

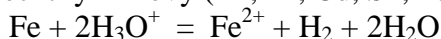
9. Chemie vybraných prvků

NEKOVY

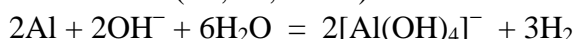
VODÍK

Laboratorní příprava

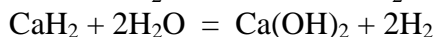
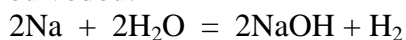
Reakcí roztoků neoxidujících silných minerálních kyselin (HCl, zřed. H₂SO₄) s neušlechtilými kovy (Zn, Al, Cd, Sn, Fe ...):



Reakcí roztoků alkalických hydroxidů s neušlechtilými kovy, jejichž hydroxidy mají amfoterní charakter (Zn, Al, Sn ...):



Vodík dále vzniká při reakci vysoce elektro pozitivních kovů a jejich hydridů se samotnou vodou:



Průmyslová výroba vodíku

Redukcí vodní páry rozžhaveným koksem:



vodní plyn

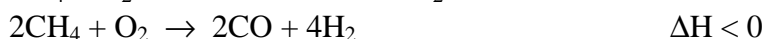
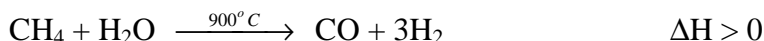
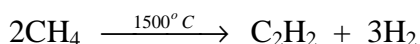
Další podíl vodíku se dá získat tzv. konverzí „vodního plynu“, při níž reaguje oxid uhelnatý s vodní parou:



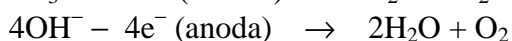
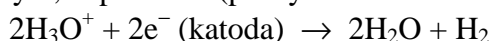
Kromě naznačeného „zplyňování“ uhlí se získává vodík též z koksárenského plynu (z karbonizace kamenného uhlí), v němž je zastoupen 50-60 objemovými %.

Vodík vzniká též jako vedlejší produkt při dehydrogenačních a cyklizačních procesech při zpracování vybraných frakcí alifatických uhlovodíků na uhlovodíky alicyklické případně aromatické.

Dalším zdrojem vodíku je zemní plyn, jehož hlavní složkou je methan. Z něho se vodík získává pyrolýzou, konverzí vodní parou apod.:

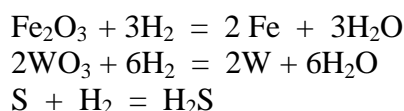


Vodík je rovněž cenným produktem při elektrolýze vodných roztoků vhodných elektrolytů, např. NaCl (při výrobě NaOH a Cl₂) event. NaOH (kromě H₂ vzniká O₂):

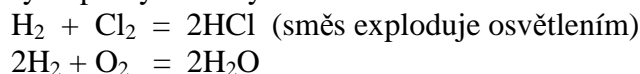


Vlastnosti vodíku

Redukční vlastnosti molekulárního vodíku se projevují za zvýšené teploty, kdy se rovněž slučuje s řadou prvků:



S některými prvky tvoří výbušné směsi:



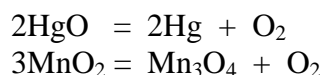
S vysoce elektropozitivními kovy se slučuje za zvýšené teploty a tlaku za tvorby vysoce reaktivních iontových hydridů (NaH, CaH₂ apod.).

Dusíkovodíková směs (N₂ : 3H₂) se využívá k syntéze amoniaku. Syntézní plyn obsahující vodík a oxid uhelnatý v poměru 2-3 moly H₂ : 1 molu CO poskytuje za vhodných podmínek (p, t, katalyzátory) řadu cenných produktů, jako uhlovodíky, methanol, vyšší alkoholy apod. (Fischer-Tropschovy syntézy).

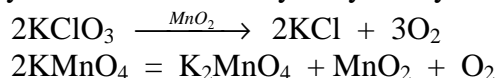
KYSLÍK

Laboratorní příprava

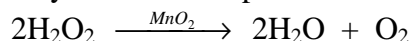
Tepelným rozkladem oxidů ušlechtilých kovů a oxidů kovů ve vyšších oxidačních stupních:



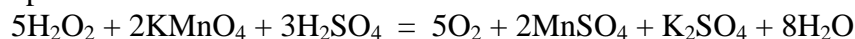
Tepelným rozkladem některých kyslíkatých solí:



Katalytickým rozkladem peroxidu vodíku:



Oxidací peroxidu vodíku:



Výroba kyslíku

Frakční destilací zkapalněného vzduchu.

Elektrolýzou vody (s přídavkem NaOH).

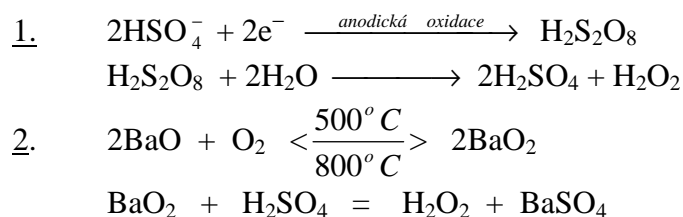
Vlastnosti kyslíku

Neslučuje se přímo ani za vyšší teploty jen s halogeny, vzácnými plyny a některými ušlechtilými kovy (Au, Pt ...), velmi neochotně reaguje s dusíkem (> 2000°C, v elektrickém oblouku – s nízkým výtěžkem). Ve všech sloučeninách, kromě sloučenin s fluorem, je kyslík elektronegativnější složkou.

Oxidy podle acidobazických vlastností (vlastností produktů reakce s vodou nebo reaktivity vůči kyselinám a zásadám) dělíme na kyselinotvorné, zásadotvorné a amfoterní (viz kapitola 5.). Pouze několik oxidů je acidobázicky indiferentních (NO, N₂O, CO), tj. nejsou ani anhydridy kyselin, ani zásad.

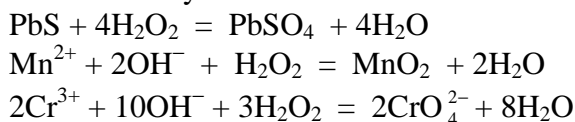
Peroxid vodíku

Vyrábí se hydrolyzou kyseliny peroxodisírové, která vzniká při elektrolýze hydrogensíranů (1), nebo z peroxidu barnatého (2):

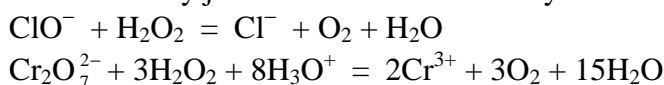


Vlastnosti:

Peroxid vodíku má výrazné oxidační vlastnosti:



Silnějšími oxidovadly je však sám oxidován na kyslík:



HALOGENY

Zdroje

Kazivec – CaF_2 . Sůl kamenná – NaCl a další chloridy. Bromidy doprovázejí v malém množství chloridy, např. bromkarnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bromidy se též mírně koncentrují v matečních loužích po získávání NaCl z mořské vody krystalizací. Obsah jodu je zvýšen v tělech mořských řas a chaluh, z jejichž popela se dá získávat. Příklad NaIO_3 v chilském ledku (NaNO_3) je rovněž technicky využívána.

Výroba halogenů

F_2 – elektrolýzou směsi KHF_2 a bezvodého fluorovodíku

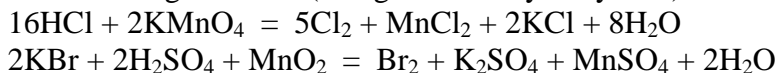
Cl_2 – elektrolýzou vodných roztoků NaCl

Br_2, I_2 – oxidací halogenidů chlorem

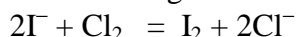
I_2 – redukcí IO_3^- siřičitanem v mírně kyselém prostředí.

Laboratorní příprava

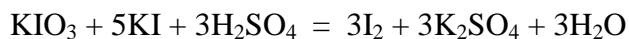
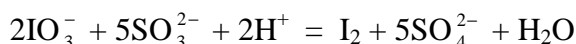
1. oxidací halogenvodíků (halogenvodíkových kyselin):



2. oxidací halogenidů nižším halogenem



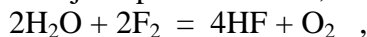
3. redukcí solí XO_3^- , laboratorně vhodnou i jako synproporcionace:



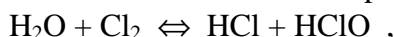
Vlastnosti volných prvků:

		b.t.	b.v.
F ₂	žlutozelený plyn	-223	-187
Cl ₂	žlutozelený plyn	-101	-34
Br ₂	červenohnědá kapalina	-7	+59
I ₂	černošedá tuhá látka v parách fialová	+114 – sublimuje	

Halogeny patří mezi mimořádně reaktivní látky s výraznými oxidačními vlastnostmi. Slučují se téměř se všemi kovy i nekovy a rovněž vzájemně mezi sebou. Fluor je prakticky nejreaktivnějším prvkem vůbec, oxiduje i vodu.



zatímco chlor se ve vodě mírně rozpouští a reaguje podle rovnice

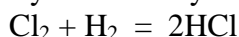


a teprve delším stáním se HClO rozkládá na HCl a kyslík. Směrem dolů ve skupině halogenů jejich reaktivita klesá.

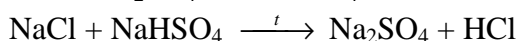
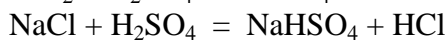
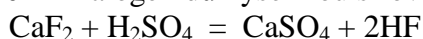
Důležité sloučeniny halogenů

Halogenovodíky a halogenvodíkové kyseliny

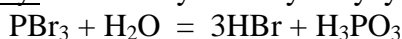
Přímou syntézou se vyrábí HCl:



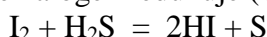
Vytěsnění z halogenidů kyselinou sírovou je používáno pro HF a HCl:



HI a HBr nelze připravit ze solí vytěsněním konc. H₂SO₄, neboť podléhají oxidaci na halogeny. Proto se využívá hydrolyzy vybraných halogenidů fosforu:



nebo se halogen redukuje (ve vodné suspenzi) sirovodíkem:



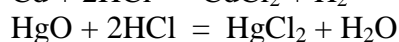
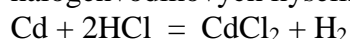
(vyloučená síra se odfiltruje).

