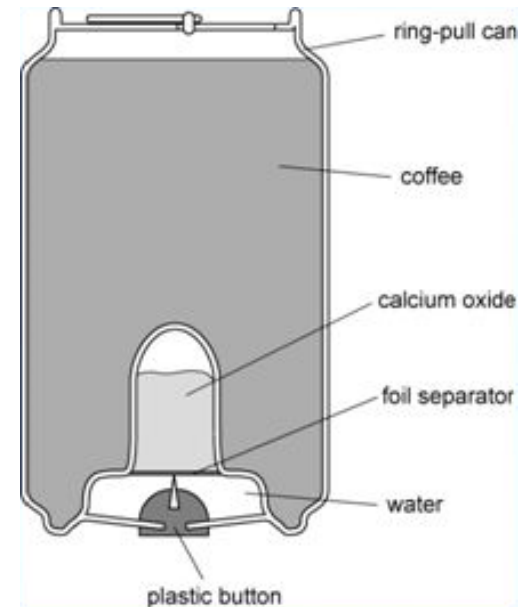
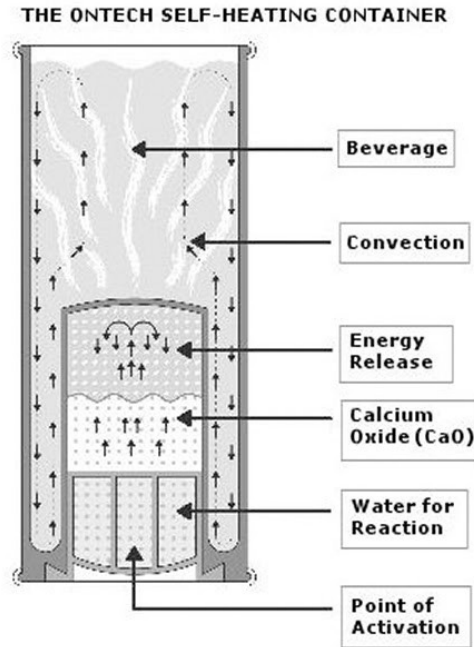
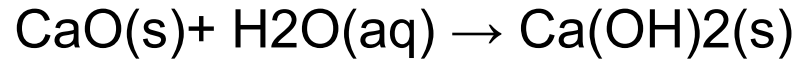
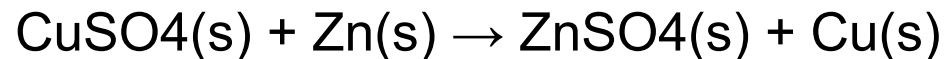


1. Calcium oxide is used in the following reaction:



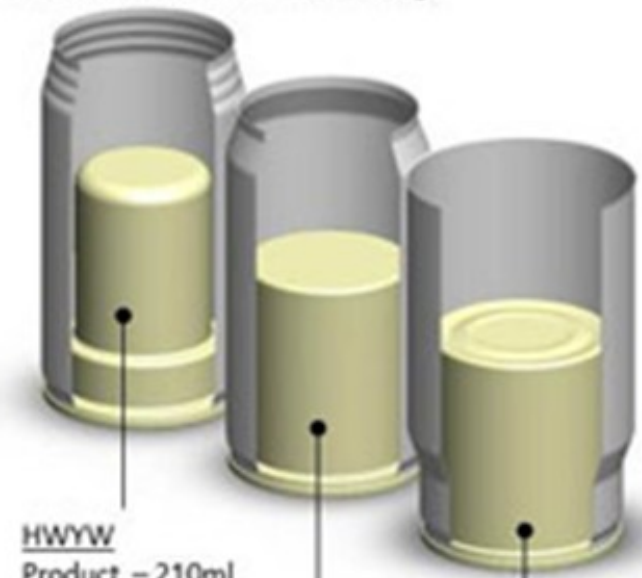
2. Copper sulphate and powdered zinc can also be used, but this process is less efficient:



3. Anhydrous **calcium chloride** is often used as well. In this case, no chemical reaction occurs, instead the heat of solution is generated.

Quicklime

(Calcium Oxide + Water → Calcium Hydroxide)



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)



HEAT^o
GENIE

Product – 270ml*

HEU – 54ml*

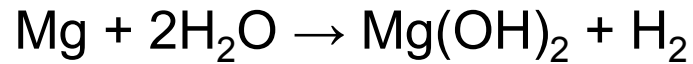
5:1*



* = development figures

MRE (Meal, ready to eat) jsou to potraviny původně určené do bojového nasazení.

Ohřívač funguje na základě probíhající reakce vody s hořčíkem (ve slitině s malým množstvím železa a za přítomnosti kuchyňské soli).



