se používá polonium 210, využit jako zdroj neutronů potřebných k nastartování štěpné reakce. Neutronový iniciátor podstatně ovlivňuje dynamiku řetězové reakce v celém objemu štěpného materiálu.

Beryllium i jeho sloučeniny jsou vysoce toxické látky a řadí se mezi karcinogeny 2. kategorie.

Hořčík

je stříbřitě bílý, lesklý a poměrně měkký kov. Zapálen na vzduchu hořčík shoří intenzivním, **oslnivě bílým plamenem** (používal se jako blesk při fotografování) za vzniku oxidu MgO a nitridu Mg_3N_2. Průběh hoření hořčíku popisují rovnice:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$$
$$3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$$

Za zvýšené teploty reaguje s vodou za vzniku hydroxidu hořečnatého a vývoje vodíku:

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Reakce hořčíku s minerálními kyselinami probíhá za vývoje vodíku, reakce hořčíku s kyselinou dusičnou probíhají bez vzniku vodíku:

$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$$
$$3Mg + 2H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2$$
$$3Mg + 8HNO_3 \rightarrow 3Mg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$4Mg + 10HNO_3 \rightarrow 4Mg(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

MRE (Meal, ready to eat)

= potraviny původně určené do bojového nasazení. Ohřívač se aktivuje přilitím vody, která reaguje s práškovým hořčíkem (ve slitině s malým množstvím železa, za přítomnosti kuchyňské soli) uvnitř obalu.

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Exotermická reakce mezi vodou a hořčíkem umožní přivedení vody k varu, vzniklá pára dokonale prohřeje dávku potravin asi za 10 minut.

Hořčík reaguje také s koncentrovanými horkými roztoky amonných halogenidů:

$$Mg + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + H_2$$

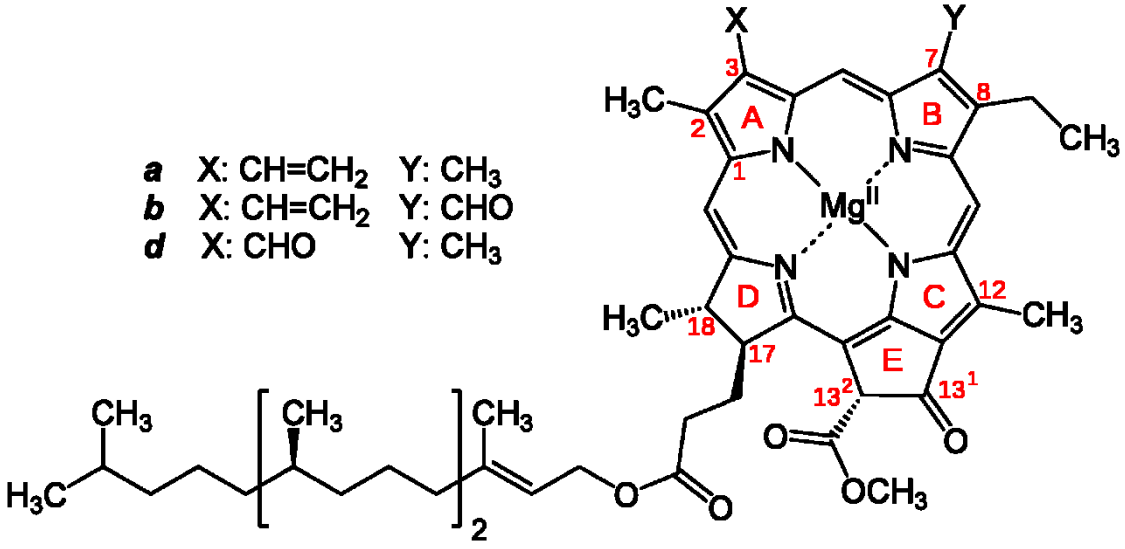
Za laboratorní teploty reaguje s vlhkým chlorem, s vodíkem se slučuje na hydrid MgH_2 při teplotě 175°C, s dusíkem a amoniakem reaguje za vzniku nitridu Mg_3N_2 až při teplotě nad 780°C, s křemíkem tvoří silicid Mg_2Si při teplotách nad 650°C

Vodné roztoky solí hořčíku jsou bezbarvé, mezi barevné výjimky patří rozpustný žlutý chroman hořečnatý $MgCrO_4$. Nerozpustné sloučeniny hořčíku jsou bílé látky.

V přírodě se elementární hořčík vyskytuje pouze jako dvojmocný kation ve sloučeninách. Mezi nejdůležitější minerály hořčíku patří **magnezit** $MgCO_3$, **dolomit** $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, **serpentinit** $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, **spinel** $MgO \cdot Al_2O_3$, **karnalit** $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, **kieserit** $MgSO_4 \cdot H_2O$, **olivín** $MgSiO_4$, **azbest** $H_4Mg_3Si_2O_9$, **mastek** $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, **pyrop** $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, **brucit** $Mg(OH)_2$ a **sepiolit** $Mg_3[Si_4O_{10}] \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

Hořčík se významnou mírou podílí na **složení mořské vody**. Spolu s vápníkem je hořčík nejčastější příčinou **tvrdosti přírodních vod**.

Hořčík je důležitý **biogenní prvek**, jako významná složka **chlorofylu** se vyskytuje ve všech zelených rostlinách. Dostatečný obsah hořčíku v potravinách je podmínkou správné funkce lidského organismu.



Výroba hořčíku

Hořčík se vyrábí zejména tavnou elektrolýzou $MgCl_2$, méně často termickými způsoby z MgO.

Chlorid hořečnatý potřebný pro **elektrolytickou výrobu hořčíku** se připravuje rozdílnými způsoby podle druhu vstupní suroviny.

Pokud se jako surovina používá **dolomit** $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, provádí se nejčastěji norský postup, který spočívá v pálení dolomitu za vzniku oxidů MgO a CaO, následuje hydratace oxidů za vzniku hydroxidů $Mg(OH)_2$ a $Ca(OH)_2$, nerozpustný hydroxid hořečnatý se po odfiltrování kalcinuje za vzniku MgO, který se chloruje za přítomnosti uhlíku za vzniku $MgCl_2$.

Jestliže se jako vstupní surovina používá **serpentinit** $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, provádí se kanadský postup, který spočívá v louhování suroviny kyselinou chlorovodíkovou, vzniklý chlorid hořečnatý z roztoku vykrystalizuje, po opětovném rozpuštění se provádí čištění pomocí iontoměničů, následuje další krystalizace a sušení.

Pokud se k přípravě chloridu hořečnatého používá **mořská voda**, nejprve se z ní působením vápenného mléka vysráží hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$ a ten se působením kyseliny chlorovodíkové převede na chlorid hořečnatý $MgCl_2$.

Nejjednodušší je využití **karnalitu** $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, který se kalcinací zbaví krystalické vody a je připraven k elektrolýze.

Vlastní výroba hořčíku se provádí **elektrolýzou taveniny bezvodého chloridu hořečnatého** s přídavkem NaCl a KCl (*snížení teploty tání, zvýšení elektrické vodivosti*), $CaCl_2$ (*zvýšení hustoty elektrolytu*) a CaF_2 (*rychlejší spojování kapek hořčíku*).
Surový hořčík se **rafinuje** přetavováním pod vrstvou solné taveniny nebo v atmosféře inertních plynů. Rafinace hořčíku na vysokou čistotu se provádí sublimací ve velmi zředěné atmosféře argonu.

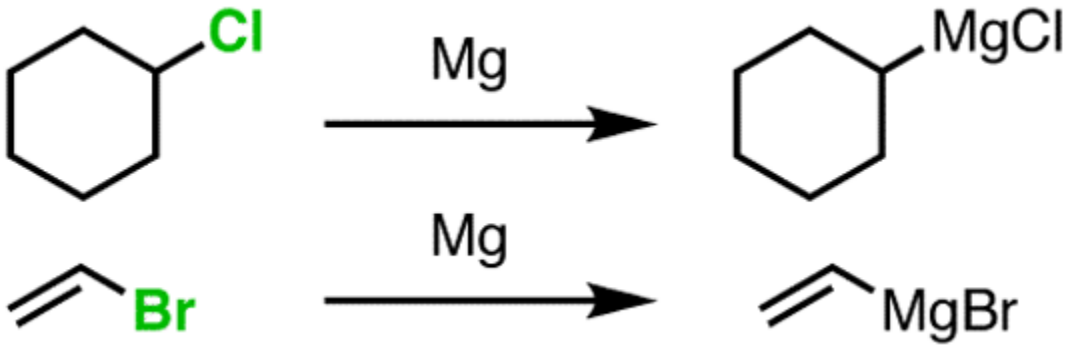
Méně rozšířené, a dnes téměř nepoužívané způsoby výroby hořčíku jsou **karbotermický**, **karbidotermický** a **silikotermický** způsob výroby hořčíku redukcí MgO, je možná také aluminotermická výroba z $MgCl_2$.
Karbotermická a karbidotermická výroba hořčíku se prováděla v elektrické obloukové peci redukcí oxidu hořečnatého karbidem vápenatým nebo uhlím při teplotě 1200 °C. Silikotermický způsob výroby hořčíku se provádí redukcí páleného dolomitu křemíkem nebo ferrosiliciem v ocelolitinových retortách zahřívaných až na teplotu 2000 °C.

Praktické využití

V minulosti se práškový hořčík ve směsi s vhodnými okysličovadly používal jako zdroj intenzivního světla pro **fotografické blesky**.

Největší uplatnění dnes nalézá hořčík jako součást **lehkých slitin** a jako **redukční činidlo** pro výrobu dalších kovů (titan, zirkonium, niob, hafnium) Krollovým postupem.

Jako součást **Grignardova činidla** nalézá hořčík uplatnění ve velké řadě organických syntéz.



Slitiny hořčíku

Větší praktický význam než čistý kov, mají pro technickou praxi **slitiny hořčíku**. Mezi nejdůležitější a nejstarší hořčíkové slitiny patří **dural** (Mg+Al+Cu+Mn), **elektron** (Mg+Al+Zn+Mn) a **magnalium** (Mg+Al).

Moderní slitiny hořčíku obsahují příměsi i dalších prvků, označování hořčíkových slitin písmennými kódy:
hořčíková slitina s označením **AE42** obsahuje kromě 4% hliníku také cca 2,5% neodymu, komerčně úspěšná slitina **ZE41** obsahuje 4,2 % zinku a 1,2 % neodymu. Další technicky využívané hořčíkové slitiny jsou AZ91, AM20, AM50, AM60, AS21, ZC63, EZ33, QE22, WE54. Hořčík se také používá k výrobě biodegradovatelných lékařských implantátů *(slitiny Mg-Ca nebo Mg-Zn-Ca)*.

Hořčíkové kompozity

Progresivním konstrukčním materiálem jsou **hořčíkové kompozity**, které se vyrábějí vkládáním výztuže ve tvaru částic nebo vláken různé délky do hořčíkové matrice - *"Metal Matrix Composites"* – MMCs. Jako výztuž se nejčastěji používá oxid hlinitý, uhlíková vlákna, karbid křemíku SiC a karbid boru B_4C. Hořčíkové kompozity se vyrábějí metodami práškové metalurgie, difuzním spojováním výztuže s matricí nebo infiltrací vláken výztuže roztaveným kovem.

Vápník

je šedobílý, na čerstvém řezu lesklý, měkký, neušlechtilý kov. Na vzduchu se oxiduje, po zahřátí hoří:

$$2\ Ca + O_2 \rightarrow 2\ CaO$$

Snadno se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách:

$$Ca + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2$$

$$4Ca + 10HNO_3 \rightarrow 4Ca(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

Prudce reaguje s vodou za vzniku hydroxidu a vývoje vodíku, při teplotě nad 200°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu a hydridu:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

$$2Ca + H_2O \rightarrow CaO + CaH_2$$

S fluorem reaguje již za laboratorní teploty, s ostatními halogeny se přímo slučuje až při teplotách nad 200°C. S kyslíkem reaguje při teplotě nad 300°C, s uhlíkem se slučuje při teplotě nad 550°C.

S amoniakem reaguje již při teplotě -40°C za vzniku hexaaminvápenatého komplexu, pokud je reakce vápníku s amoniakem katalyzována železem nebo platinou vzniká amid:

$$Ca + 6NH3 \rightarrow [Ca(NH_3)_6]$$

$$Ca + 2NH_3 \rightarrow Ca(NH_2)_2 + H_2$$

Ve sloučeninách se vyskytuje výhradně v oxidačním stupni II. Vytváří také komplexní sloučeniny ve kterých má koordinační číslo 6. Vodné roztoky solí vápníku jsou bezbarvé, nerozpustné sloučeniny vápníku jsou bílé, mezi barevné výjimky patří žlutý chroman vápenatý $CaCrO_4$, modrý boritan vápenatý $Ca_3(BO_3)_2$ nebo černý silicid vápenatý $CaSi_2$.

V přírodě se elementární vápník nevyskytuje, ale v zemské kůře je v množství 3,25 % hmot. rozptýlen ve svých sloučeninách. Vápník je třetí nejrozšířenější kov a pátý nejrozšířenější prvek v přírodě.
Nejdůležitějšími užitkovými nerosty vápníku jsou minerály **kalcit** (vápenec) a **aragonit** $CaCO_3$, **dolomit** $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, **anhydrit** $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ a **sádrovec** $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, **apatit** $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ a **fluorit** (kazivec) CaF_2.
K velice vzácným minerálům vápníku patří sulfid **oldhamit** CaS, který se výjimečně nalézá v některých meteoritech.

V kostech a zubech živočichů se nachází **hydroxyapatit** ($Ca_5(PO_4)_3OH$) $CaCO_3$, je základní stavební materiál korálů, ramenonožců, schránek měkkýšů a skořápek vajec plazů a ptáků.

V množství 0,16 % hmot. se vápník nachází také v mořské vodě a spolu s hořčíkem způsobuje tvrdost vody.

Obrovský praktický význam mají sloučeniny vápníku zejména pro výrobu stavebních materiálů (cement, sádra, vápno).

Mineralogickou zvláštností jsou přírodní **vápenaté sloučeniny organických kyselin**,

Acetáty: **calclacit** $Ca[Cl_2CH_3COO]\cdot 10H_2O$ a **paceit** $CaCu(CH_3COO)_4\cdot 6H_2O$,

Fomiáty: **formicait** $Ca(HCOO)_2$

Oxaláty: **whewellit** $Ca(C_2O_4)\cdot H_2O$, **weddelit** $Ca(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ a **caoxit** $Ca(C_2O_4)\cdot 3H_2O$. Oxaláty whewellit a weddelit se také vyskytují jako součást ledvinových a močových kamenů.

Na dně Weddelova moře u Anktarktidy byl v roce 1936 v hloubce 2600 m nalezen unikátní minerál vápníku odvozený od kyseliny citronové **earlandit** $Ca_3(C_6H_5O_7)\cdot 4H_2O$.

Vápník je nejdůležitější látkou při tvorbě kostí a zubů, je nutný k přenosu nervových vzruchů, ovlivňuje srážlivost krve, aktivuje některé hormony a kontroluje rovnováhu kyselin.

Výroba vápníku

Podobně jako ostatní kovy alkalických zemin, se i vápník vyrábí **elektrolýzou taveniny svých halogenidů**. Základní surovinou pro elektrolytickou výrobu vápníku je chlorid vápenatý $CaCl_2$ získávaný chlorací oxidu vápenatého. Anoda je grafitová, **katoda je tekutá** ze slitiny vápníku s mědí, zinkem nebo olovem. Elektrolýza probíhá při teplotě 700°C, slitina se během ní postupně obohacuje vápníkem a je z elektrolyzéru odváděna.

Čistý vápník se z obohacené slitiny odděluje destilací při teplotě 1000°C a tlaku 20 kPa. Pro řadu technických aplikací se vápník ze slitiny neodděluje.

V menší míře se používá také **elektrolýza se železnou katodou**.

Kromě tavné elektrolýzy se provádí **aluminotermická výroba** vápníku. Brikety slisované z oxidu vápenatého a práškového hliníku se za normálního tlaku zahřívají na teplotu 1200°C v nerezové retortě:

$$6CaO + 2Al \rightarrow 3Ca + 3CaO \cdot Al_2O_3$$

Po ukončení redukce se snížením tlaku na 3Pa oddestiluje čistý vápník.

Produktem obou výrobních metod je kovový vápník ve formě desek nebo tyčí o čistotě 98-99%.

Kovový vápník nachází využití jako **součást některých slitin** a jako **redukční činidlo** pro výrobu kovů ze skupiny lanthanoidů.

Stroncium

je šedobílý, lesklý a poměrně měkký kov. Kovové stroncium se na vzduchu rychle pokrývá nažloutlou vrstvou oxidu strontnatého. Jsou známy tři krystalografické modifikace, práškové stroncium je pyroforní, na vzduchu hoří.

Stroncium reaguje s neoxidujícími kyselinami za vzniku strontnaté soli a vývoje vodíku:

$$Sr + 2HCl \rightarrow SrCl_2 + H_2$$

Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku strontnaté soli a vývoje oxidu dusného, s velmi zředěnou kyselinou vzniká dusičnan amonný:

$$4Sr + 10HNO_3 \rightarrow 4Sr(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

$$4Sr + 10HNO_3 \rightarrow 4Sr(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Za normální teploty reaguje s vodou za vzniku hydroxidu strontnatého, při teplotě nad 200°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu a hydridu strontnatého:

$$Sr + 2H_2O \rightarrow Sr(OH)_2 + H_2$$

$$2Sr + H_2O \rightarrow SrO + SrH_2$$

Stroncium je chemicky značně reaktivní prvek, s řadou ostatních prvků se přímo slučuje.

Ve sloučeninách vystupuje stroncium téměř výhradně jako dvojmocný kation Sr^{2+}, za zvláštních podmínek může stroncium ve sloučeninách existovat i v oxidačním stupni -II jako stroncidový anion. Stroncidy jsou velmi nestabilní sloučeniny, které působí jako silná redukční činidla.

Vodné roztoky solí stroncia jsou bezbarvé, nerozpustné sloučeniny stroncia jsou bílé látky, mezi barevné výjimky patří žlutý chroman strontnatý $SrCrO_4$.