Jak již bylo zdůvodněno v kap. 6., je kyselina fluorovodíková jen středně silná kyselina, ostatní halogenovodíkové kyseliny jsou silnými kyselinami.

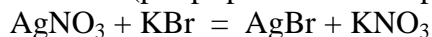
Halogenidy

Příprava solí halogenovodíkových kyselin se provádí následujícími reakcemi:

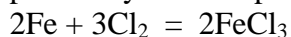
a) rozpouštěním kovů nebo jejich oxidů v halogenovodíkových kyselinách, neutralizací halogenovodíkových kyselin hydroxidy nebo jejich reakcí s uhličitany:



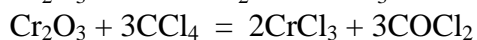
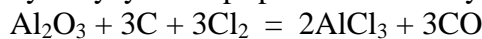
b) konverzí (pro přípravu málo rozpustných halogenidů):



c) přímou syntézou z prvků:



d) reduktivní chlorací (zejména pro přípravu bezvodých halogenidů, které v důsledku hydrolyzy nelze připravovat z vodných roztoků):

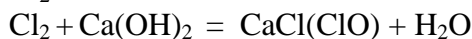


Kyslíkaté sloučeniny halogenů

Z oxidů halogenů má největší technický význam **oxid chloričitý**, a sice pro výrobu chloritanů. Vyrábí se redukcí chlorečnanů kyselinou šťavelovou v prostředí zředěné kyseliny sírové:

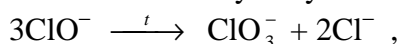


Chlornany vznikají při reakci chloru s vodným roztokem hydroxidů za laboratorní teploty:



tzv. chlorové vápno

Chlorečnany vznikají disproportionací chlornanů za vyšší teploty, tedy při zavádění Cl_2 do horkých roztoků alkalických hydroxidů:

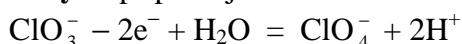


celkově např.:

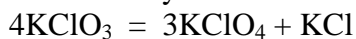


Technicky lze chlornany i chlorečnany vyrábět elektrolýzou roztoků NaCl bez oddělení katodového a anodového prostoru (za chladu nebo za horka).

Chloristany se připravují anodickou oxidací chlorečnanů:



Vznikají rovněž při disproportionaci chlorečnanů alkalických kovů vyvolané opatrným záhřevem bez katalyzátoru:

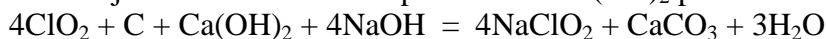


Kyselina chloristá se vyrábí z chloristanů vytěsňováním kyselinou sírovou. Je nejsilnější kyselinou z kyslíkatých kyselin chloru a jediná z nich je natolik stálá, že ji lze připravit v čistém stavu. Ostatní (HClO_3 , HClO_2 , HClO) existují jen ve zředěných roztocích a snadno se rozkládají.

Chloritany vznikají disproportionací ClO_2 v roztoku hydroxidu:



při použití sazí jako redukovadla a za přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ probíhá reakce



Ze solí kyslíkatých kyselin chloru mají nejvýraznější oxidační účinky chlornany ClO^- a jsou spolu s chloritany využívány v textilním průmyslu jako bělicí a odbarvovací prostředky. Chlorečnany a chloristany mají využití v pyrotechnice a při výrobě zápalek.

Těžší halogeny (Br_2 , I_2) reagují s hydroxidy analogicky jako Cl_2 , avšak disproportionace BrO^- a IO^- je snadnější, takže získáváme hlavně BrO_3^- a IO_3^- :



SÍRA

Volná elementární síra tvoří velká ložiska, z nichž se získává buď povrchovou těžbou, nebo z větších hloubek tavením přehřátou vodní parou a vytlačováním taveniny stlačeným vzduchem (Frashova metoda). Vázaná síra se vyskytuje zejména ve formě sulfidů a síranů, jako např. FeS_2 – pyrit, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – sádrovec, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – Glauberova sůl, BaSO_4 – baryt apod.

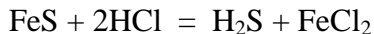
Za laboratorní teploty je stálou modifikací síry síra kosočtverečná, která při 96°C přechází vratně na síru jednodlonnou. Ta při 119°C taje. Uvedené modifikace a tavenina jsou tvořeny cyklickými molekulami S_8 . Za vyšších teplot dochází postupně ke štěpení cyklických molekul. Bod varu síry je 445°C .

Při vyšších teplotách ($> 250^\circ\text{C}$) reaguje síra přímo s většinou prvků.

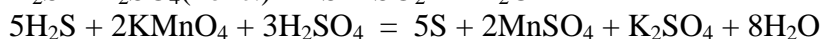
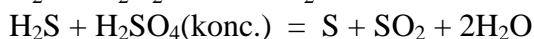
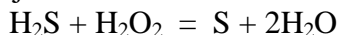
Důležité sloučeniny síry

Sirovodík a sulfidy

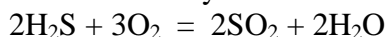
Sirovodík se laboratorně připravuje reakcí sulfidu železnatého se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou:



Vykazuje redukční vlastnosti a snadno se oxiduje na síru:



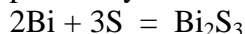
Zapálen s dostatkem kyslíku shoří až na oxid siřičitý:



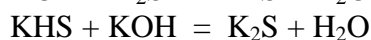
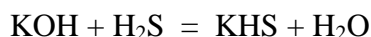
Vodný roztok H_2S se chová jako slabá dvojsytná kyselina, od níž jsou odvozeny hydrogensulfidy (HS^-) a sulfidy (S^{2-}). Rozpusťné jsou pouze sulfidy alkalických kovů a sulfid amonný, které v důsledku hydrolyzy reagují ve vodných roztocích zřetelně alkalicky.

Sulfidy se připravují:

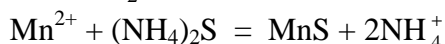
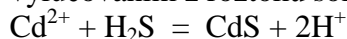
a) přímou syntézou z prvků



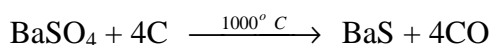
b) neutralizací sirovodíku:



c) vylučováním z roztoků solí kovů sirovodíkem nebo sulfidem amonným:



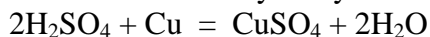
d) redukcí síranů uhlíkem:



Oxid siřičitý

Laboratorní příprava:

– redukcí koncentrované kyseliny sírové, např. mědí:

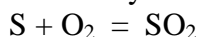


– vytěsněním ze siřičitanů silnou netěkavou kyselinou:

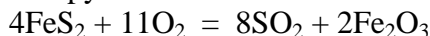


Průmyslová výroba:

– spalováním síry:



– pražením pyritu:

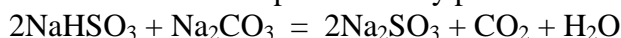


Siřičitany a disiřičitany

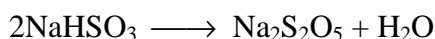
Neutralizací roztoku sody zaváděním SO_2 , který lze pokládat za anhydrid hypotetické kyseliny siřičité, vzniká nejprve hydrogensiřičitan sodný:



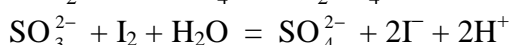
který se neutralizací dalším podílem sody převádí na siřičitan sodný:



Při krystalizaci hydrogensiřičitanu sodného dochází ke kondenzaci za vzniku disiřičitanu sodného:

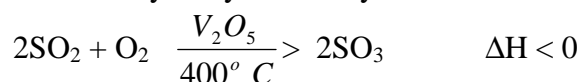


Oxid siřičitý i siřičitany a disiřičitany vykazují redukční vlastnosti:



Oxid sírový a kyselina sírová

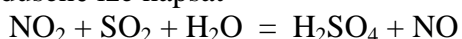
Oxid sírový se vyrábí katalyzovanou oxidací SO_2 kyslíkem:



Tento postup je současně základem kontaktního způsobu výroby kyseliny sírové, vznikající SO_3 je pohlcován v konc. H_2SO_4 za vzniku roztoku, který označujeme jako oleum. Obsahuje rovněž $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Ředěním olea 93% H_2SO_4 získáváme koncentrovanou kyselinu sírovou (96–98%):



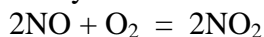
Při nitrozním způsobu výroby kyseliny sírové byl přenašečem kyslíku oxid dusičitý, zjednodušeně lze napsat



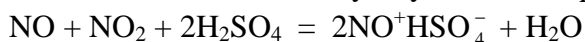
Hlavní produkční reakcí při věžovém způsobu výroby je však reakce mezi SO_2 a hydrogensíranem nitrosylu za horka:



Oxid dusnatý se zčásti oxiduje kyslíkem na oxid dusičitý:



a směs oxidů dusíku se na konci výroby za chladu opět zachytí v kyselině sírové:

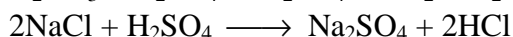
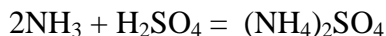
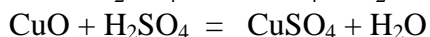
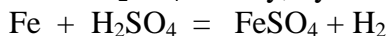


Kyselina sírová získaná nitrózním postupem je asi 76% a používala se zejména k výrobě superfosfátu.

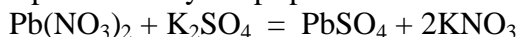
Oxid sírový lze laboratorně připravit destilací olea.