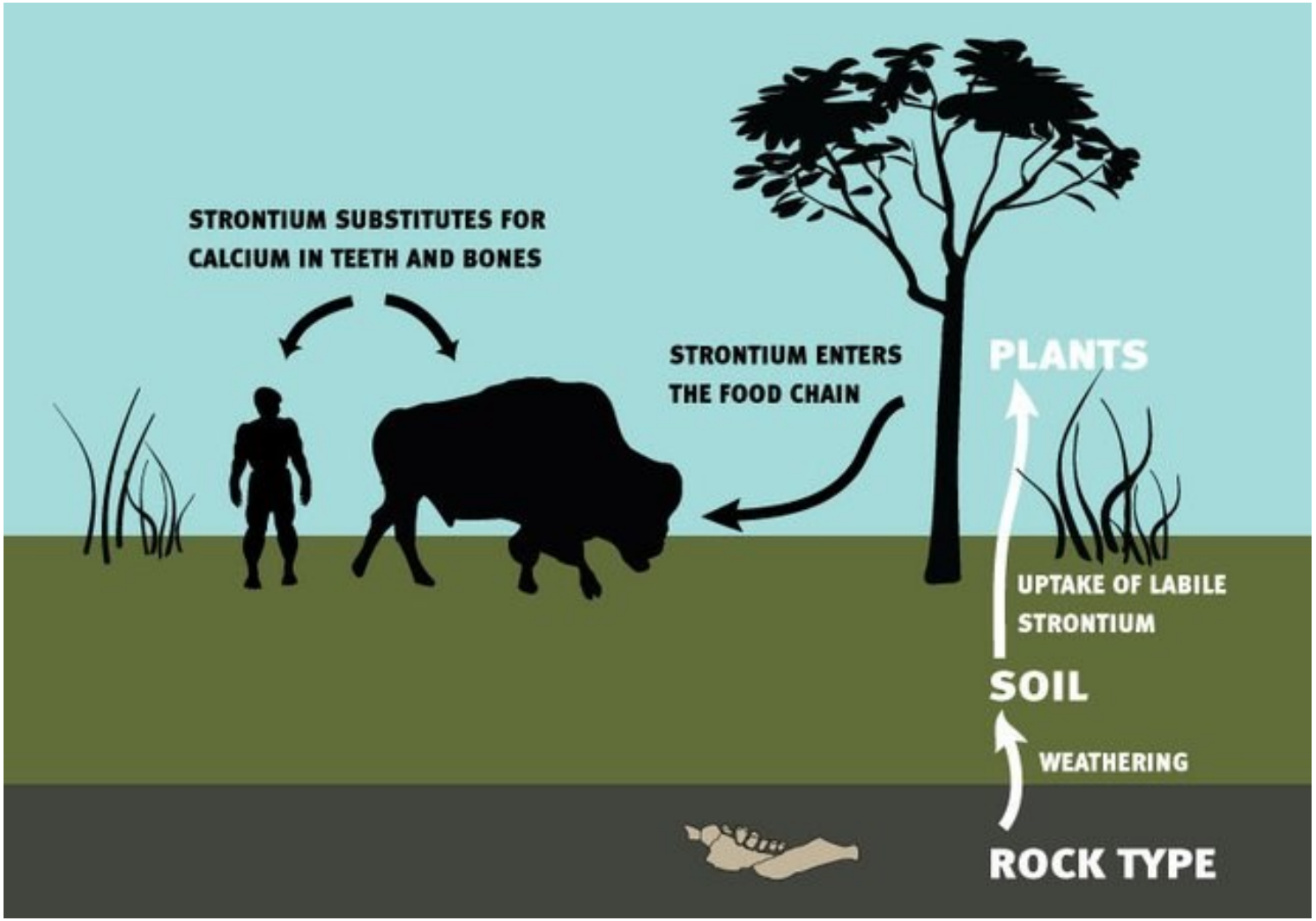
Hlavním **zdrojem stroncia** pro průmyslovou výrobu je dusičnan strontnatý $Sr(NO_3)_2$, který se získává jako vedlejší produkt při výrobě kombinovaných hnojiv typu NPK rozkladem přírodních fosfátů kyselinou dusičnou. Z rozložené břečky se dusičnan odděluje krystalizací, konverzí s uhličitanem amonným se převádí na uhličitan strontnatý, který je základní látkou pro přípravu všech dalších sloučenin stroncia.

Výroba kovového stroncia se provádí **elektrolýzou tavenin** jeho halogenidů nebo **aluminotermickou redukcí** oxidu strontnatého:

$$3SrO + 2Al \rightarrow 3Sr + Al_2O_3$$

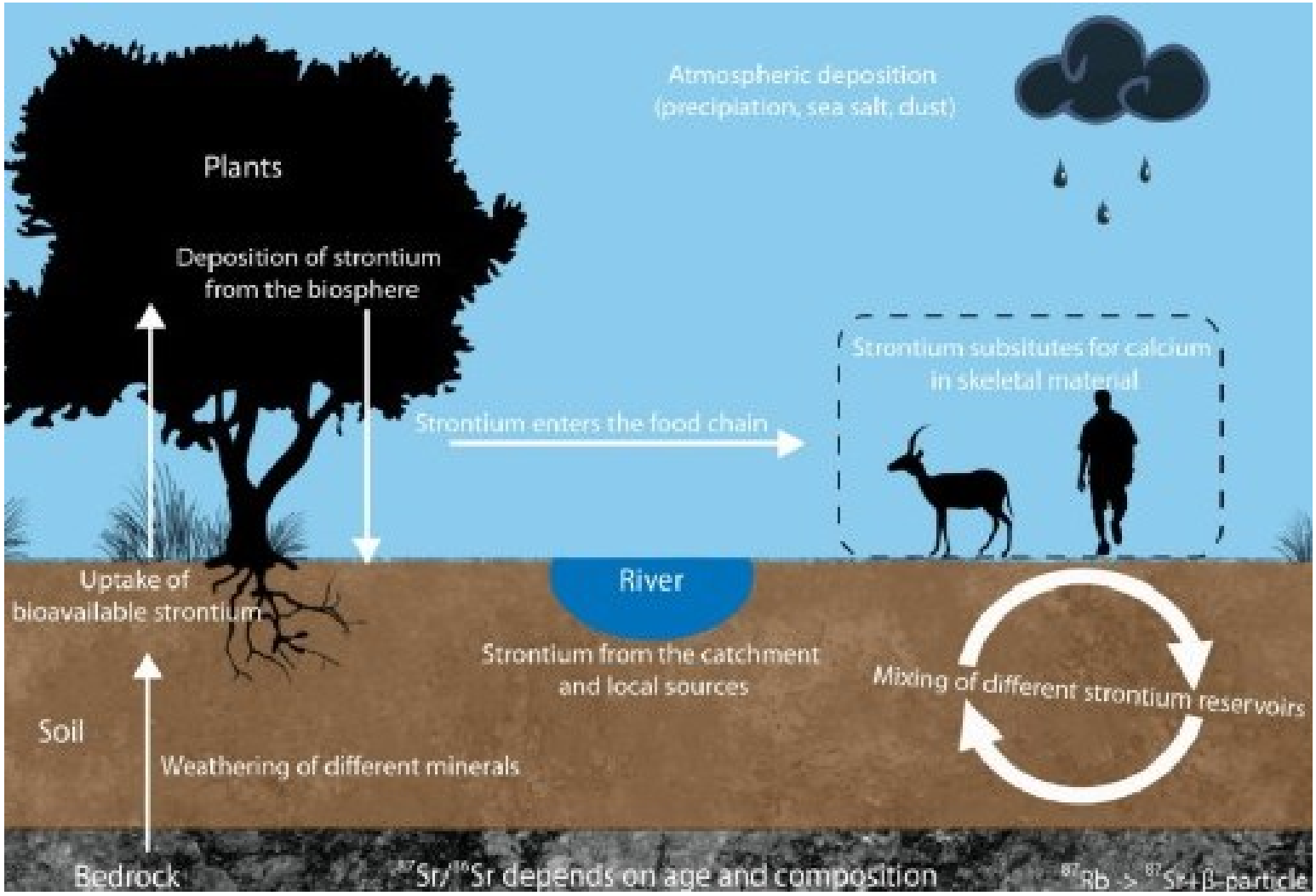
¨Kovové stroncium je součástí některých **lehkých slitin**, přídavek stroncia se používá pro **výrobu ferrito-keramických magnetů**.

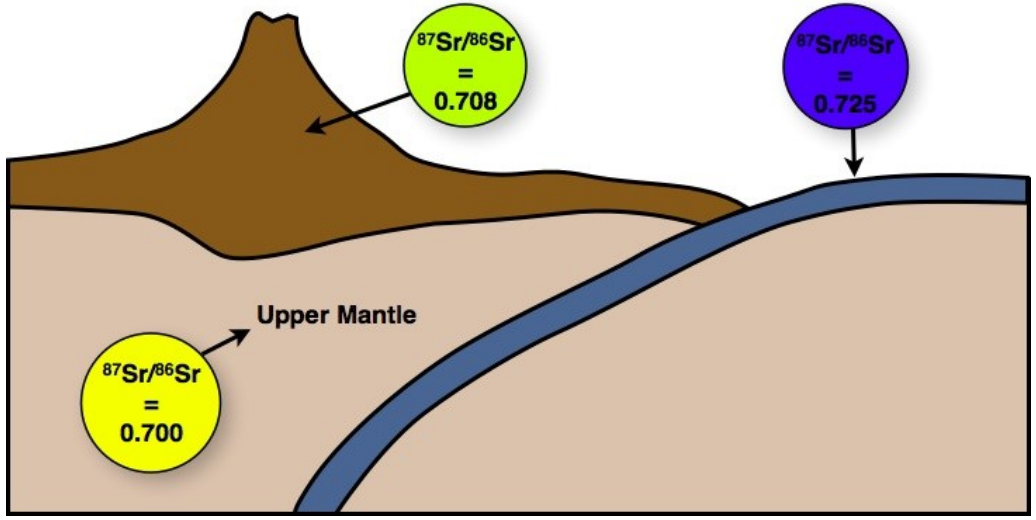
Radioaktivní izotop ^{90}Sr (poločas rozpadu 28.8 let) vznikal při zkouškách jaderných zbraní, zabudovával se do koster lidí a živočichů.

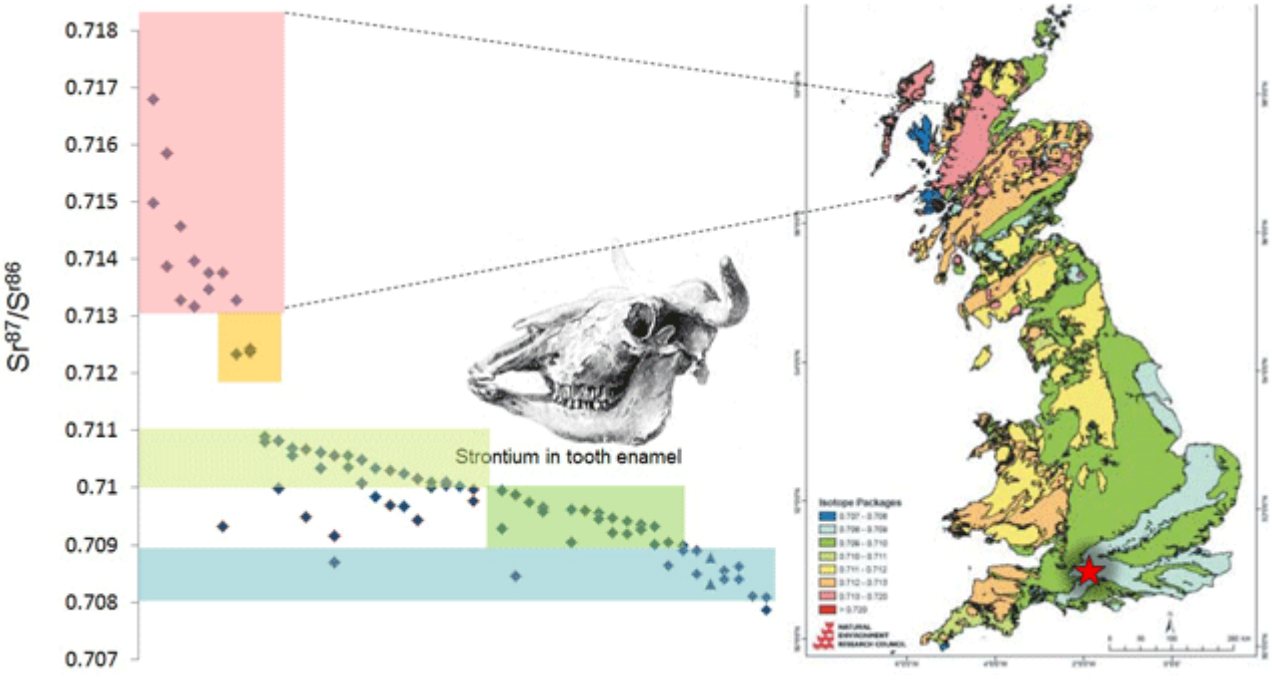


Jako silný zdroj beta záření se využívá v radioterapii a jako trvanlivý a lehký energetický zdroj pro satelity, automatické meteostanice a navigační bóje.

Stroncium tvoří celkem 28 izotopů s hmotnostními čísly 75 až 102, z toho čtyři (^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr a ^{88}Sr) jsou stabilní a jsou součástí přírodního stroncia, ve kterém má nejvyšší podíl (82,6 %) izotop ^{88}Sr.




$^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.708
$^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.725
Upper Mantle
$^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.700


Sr^{87}/Sr^{86}
0.718
0.717
0.716
0.715
0.714
0.713
0.712
0.711
0.71
0.709
0.708
0.707
Strontium in tooth enamel
Isotope Packages

Baryum

je šedobílý, lesklý a měkký kov. Baryum je chemicky značně reaktivní prvek s elektropozitivním charakterem. Zapáleno hoří na vzduchu za vzniku oxidu BaO, peroxidu BaO_2 a nitridu Ba_3N_2, s vodou bouřlivě reaguje za vzniku hydroxidu $Ba(OH)_2$ a vývoje vodíku.
Dobře se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách:

$$Ba + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2$$

$$4Ba + 10HNO_3 \rightarrow 4Ba(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

Se všemi halogeny se přímo slučuje při teplotě nad 100°C, se sírou reaguje při teplotě 150°C, s vodíkem tvoří hydrid při teplotě okolo 300°C, s uhlíkem se slučuje při teplotě nad 500°C. Naopak s amoniakem reaguje za vzniku hexaaminbarnatého komplexu již za teploty -40°C. Pokud je reakce barya s amoniakem katalyzována platinou, nevzniká uvedený komplex, ale amid:

$$Ba + 6NH_3 \rightarrow [Ba(NH_3)_6]$$

$$Ba + 2NH_3 \rightarrow Ba(NH_2)_2 + H_2$$

Práškové baryum může být pyroforní.

Všechny rozpustné sloučeniny barya jsou *jedovaté*.

Žlutý chroman barnatý $BaCrO_4$, jedna z mála barevných sloučenin barya. Vodné roztoky solí barya jsou bezbarvé.

V přírodě se elementární baryum nevyskytuje, jeho výskyt je znám pouze ve sloučeninách, ve kterých vystupuje výhradně jako dvoumocný kation Ba^{2+}. Nejznámějšími minerály barya jsou **baryt** $BaSO_4$, **witherit** $BaCO_3$ a **nitrobaryt** $Ba(NO_3)_2$, **benitoid** $BaTiSi_3O$ se využívá ve šperkařství jako náhrada diamantu.

Výroba barya se provádí **tavnou elektrolýzou fluoridu nebo chloridu**. Nejprve se provede redukce barytu uhlíkem. Redukce barytu se provádí v elektrické peci při teplotě 950-1100°C a jejím produktem je rozpustný sulfid barnatý, který se reakcí s kyselinou fluorovodíkovou nebo chlorovodíkou převede na příslušný halogenid potřebný k tavné elektrolýze:

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$$
$$BaS + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2S$$

Dalším způsobem výroby barya je **redukce** oxidu barnatého **hliníkem nebo křemíkem**:

$$3BaO + 2Al \rightarrow 3Ba + Al_2O_3$$
$$3BaO + Si \rightarrow 2Ba + BaSiO_3$$

Baryum se používá jako složka některých **slitin** *(slitina barya s niklem se používá na kabely k zapalovacím svíčkám)*.

Páry barya se používají jako **redukční činidlo** při přípravě protaktinia, neptunia i některých dalších transuranů.

Značný význam má baryum, ve formě tzv. **YBCO** (*Yttrium Baryum Copper Oxide*) oxidů, při výzkumu a vývoji supravodičů.

Radium

je bílý, lesklý radioaktivní kov (záření α a β , ionizuje vzduch), chemickými vlastnostmi podobný baryu, je však ještě reaktivnější: na vzduchu ihned zčerná - tvoří se oxid a nitrid (Ra_3N_2)

V minerálních kyselinách se rozpouští za vzniku radnaté soli a vývoje vodíku, výjimkou je reakce radia se zředěnou kyselinou dusičnou, při které se vodík neuvolňuje:

$$Ra + 2HCl \rightarrow RaCl_2 + H_2$$

$$4Ra + 10HNO_3 \rightarrow 4Ra(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O$$

Při zahřátí na teplotu 100°C na vzduchu radium hoří za vzniku oxidu radnatého RaO a nitridu radnatého Ra_3N_2:

$$2Ra + O_2 \rightarrow 2RaO$$

$$3Ra + N_2 \rightarrow Ra_3N_2$$

S vodou reaguje kovové radium prudce za vývoje vodíku a za vzniku hydroxidu radnatého:

$$Ra + 2H_2O \rightarrow Ra(OH)_2 + H_2$$

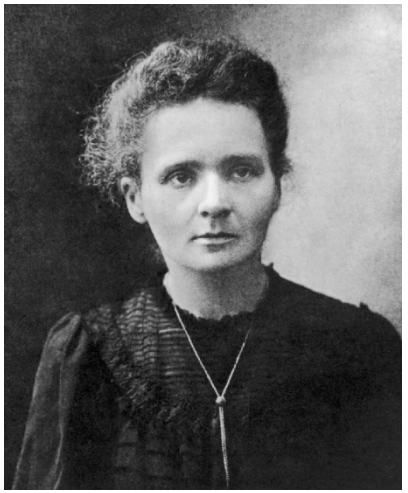
s vodou reaguje z kovů II. hlavní podskupiny nejbouřlivěji.

Reakce s fluorem a chlorem nastává za vzniku fluoridu radnatého RaF_2 a chloridu radnatého $RaCl_2$ již za laboratorní teploty, se sírou se slučuje na sulfid radnatý RaS při teplotě 150°C.

Ve sloučeninách vystupuje radium v oxidačním stupni II jako radnatý kation Ra^{2+}. Radnaté soli, s výjimkou dusičnanu radnatého $Ra(NO_3)_2$, jsou velmi málo rozpustné ve vodě, jsou obvykle bezbarvé, s výjimkou žlutého chromanu radnatého $RaCrO_4$. Na vzduchu modře světélkují a bezbarvý plamen zbarvují intenzivně karmínově červeně.

Radium se v přírodě vyskytuje společně s radonem, velmi vzácně jako součást rud uranu, z kterých se složitým postupem ve velmi malém množství získává, a v důlních vodách uranových dolů. Známým nerostem radia je **radiobaryt** $(Ba,Ra)SO_4$.

Pro objev radia měla zásadní význam těžba uranových rud a výroba uranových barev v Jáchymově. Právě v odpadu z jáchymovské továrny na uranové barvy objevila M. Curie-Sklodowská v roce 1898 nový prvek – **radium**.



Praktické využití nachází radium jako zdroj radioaktivního záření pro léčebné, diagnostické i další účely.

V kovové formě bylo radium připraveno až v roce 1910 *(M. Curie, A. Debierne)* **elektrolýzou taveniny chloridu radnatého** $RaCl_2$. Na rtuťové katodě se radium vyloučilo ve formě amalgamu, ze kterého bylo získáno destilací ve vodíkové atmosféře. Později bylo kovové radium připraveno také **termickým rozkladem azidu** $Ra(N_3)_2$ a **vakuovou redukcí** oxidu RaO hliníkem při teplotě 1200°C.

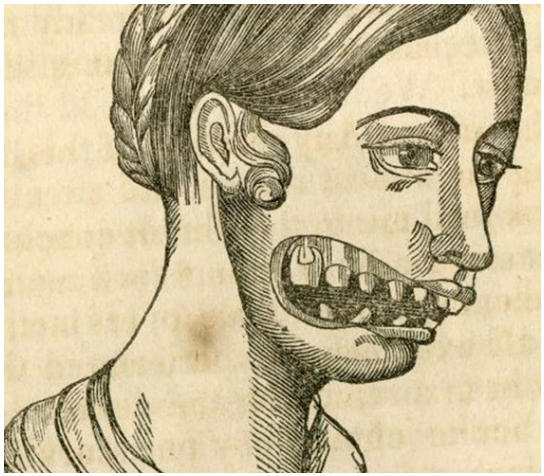
Čisté kovové radium se nevyrábí, pro technické a léčebné využití se používají pouze jeho **sloučeniny**. Rudný koncentrát rudy s obsahem radia se oxidačně praží, tím dojde k odstranění síry a arsenu. Výpražek se rozpustí v kyselině sírové. Působením chloridu barnatého se vysráží radium, v roztoku zůstane uran. Usazenina se převede varem s uhličitanem sodným ze síranů na uhličitany a následně kyselinou chlorovodíkovou na chloridy.

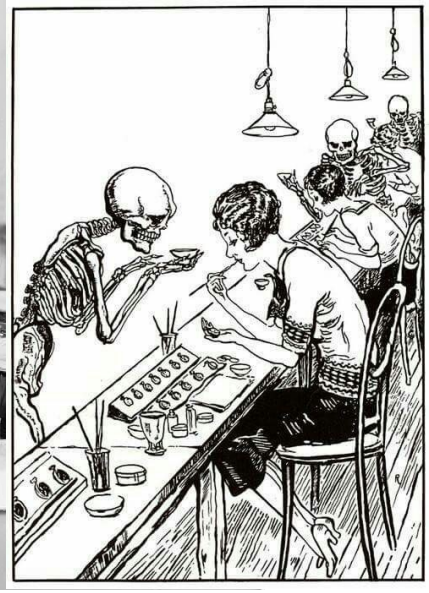
Oddělování radia od barya klasickou Curieovou metodou je založeno na frakční krystalizaci, závislé na rozdílné rozpustnosti chloridů radia a barya. Roztok chloridů se odpařuje, až do vzniku zárodečných krystalů, po ochlazení se objeví shluky krystalů bohatší na radium. Krystaly se oddělí, a celý postup se několiksetkrát opakuje, až roztok žádné radium neobsahuje.

Moderní ruský postup oddělování radia od barya využívá frakční srážení radia chromanem barnatým $BaCrO_4$.

Radiové dívky (radium girls)

- malířky ciferníků speciálních vojenských hodinek. Ciferníky se natíraly materiálem obsahujícím radium, aby ve tmě svítily. Dělnice při práci nepoužívaly žádné ochranné pomůcky a radioaktivním účinkům tak byly vystaveny i několik hodin denně. Důsledkem bylo zejména vypadávání zubů, vlasů a nádorová onemocnění.





Man or Woman

Profits in Advance

Big Money for you quick showing my line of charming ladies' silk lingerie and hose, receive profits in advance. No experience required. Miss Grace James averaged $36 a day **spare time.** R. G. Thompson earned $38 in **1 day.** The secret of success is offering **exclusive** articles women love at sight.

SELL PRINCESS RADIUM *Lingerie and Hose*

These dainty garments, exclusive in design, not carried by any store, our low mfr's direct prices unbeatable. Splendid opportunity, big cash quick, write for **exclusive** territory, build a steady income. District managers wanted, territorial rights going **fast,** don't delay, write now.

ROBERTS - FRANK & CO.
1733 Irving Park Blvd. Dept. K-12 Chicago

Free

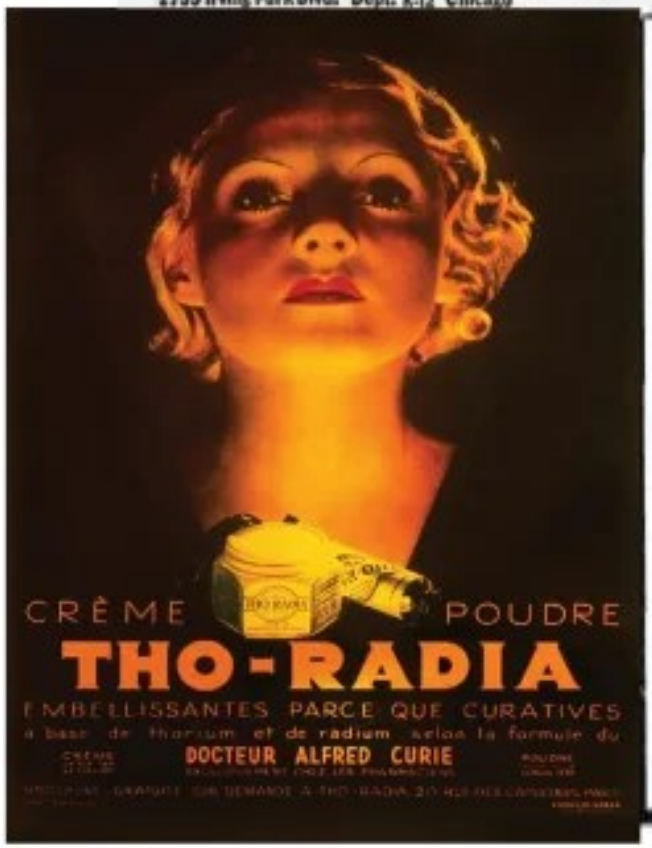
Handsome photos from actual models and actual samples of genuine "PRINCESS RADIUM" silk, free.

NEW ENERGY FOR WEAK, SAGGING MEN

Front View—Showing full, comfortable leg that actively restores and supports the muscles. Note wide, adjustable, comfortable inner thigh band essentially in position with no chance for displacement

Rear View—Shows various pad, controlling the downpressure of inflated, compressed cushion, size of pad 7 in. wide, 9 in. deep, free of suspensories, 4 in. long, 3 in. wide. Extra cushions, if you wish.

Testone Radium Energizer and Suspensory



REJUVENATION

Without Operation

The Endocrine Glands

Today our knowledge of the endocrine glands is almost a matter of mathematic precision. Many men and women, old and young, fall victims to some serious impairment of the vital organs due to the non-functioning power of the endocrine glands

RADITHOR

(Not a Drug)

The Modern Weapon of Curative Science energizes the endocrine glands and reestablishes physical normalcy.

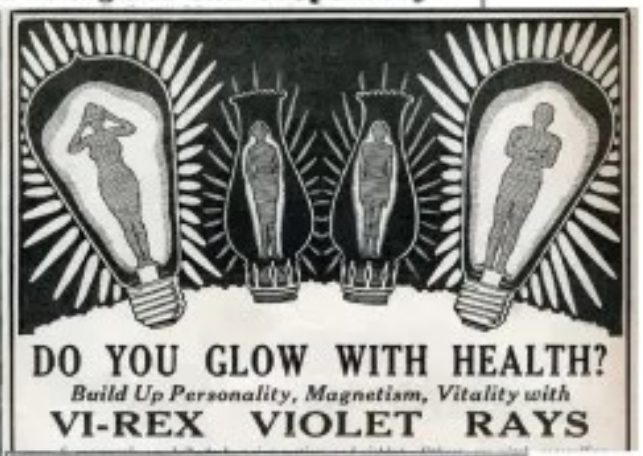
Hundreds of physicians are using it personally and prescribing it to their Patients.

Dr. H. H. C. says: "I do not think there is a greater or stronger believer in Radithor than I am now, after having had unbelievable results in my own body."

Dr. W. Mc.: "The prostatic condition has improved wonderfully under Radithor. In fact it looked like a serious operation only a short time ago, but now the condition is practically normal."

Book FREE on Request Call or Write

Radithor Laboratories
802 Spring Arcade Bldg. Los Angeles



DO YOU GLOW WITH HEALTH?

Build Up Personality, Magnetism, Vitality with

VI-REX VIOLET RAYS

RADIUM

EMANATION WATER

Drives Out Uric Acid

Suffering from too much uric acid and diseases caused by faulty elimination—**Rheumatism, Gout, Periodical Headaches, Neuralgia, Constipation, Neurasthenia, Auto-Intoxication and Lack of Bodily Vigor**—quickly relieved in a natural way without drugs or chemicals by our new discovery

THE WAY TO MAKE RADIUM WATER IN YOUR OWN HOME

with our Rayodo. A little device containing Radium enough to supply 2,000 Mache Units of Radio-activity, in two quarts of water every twenty-four hours for less than one cent a day. The Rayodo will last a lifetime.

SEND FOR FREE LITERATURE

Tells how you can try or rent a Rayodo to make Radium Water in your own home, with your own ordinary drinking water. Address:

THE COLORADO RADIUM PRODUCTS COMPANY
553 First National Bank Building Denver, Colo

Radium and Beauty

HERE are the first toilet preparations to embody Actual Radium, an astonishing new force for betterment, applied as an aid to Beauty. Learn how the amazing Energy of Radium has proved a boon to the human skin. Learn what Radium actually means to Beauty and how its power is employed in "Radior" Preparations. Study our $5,000 guarantee. Then turn to "Radior" Toilet Requisites. When you have used, enjoyed and tested them you will adopt them as *your own* first aid to Beauty.

PREHISTORIC woman first discovered her image in some quiet jungle pool. Ever since Beauty has engaged the world's attention.

Radium, though new to the world, is no less of absorbing interest. Its marvels have amazed and thrilled us all.

Who would have imagined that these two subjects would some day go hand in hand? Yet, in Radium, Science has discovered a revolutionary Beauty Secret.

Consult books on Radio-activity. Any number of them are in our public libraries. They will show you that Radium possesses an enormous power for human *betterment*.

The tiniest particle of Radium throws off a continuous stream of Energy Rays. An Energy never diminishing, never ceasing, day or night, year in, year out. A force a million times more powerful than any other known.

These Radium Rays are particularly valuable in effect upon the human skin. Dr. Louis Wickham and Dr. Degrais, specialists in the St. Lazare and the St. Louis Hospitals of Paris, have proved what Radium will do for even the most dreaded skin diseases.

Rays of Radium, in fact, energize and revivify any living matter with which they come in contact. They are "accepted by the human system as harmoniously as is sunlight by the plant."

This wonderful force for betterment has now been embodied in "Radior" Toilet Requisites, thus placing the power of Radium at the command of every woman who uses a face cream or powder, hair tonic or soap.

"Radior" Toilet Requisites are delightfully dainty and distinctive. They have an exquisite and exclusive fragrance all their own, a perfume *not for sale in any market*. They are the first and only preparations for the toilet to contain Actual Radium—Nature's greatest aid to Beauty.

Every "Radior" Preparation is *guaranteed*, under $5,000 penalty, to contain a definite amount of Actual Radium, and to retain its Radio-activity for at least twenty years. See Guarantee above.

In England, "Radior" Preparations are a success of several years' standing. They are used by noted women of title and fashion. They are the vogue in the leading shops.

We present them to the United States as the greatest boon ever offered—to those who value perfection of complexion; rounded, youthful facial contours; a healthy skin and beautiful hair.

Each and every "Radior" Beauty Aid is the formula of a famous Parisian specialist. Entirely aside from Radium, you would choose "Radior" Preparations for themselves alone—for the silky smoothness of the creams—the impalpable fineness of the powders and the tantalizing, haunting fragrance.

When to this perfection, as toilet preparations, is added the power of Actual Radium, the highest level of Beauty Culture is reached.

From velvety "Radior" Face Powder to healthful "Radior" Skin Soap—from delightful "Radior" Face Powder to wonderful "Radior" Hair Tonic, "Radior" Toilet Requisites all contain actual Radium for Beauty's sake.

Space does not permit us to go into further details, but there are further facts concerning Radium and Beauty which every woman should know. They are contained in our booklet sent free on request.

Radior
Toilet Requisites

"Radior" Toilet Requisites are necessarily higher in price. This must be expected in preparations containing the finest ingredients only, plus a definite quantity of Actual Radium. But the greater benefits obtained from "Radior" Preparations would justify an even higher price. The best is always the cheapest and goes further.

It is easy to prove the superiority of "Radior" Preparations. *Try them.* See how smoothly the Vanishing Cream rubs in.

Notice how your complexion improves with "Radior" Peau de Velour (night cream)

See how imperceptibly the face powder blends with the skin. How smoothly it adheres. Appreciate the soothing comfort of the Talc. Note the effects produced by the Hair Tonic.

Enjoy the strange, elusive fragrance.

Then remember that each preparation has the power to work for betterment—the power of Actual Radium. It is easy to apply these tests.

Purchase "Radior" Toilet Requisites at any of the leading department and drug stores. If you are not delighted with them, communicate with us and we will see that your money is refunded.

Write Today for This Vitally Interesting Booklet

This is probably the most revolutionary booklet on the subject of Beauty ever published. You who have imagined that all had been done for Beauty which could be done should lose no time in availing yourself of this "new knowledge." Investigate the subject of "Radium and Beauty."

The booklet is revised from the book "Radium—Its Discovery and Power," by C. Arey, one hundred and twenty thousand copies of which have been distributed in England. It is yours with our compliments. To secure your copy before our first edition is exhausted, mail the coupon NOW.

RADIOR CO., LTD., of LONDON.
235 Fifth Ave., New York.

Gentlemen: Please mail me a copy of your booklet, "Radium and Beauty." I understand that this request places me under no obligation to you.

Name .....

Address .....

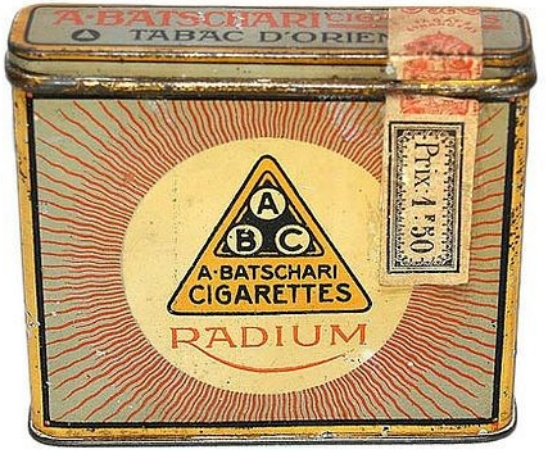
.....

RADIOR TOILET REQUISITES OBTAINABLE AT
Leading Department Stores of New York, Brooklyn and Newark
and
Liggett's Drug Stores

Radior
Reg. Trade Mark
Toilet Requisites

Sole Manufacturers
Radior Co., Ltd., of London
235 Fifth Avenue, New York 167 Oxford St., London, W. 1.
If your Dealer cannot supply you communicate with us.

ALCO-GRAVURE INC. N.Y.