Sírany

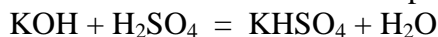
Jako soli kyseliny sírové se připravují rozpouštěním neušlechtilých kovů v kyselině sírové, reakcí H_2SO_4 s oxidy, hydroxidy, uhličitany eventuálně i chloridy kovů:



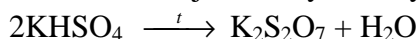
Málo rozpustné sírany lze připravit těž srážením:



Kyselinu sírovou lze též neutralizovat pouze do 1. stupně za vzniku hydrogensíranů:

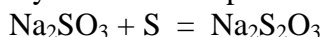


Jejich tavením vznikají disírany, soli kyseliny disírové ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$):



Thiosíran sodný, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Vyrábí se reakcí práškové síry s roztokem Na_2SO_3 za varu:



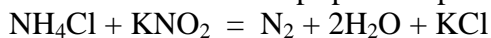
Roztoky thiosíranu sodného se používají ve fotografii jako ustalovač, a sice k odstranění nepřeměnných halogenidů stříbrných z fotomateriálů ve formě rozpustného komplexu:



DUSÍK

Průmyslová výroba dusíku spočívá na frakční destilaci zkapalněného vzduchu, který obsahuje 78 obj.% N_2 . Bod varu N_2 je -196°C , bod tání -210°C . Chemicky je značně netečný.

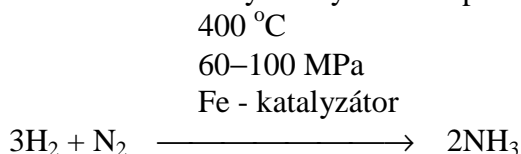
Laboratorně lze dusík připravit tepelným rozkladem dusitanu amonného:



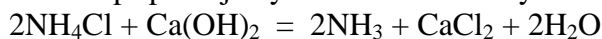
Důležité sloučeniny dusíku

Amoniak a amonné soli

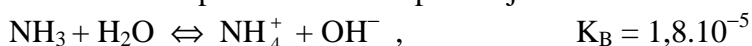
Průmyslově se amoniak vyrábí syntézou z prvků:



Laboratorně se připravuje vytěsněním z amonných solí silnější zásadou:



Amoniak se dobře rozpouští ve vodě a působí jako slabá zásada:

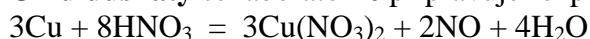


hydroxid amonný však neexistuje.

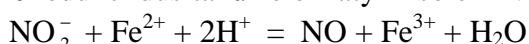
Amonné soli se připravují obvykle neutralizací roztoků kyselin plynným amoniakem, roztokem amoniaku nebo reakcí kyselin s uhličitánem amonným.

Oxidy dusíku a kyselina dusičná

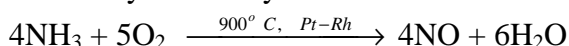
Oxid dusnatý se laboratorně připravuje rozpouštěním mědi ve zředěné HNO_3 ,



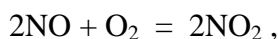
případně redukcí dusitanů železnatými solemi v kyselém prostředí,



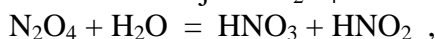
Průmyslově se vyrábí katalyzovanou oxidací amoniaku kyslíkem:



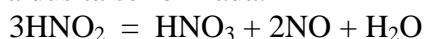
Samovolnou reakcí NO vzdušným kyslíkem vzniká **oxid dusičitý**:



který snadno dimerizuje na N_2O_4 . Jeho reakce s vodou probíhá podle rovnice:



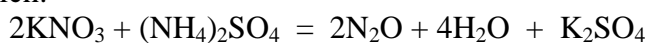
kyselina dusitá se rozkládá:



Uvedené rovnice popisují výrobu kyseliny dusičné, která se tak připravuje až 65–68 %–ní. HNO_3 je významným, silným oxidačním činidlem. Směs koncentrované HNO_3 a HCl v objemovém poměru 1: 3 se nazývá **lučavka královská** a **rozpouští i zlato a platinu**.

Dusičnany a dusitany

Soli kyseliny dusičné, dusičnany, se připravují reakcí HNO_3 s kovy, oxidy kovů, hydroxidy nebo uhličitany. Jsou vesměs rozpustné ve vodě a řada z nich má spolu s amonnými solemi význam jako **dusíkatá hnojiva**: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ apod. Dusičnan amonný má význam též jako **důlní trhavina**. Záhřevem vhodného dusičnanu s amonnou solí se vyrábí **oxid dusný**, plyn, který je využíván pro své anestetické účinky při operacích:

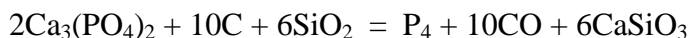


Dusitany se vyrábějí redukcí dusičnanů, nebo zaváděním ekvimolární směsi NO a NO_2 do roztoku alkalických hydroxidů:



FOSFOR

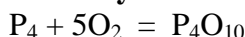
Nachází se v přírodě ve formě fosforečnanů, např. apatitu, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Vyrábí se redukcí fosforečnanů uhlíkem v přítomnosti křemenného písku v elektrických obloukových pecích:



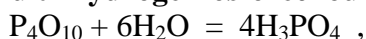
Vyrobená bílá modifikace fosforu je vysoce reaktivní, na vzduchu i samozápalná, proto se uchovává a krájí pod vodou. Je to voskově měkká látka, bod tání 44°C , bod varu 280°C (bez přístupu vzduchu) a je tvořena tetraedrickými molekulami P_4 . Je prudce jedovatá. Jejím dlouhodobým záhřevem v atmosféře dusíku za promíchávání vzniká červená modifikace fosforu, tvořená směsí lineárních polymerů. Je podstatně méně reaktivní než bílá modifikace a není jedovatá.

Důležité sloučeniny fosforu

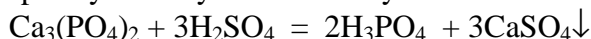
Oxid fosforečný vzniká spalováním fosforu s dostatečným množstvím vzduchu:



Je účinným dehydratačním činidlem, a proto se používá k sušení. S vodou poskytuje až **kyselinu trihydrogenfosforečnou**

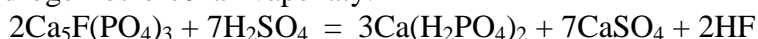


kteřá se průmyslově vyrábí rovněž vytěsněním z fosforečnanů kyselinou sírovou:

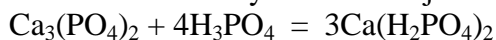


H_3PO_4 poskytuje neutralizací postupně dihydrogenfosforečnany (H_2PO_4^-), hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-}) a fosforečnany (PO_4^{3-}); řada z nich představuje významná **fosforečná hnojiva**, a to zejména H_2PO_4^- , které jsou rozpustné, a též některé HPO_4^{2-} (např. CaHPO_4).

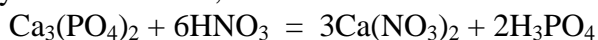
Účinnou složkou **superfosfátu**, který se vyrábí rozkladem apatitu kyselinou sírovou, je dihydrogenfosforečnan vápenatý:



K rozkladu fosforečnanových minerálů je možno použít i H_3PO_4 ,

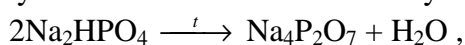


příp. kyselinu dusičnou,

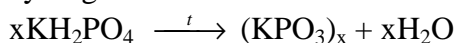


Po částečné neutralizaci vzniklé H_3PO_4 amoniakem a uhličitánem draselným vznikají kombinovaná **NPK hnojiva** s obsahem všech tří nejvýznamnějších prvků.

Záhřevem H_3PO_4 se odštěpuje voda a vznikají další fosforečné kyseliny: difosforečná $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a polyfosforečné $(\text{HPO}_3)_x$ s polymerní cyklickou příp. řetězovitou strukturou. Soli těchto kyselin lze získat též záhřevem hydrogenfosforečnanů,



příp. dihydrogenfosforečnanů:

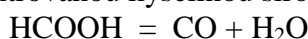


UHLÍK

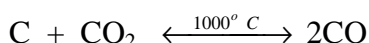
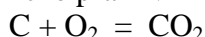
V čistém stavu a nesloučený se uhlík nachází ve formě modifikací nazývaných grafit a diamant. Tvoří množství sloučenin, ať již anorganických (CO₂, uhličitany), nebo zejména organických. V technické praxi jsou široce využívány některé uměle připravené formy uhlíku (koks, saze).

Oxid uhelnatý, uhličitý a uhličitany

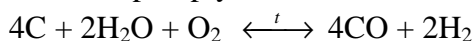
V laboratoři lze připravit **oxid uhelnatý** dehydratací kyseliny mravenčí koncentrovanou kyselinou sírovou:



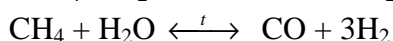
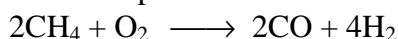
V technické praxi vzniká při nedokonalém spalování uhlí:



spolu s vodíkem při zplyňování uhlí:



a při parciálním spalování methanu nebo jeho konverzi vodní parou,

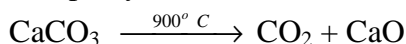


jak již bylo uvedeno v chemii vodíku.

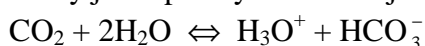
Oxid uhličitý se v laboratoři připravuje vytěsněním z uhličitánů minerálními kyselinami:



Vyrábí se tepelným rozkladem uhličitánu vápenatého v pecích zvaných vápenky:



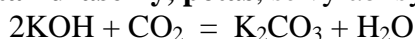
Oxid uhličitý je rozpustný ve vodě a jeho roztok reaguje slabě kysel:



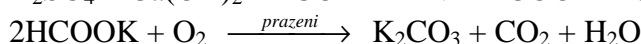
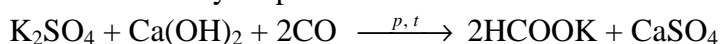
Uhličitany jsou soli odvozené od hypotetické kyseliny uhličitě a jsou s výjimkou Na₂CO₃, K₂CO₃ a (NH₄)₂CO₃ nerozpustné ve vodě. Hydrogenuhličitany jsou rozpustnější než uhličitany. Technicky významný **uhličitán sodný, soda**, se vyrábí Solvayovým způsobem z chloridu sodného, a sice přes omezeně rozpustný NaHCO₃:



Uhličitán draselný, potaš, se vyrábí sycením hydroxidu draselného oxidem uhličitým:

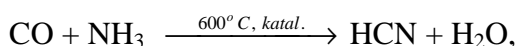


nebo tzv. mravenčanovým způsobem:

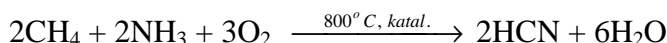


Kyanovodík a kyanidy

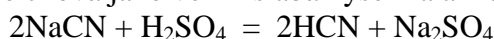
Kyanovodík se vyrábí jednak z oxidu uhelnatého a amoniaku,



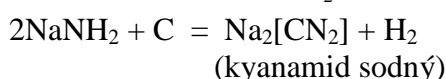
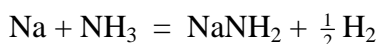
jednak z methanu:



HCN se chová jako velmi slabá kyselina a lze jej vytěsnit ze solí silnější kyselinou:



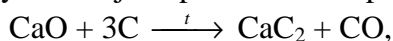
Kyanid sodný se vyrábí a amidu sodného, získaného reakcí plynného amoniaku s roztaveným sodíkem:



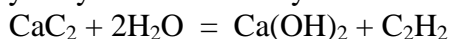
Karbidy

Nazýváme tak sloučeniny uhlíku s jinými prvky, zejména s kovy a polokovy.