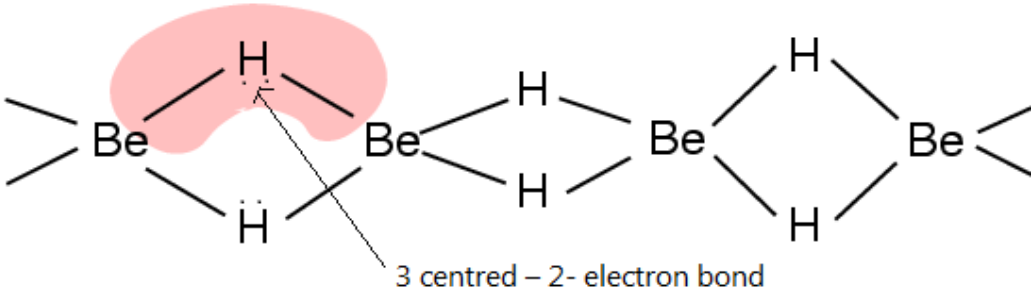


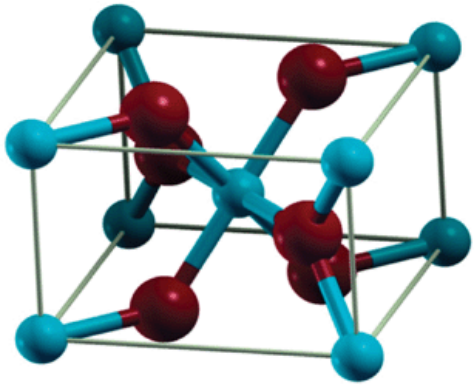
Eben Byers (1880-1932) byl americký milionář a sportovec. Když si Byers v roce 1927 poranil ruku, byl mu předepsán přípravek *Radithor*, což byla destilovaná voda s rozpuštěnou dávkou radia. Během 4 let muž vypil asi 1400 lahviček medikamentu. Po třech letech neustálého užívání začal Byers zevnitř doslova hnít. Vypadaly mu zuby, musela mu být odstraněna dolní čelist, v mozku a lebce se mu vytvořily díry a nakonec v roce 1932 zemřel na otravu radiem. Vzhledem k vysoké úrovni radiace v jeho těle byl Byers pohřben v olověné rakvi. Po exhumaci Byersova těla v roce 1965 odhadl fyzik Robley Evans z MIT celkový příjem radia u Byerse na přibližně 1000 µCi (37 MBq).

Fig. 1.—*k*, *k*, *l*, *l*, Examples of facial injuries.

Hydridy kovů alkalických zemin

Hydridy beryllia BeH_2 a **hořčíku** MgH_2 mají schopnost polymerovat a tvořit makromolekulární řetězce.





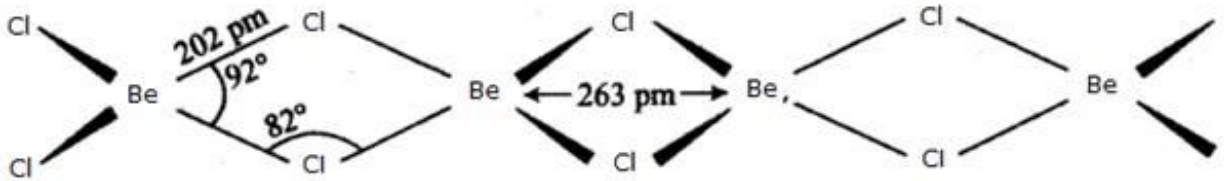
Hydridy hořčíku MgH_2 nebo $Mg(AlH_4)_2$ mají značnou perspektivu jako bezpečné zásobníky vodíku.

Hydridy Ca, Sr a Ba – iontové hydridy (kation kovu a anion H^-), bezbarvé, krystalické látky, silná redukční činidla.

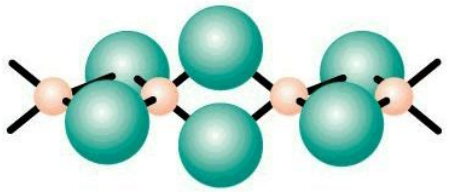
Sloučeniny s halogeny

Fluorid beryllnatý BeF_2 se používá v biochemii jako inhibitor reakcí proteinů a ve směsi s fluoridem lithným LiF jako chladivo v experimentálních jaderných reaktorech MSRE *(Molten Salt Reactor Experiment)*.

Chlorid beryllnatý $BeCl_2$ se používá jako katalyzátor v organické chemii.



Structure of $BeCl_2$ in solid state


Beryllium chloride, $BeCl_2$

Chlorid hořečnatý $MgCl_2$ je základní složkou činidla k důkazu kyseliny fosforečné a jejich solí *(hořečnatá soluce)*.

Chlorid vápenatý $CaCl_2 .2\ H_2O$, velmi dobře rozpustný, na dialyzační nebo infuzní roztoky, bezvodý- hygroskopický, se používá k sušení plynů jako tzv. chlorkalciový uzávěr k zamezení přístupu vlhkosti do systemu, 30 % vodný roztok tuhne při – 48 ^{0}C.

Bromid vápenatý $CaBr_2$ se používá k přípravě hustých roztoků pro výplachy ropných vrtů.

Chlorid strontnatý $SrCl_2$ se používá do zubních past pro citlivé zuby.

Chlorid barnatý $BaCl_2$ a **bromid barnatý** $BaBr_2$ jsou důležitými látkami pro snížení obsahu radia při chemickém čištění odpadních důlních vod po těžbě uranu.

Fluorid barnatý BaF_2 slouží k výrobě detektorů rentgenového a gama záření.

Chloristan hořečnatý $Mg(ClO_4)_2$ je hlavní složkou chemických detektorů sirného yperitu - $S(CH_2CH_2Cl)_2$.

Chlorečnan vápenatý $Ca(ClO_3)_2$ a **chloristan vápenatý** $Ca(ClO_4)_2$ se omezeně využívají v pyrotechnice jako silná oxidační činidla.

Bromičnan vápenatý $Ca(BrO_3)_2$ se pod označením E 924 používá jako aditivum do mouky (v EU zakázán).

Jodičnan vápenatý $Ca(IO_3)_2$ je antiseptikum v kosmetických přípravcích.

Chlornan vápenatý $Ca(ClO)_2$ je součástí "chlorového vápna" které se připravuje zaváděním chloru do suspenze hydroxidu vápenatého.

Bromid strontnatý $SrBr_2$ a **chlorečnan strontnatý** $Sr(ClO_3)_2$ se využívají v pyrotechnice - barví plamen intenzivně červeně.

Chlornan barnatý $Ba(ClO)_2$ je bělící činidlo a antiseptikum.

Chlorečnan barnatý $Ba(ClO_3)_2$ a **chloristan barnatý** $Ba(ClO_4)_2$ se využívají v pyrotechnice - barví plamen zeleně, krystalický chloristan barnatý $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ se vyznačuje extrémně dobrou rozpustností ve vodě (ve 100 g vody se při teplotě 100 °C rozpustí 6785 g této soli).

Sloučeniny s kyslíkem

Bílý nerozpustný **hydroxid beryllnatý** $Be(OH)_2$ je výchozí látkou pro přípravu většiny ostatních sloučenin beryllia.

Oxid beryllnatý BeO se používá jako izolant v polovodičových součástkách a je součástí teplovodivých past. BeO lze připravit žíháním hydroxidu $Be(OH)_2 \rightarrow BeO + H_2O$ nebo uhličitanu $BeCO_3 \rightarrow BeO + CO_2$

$Be(OH)_2$ se rozpouští v nadbytku hydroxidu alk. kovu:

$$Be(OH)_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$$

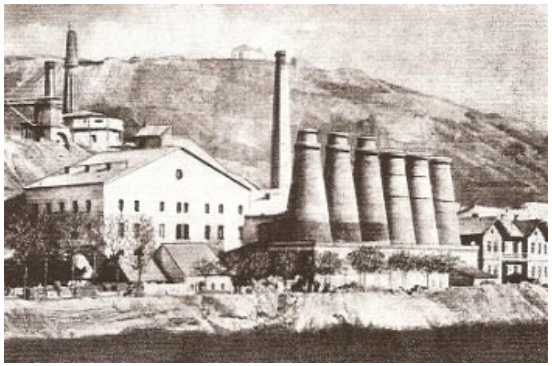
Oxid hořečnatý MgO se používá k výrobě žáruvzdorných materiálů. MgO je tzv. "pálená magnezie„ Přípraví se vyžíháním uhličitanu nebo hydroxidu. Reaguje pomalu s vodou $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$.

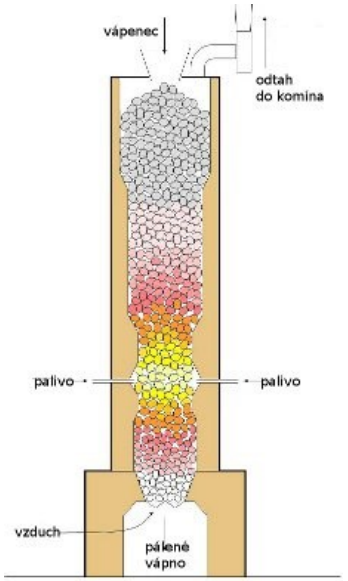
Oxid vápenatý - pálené vápno - vyrábí se žíháním vápence

Pálení vápence probíhá při teplotě 900 – 1100 °C

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$\Delta H = 178\ kJ.\ mol^{-1}$





Hydroxid hořečnatý se využívá se k omezení kyselosti žaludečních šťáv (antacidum).

"Hašené vápno" = technický **hydroxid vápenatý**. Hašení vápna:

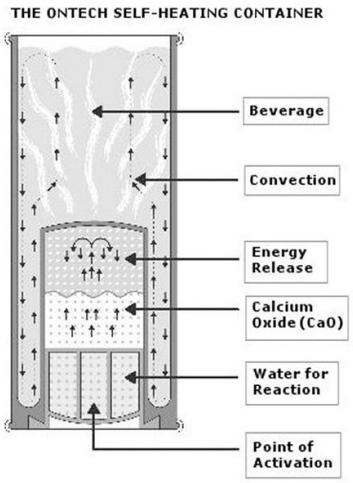
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

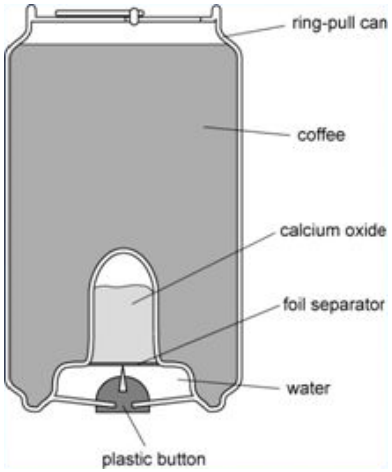
$Ca(OH)_2$ - mírně rozpustný ve vodě - roztok se nazývá "vápenná voda"; silná zásada, hojně využívaná k alkalizaci v průmyslu, „natronové vápno" - směs hydroxidů sodného a vápenatého.

Teplo které se uvolňuje při reakci oxidu vápenatého s vodou se také využívá v samoohřívacích konzervách:

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

$\Delta H = -65.3\ kJ \cdot mol^{-1}$

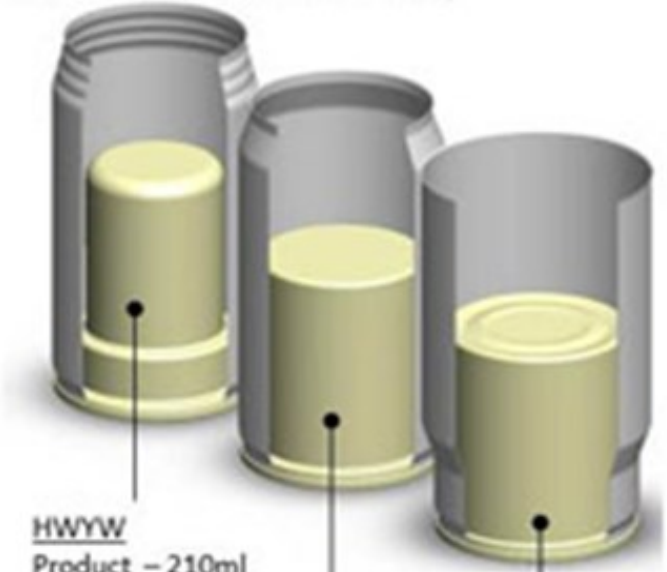




Quicklime

(Calcium Oxide + Water → Calcium Hydroxide)

$CaO + H_2O \rightarrow CaOH$ = **60 cal/g**



HWYW
Product – 210ml
HEU – 109ml
2:1

HotCan
Product – 200ml
HEU – 136ml
1.5:1

Drinks 2 Go
Product – 200ml
HEU – 180ml
1:1

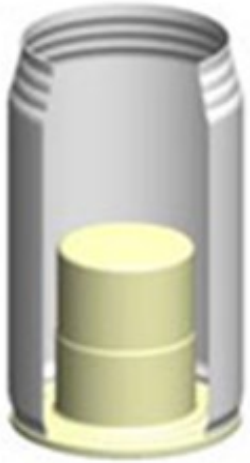
Dry-Thermic

(Aluminium + Silicon Dioxide → Aluminium Oxide + Silicon)

$4Al + 3SiO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Si$ = **200 cal/g**

HEAT GENIE

Product – 270ml*
HEU – 54ml*
5:1*



* = developmentfigures

Peroxid vápenatý CaO_2 se používá jako hnojivo a jako oxidační činidlo při dekontaminaci vody znečištěné ropnými produkty.

Oxid strontnatý SrO je součástí glazur a skel.

Peroxid strontnatý SrO_2 se používá jako bělidlo, antiseptikum a zejména jako součást značkovací světelné munice.

Hydroxid barnatý $Ba(OH)_2$ slouží jako katalyzátor při přípravě některých cyklických ketonů *(příprava cyklopentanonu cyklizací kyseliny adipové)*.

Oxid barnatý BaO se používá ve sklářství k úpravě indexu lomu a jako katalyzátor některých organických reakcí.

Peroxid barnatý BaO_2 se využívá v pyrotechnice - barví plamen zeleně, k výrobě peroxidu vodíku a je hlavní součástí iniciačních složí pro snadnější zapálení směsi při aluminotermickém svařování.

Sloučeniny se sírou

Síran hořečnatý $MgSO_4$ (*Epsomská sůl, hořká sůl*) se vyžívá v lékařství a lázeňství (projímavé účinky), jako potravinářské plnivo E 518 a jako důležitý zdroj hořčíku pro výživu rostlin, zejména jehličnanů.

Hydrogensiřičitan vápenatý $Ca(HSO_3)_2$ znám jen v roztocích, účinná složka sulfitových louhů v papírenském průmyslu, příprava zaváděním SO_2 do suspenze hydroxidu vápenatého: $Ca(OH)_2 + 2\ SO_2 \rightarrow Ca(HSO_3)_2$

Sulfid strontnatý SrS je součástí depilačních prostředků a luminiscenčních barev.

Siřičitan barnatý $BaSO_3$ se používá jako bělidlo papíru.

Síran barnatý $BaSO_4$ je velmi nerozpustný, využívá se jako kontrastní látka při rentgenové diagnostice zažívacího traktu, jako bílý pigment a plnivo.

Vysoce toxický **arseničnan vápenatý** $Ca_3(AsO_4)_2$ se v minulosti velmi hojně používal jako herbicid a insekticid k ochraně bavlníku, dnes je jeho použití přísně regulováno a využívá se ve velmi omezené míře k ochraně golfových hřišť.

Hemihydrát síranu vápenatého (sádra) $CaSO_4$. ½ H2O. Výroba zahřátím **sádrovce** $CaSO_4.2\ H_2O$ na 160 ^0C - částečná dehydratace; tuhnutí sádry je nabírání krystalové vody zpět.

Jeskyně krystalů (Naica, Mexico)

Průsvitné krystaly sádrovce, téměř 12 m dlouhé a 1 m široké, na hnědých vápencových stěnách jeskyně.

Pulpí (Španělsko)

Sádrovcová geoda vyplněná průsvitnými krystaly sádrovce dosahující délky 2 m.

Sloučeniny s dusíkem

Nitrid beryllnatý Be_3N_2 se používá jako součást žáruvzdorné keramiky.

Dusitan vápenatý $Ca(NO_2)_2$ slouží k přípravě nemrznoucích roztoků.

Dusičnan strontnatý $Sr(NO_3)_2$, v pyrotechnice - barví plamen intenzivně červeně.

Azid barnatý $Ba(N_3)_2$ se používá k laboratorní přípravě čistého dusíku a jako výchozí látka pro přípravu dalších azidů.

Dusičnan barnatý $Ba(NO_3)_2$ je důležitým analytickým činidlem pro určení některých aniontů a využívá se v pyrotechnice - barví plamen zeleně.

Sloučeniny s fosforem

Fosfid vápenatý Ca_3P_2 slouží jako rodenticid a má značné využití v pyrotechnice jako součást samozápalné munice.

Difosforečnan vápenatý $Ca_2P_2O_7$ slouží jako abrazivo v zubních pastách.

Sloučeniny s uhlíkem

Uhličitan hořečnatý $MgCO_3$, tzv. "bílá magnézie", se používá do zubních past. Přírodní $MgCO_3$ - magnezit se zpracovává na žáruvzdorné vyzdívky do pecí.

Uhličitan vápenatý $CaCO_3$ se používá v potravinářství jako stabilizátor a barvivo E 170 a jako bílý malířský pigment mušlová běloba.
$CaCO_3$ - velmi běžný v přírodě: mramor, křída, vápencová pohoří. Transport vápence v krasových útvarech umožňuje rovnováha ustavující se mezi rozpustným $Ca(HCO_3)_2$ a nerozpustným $CaCO_3$:

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

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

Uhličitan strontnatý $SrCO_3$ se používá jako tavidlo do keramických glazur.

Uhličitan barnatý $BaCO_3$ se používal jako rodenticid a slouží jako katalyzátor při přípravě některých cyklických ketonů *(příprava cyklopentanonu cyklizací kyseliny adipové)*.

Mezi další používané vápenaté pigmenty patří **svatojánská běloba** $Ca(OH)_2 \cdot CaCO_3$, **kostní běloba** $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ nebo **blancophon** $BaSO_4 \cdot CaCO_3$.

Kyanid vápenatý $Ca(CN)_2$ slouží jako insekticid a rodenticid.

Octan vápenatý $(CH_3COO)_2Ca$ slouží jako léčivo ke snižování krevní hladiny fosfátů.

Octan barnatý $(CH_3COO)_2Ba$ se používá jako mořidlo při barvení tkanin a jako sušidlo nátěrových hmot.

Acetylid vápenatý se používal v karbidových lampách a k výrobě hnojiva **kyanamidu vápenatého**.

Sloučeniny s křemíkem

Silicid vápenatý $CaSi_2$ má velmi široké využití ve vojenské i průmyslové pyrotechnice *(výbušné nýty)* a je hlavní účinnou složkou samoohřívacích konzerv.

Křemičitan vápenatý Ca_2SiO_4 se používá k výrobě nehořlavých izolací.

Sloučeniny s borem

Hexaborid vápníku CaB_6 se používá jako dezoxidační činidlo v metalurgii barevných kovů.

Boritan vápenatý $Ca_3(BO_3)_2$ je součástí glazur, zpomalovačů hoření a reaktivních samotěsnících pojiv.

Boritan barnatý $Ba(BO_2)_2$ je používán jako UV stabilizátor PVC a k výrobě optických součástí pracujících v UV části spektra.

Sloučeniny s d-prvky

Manganan barnatý $BaMnO_4$ je modrý pigment manganová modř.

Manganistan vápenatý $Ca(MnO_4)_2$ je účinnou složkou bělících zubních past.

Železan barnatý $BaFeO_4$ je důležité oxidační činidlo v organické chemii.

Ferit BaFe se požívá k výrobě permanentních magnetů.

Chroman vápenatý $CaCrO_4$ se používá jako žlutý pigment vápenatá žluť a jako inhibitor koroze.

Chroman strontnatý $SrCrO_4$ slouží jako žlutý pigment stronciová žluť k probarvování PVC a jako inhibitor koroze nátěrových hmot na slitiny hořčíku, hliníku a zinku.

Chroman barnatý $BaCrO_4$ se používá jako pigment baryová žluť, jako inhibitor koroze a jako katalyzátor dehydratace alkanů.

Sloučeniny s d-prvky

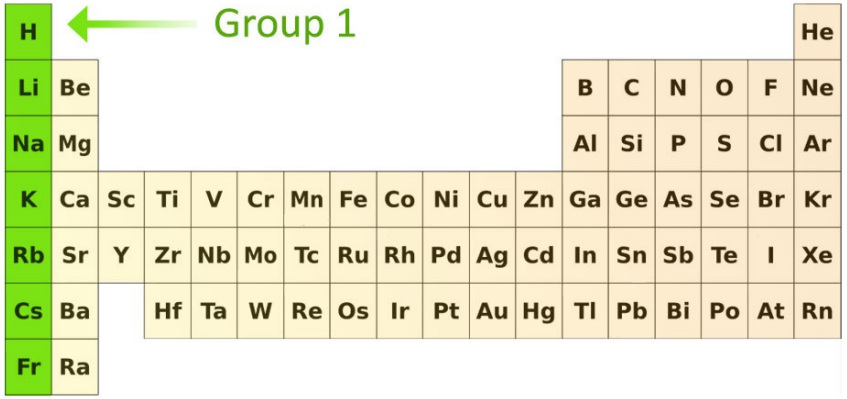
Titaničitan strontnatý $SrTiO_3$ má velmi vysoký index lomu světla a používá se v optice a jako náhrada diamantu.

Titaničitan barnatý $BaTiO_3$ vykazuje piezoelektrické vlastnosti a využívá se k výrobě mikrofonů a jako dielektrikum v kondenzátorech.

Prvky I. hlavní podskupiny

alkalické kovy

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr



Element	Electron Configuration	Melting Point (°C)	Density (g/cm^3)	Atomic Radius (Å)	I_1 (kJ/mol)
Lithium	$[He]2s^1$	181	0.53	1.34	520
Sodium	$[Ne]3s^1$	98	0.97	1.54	496
Potassium	$[Ar]4s^1$	63	0.86	1.96	419
Rubidium	$[Kr]5s^1$	39	1.53	2.11	403
Cesium	$[Xe]6s^1$	28	1.88	2.25	376

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

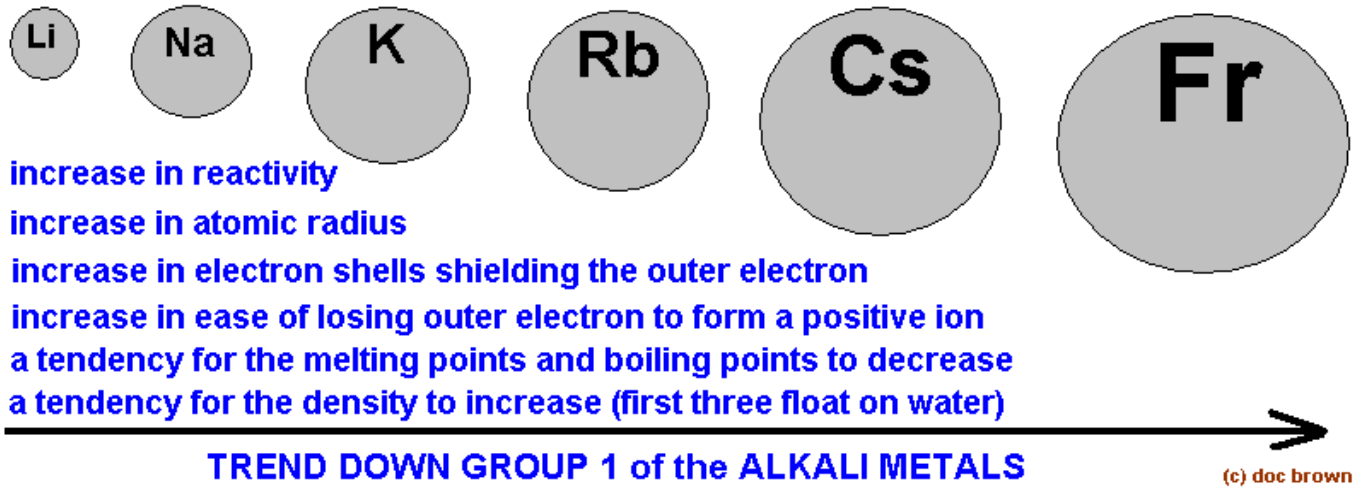
elektronová konfigurace: vzácný plyn + 1 s elektron:

Li - (He)$2s^1$, **Na** - (Ne)$3s^1$, **K** - (Ar)$4s^1$, **Rb** - (Kr)$5s^1$,

Cs - (Xe)$6s^1$, **Fr** - (Rn)$7s^1$

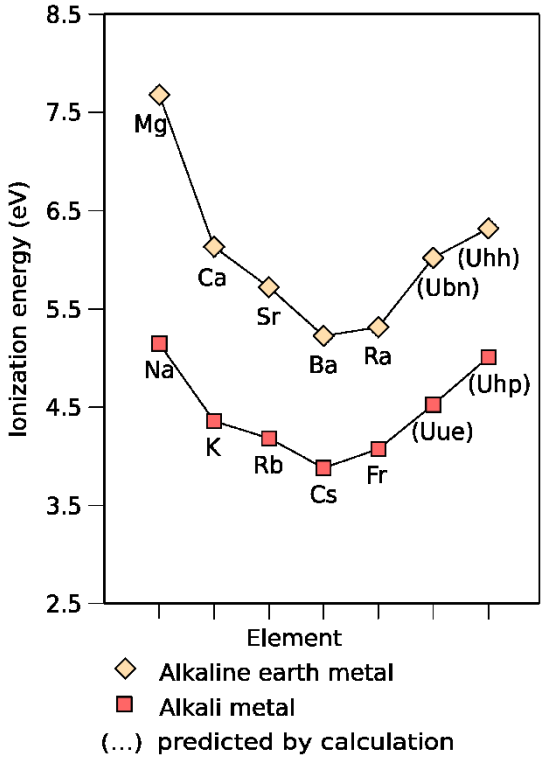
oxidační čísla: alkalické kovy nabývají pouze ox. čísla I

podobné fyzikální i chemické vlastnosti (výjimku tvoří Li), typické kovy



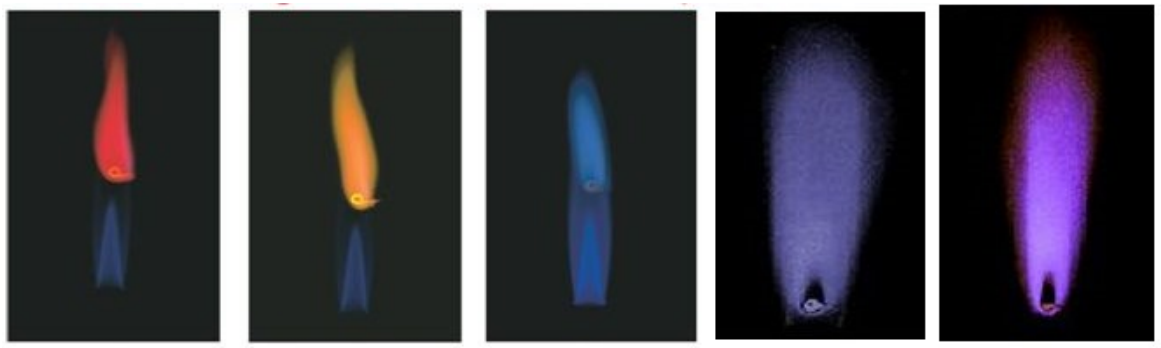
Fyzikální vlastnosti

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



Element	Electron configuration	Reactivity	Reaction with water
Lithium	2,1	Increases ↓	Floats on the surface Gently fizzes Gradually reacts and disappears Doesn't produce enough heat to melt Forms colourless lithium hydroxide
Sodium	2,8,1		Floats on the surface Fizzes more vigorously Melts almost at once to form a small silvery ball which dashes around the surface Hydrogen may catch fire and burn orange Forms white sodium hydroxide that dissolves quickly
Potassium	2,8,8,1		More vigorous than sodium Enough heat produced to set fire to hydrogen - burns with a lilac flame
Rubidium	2,8,18,8,1		Denser than water, so it sinks Violent reaction, which occurs immediately Everything is spit out Produces rubidium hydroxide solution
Caesium	2,8,18,18,8,1		Explodes on contact with water Produces caesium hydroxide

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



Chemické vlastnosti

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

Ve sloučeninách vázány výlučně iont. vazbou (s malou odchylkou u Li).

Sloučeniny obsahující kationty alk. kovů jsou bezbarvé, není-li barevný anion.

NH_4^+ a **Tl^+** chemicky podobné kationtům alkalických kovů

Reakce alkalických kovů s vodou:

$$M + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MOH + H_2$$

V laboratoři uchováváme Na a K pod vrstvou petroleje.

Sloučeniny alkalických kovů s kyslíkem

Alkalické kovy tvoří s kyslíkem: oxidy (O^{2-}), peroxidy (O_2^{2-}), hyperoxidy (O_2^-), příp. suboxidy

M_2O	M_2O_2	MO_2	MO_3	M_2O_3	suboxidy
Li	Na	K, Rb, Cs			Rb,Cs

$(M^+)_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2$

Výroba Na_2O

$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$

$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O$$

Výroba peroxidu a hyperoxidu sodného

$$2\,Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$

$$Na_2O_2 + O_2 \rightarrow 2\,NaO_2$$

Vznik ozonidů

$$6\,KOH + 4\,O_3 \rightarrow 4\,KO_3 + KOH.H_2O + O_2$$

Reakce ozonidů

$$MO_3 \longrightarrow MO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$4MO_3 + 2H_2O \longrightarrow 4MOH + 5O_2$$

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

$$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$$
$$2Na + O_2 \rightarrow Na_2O_2$$
$$K + O_2 \rightarrow KO_2$$

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

$$Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$$
$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$$
$$2KO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O + O_2$$

Reakce hydroxidů alk. kovů s oxidem uhličitým:

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$$

Reakce alkalických kovů s vodíkem :

$$2\,Na + H_2 \rightarrow 2\,NaH$$

Ion H^- má velmi silné redukční účinky:

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

Sloučeniny alkalických kovů s dusíkem

Lithium tvoří s dusíkem přímou reakcí **nitrid Li_3N** a **imid Li_2NH**

Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku:

- vznikají rozpuštěním alkalického kovu v kapalném amoniaku jako intenzivně modré roztoky
- z barvy, magnetických a elektrických vlastností lze usoudit na přítomnost **solvatovaných elektronů**, které jsou obklopeny dvěma až třemi molekulami amoniaku

$e^- (NH_3)_{2-3}$

- roztoky nejsou příliš stálé a přecházejí na amidy

$$2\,M + 2\,NH_3 \rightarrow MNH_2 + H_2$$

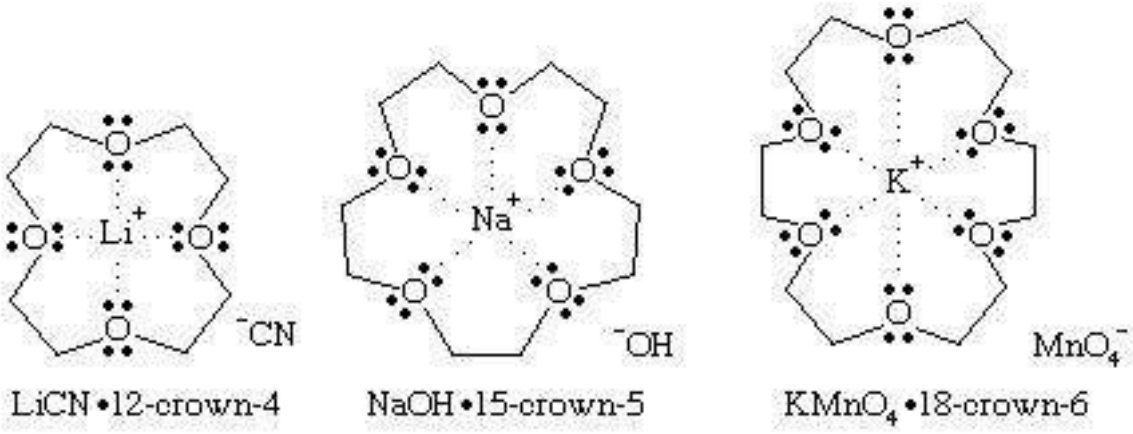
Roztoky alk. kovů v amoniaku:

- modré roztoky obsahující kationty alkalických kovů (Na^+, K^+, ...)

a solvatované elektrony e^-_{solv}

Crown ethery

Tvoří komplexy s ionty alkalických prvků



LiCN•12-crown-4 NaOH•15-crown-5 $KMnO_4$•18-crown-6

Hlavní rozdíly ve vlastnostech alkalických kovů a kovů alkalických zemin

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

Lithium

je na řezu stříbrobílý, lesklý, lehký, velmi měkký, neušlechtilý kov.
Na vzduchu je nestálé, rychle se pokrývá vrstvou agresivního a korozivního hydroxidu lithného LiOH a posléze uhličitanu lithného Li_2CO_3.
Zapáleno na vzduchu hoří za vzniku bílého oxidu lithného Li_2O a nitridu lithého Li_3N. S kyslíkem hoří za vzniku peroxidu Li_2O_2. V atmosféře ozonu shoří za vzniku explozivního ozonidu lithného LiO_3. S vodou reaguje za vzniku vodíku:

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2$$

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

$$2Li + 2HCl \rightarrow 2LiCl + H_2$$

$$2Li + 3H_2SO_4 \rightarrow 2LiHSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$3Li + 4HNO_3 \rightarrow 3LiNO_3 + NO + 2H_2O$$

S halogeny se slučuje přímo již při laboratorní teplotě, pouze s jodem reaguje až po zahřátí na teplotu přes 200°C. Za vyšších teplot reaguje s vodíkem za vzniku hydridu lithného LiH, s uhlíkem tvoří acetylid Li_2C_2, s křemíkem tvoří silicidy Li_6Si_2, Li_4Si a Li_2Si. S kapalným amoniakem reaguje za vzniku amidu lithého $LiNH_2$, s plynným amoniakem tvoří při teplotě 400°C imid lithný Li_2NH.

Se sírou se slučuje na sulfid lithný Li_2S při teplotě nad 130°C, se selenem a tellurem reaguje za vzniku selenidu lithnéno Li_2Se a telluridu lithného Li_2Te již při teplotách hluboko pod bodem mrazu.

Lithium se dobře rozpouští v roztocích některých organických látek, např. v ethylaminu, není rozpustné v uhlovodících. Rozpustnost_lithných solí ve vodě je nejnižší ze všech alkalických kovů, s výjimkou chlorečnanu lithného $LiClO_3$, který je naopak ve vodě velice dobře rozpustný, mezi velmi špatně rozpustné soli lithia patří fluorid lithný LiF.

Porovnání Li s ostatními prvky 1. hlavní podskupiny:

- při 25 ^{0}C reaguje Li s vodou velmi zvolna
- LiH - stálý - může být taven bez rozkladu
- za vysoké teploty dochází k reakcím, které mají obdobu u Mg a Ca, ne však u ostatních alk. kovů

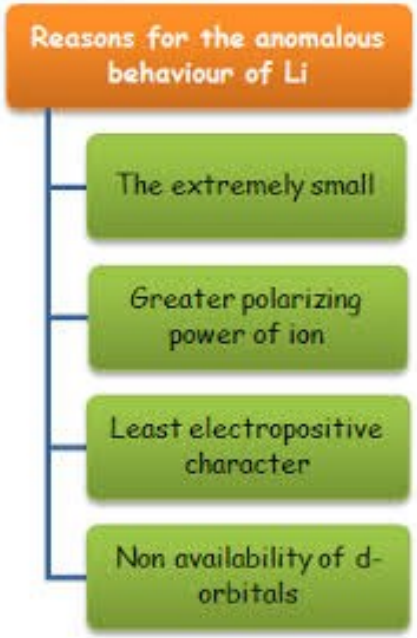
$$2\ LiOH \rightarrow Li_2O + H_2O$$

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2$$

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

$$2\ Li + R\text{-}Cl \rightarrow Li\text{-}R + LiCl$$

Lithium



	Lithium	Other alkali metals
Reaction with ethyne	It does not react with ethyne to form ethynide.	All elements present in group 1 react with ethyne to form ethynide.
Reaction with Nitrogen and oxygen	Forms lithium nitride. Only alkali metal that forms simple monoxide and not other oxides.	Other alkali metals cannot react with nitrogen.
Size	Smallest among alkali metals.	Atomic size increases down the group.
Density	Has the least density among solid materials.	Density increases down the group.
Formation of hydrogen carbonates	It is not capable of forming solid hydrogen carbonates.	Other alkali metals form solid hydrogen carbonates
Diagonal relationship	Shows diagonal relationship with group 2 element magnesium.	No other element shows diagonal relationship.