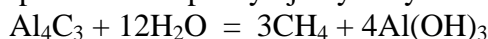
K nejvýznamnějším patří karbid vápenatý:



jehož hydrolýzou vzniká acetylén:

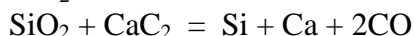
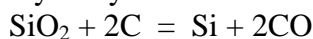


Jiná skupina karbidů poskytuje hydrolýzou methan, např.:



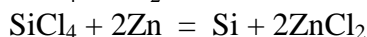
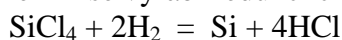
KŘEMÍK

Vyskytuje se v přírodě ve formě křemene (SiO_2), rozličných křemičitanů a hlinito-křemičitanů a s doprovodnými kationty představuje asi 96% probádané pevné zemské kůry. Technicky se vyrábí redukcí SiO_2 uhlíkem nebo karbidem vápenatým v elektrické peci:



Provádí-li se redukce spolu se železnými rudami, získá se slitina Fe a Si, zvaná ferrosilicium.

Čistý křemík se vyrábí redukcí chloridu křemičitého vodíkem nebo zinkem:

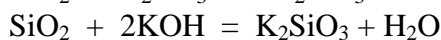
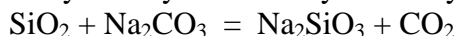


Čistý křemík je tmavošedá krystalická látka, chemicky nepříliš reaktivní. S řadou prvků reaguje až při vysoké teplotě, s kovy tvoří silicidy. Rozpouští se v hydroxidech za vývoje vodíku:



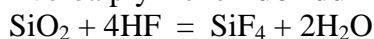
Důležité sloučeniny křemíku a jejich použití

Je to v prvé řadě **oxid křemičitý**, který má kyselinotvorný charakter, a proto poskytuje tavením s hydroxidy a uhličitany alkalických kovů křemičitany:



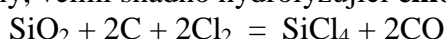
Alkalické křemičitany jsou rozpustné ve vodě (vodní sklo). Podvojně a složitější křemičitany obsahující navíc prvky II.A podskupiny (zejména Ca, ale i Ba) představují **běžně užívaná skla**: sodnovápenaté (o přibližném složení $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$), draselno-vápenaté ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$). Náhradou CaO za PbO vzniká tzv. olovnatý křišťál. Částečná náhrada SiO_2 za B_2O_3 event. i Al_2O_3 poskytuje chemicky a teplotně velmi odolné druhy skel, užívané v laboratořích na skleněné nádobí. Konečně amorfni ztuhlá tavenina samotného SiO_2 představuje tzv. křemenné sklo. Oxid křemičitý a křemičitany představují dále významné složky keramických materiálů (cihly, kamenina, porcelán), žáruvzdorných hmot (vyzdívky pecí), cementu a dalších stavebních materiálů.

Tvorba plynného **fluoridu křemičitého** reakcí:

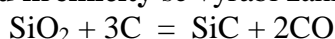


je využívána k leptání skla.

Kapalný, velmi snadno hydrolyzující **chlorid křemičitý** se připravuje reduktivní chlorací:



Karbid křemičitý se vyrábí zahříváním uhlíku s oxidem křemičitým v elektrické peci



Představuje materiál jednak vysoce chemicky odolný, jednak nejtvrdší po diamantu, a proto se používá jako brusivo.

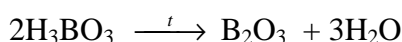
Silany, $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, jsou křemíkovou analogií uhlovodíků. Jsou velmi nestálé. Jejich deriváty, alkyhydroxysilany typu $\text{RSi}(\text{OH})_3$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ a R_3SiOH , kde R jsou zejména methyl a fenyl, jsou však významnými meziprodukty, z nichž polymerizací vznikají **silikonové oleje, vazelíny a kaučuky**, látky chemicky i teplotně odolné.

BOR

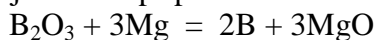
V přírodě se nachází ve formě boritanů, např. boraxu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nebo colemanitu $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$. Z boritanů lze vytěsnit **kyselinu trihydrogenboritou**:



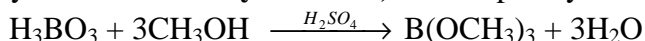
H_3BO_3 je slabá kyselina. Záhřevem se postupně dehydratuje až na bezbarvý sklovitý **oxid boritý**:



Z něho je možno připravit redukcí hořčíkem **amorfní bor**:



Většina boritanů, solí kyseliny borité, obsahuje jiné anionty než BO_3^{3-} , často jsou to anionty cyklické nebo polymerní. Kyselinu boritou lze v přítomnosti H_2SO_4 esterifikovat alkoholy za vzniku **těkavých esterů**, které zapáleny hoří zeleným plamenem:



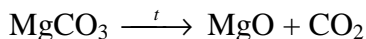
KOVY

Charakteristické vlastnosti kovů byly již uvedeny v kapitole 5. V přírodě se kovy vyskytují převážně vázané ve formě rud. Pouze některé ušlechtilé kovy (zlato, platinové kovy) nacházíme v přírodě ryzí, nesloučené. Přírodními zdroji kovů jsou zejména jejich sulfidy, oxidy, uhličitan, méně často sírany, křemičitany a fosforečnany.

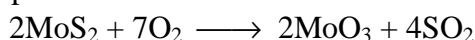
S nejelektropozitivnějšími kovy se setkáváme i ve formě halogenidů (Na, K). V omezeném počtu případů se kovy ve vyšších oxidačních stupních nacházejí v aniontech sloučenin, jako wolframany (CaWO_4), niobičnany a tantaličnany [$\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$].

Výroba kovů

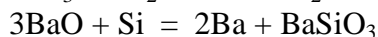
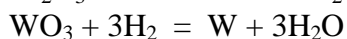
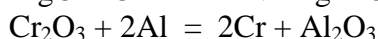
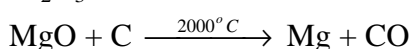
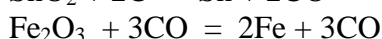
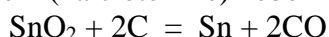
Ze sloučenin se kovy vyrábějí redukcí, a to buď chemickou, nebo elektrochemickou. Výchozí rudy se často nejprve chemicky upravují, např. uhličitany žiháním



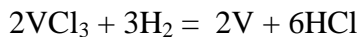
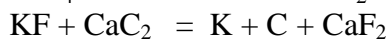
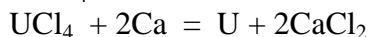
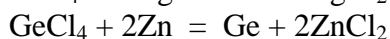
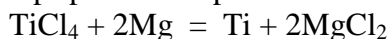
sulfidy pražením



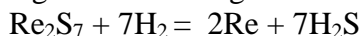
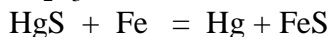
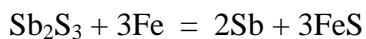
a získané **oxidy** se redukují uhlíkem, oxidem uhelnatým, vodíkem nebo vybranými reaktivními kovy či prvky poutajícími pevně kyslík, např. hliníkem (aluminotermie), vápníkem (kalciotermie) nebo křemíkem (silikotermie):



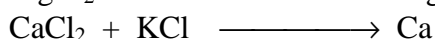
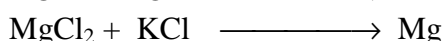
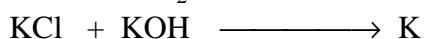
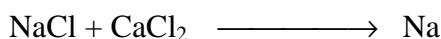
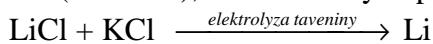
V jiných případech lze podrobit redukcí příslušný **halogenid**:



nebo **sulfid**:



Řadu vysoce elektropozitivních kovů lze vyrábět téměř výhradně elektrochemickou redukcí jejich sloučenin, obvykle chloridů, v bezvodém prostředí, tedy **katodickou redukcí taveniny** výchozí látky při oddělení katodového a anodového prostoru vhodnou průlinčitou přepážkou, která umožňuje pohyb iontů, ale současně zabraňuje míšení produktů vznikajících na obou elektrodách. Jedná se o prvky I. a II. hlavní podskupiny (alkalické kovy a kovy alkalických zemin), skupinu Sc, Y, La a lanthanoidy a technicky velmi významný kov – hliník. Pro snížení bodu tání taveniny určené k elektrolýze se obvykle výchozí látka mísí s další solí (tavidlem), která za daných podmínek elektrolýze nepodléhá:



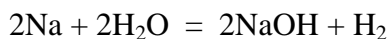
Elektrolýza vodných roztoků solí některých kovů slouží k jejich čištění, případně k vylučování jejich vrstev na jiných materiálech k ochraně proti korozi:

Cu, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Mn, Bi, Ni, Cr, Ag, Au.