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

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

Lithium resembles magnesium mainly due to the similarity in sizes of their atoms [Li = 152 pm, Mg = 160 pm] and ions [Li^+ = 76 pm, Mg^{2+} = 72 pm]. The main points of similarity are :

(i) Both LiOH and $Mg(OH)_2$ are weak bases. ½

(ii) Both form ionic nitrides in an atmosphere of N_2. ½

$$6Li + N_2 \xrightarrow{\Delta} 2Li_3N$$

$$3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2.$$

(iii) The hydroxides and carbonates of both Li and Mg decompose upon heating to give their respective oxides. ½

$$2LiOH \xrightarrow{\Delta} Li_2O + H_2O$$

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} MgO + H_2O$$

$$Li_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} Li_2O + CO_2$$

Diagonal Relationship of Li with Mg

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

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

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

Carbonates of Li and Mg decompose on heating and liberate CO_2.

$$Li_2CO_3 \rightarrow Li_2O + CO_2 \; ; \; Mg\,CO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

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

Both Li and Mg combine directly with N_2 to give nitrides Li_3N and Mg_3N_2.

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

Výroba kovového lithia

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

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

$$2Li_2O + Si + CaO \rightarrow 4Li + CaSiO_3$$

$$6LiF + 2Al + 4CaO \rightarrow 6Li + Ca(AlO_2)_2 + 3CaF_2$$

Zpracování rudného koncentrátu

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

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

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

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

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

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

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

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

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

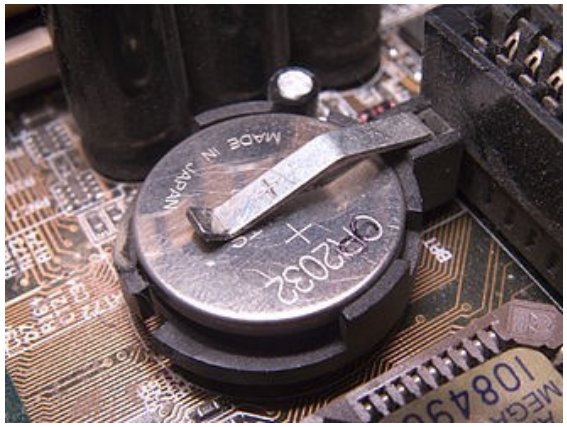
Elementární lithium se uplatňuje v jaderné energetice, kde v některých typech reaktorů slouží roztavené lithium k **odvodu tepla z reaktoru**.

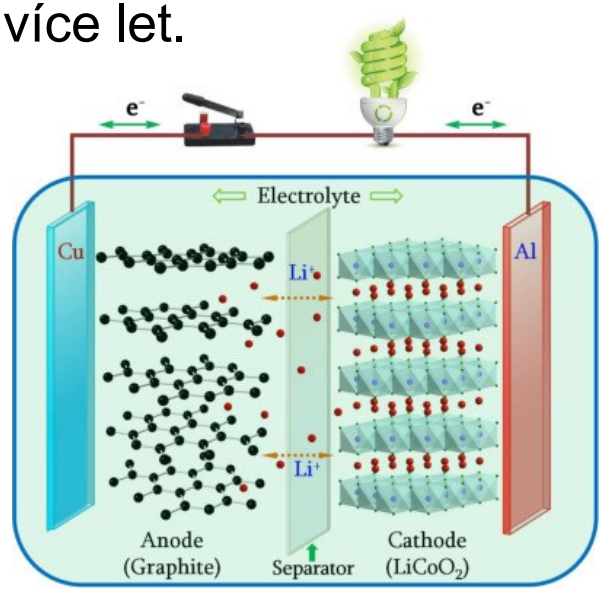
Lithium je přísadou pro **výrobu speciálních skel a keramik**, především pro účely jaderné energetiky, ale i pro konstrukci hvězdářských teleskopů.

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

Lithium-iontový akumulátor. Elektrody akumulátoru obsahují na záporné elektrodě slitinu Li/Si, na kladné elektrodě je FeS_x a jako elektrolyt se používá roztavený LiCl/KCl při 400 °C. Tento akumulátor je nejběžnější typ, ale vyvíjí se další nové typy. Lithiové akumulátory se využívají v elektromobilech a automobilech s hybridními motory.

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





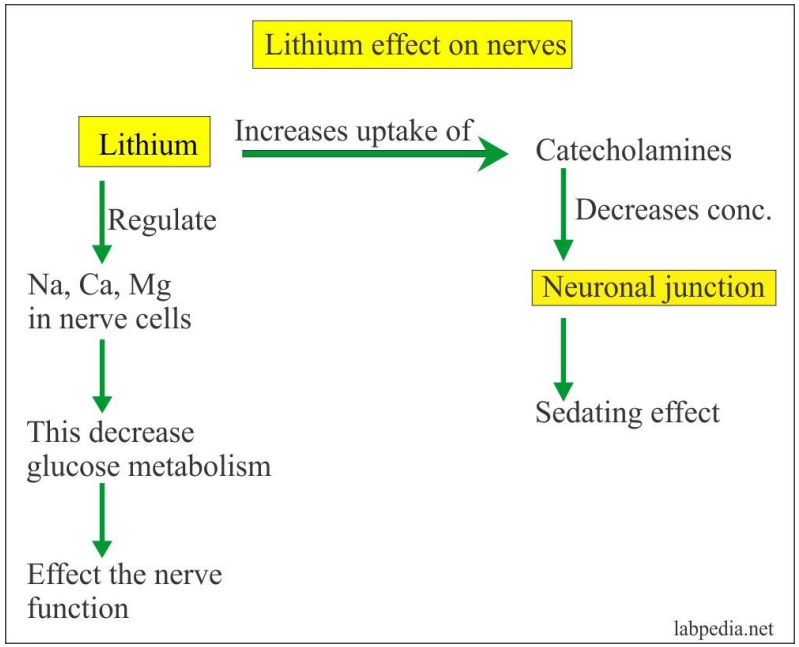
Uhličitan lithný Li_2CO_3 je jediný nerozpustný uhličitan alkalického kovu. Je v keramickém a sklářském průmyslu používán pro snižování bodu tání, úpravu viskozity a součinitele tepelné roztažnosti - sklokeramické varné desky. Uhličitan lithný a **oxid lithný** Li_2O jsou důležitou složkou transparentních glazur pro redukční výpal keramiky. Významné je využití uhličitanu lithného ke snižování teploty taveniny a zvyšování průtoku elektrického proudu při elektrolytické výrobě hliníku. Oxid lithný a hydroxid lithný slouží k přípravě práškovitých fotografických vývojek. Mimořádně silných hygroskopických vlastností a nízké relativní hmotnosti **hydroxidu lithného** se využívá k pohlcování oxidu uhličitého z vydýchaného vzduchu v ponorkách a kosmických lodích.

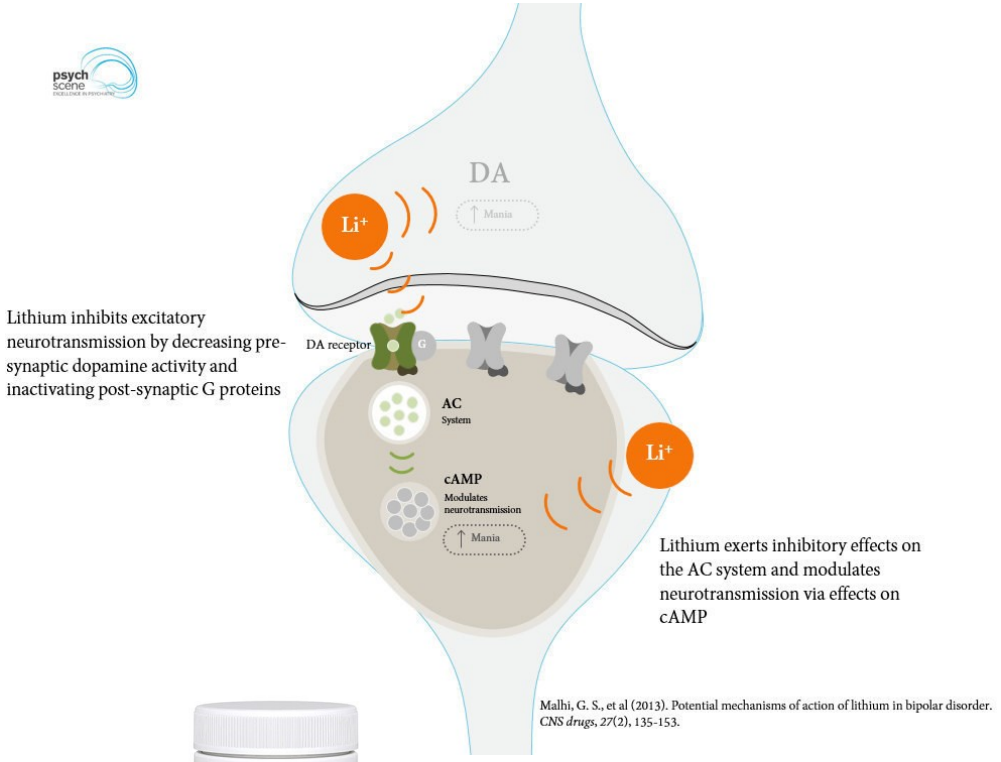
Roztok **bromidu lithného** LiBr se používá jako náhrada freonů v chladících zařízeních.

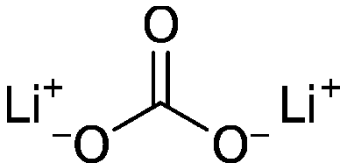
Fosforečnan lithno-železnatý $LiFePO_4$ se využívá k výrobě anod do Li-Ion článků.

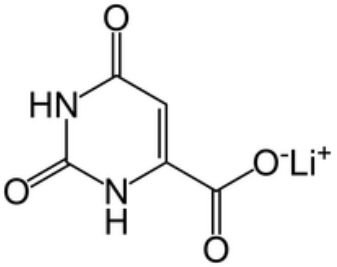
Dusičnan lithný $LiNO_3$ a **chlorečnan lithný** $LiClO_3$ se využívají v pyrotechnice - barví plamen intenzivně karmínově.

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









Krystalický **fluorid lithný** LiF dokonale propouští UV záření a používá se ke konstrukci laboratorních a měřících přístrojů pracujících v UV oboru spektra.
Jodid lithný LiI se používá jako detektor neutronů a jako luminofor halogenidových výbojek.
Kyanid lithný LiCN se používá jako laboratorní činidlo.
Hydrid lithný LiH je výchozí látkou pro přípravu hydridů $Li[AlH_4]$ a $Li[BH_4]$, které jsou důležitými redukčními činidly v organické chemii a ověřují se jako experimentální zdroje vodíku pro jeho využití jako paliva v automobilech. Hydrid lithný se používá k přípravě vodíku pro vojenské a meteorologické účely. Látky jako **tetrahydridohlinitan lithný** $LiAlH_4$ a **organolithná činidla** se používají v organické chemii jako velmi známá redukční činidla.

Křemičitan lithný Li_2SiO_3 je základní složkou prostředků pro vytvrzování betonových ploch.
Molybdenan lithný Li_2MoO_4 je inhibitorem koroze.
Titaničitan lithný Li_2TiO_3 slouží k přípravě bílých glazur a smaltů.
Wolframan lithný Li_2WO_4 slouží k přípravě hustých vyplachovacích roztoků pro ropné vrty.
Tantaličnan lithný $LiTaO_3$ a **niobičnan lithný** $LiNbO_3$ mají piezoelektrické vlastnosti a využívájí se v výrobě detektorů pohybu.

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

Fenyllithium C_6H_5Li je reakčním činidlem při přípravě olefinů z aldehydů a ketonů *(Wittigova reakce)*.

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

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

Sodík

je stříbrobílý, lesklý, velmi měkký, neušlechtilý kov. Na vzduchu je sodík nestálý a rychle se pokrývá vrstvou hydroxidu NaOH. S kyslíkem sodík při zahřátí na teplotu 250 °C hoří za vzniku žlutého peroxidu Na_2O_2, v atmosféře ozonu shoří za vzniku explozivního červeného ozonidu sodného NaO_3. Páry sodíku mají sytě fialovou barvu. Prudce reaguje s vodou za vzniku hydroxidu sodného a vývoje vodíku:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

Podobně jako ostatní alkalické kovy je také sodík vysoce reaktivní chemický prvek, který se přímo slučuje s řadou dalších prvků. S fluorem a chlorem reaguje již za laboratorní teploty, s ostatními halogeny se slučuje při teplotě nad 150°C, se sírou, selenem a tellurem se slučuje při teplotě okolo 130 °C. S červeným fosforem reaguje při teplotě 200°C za vzniku zeleného fosfidu sodného Na_3P. Při teplotě 150 °C reaguje s uhlíkem za tvorby acetylidu Na_2C_2. Již při teplotě 100 °C reaguje s dusíkem za vzniku nitridu Na_3N, v kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku tetraammin sodného komplexu $[Na(NH_3)_4]$, s plynným amoniakem reaguje za vzniku amidu sodného $NaNH_2$:

$$Na + 4NH_3 \rightarrow [Na(NH_3)_4]$$

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

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

$$2Na + 2H_2S \rightarrow 2NaHS + H_2$$

Při teplotě okolo 300°C reaguje dokonce i s téměř netečným hexafluoridem síry SF_6 za vzniku sulfidu sodného a fluoridu sodného:

$$8Na + SF_6 \rightarrow 6NaF + Na_2S$$

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

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

Velká většina sloučenin sodíku je ve vodě dobře rozpustná, vodné roztoky sodných solí bývají bezbarvé, pokud není jejich zbarvení způsobeno barevným aniontem. Jednou z mála známých barevných sodných solí je světle žlutý *dusitan sodný* $NaNO_2$. Ve vodě nejhůře rozpustné sloučeniny sodíku jsou *hexahydroxoantimoničnan sodný* $Na[Sb(OH)_6]$ a *xenoničelan sodný* Na_4XeO_6, zcela nerozpustné jsou *uranan sodný* Na_2UO_4 a *diuranan sodný* $Na_2U_2O_7$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

diafragmový - katodový a anodový prostor odděleny; diafragmou na katodě vzniká NaOH na anodě Cl_2.

membránový - místo diafragmy se používá membrána

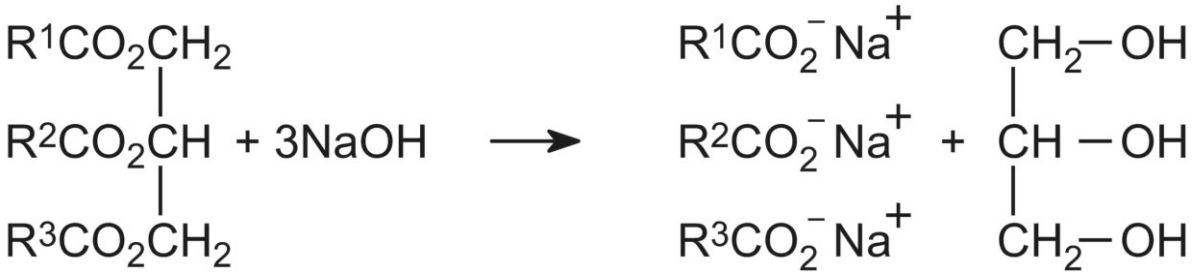
amalgamový - katodou je rtuť; elektrolýzou vzniká sodíkový amalgam, který se odvádí a rozkládá vodou:

$$2\ NaHg_x + 2\ H_2O \rightarrow 2\ NaOH + H_2 + 2x\ Hg$$

NaOH je hygroskopický (pohlcuje vzduš. vlhkost), se vzdušným CO_2 reaguje:

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$$

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



Sodná mýdla jsou většinou pevná na rozdíl od draselných, která jsou většinou tekutá.

Dále se NaOH využívá např. při výrobě léčiv, hedvábí a celulózy a při čištění olejů a uplatňuje se i v laboratoři.

Uhličitan sodný $Na_2CO_3.10\ H_2O$**,** *krystalická soda*, se používá převážně při výrobě skla, v textilním a papírenském průmyslu, jako součást pracích prášků, při výrobě pigmentů, dalších solí a jako čisticí prostředek.

Výroba sody Solvayovou metodou:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HCO_3$$

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

odfiltrovaný $NaHCO_3$ se rozloží žíháním:

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

Hydrogenuhličitan sodný $NaHCO_3$, *jedlá soda*, se používá jako součást kypřících prášků do pečiva, k neutralizaci poleptání kyselinou či k neutralizaci žaludečních šťáv při překyselení žaludku. Může se také používat jako náplň do hasicích přístrojů.

Siřičitan sodný Na_2SO_3 se používá ve fotografickém průmyslu v ustalovací fázi a u výbojek. Ve farmacii se používá jako antiseptikum a jako konzervační prostředek.

Síran sodný Na_2SO_4 se používá při výrobě skla, organických rozpouštědel, jako součást pracích prostředků a v lékařství se používá jako projímadlo. Hydratovaná sůl ($Na_2SO_4\ .\ 10\ H_2O$) se nazývá Glauberova sůl. Bezvodý slouží jako sušidlo.