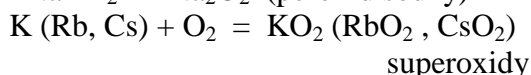
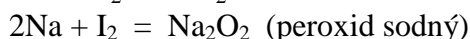
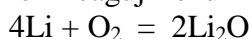
Chemie vybraných kovů hlavních podskupin

Alkalické kovy

Jsou to chemicky nejreaktivnější kovy. Pro svou reaktivitu vůči vodě a kyslíku musí být přechovávány pod hladinou petroleje. S vodou reagují bouřlivě za vzniku vodíku a hydroxidů:

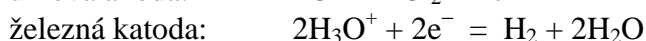


S kyslíkem reagují rozdílně:



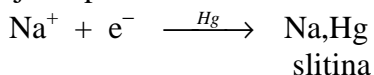
Sodné a draselné soli a sloučeniny patří v laboratořích k nejběžnějším chemikáliím. O výrobě uhličitanů a kyanidů sodných a draselných již bylo pojednáno u chemie uhlíku.

Hydroxidy se připravují elektrolýzou vodných roztoků NaCl event. KCl, a to buď s oddělením katodového a anodového prostoru (diafragmový způsob):

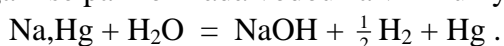


(v katodovém prostoru pak zbývá roztok NaOH),

nebo s použitím vrstvy rtuti jako katody, na níž má vodík přepětí a vylučoval by se až při zápornějších potenciálech než sodík, který se ve rtuti rozpouští za tvorby amalgamu:



Amalgam se pak rozkládá vodou za vzniku hydroxidu sodného:



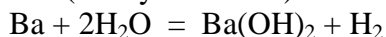
Hořčík

Vyskytuje se v řadě minerálů: magnezit – MgCO_3 , dolomit – $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, karnalit – $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Vyrábí se redukcí MgO uhlíkem za vysokých teplot nebo elektrolýzou taveniny dehydratovaného karnalitu. Je široce používaným kovem, zejména ve slitinách s hliníkem.

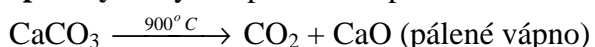
Mg(OH)_2 je ve vodě prakticky nerozpustný, jeví však jednoznačně zásadité vlastnosti.

Vápník, stroncium, baryum

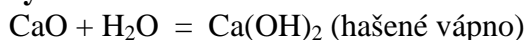
Vyskytují se v přírodě zejména jako uhličitaný a sírany: vápenec – CaCO_3 , sádrovec – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, baryt – BaSO_4 , celestin – SrSO_4 . Kovy se připravují elektrolýzou taveniny halogenidů (viz výroba kovů). S vodou reagují za vzniku hydroxidů a vývoje vodíku:



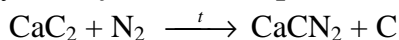
Oxid vápenatý se vyrábí pálením vápence



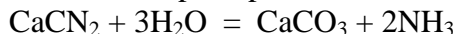
a s vodou poskytuje technicky nejdostupnější a nejlevnější silný hydroxid, **hydroxid vápenatý**:



O karbidu vápenatém byla již zmínka u sloučenin uhlíku. Vyrábí se z něho acetylen a slouží též k výrobě **kyanamidu vápenatého** (tzv. dusíkaté vápno):



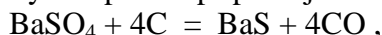
Kyanamid se vodou postupně rozkládá



a využívá se proto též jako dusíkaté hnojivo. Minerál sádrovec, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poskytuje záhřevem asi na $150\text{ }^\circ\text{C}$ hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, využívaný v technické praxi jako **sádra**.

Rozmíchaná s vodou po chvíli tuhne opětovnou tvorbou dihydrátu.

Sírany Ca^{II} , Sr^{II} , Ba^{II} jsou vesměs ve vodě nerozpustné látky. Jejich redukcí uhlíkem za vysokých teplot se připravují sulfidy CaS , SrS , BaS , např.



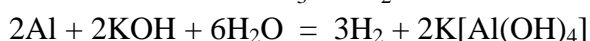
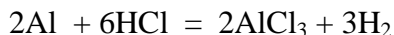
kteřé jsou ve vodě, zejména za horka, rozpustné a dají se z nich působením kyselin připravit další potřebné soli. Ty se připravují též působením kyselin na příslušné uhličitany.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ má použití jako dusíkaté hnojivo. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ jsou využívány v pyrotechnice k barvení plamene červeně (Sr) event. zeleně (Ba).

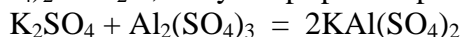
Hliník

Technicky použitelnou surovinou pro výrobu Al je bauxit, obsahující převážně $\text{AlO}(\text{OH})$. Čištěním se zbavuje zejména sloučenin Fe a Si. Vyčištěný Al_2O_3 se rozpouští v tavenině kryolitu (Na_3AlF_6) a elektrolýzou této taveniny se vyrábí **hliník**. Přestože je to typicky neušlechtilý kov, pokrývá se na vzduchu tenkou **homogenní vrstvou oxidu**, a tak odolává korozi. Vyniká tažností a tepelnou i elektrickou vodivostí, a proto má rozsáhlé použití v elektrotechnice a v podobě slitin jako konstrukční materiál.

Hydroxid hlinitý má amfoterní charakter, a proto se rozpouští v kyselinách i v zásadách. Rovněž hliník se v těchto činidlech rozpouští:



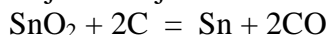
Z **hlinitých solí** stojí za zmínku síran, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, a kamenec draselno–hlinitý, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, který lze připravit společnou krystalizací obou síranů:



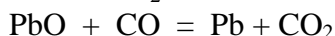
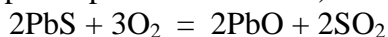
Podskupinu obdobných podvojných síranů některých jednomocných a trojmocných kovů krystalujících jako dekahydráty, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, označujeme jako **kamence** ($\text{M}^{\text{I}} \dots \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+$; $\text{M}^{\text{III}} \dots \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Tl}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$).

Cín a olovo

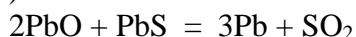
Nejdůležitější rudou cínu je kassiterit – SnO_2 , z něhož se **cín** vyrábí redukcí uhlíkem:



Galenit, PbS , je nejvýznamnější rudou **olova**. Zpracovává se pražením a redukcí vytvořeného PbO (způsob pražně – redukční):

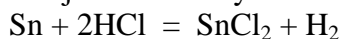


nebo jen částečným vypražením PbS a reakcí PbO s PbS za vyšší teploty (způsob pražně – reakční):

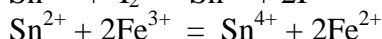
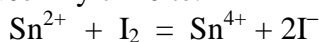


Oba kovy jsou poměrně měkké a dají se válcovat na tenké folie. S jinými kovy tvoří významné slitiny (bronz – Cu, Sn, liteřina – Pb, Sb, pájky – Pb, Sn).

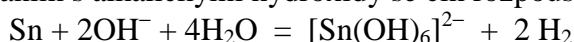
Cín je neušlechtilý kov a rozpouští se v roztoku HCl za vzniku **chloridu cínatého**:



Chlorid cínatý a cínaté sloučeniny obecně jsou významnými **redukovadly** a snadno se oxidují na sloučeniny cíničitě:



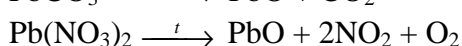
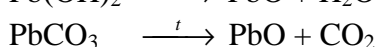
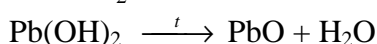
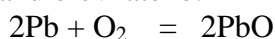
Zahříváním s alkalickými hydroxidy se cín rozpouští za vzniku hexahydroxocíničitanů:



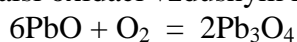
Olovo svými chemickými vlastnostmi leží na předělu mezi kovy ušlechtilými a neušlechtilými, kyselině sírové a chlorovodíkové odolává též proto, že PbSO₄ a PbCl₂ jsou málo rozpustné. Dobře se olovo rozpouští v kyselině dusičné:



Olovnaté sloučeniny jsou z oxidačně – redukčního hlediska poměrně stálé. **Oxid olovnatý** vzniká při oxidaci olova za vyšších teplot, rozkladem hydroxidu, uhličitanu nebo dusičnanu olovnatého:

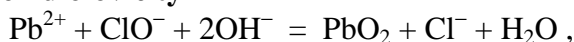


Jeho další oxidací vzdušným kyslíkem vzniká **oxid olovnato–olovičitý** (suřík, minium)

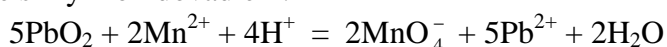


oranžově – červený prášek používaný do antikoročních základních nátěrů.

Energickou oxidací olovnatých sloučenin v alkalickém prostředí lze připravit tmavě hnědý **oxid olovičitý**



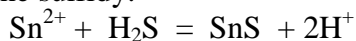
který je silným oxidovadlem:



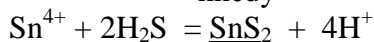
Hydroxid–uhličitan olovnatý, Pb(OH)₂·2PbCO₃, je tzv. olovnatá běloba.

Ke zvýšení oktanového čísla benzínu se dosud využívá přídavek **tetraethylplumbu**, (C₂H₅)₄Pb.

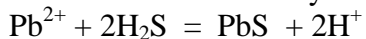
Zaváděním sirovodíku do okyselených roztoků solí Sn²⁺, Sn⁴⁺ a Pb²⁺ se vylučují příslušné sulfidy:



hnědý



zlatožlutý



černý

Arsen, antimon, bismut

Všechny uvedené prvky se v přírodě vyskytují v sulfidických rudách (auripigment – As_2S_3 , realgar – As_4S_4 , arsenopyrit – FeAsS , antimonit – Sb_2S_3 , bismutinit – Bi_2S_3), bismut též jako oxid (okr – Bi_2O_3). Sulfidické rudy je možno zpracovat pražením na oxidy [As_2O_3 , $(\text{SbO}_2)_x$, Bi_2O_3], ty pak redukovat uhlíkem. Ze sulfidů Sb a Bi se získávají kovy též redukcí železem (viz obecné metody výroby kovů). Všechny tři kovy mají použití jako přísady do slitin.

Skupina uvedených tří prvků přetíná „úhlopříčku“ periodické tabulky oddělující prvky kovové od nekovových. To se projevuje ve fyzikálních i chemických vlastnostech As, Sb a Bi.

Zatímco u As a Sb existuje kromě kovových modifikací i modifikace nekovová, analogická P_4 (nestálá u As a zejména u Sb), Bi tvoří jen modifikace kovové. Nejkovovější charakter Bi z chemického hlediska je patrný i na sloučeninách a reakcích. Tak např. chloridy trojmocných kovů mají následující vlastnosti:

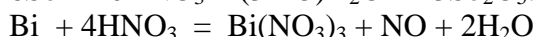
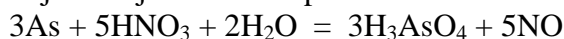
AsCl_3 kapalina, bod varu $130\text{ }^\circ\text{C}$

SbCl_3 tuhá látka, bod varu $223\text{ }^\circ\text{C}$

BiCl_3 tuhá látka, bod varu $447\text{ }^\circ\text{C}$

V molekulách AsCl_3 převažuje kovalentní charakter vazby, v BiCl_3 již lze očekávat daleko vyšší podíl iontovosti.

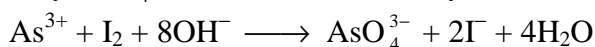
Zajímavé je i srovnání produktů oxidace kovů kyselinou dusičnou:



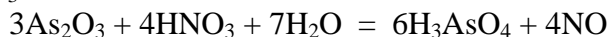
Sůl obsahující anion kyseliny dusičné vzniká jen při reakci s bismutem. Zároveň se ukazuje, že bismut bývá ve sloučeninách zejména v oxidačním stupni III.

Oxidy arsenité a antimonité jsou typickými příklady oxidů amfoterní povahy, oxid bismutitý je pouze zásaditý.

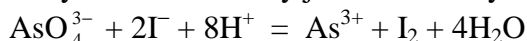
Sloučeniny arsenu i antimonu jsou známy v oxidačních stavech III. a V. Na jejich oxidačně – redukční stabilitu má výrazný vliv zejména prostředí. Sloučeniny arsenité a antimonité jsou v neutrálním a alkalickém prostředí redukovadly a snadno se oxidují na arseničnany AsO_4^{3-} , event. antimoničnany $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$:



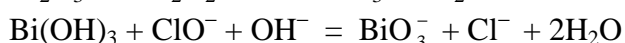
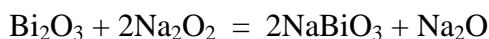
V kyselém prostředí lze tuto oxidaci uskutečnit rovněž, jak již vyplynulo z rozpouštění As, Sb v HNO_3 :



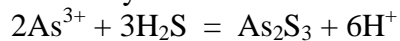
Arseničnany a antimoničnany jsou však ve výrazně kyselém prostředí oxidovadly:



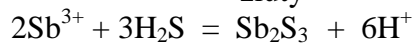
Bismutité sloučeniny lze na bismutičnany oxidovat pouze v alkalickém prostředí energickými oxidovadly a vzniklé BiO_3^- jsou silná oxidační činidla:



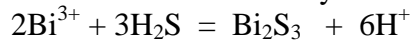
Zaváděním sirovodíku do okyselených roztoků solí As^{3+} , Sb^{3+} a Bi^{3+} se vylučují málo rozpustné sulfidy:



žlutý

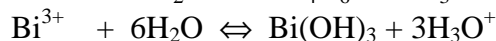
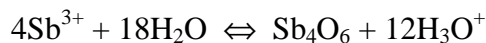


oranžový



tmavě hnědý

S ohledem na vysoký náboj podléhají ionty As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} snadno hydrolyze, což je u Sb^{3+} a Bi^{3+} spojeno s vylučováním nerozpustných bílých sloučenin:



Proto je třeba tyto sloučeniny k získání čirých roztoků rozpouštět za okyselení, např. HCl.

Obecné vlastnosti přechodných kovů

Charakteristika elektronového obalu přechodných kovů byla již podána v úvodních kapitolách: řadíme sem ty prvky, jejichž atomy nebo ionty mají částečně zaplněné d-orbitaly (příp. f-orbitaly). Přechodné prvky mají vlastnosti typických kovů a jejich fyzikální vlastnosti odpovídají účasti d-orbitalů na vazbě v samotných kovech. Oproti kovům hlavních podskupin mají vyšší tvrdost, vyšší body tání i varu. Jejich mechanické vlastnosti (kujnost, tažnost, pevnost) předurčují jejich rozsáhlé použití v technické praxi, a to zejména ve formě slitin.

Z chemického hlediska je jejich reaktivita dosti rozdílná, obecně ale nižší a výrazně závislá na tom, zda se jedná o kompaktní kus kovu či kov práškový. Patří sem i nejméně reaktivní, ušlechtilé kovy (Ag, Au, Pt – kovy). Velmi významnou vlastností přechodných kovů je schopnost vystupovat v proměnných oxidačních stavech, což v řadě případů vysvětluje použití sloučenin přechodných kovů jako katalyzátorů. Nejvyšší oxidační stavy jsou dosahovány ve sloučeninách s kyslíkem nebo s fluorem. Typickou vlastností sloučenin přechodných kovů je jejich barevnost. Pro chemii přechodných kovů je dále charakteristická tvorba nepřeberného množství rozmanitých, často technicky významných koordinačních sloučenin. Přechodné kovy zařazujeme do tří tzv. přechodných řad:

I. Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu

II. Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag

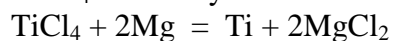
III. La Hf Ra W Re Os Ir Pt Au

2. B podskupina (12. skupina) zahrnující Zn, Cd a Hg je podskupinou vedlejší, uvedené prvky však již nejsou prvky přechodnými, neboť i jejich ionty Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} mají konfiguraci „elektronové osmnáctky“ – $(n-1)s^2p^6d^{10}$, a tedy úplně zaplněný d-orbital.

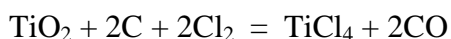
Chemie vybraných přechodných kovů

TITAN

Zdrojem titanu jsou minerály rutil a ilmenit FeTiO_3 . Z ilmenitu lze redukcí uhlíkem vyrábět slitinu Fe a Ti – ferrotitan, používanou jako přísada do ocelí. Čistý titan se vyrábí redukcí TiCl_4 roztaveným hořčíkem:



Potřebný chlorid titaničitý se získává reduktivní chlorací:

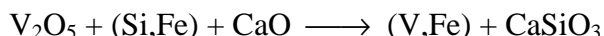


Titaničité sloučeniny velmi snadno hydrolyzují a vyloučený TiO_2 má použití jako titanová běloba.

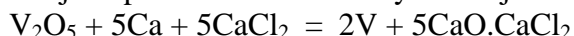
Titaničité sloučeniny lze v kyselých roztocích redukovat, např. působením zinku, na fialové roztoky solí titanitých, které jsou pak samy silnými redukujícími.

VANAD

Z rud obsahujících vanad se chemickými postupy (pražení, extrakce, termický rozklad) získává nejprve V_2O_5 , který lze redukovat ferrosiliciem za vzniku slitiny Fe a V – ferrovanadu:



Používá se jako přísada do ocelí. Čistý vanad je možno vyrábět kalciotermicky:



Samotný V_2O_5 má použití jako katalyzátor, a to nejen při kontaktním způsobu výroby H_2SO_4 .

Vanad tvoří sloučeniny v oxidačních stupních zejména II, III, IV a V. Sloučeniny vanadnaté a vanadité jsou redukujícími, V_2O_5 má oxidační účinky. Sloučeniny vanadu vynikají pestrostí barev:

$\text{V}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – červenofialový

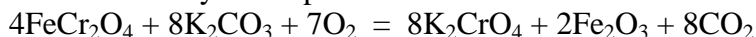
$\text{V}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3$ – v roztoku zelený

$\text{V}^{\text{IV}}\text{OSO}_4$ – modrý

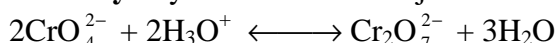
V_2O_5 – oranžově – žlutý

CHROM

Nejvýznamnějším minerálem chromu je chromit FeCr_2O_4 , z něhož se redukcí uhlíkem vyrábí slitina Fe a Cr – ferrochrom – používaná jako přísada do ocelí. K oddělení železa a chromu se chromit s výhodou podrobí oxidačně – alkalickému tavení:

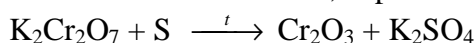


Žluté **chromany** okyselením kondenzují za vzniku oranžových **dichromanů**.

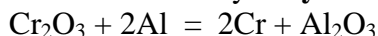


Zalkalizováním probíhá zpětná reakce.

Redukcí dichromanu draselného, např. sírou, lze získat zeleně zbarvený čistý Cr_2O_3 :



a z něho aluminotermicky **čistý chrom**:

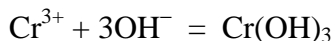


Chromany, resp. dichromany vykazují v kyselých roztocích silné oxidační schopnosti:



Jejich redukcí vznikající **chromité soli**, Cr^{3+} , představují z oxidačně – redukčního hlediska stabilní oxidační stav chromu. Podle aniontu bývají různě zbarveny, běžně bývají fialové nebo zelené.

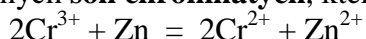
Hydroxid chromitý vzniká srážením chromitých solí hydroxidy jako špinavě zelená sraženina:



Je amfoterní povahy, v přebytku hydroxidu se rozpouští za vzniku zeleně zbarvených roztoků tetrahydroxochromitanů:



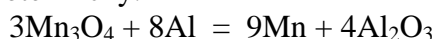
Intenzivní redukcí Cr^{3+} – solí, např. zinkem za nepřístupu vzduchu, lze získat roztoky modře zbarvených **solí chromnatých**, které mají výrazně redukční vlastnosti:



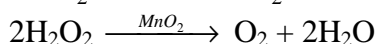
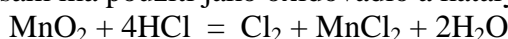
Řada nerozpustných sloučenin chromu je využívána jako minerální pigmenty – zelený Cr_2O_3 , chromová žlut – PbCrO_4 atd.