$NaHCO_3$ užívací (jedlá) soda, používá se jako antacidum k potlačení nadměrné kyselosti žaludečních šťáv:

$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

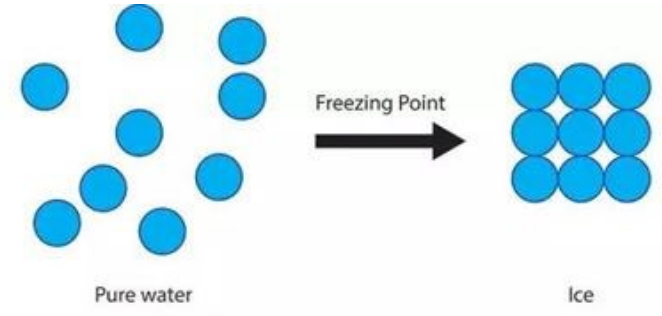
Octan sodný je obsažen v tzv. samoohřívacích polštářcích. V polštářku je přesycený roztok octanu sodného, látky tající a krystalizující při teplotě 54 (58) °C. Nepatrným impulsem dojde k okamžité změně skupenství a s tím spojenému uvolnění tepla (264–289 kJ/kg). Ohýbání kovu s členitým povrchem vede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

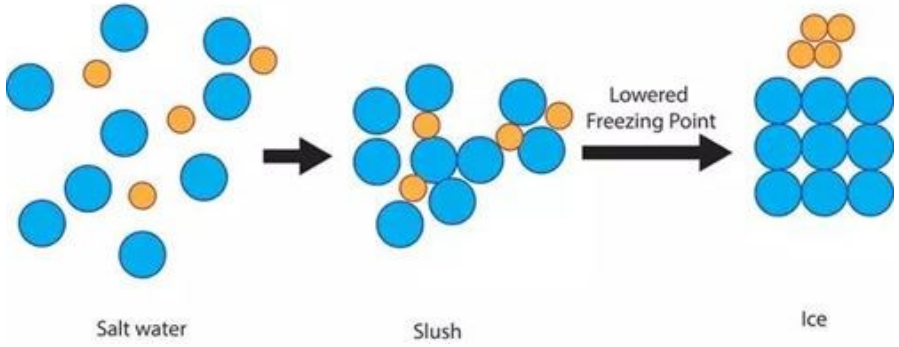
Azid sodný NaN_3 při explozi uvolňuje v krátkém okamžiku velké množství dusíku, díky této vlastnosti se používá jako hlavní složka iniciačních náloží do airbagů v automobilech.
Oxid sodný Na_2O se používá jako tavivo při přípravě keramických glazur.
Peroxid sodný se používá jako součást pracích prášků a k přípravě bělících lázní na hedvábí, vlnu, umělé hedvábí, slámu, peří, vlasy, štětiny, mořské houby, dřevo, kosti a slonovinu. Také se používá pro poutání vzdušného oxidu uhličitého v ponorkách a dýchacích přístrojích pro potápěče pod názvem Oxon. Nalézá také využití jako energetické oxidační činidlo. Využívá se též v pyrotechnice - barví plamen sytě žlutě.
Sulfid sodný Na_2S se používá v koželužství k odchlupování kůží a sloužil jako jedna z výchozích surovin po výrobu bojové látky yperit.
Amid sodný $NaNH_2$ je základní surovinou po výrobu **kyanidu sodného** NaCN, který se využívá zejména k loužení zlata.
Jodid sodný NaI se používá k výrobě luminoforů halogenidových výbojek.
Chlorečnan sodný $NaClO_3$ se dříve používal jako herbicid (Travex).
Dusitan sodný $NaNO_2$ je hlavní součástí detekčních trubiček PT-381/1 a PT-27 k důkazu bojových chemických látek DM *(adamsit)* a CR. Používá se také ke konzervaci masa či jiných potravin (E 250), ačkoliv je podezřelý z karcinogenity.
Dusičnan sodný $NaNO_3$ (chilský ledek) se používá jako hnojivo, v potravinářství jako konzervační přísada do masných výrobků (E 251) a také v pyrotechnice jako okysličovadlo.

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

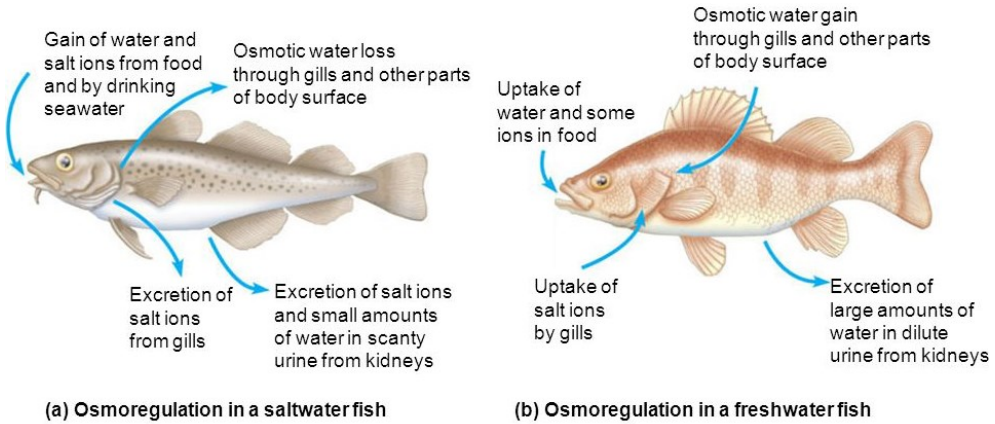
Solení komunikací

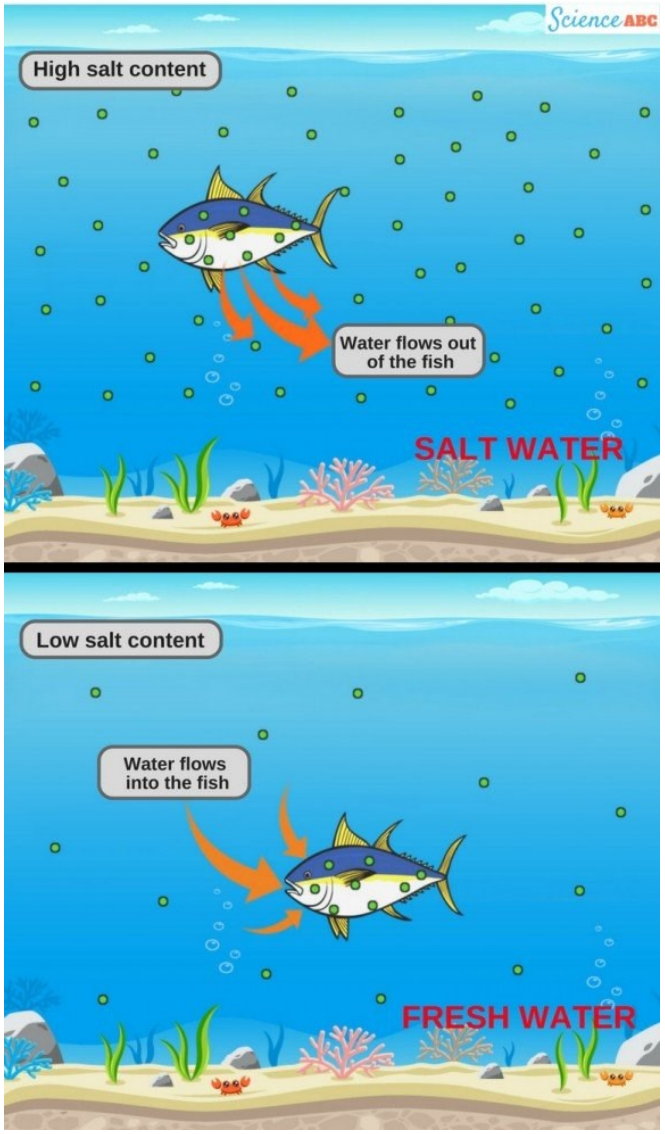
Roztok NaCl má podstatně nižší teplotu tuhnutí než voda, takže osolený led při teplotě okolo 0 °C má tendenci roztát. Teplota, do které solení prakticky funguje je zhruba –7 °C.





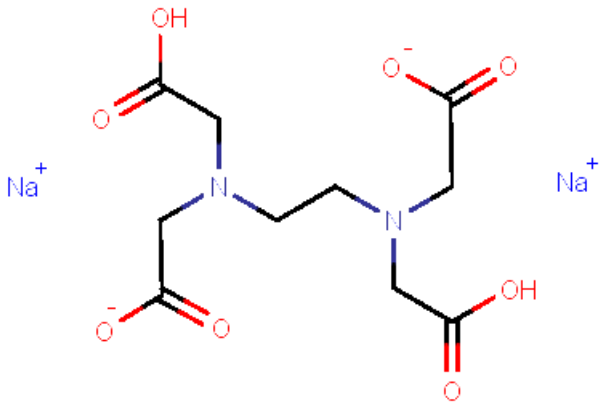
Obsah soli ve vodě má významný vliv na osmoregulaci živočichů. Sladkovodní ryby nemohou přežít v mořské vodě a naopak.



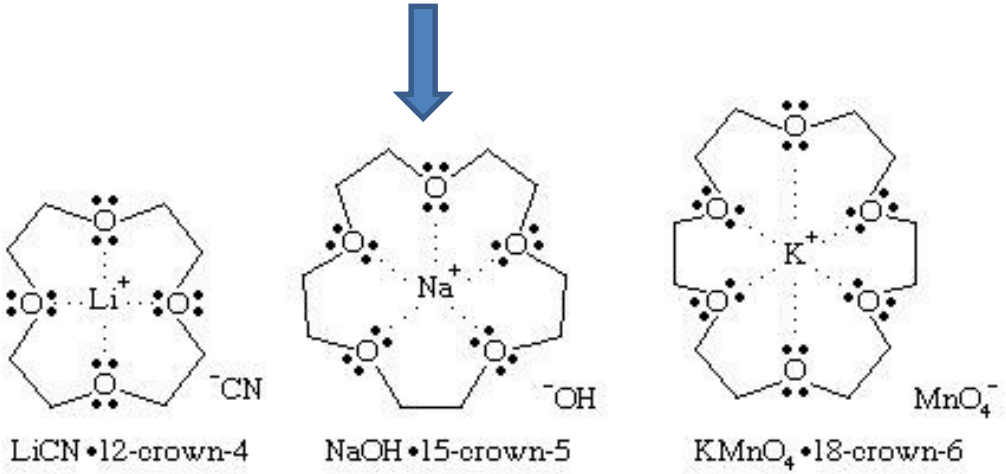


Sůl je <u>inhibitorem růstu mikroorganismů</u>, protože zbavuje jejich buňky vody vlivem <u>osmotického jevu</u>. Koncentrace soli v mase, potřebná pro eliminaci nežádoucích bakterií, by měla být cca 20%. U uzených potravin může být množství soli nižší.

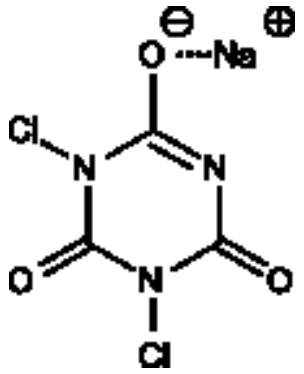
Disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové *(EDTA)* je pod názvem "Komplexon III" *(Chelaton 3)* využívána v analytické chemii jako základní činidlo pro komplexometrické *(chelatometrické)* stanovení celé řady kovových prvků, tetrasodná sůl stejné kyseliny je pod obchodním názvem "Syntron B" používána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



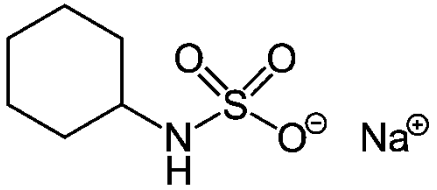
Organické komplexy sodných sloučenin - **crowny** a **kryptáty**.



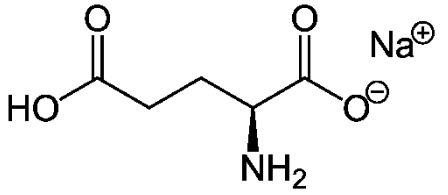
Sodná sůl kyseliny dichlorizokyanurové $C_3Cl_2N_3NaO_3$ slouží jako zdroj aktivního chloru v bazénové chemii.



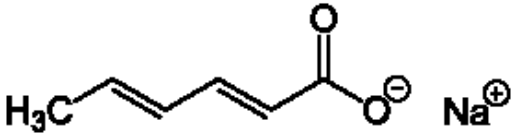
Cyklohexylsulfanan sodný je pod názvem *cyklamát sodný* používaný jako umělé sladidlo.

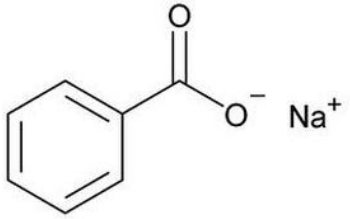


Sodná sůl kyseliny glutamové je pod názvem **glutaman sodný** využívána jako potravinářský doplněk E 621.



Sorban sodný (E 201) a **benzoan sodný** (E 211) se přidávají do potravin jako konzervační prostředky.





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

Draslík

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

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

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

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

$$2K + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2$$

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

$$8K + 5H_2SO_4 \rightarrow 4K_2SO_4 + H_2S + 4H_2O$$

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

$$8K + 6H_2SO_4 \rightarrow 4K_2SO_4 + SO_2 + S + 6H_2O$$

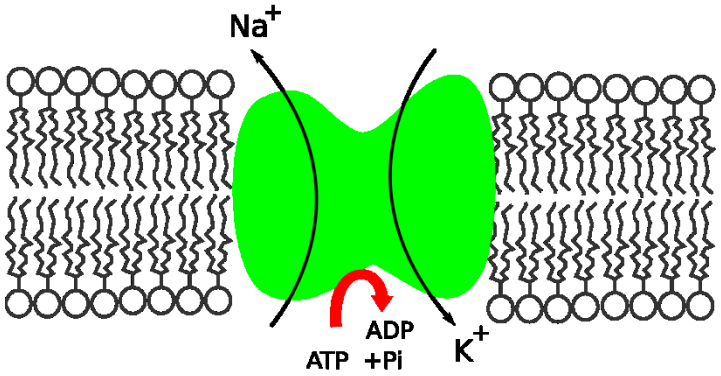
V laboratoři lze však také připravit sloučeniny (tzv. superbáze), ve kterých může mít draslík draslidový anion K^-. K tomu může dojít, protože draslík tak zaplní s-orbital a vytvoří stabilní elektronovou konfiguraci. Takovéto sloučeniny jsou však velmi nestabilní, protože draslík má nízkou ionizační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

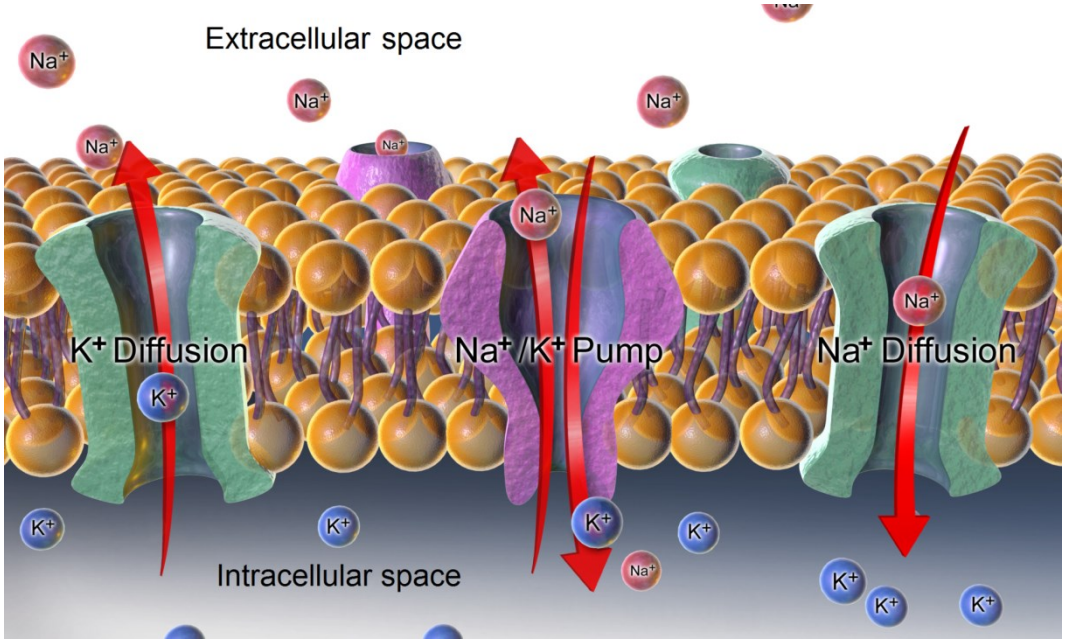
Většina sloučenin draslíku je dobře rozpustná ve vodě, mezi **nerozpustné sloučeniny draslíku** patří *tetrachloroplatičitan draselný* $K_2[PtCl_6]$, velice omezeně rozpustný je *hexabromoplatičitan draselný* $K_2[PtBr_6]$ a *jodistan draselný* KIO_4. Vodné roztoky draselných solí bývají bezbarvé, pokud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

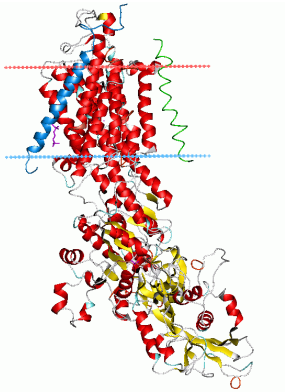
V přírodě se volný draslík nevyskytuje, přítomen je vždy vázaný ve sloučeninách, ve kterých vystupuje výhradně jako jednomocný kation K^+.

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

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







Průměrný obsah draslíku v zemské kůře činí 2,35 % hmot., je však více rozptýlen než Na. Nejvíce draslíku je obsaženo v křemičitanech a v ložiscích chloridu draselného (sylvín). Další významné minerály draslíku jsou **sylvinit** $KCl \cdot NaCl$, **karnalit** $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, **orthoklas** $KAlSi_3O_8$ a **kainit** $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Kromě významného podílu draslíku v mořské soli jej nalézáme také téměř ve všech podzemních minerálních vodách.

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

$$2KF + CaC_2 \rightarrow 2K + CaF_2 + 2C$$

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

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

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

$KClO_3$ podporuje hoření (silné ox. činidlo), ve směsi s org. látkami probíhá prudká (explosivní) reakce, která může být iniciována zahřátím nebo nárazem

KNO_3 draselný ledek (hnojivo), připravuje se konverzí levnějšího ledku chilského:

$$NaNO_3 + KCl \leftrightarrow KNO_3 + NaCl$$

KNO_3 býval v minulosti důležitou surovinou pro přípravu černého střelného prachu.

K_2CO_3 (potaš), bezvodý či dihydrát, význam při výrobě mýdel, při výrobě skla, v textilním a papírenském průmyslu, jako součást pracích prášků, při výrobě pigmentů, v barvířství a běličství a při praní vlny, v chemické analýze ve směsi se sodou k tavení analyzovaných látek. Používá se také pro přípravu kyanidu draselného.