MANGAN

Nejvýznamnější rudou manganu je burel – MnO_2 . Je-li redukován společně s rudami železa uhlíkem, vzniká ferromangan, použitelný v metalurgii jako přísada do ocelí. Pro výrobu **čistého Mn** se nejprve burel žíháním zbaví části kyslíku a vzniklý Mn_3O_4 se redukuje aluminotermicky:



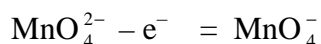
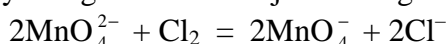
Burel sám má použití jako oxidovadlo a katalyzátor:



Je též surovinou pro výrobu **manganistanu draselného**. Nejprve se oxidačně – alkalickým tavením připravuje tmavě zeleně zbarvený manganan draselný:



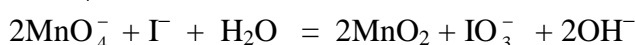
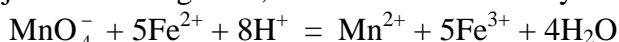
Získaný manganan se oxiduje na manganistan chlorem nebo anodicky:



nebo se roztok mangananu, který je stálý jen v silně alkalickém prostředí, rozkládá zaváděním CO_2 (anhydrid slabé kyseliny). Dojde k disproportionaci:



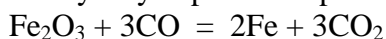
Intenzivně fialové **manganistany** jsou silná oxidovadla. V kyselém prostředí se redukují na soli manganaté, v neutrálním a slabě kyselém prostředí na MnO_2 :

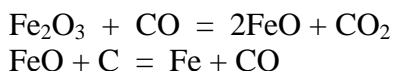


Sloučeniny Mn^{II} , v roztocích velmi slabě narůžovělé, jsou tedy v kyselém prostředí z oxidačně redukčního hlediska nejstálějšími sloučeninami manganu. **Oxid manganatý** má jen zásaditý charakter. **Sulfid manganatý** se vylučuje působením sulfidu amonného na roztoky manganatých solí, z kyselých roztoků ($\text{pH} < 5$) se sirovodíkem nesráží. Tvoří několik modifikací, nejstálější α -modifikace je temně zelená, β - a γ -modifikace jsou oranžové.

ŽELEZO

Železo a jeho slitiny, zejména oceli, jsou technicky nejvyužívanějšími konstrukčními kovy. Železo se získává v rozhodující míře z oxidických rud, zejména z magnetovce (Fe_3O_4) a krevele (Fe_2O_3), využíván je dále hnědel $\text{FeO}(\text{OH})$ a ocelek (FeCO_3). Vyrábí se redukcí rud koksem ve vysokých pecích za přidání vápence jako struskotvorné přísady:



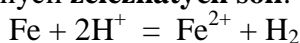


Vyrobené **surové železo** obsahuje 2–5% uhlíku a další příměsi: Si, Mn, P, S. Uhlík je přítomen buď jako grafit, nebo ve formě karbidu triželeza, Fe_3C . Nečistoty nepříznivě ovlivňují mechanické vlastnosti kovu a jeho zpracovatelnost, proto se odstraňují **zkujňováním a získávají se oceli** (tvrdé: 0,5–1,7% C, měkké: 0,05–0,5% C).

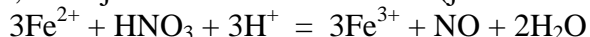
Zkujňování spočívá ve spálení nežádoucích příměsí vzdušným kyslíkem přiváděným do roztaveného surového železa nebo přidavkem oxidů železa (ve formě šrotu), obojí za současného přidavku CaO , který váže některé spaliny do strusky, např. P obsažený v surovém železe přechází na $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$.

Slitinové oceli jsou slitinami Fe s řadou kovů: Mn, Ni, Cr, W, V, Mo, Co.

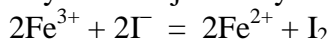
Železo je neušlechtilý kov, na vlhkém vzduchu se postupně oxiduje na hydratovaný oxid železitý, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, v neoxidujících kyselinách se rozpouští za vzniku světle zeleně zbarvených **železnatých solí**:



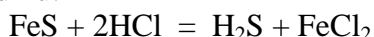
Z běžných sloučenin uveďme $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (zelenou skalici) a $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrovu sůl). I v kyselém prostředí se železnaté soli poměrně snadno oxidují na **soli železité**, které jsou téměř bezbarvé nebo (jako chloridy a chlorokomplexy) žlutohnědé:



Sloučeniny železité jsou v kyselém prostředí mírnými oxidovadly:



Přímým slučováním Fe a S vzniká **sulfid železnatý** používaný pro laboratorní přípravu sirovodíku:

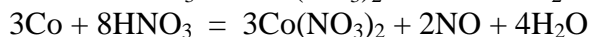
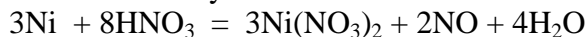


Z koordinačních sloučenin železa jsou velmi známými sloučeninami $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – tzv. žlutá krevní sůl, hexakyanoželeznatan draselný, kterou lze působením Cl_2 nebo manganistanu v neutrálním prostředí převést na $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – červenou krevní sůl, hexakyanoželezitan draselný.

KOBALT A NIKL

Vyskytují se v přírodě převážně jako sulfidy eventuálně arsenidy: vypražením získané oxidy se redukuje vodíkem (Co_3O_4) nebo uhlíkem (NiO). Oba kovy se používají jako přísady do ocelí. Nikl je významnou složkou řady dalších slitin: alpaka (Cu, Zn, Ni), konstantan (Ni, Cu), chromnikl (Ni, Cr), manganin (Ni, Mn, Cr) apod., z nichž poslední tři jmenované jsou využívány jako konstrukční materiály na výrobu odporových drátů.

Oba kovy jsou obtížněji rozpustné v neoxidujících kyselinách než Fe, jsou ale dobře rozpustné ve zředěné kyselině dusičné:

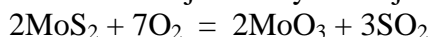


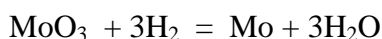
Vodné roztoky **nikelnatých solí** jsou **zbarveny zeleně**, **kobaltnatých solí** výrazně **růžově**. Srážením roztoků sulfidem amonným se vylučují černé sulfidy **NiS** a **CoS**.

MOLYBDEN A WOLFRAM

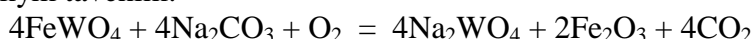
Prvky II. a III. přechodné řady vykazují vzájemnou větší podobnost ve fyzikálních a chemických vlastnostech, což je důsledkem blízkých atomových poloměrů.

Hlavním zdrojem molybdenu je molybdenit, MoS_2 :

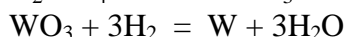
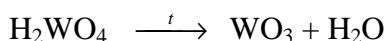
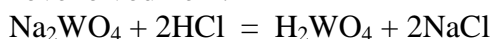




Wolframit, $\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$, se nejprve zpracovává na wolframan sodný oxidačně-alkalickým tavením:



Další postup spočívá ve vytěsnění kyseliny wolframové, její dehydrataci a redukci oxidu wolframového vodíkem:



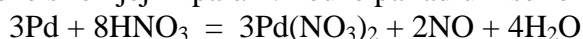
Oba kovy jsou využívány jako přísady do speciálních ocelí, Mo dodává houževnatost, wolframové oceli jsou použitelné na rychlořezné nástroje. Wolfram je pro svůj vysoký bod tání ($> 3400^\circ\text{C}$) využíván k výrobě žárovkových vláken.

Nejstálejším oxidačním stavem Mo i W je +IV. Molybdenany MoO_4^{2-} ani wolframany WO_4^{2-} nejsou oxidačními činidly, jako je tomu u chromanů. MoO_3 a WO_3 jsou kyselinotvornými oxidy.

PLATINOVÉ KOVY

Jedná se o skupinu šesti prvků, které se dále dělí na lehké platinové kovy – Ru, Rh, Pd (specifická hmotnost okolo $12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a těžké platinové kovy – Os, Ir, Pt (specifická hmotnost okolo $22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

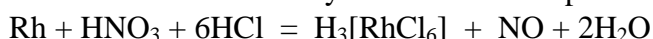
V přírodě se nacházejí ryzí, často společně v obtížně dělitelných slitinách. Jsou to všechno ušlechtilé kovy, s vynikající chemickou stálostí. Platina je v žáru nejodolnějším prvkem vůči kyslíku, iridium vykazuje nejvyšší odolnost vůči chloru, ruthenium odolává roztavené síře i jejím parám. Pouze palladium se rozpouští v kyselině dusičné:



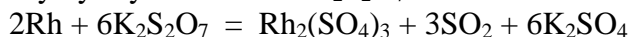
Platina se rozpouští v lučavce královské, práškové Rh eventuálně Rh v některých slitinách rovněž:



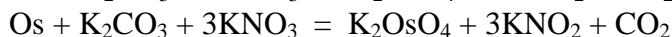
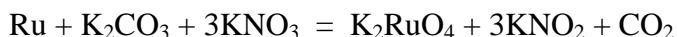
kyselina hexachloroplaticitá



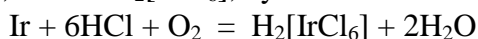
Kompaktní, čisté rhodium působení lučavky královské odolává, převádí se však na sloučeniny kyselým tavením s $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Osmium a ruthenium se převádějí na rozpustné sloučeniny oxidačně – alkalickým tavením:



Iridium se v žáru slučuje s kyslíkem na IrO_2 , při vysokých teplotách se oxid iridičitý opět rozkládá. Iridium je rozpustné záhřevem s kyselinou chlorovodíkovou a kyslíkem pod tlakem, vzniká $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, kyselina hexachloroiridičitá:



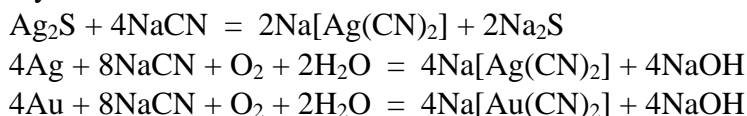
Nejběžnější oxidační stavy pozorované ve sloučeninách Pt – kovů uvádí následující přehled:



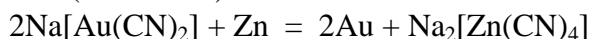
Platinové kovy jsou využívány v oblasti katalýzy (Pt, Pd, Rh), na odolné laboratorní nádoby (Pt), na měřicí čidla (Pt – elektrody, termočlánky k měření vysokých teplot) a v klenotnictví.

MĚĎ, STŘÍBRO, ZLATO

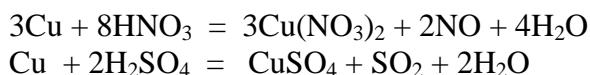
V přírodě se vyskytují ve formě sulfidických rud (např. Cu₂S, CuFeS₂, Ag₂S) nebo ryzí (Ag a zejména Au). Měděné rudy se zpracovávají postupy pražně – redukčními nebo pražně – reakčními (viz výroba Pb). Sulfid stříbrný bývá v malých množstvích přimíšen ke galenitu (PbS) a z vyrobeného olova se izoluje řadou postupů, např. extrakcí roztaveným zinkem (parkesování). Rozptýlený Ag₂S, Ag a Au se z rozmělněných hornin získávají kyanidovým loužením:



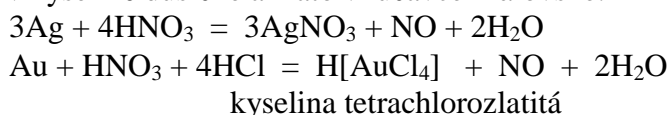
Z roztoků kyanokomplexů se pak elementární kovy získávají reakcí neušlechtilým kovem, obvykle Zn (cementace):



Čištění kovů, zejména mědi a stříbra, se provádí elektrolyticky. Všechny tři kovy patří mezi kovy ušlechtilé. Měď se rozpouští v kyselině dusičné a v horké koncentrované kyselině sírové:



stříbro v kyselině dusičné a zlato v lučavce královské:



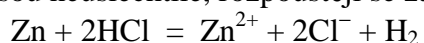
Měď tvoří sloučeniny v oxidačním stavu I. a II. Nejvýznamnější jsou sloučeniny měďnaté, jejich vodné roztoky bývají modře zbarveny (CuSO₄·5H₂O – modrá skalice). Měděné sloučeniny jsou buď nerozpustné ve vodě, nebo jsou stabilizovány ve formě komplexních sloučenin.

Nejvýznamnější rozpustnou sloučeninou stříbra je AgNO₃. Nerozpustné halogenidy stříbrné (zejména AgBr) mají použití ve fotografii, která je založena na jejich citlivosti k osvětlení a následném vyredukování kovového Ag působením vývojky. Čistá měď má pro svou vysokou elektrickou vodivost a vynikající tažnost významné použití v elektrotechnice. Je využívána též řada jejích slitin (bronzy – Cu, Sn, mosazi – Cu, Zn). Stříbro a zlato jsou využívány ke klenotnickým účelům a rovněž v elektrotechnice, zejména na kontakty.

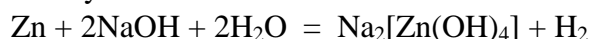
ZINEK, KADMIUM, RTUŤ

Nejvýznamnější rudou zinku je sfalerit (ZnS), který se zpracovává pražením a redukcí oxidu zinečnatého uhlíkem. Kadmium doprovází zinek jako příměs CdS v ZnS. Protože se snadněji redukuje a má nižší bod varu než zinek, obohacuje se poněkud v prvních podílech

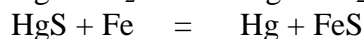
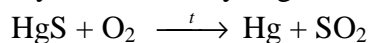
redukci vznikajícího a současně destilujícího zinku. Dále se čistí elektrolyticky. Oba tyto kovy jsou neušlechtilé, rozpouštějí se za vývoje vodíku na příslušné soli:



Zinek, jehož oxid a hydroxid se vyznačují amfoterním chováním, je rozpustný rovněž v roztocích hydroxidů:



Rtuť se vyrábí z rumělký, HgS, několika postupy:

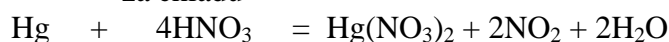


Čistí se destilací (bod varu 357°C, bod tání -39°C). Je to kov ušlechtilý, s kyselinou chlorovodíkovou nebo se zředěnou kyselinou sírovou nereaguje. Rozpouští se snadno v kyselině dusičné, podle podmínek vzniká buď dusičnan rtuťný, nebo rtuťnatý:



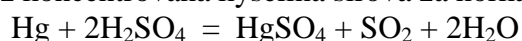
zředěná

za chladu

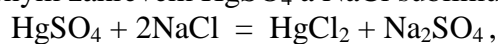


koncentrovaná

Rovněž koncentrovaná kyselina sírová za horka reaguje se rtuť:

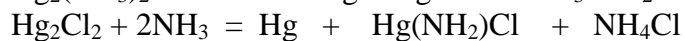
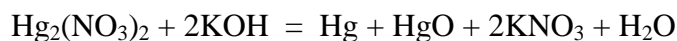


Společným záhřevem HgSO₄ a NaCl sublimuje chlorid rtuťnatý:



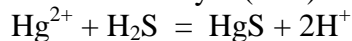
který je rovněž ve vodě rozpustný.

Rtuťné sloučeniny se zdvojeným kationtem Hg₂²⁺ jsou s výjimkou dusičnanu vesměs nerozpustné a v alkalickém prostředí snadno disproportionují na rtuť a sloučeninu rtuťnatou, např.

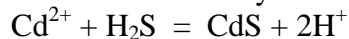


amid-chlorid rtuťnatý

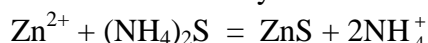
Sulfidy všech tří kovů lze připravit srážením vodných roztoků sirovodíkem (HgS, CdS) nebo sulfidem amonným (ZnS):



černý



žlutý



bílý

Sloučeniny kadmia a rtuti jsou vysoce jedovaté.

Technicky nejvýznamnější je zinek, rozsáhle používaný k ochraně železných předmětů proti korozi a do slitin. Rtuť je využívána na výrobu teploměrů a dalších laboratorních přístrojů a v polarografii.

Výsledky neřešených příkladů:

- 4/7: a. $4,035 \cdot 10^{-23}$ g
b. $2,657 \cdot 10^{-23}$ g
- 4/8: $9,208 \cdot 10^{22}$ atomů Zn
- 4/9: $5,879 \cdot 10^{22}$ molekul Br₂
- 4/10: $1,344 \cdot 10^{23}$ molekul O₂
- 4/11: $2,737 \cdot 10^{23}$ molekul CO₂, 10,186 litrů (za standardních podmínek)
- 4/18: Pb₂P₂O₇
- 4/19: MnSO₄·4H₂O
- 4/20: CH₂O
- 4/21: 72,36 % Fe; 723,6 kg Fe
- 4/22: 2,8913 g Mg₂P₂O₇
- 4/23: 22,33 % P₂O₅
- 4/30: 31,29 g CuSO₄·5H₂O a 168,71 ml vody
- 4/31: 796,8 g NaOH a 1859,2 ml vody
- 4/32: 58,8384 g K₂Cr₂O₇
- 4/33: 858 ml 36% HCl
- 4/38: 10,08 litru O₂ (za standardních podmínek)
- 4/39: 16,1 g KOH a 8 ml 96% H₂SO₄
- 4/40: 34,9 g MnO₂ a 137,6 ml 36% HCl
- 4/41: 9,5 litru O₂
- 4/42: 33,85 g FeCl₃·6H₂O a 135,5 ml 10% NaOH
- 4/43: a. 7,09 litru O₂ (za standardních podmínek)
b. 96,3 ml 10% H₂O₂
c. 358,5 ml 5% H₂SO₄

OBSAH

	Strana
Úvodní poznámky	2
1. Základní pojmy	3
2. Složení atomů. Atomové jádro	4
3. Základní pojmy chemického vyjadřování	5
Symbole prvků, vzorce sloučenin, názvosloví anorganických sloučenin	
Chemické vzorce	
Sestavování a řešení chemických rovnic	
4. Základní chemické výpočty	17
Atomová hmotnostní jednotka, relativní atomové a molekulové hmotnosti	
Mol jako jednotka látkového množství a některé molární veličiny	
Určování empirického vzorce a výpočty podle empirického vzorce	
Roztoky a koncentrace	
výpočty podle chemických rovnic	
5. Struktura elektronového obalu a její odraz v periodické soustavě prvků	26
Povaha elektronů jako mikročástic a volba aparátu k jejich popisu	
Pojem atomový orbital. Energetické pořadí atomových orbital, výstavbový princip	
Rozbor periodického systému	
6. Základní poznatky z oblasti chemické vazby	33
Kovalentní vazba	
Iontová vazba	
Kovová vazba	
Vazba vodíkovým můstkem	
7. Chemické reakce	40
Tepelné zabarvení chemických reakcí	
Rychlost chemických reakcí	
Rovnováha chemických reakcí	
8. Elektrolyty	48
9. Chemie vybraných prvků	52
Nekovy	
Kovy	
Chemie vybraných kovů hlavních podskupin	
Obecné vlastnosti přechodných kovů	
Chemie vybraných přechodných kovů	
Výsledky neřešených příkladů	76

Použitá, případně doporučená literatura:

1. J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský: Obecná a anorganická chemie. Učebnice, SNTL, Praha 1985
2. J. Klikorka, J. Hanzlík: Názvosloví anorganické chemie. Academia Praha 1980.
3. K. Handlír, M. Nádvořík, M. Vlček: Výpočty a cvičení z obecné a anorganické chemie I. Skriptum, Univerzita Pardubice, 2012. Šesté vydání, 178 s. ISBN 978-80-7395-496-3.
4. K. Handlír, M. Nádvořík, M. Vlček: Výpočty a cvičení z obecné a anorganické chemie II. Skriptum, Univerzita Pardubice, 2011. Druhé vydání, 90 s. ISBN 978-80-7395-376-8.