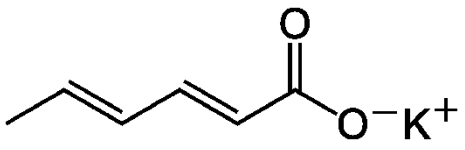
Kyanatan draselný KOCN je účinnou složkou selektivního herbicidu *Alisan* a využívá se ve veterinární medicíně.
Fulminát draselný KCNO se využívá k výrobě zápalek do perkusních zbraní.
Sulfid draselný K_2S se využívá v kožním lékařství.
Pentasulfid didraselný K_2S_5 se používá k patinování slitin mědi a slouží k výrobě léčiv.
Síran draselný se používá při výrobě skla, kamence draselného a využívá se i jako hnojivo.
Manganistan draselný („hypermangan“) a **dichroman draselný** = oxidační činidla.

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

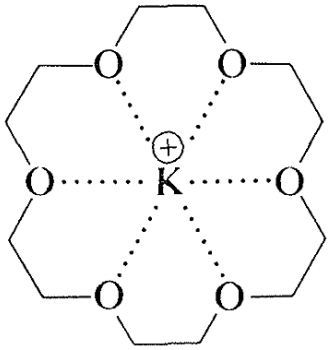
Vinan sodno-draselný KOOCCH(OH)CH(OH)COONa *(Seignettova sůl)* je složkou Fehlingova činidla, které slouží k analytickému důkazu ketonů a aldehydů.

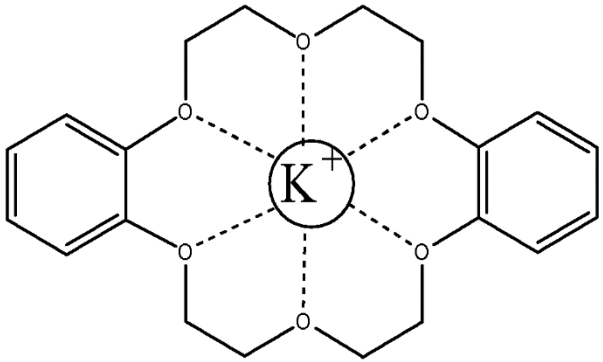
Acetát draselný CH_3COOK je dehydratačním prostředkem při výrobě bezvodého ethanolu a jako konzervant E 261 se používá v potravinářství.

Sorban draselný (E202) se používá se jako konzervant zabraňující šíření plísní a kvasinek v potravinách.

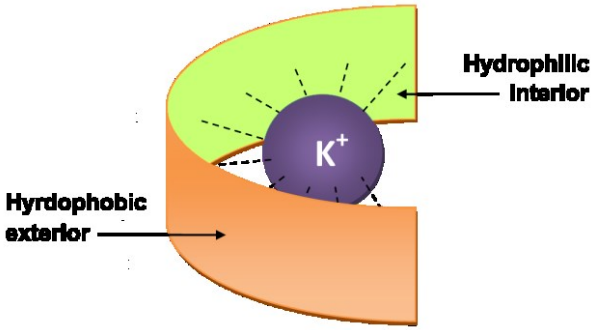


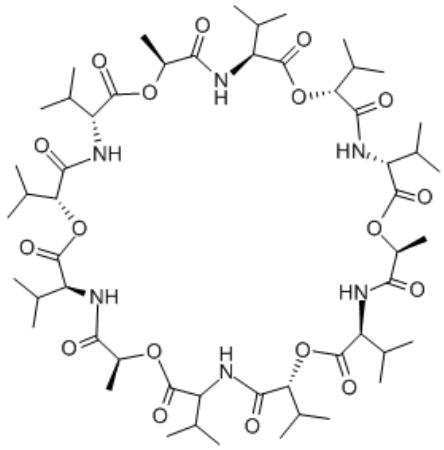
K dalším draselným sloučeninám patří organické komplexy draselných sloučenin tzv. crowny a kryptáty.





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





Rubidium

je velmi měkký, stříbrobílý neušlechtilý kov. Podobně jako další alkalické kovy je i rubidium mimořádně reaktivní chemický prvek. Na vzduchu je nestálé, pokrývá se vrstvou hydroxidu. V atmosféře kyslíku shoří na superoxid rubidný RbO_2, v atmosféře ozonu shoří za vzniku nestabilního červeně zbarveného ozonidu rubidného RbO_3.

S vodou reaguje velmi prudce a bouřlivě za vzniku hydroxidu rubidného a vodíku:

$$2Rb + 2H2O \rightarrow 2RbOH + H_2$$

Prudce reaguje s kyselinami za vzniku rubidné soli:

$$2Rb + 2HCl \rightarrow 2RbCl + H_2$$

$$8Rb + 6H_2SO_4 \rightarrow 4Rb_2SO_4 + SO_2 + S + 6H_2O$$

S vodíkem se při teplotě nad 300°C slučuje za vzniku reaktivního hydridu RbH, který je i na suchém vzduchu samozápalný. Za laboratorní teploty se explozivně slučuje s halogeny na halogenidy RbX. Se selenem a tellurem reaguje za vzniku selenidu rubidného Rb_2Se a telluridu rubidného Rb_2Te již při teplotě -40°C, ale se sírou se na sulfid rubidný Rb_2S slučuje až po zahřátí na teplotu 110°C.

S kapalným amoniakem reaguje již při teplotě -40°C za tvorby tmavě modrého hexaaminrubidného komplexu, při vyšších teplotách tvoří s plynným amoniakem amid rubidný:

$$Rb + 6NH_3 \rightarrow [Rb(NH_3)_6]$$

$$2Rb + 2NH_3 \rightarrow 2RbNH_2 + H_2$$

Se sirovodíkem rubidium reaguje za vzniku hydrogensulfidu rubidného:

$$2Rb + 2H_2S \rightarrow 2RbHS + H_2$$

Rubidium je silné redukční činidlo, je možné připravit aurid rubidný RbAu, v němž se ušlechtilý kov zlato vyskytuje **v oxidačním stupni -I**, tutéž vlastnost má pouze cesium.

Většina sloučenin rubidia je ve vodě dobře rozpustná, téměř nerozpustný je hexaflurokřemičitan rubidný Rb_2SiF_6.

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

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

Nejdůležitějším zdrojem pro průmyslovou výrobu rubidia je uhličitan rubidný Rb_2CO_3, který je hlavní součástí odpadních produktů po rafinaci lithia.

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

$$2RbCl \rightarrow 2Rb + Cl_2$$

$$2RbCl + Ca \rightarrow 2Rb + CaCl_2$$

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

$$2RbOH + Mg \rightarrow 2Rb + Mg(OH)_2$$

$$Rb_2O + Ca \rightarrow 2Rb + CaO$$

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

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

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

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

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

Oxid rubidný Rb_2O se používá jako sklářská přísada pro zvýšení tvrdosti skla.

Cesium

je modrobílý, lesklý, na vzduchu nestálý kov. Ze všech kovů je cesium nejměkčí. Cesium je ze všech alkalických kovů nejreaktivnější chemický prvek a má silně elektropozitivní charakter. Ve sloučeninách cesium vystupuje výhradně jako bezbarvý kation Cs^+. Naprostá většina sloučenin cesia je ve vodě dobře rozpustná, výjimku tvoří nerozpustné podvojné halogenidy cesia s železem, mědí, kadmiem, antimonem, olovem a bismutem, manganistan cesný $CsMnO_4$ a terafluoroboritan cesný $CsBF_4$.

Na vzduchu se cesium samovolně vznítí a shoří za vzniku superoxidu CsO_2, v atmosféře ozonu hoří za vzniku červeného nestabilního ozonidu cesného CsO_3. S vodou i s ledem reaguje cesium velmi prudce, až explozivně, za vzniku hydroxidu cesného CsOH, který je ze všech hydroxidů alkalických kovů nejsilnější žíravinou:

$$2Cs + 2H2O \rightarrow 2CsOH + H_2$$

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

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

$$Cs + 6NH_3 \rightarrow [Cs(NH_3)_6]$$

$$2Cs + 2NH_3 \rightarrow 2CsNH_2 + H_2$$

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

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

$$8Cs + 6H_2SO_4 \rightarrow 4Cs_2SO_4 + SO_2 + S + 6H_2O$$

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

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

Výroba cesia se provádí **tavnou elektrolýzou chloridu nebo hydroxidu cesného**. Chlorid cesný potřebný pro elektrolýzu se připravuje loužením polucitu kyselinou chlorovodíkovou s malým přídavkem kyselin fluorovodíkové a bromovodíkové. Produktem loužení není čistý chlorid cesný, ale směs $CsSbCl_4$, Cs_2ICl a $[CS_2(CeCl_6)]$, ze kterých se čistý chlorid cesný připravuje frakční krystalizací a následnou hydrolýzou. Další možností je alkalické tavení rudy se směsí $CaCO_3$ a $CaCl_2$ nebo Na_2CO_3 a NaCl. Produktem alkalického tavení je Cs_2CO_3, který se reakcí s HCl převádí na chlorid cesný.

Dalším způsobem výroby cesia je **loužení polucitu** v 40% kyselině sírové, cesium přejde do roztoku ve formě kamence $Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

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

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

Kromě minerálů je hlavním zdrojem cesia pro jeho výrobu uhličitan cesný Cs_2CO_3, který společně s uhličitanem rubidným Rb_2CO_3 vzniká jako odpadní produkt při rafinaci lithia. Na velmi vysokou čistotu se surové cesium rafinuje termickým rozkladem azidu cesného CsN_3 při teplotě 390°C. Azid cesný se připravuje reakcí rozpustných solí cesia s azidem barnatým $Ba(N_3)_2$.

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

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

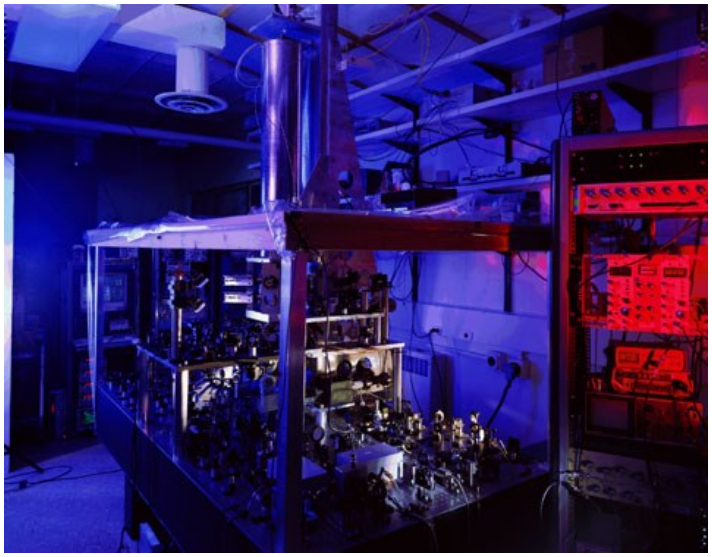
Jeho nízký ionizační potenciál dává možnost jeho uplatnění ve **fotočláncích**, sloužících pro přímou přeměnu světelné energie v elektrickou.

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

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

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

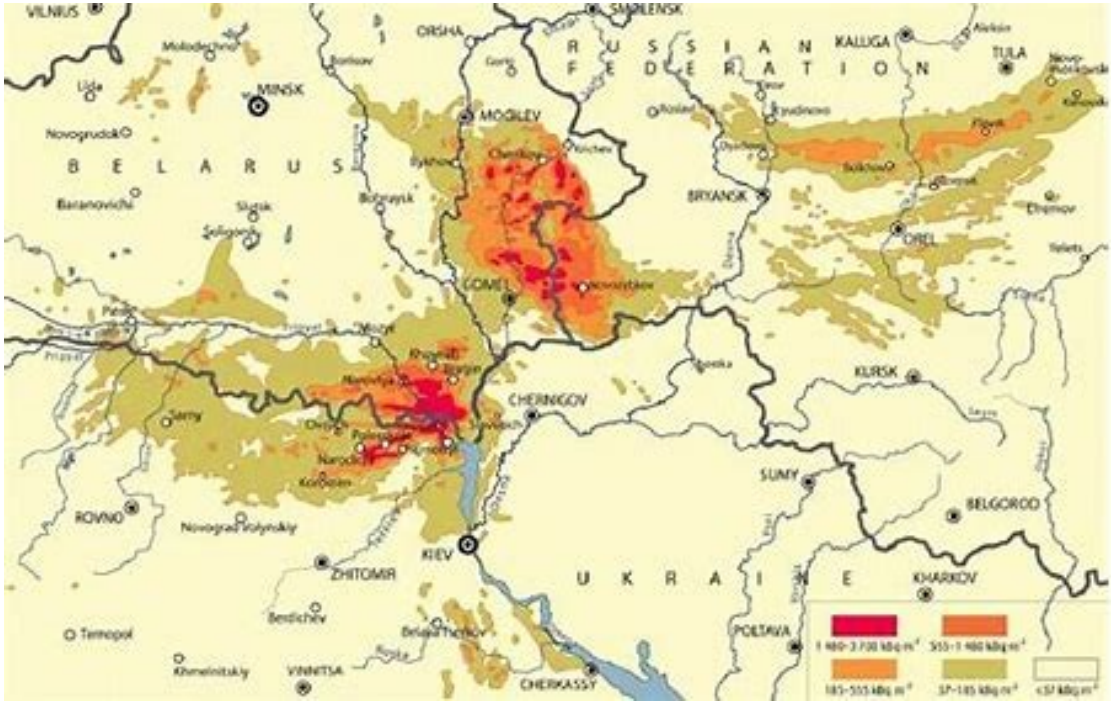
Izotop ^{133}Cs je součástí **atomových hodin**. Ty využívají atomové rezonance a jejich přesnost je taková, že se rozcházejí maximálně o sekundu za 158 milionů let.

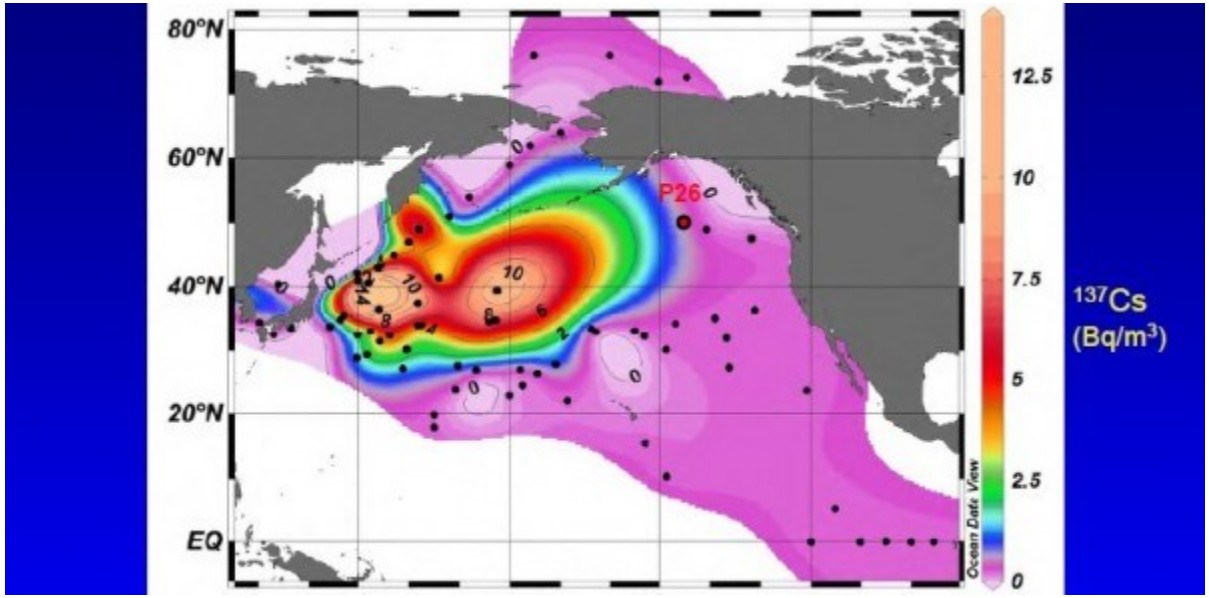


Radioaktivní izotop ^{137}Cs se využívá v nedestruktivním zkoušení materiálů a výrobků (defektoskopii), v medicíně při ozařování rakovinných nádorů a při radiační sterilizaci potravin.

^{137}Cs
(poločas cca 30 let)

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





Cs_2O je součástí katalyzátorů některých chemických reakcí *(výroba kyseliny akrylové, styrenu, methanolu, antrachinonu, anhydridu kyseliny ftalové apod.)*. Cesiem dopované katalyzátory na bázi oxidů přechodných kovů se používají při oxidaci SO_2 na SO_3 při výrobě kyseliny sírové.
CsOH, velmi agresivní hydroxid, je hlavní složkou leptacích lázní při výrobě polovodičů a slouží k odsiřování některých druhů těžké ropy.

Jeho rozpouštěním v kyselině mravenčí se připravuje **mravenčan cesný** HCOOCs, který se používá k přípravě velmi hustých roztoků pro výplachy podmořských ropných vrtů (má hustotu až 2,3 $g \cdot cm^{-3}$).
Krystalický **jodid** a **bromid cesný** se používají na výrobu citlivých vrstev scintilačních přístrojů, zejména k detekci paprsků γ a Rentgenového záření.

Síran cesný Cs_2SO_4 a **trifluoracetát cesia** CF_3COOCs se využívají k úpravě hustoty roztoků při separaci virů a nukleových kyselin pomocí ultracentrifugy.
Chlorid cesný se používá jako protijed při otravách sloučeninami arsenu.
Jodid cesný CsI slouží jako luminofor v halogenidových výbojkách.
Dusičnan cesný $CsNO_3$ se používá v pyrotechnice - barví plamen modře.

Francium

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

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

Francium se dobře rozpouští v minerálních kyselinách za vzniku francné soli příslušné kyseliny a vodíku, s vodou reaguje za vzniku hydroxidu francného FrOH a vodíku, v atmosféře kyslíku shoří na hyperoxid francný FrO_2 a ochotně reaguje s halogeny.

Praktické využití kovové francium ani sloučeniny francia nemají.