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



Prvky I. hlavní podskupiny

alkalické kovy

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr

elektronová konfigurace: vzácný plyn + 1 s elektron:

Li - (He)2s¹, **Na** - (Ne)3s¹, **K** - (Ar)4s¹, **Rb** - (Kr)5s¹,

Cs - (Xe)6s¹, **Fr** - (Rn)7s¹

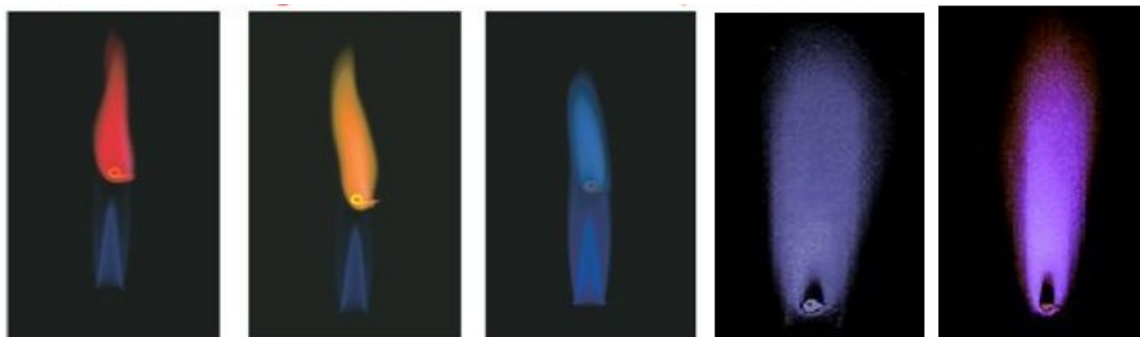
oxidační čísla: alkalické kovy nabývají pouze ox. čísla I

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

Fyzikální vlastnosti

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

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



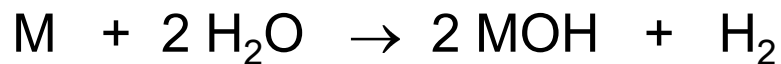
Chemické vlastnosti

- vysoká elektropozitivita - velmi snadno ztrácejí valenční elektron
- ochotně tvoří ionty 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 TI^+ chemicky podobné kationtům alkalických kovů

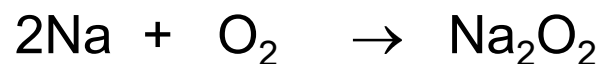
Reakce alkalických kovů s vodou:



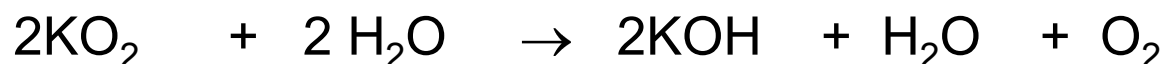
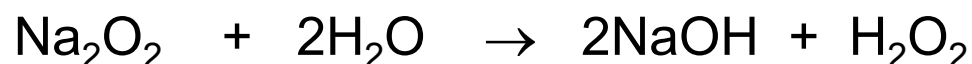
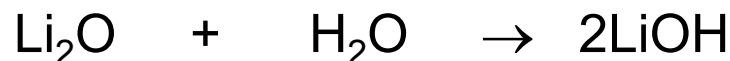
V laboratoři uchováváme Na a K
pod vrstvou petroleje.



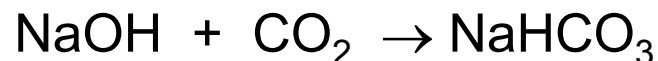
Reakce alk. kovů s dikyslíkem vznikají oxidy, peroxidy a superoxidy:



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



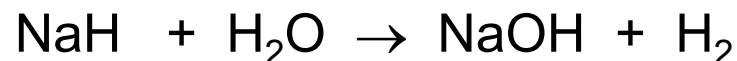
Reakce hydroxidů alk kovů s oxidem uhličitým:



Reakce alkalických kovů s vodíkem :



Ion H^- má velmi silné reduk. účinky:



Roztoky alk. kovů v amoniaku:

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

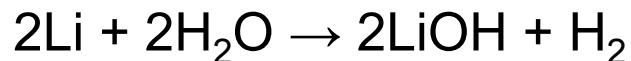


Lithium

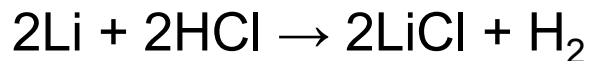
je na řezu stříbrobílý, lesklý, lehký, velmi měkký, neušlechtilý kov.

Na vzduchu je nestálé, rychle se pokrývá vrstvou agresivního a korozivního hydroxidu lithného LiOH a posléze uhličitanu lithného Li₂CO₃.

Zapáleno na vzduchu hoří za vzniku bílého oxidu lithného Li₂O a nitridu lithného Li₃N. S kyslíkem hoří za vzniku peroxidu Li₂O₂. V atmosféře ozonu shoří za vzniku explozivního ozonidu lithného LiO₃. S vodou reaguje za vzniku vodíku:



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



S halogeny se slučuje přímo již při laboratorní teplotě, pouze s jodem reaguje až po zahřátí na teplotu přes 200 C. Za vyšších teplot reaguje s vodíkem za vzniku hydridu lithného LiH, s uhlíkem tvoří acetylid Li₂C₂, s křemíkem tvoří silicidy Li₆Si₂, Li₄Si a Li₂Si. S kapalným amoniakem reaguje za vzniku amidu lithného LiNH₂, s plynným amoniakem tvoří při teplotě 400 C imid lithný Li₂NH.

Se sírou se slučuje na sulfid lithný Li_2S při teplotě nad 130 C , se selenem a tellurem reaguje za vzniku selenidu lithného Li_2Se a teluridu 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 .

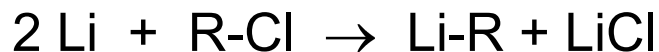
Porovnání Li s ostatními prvky 1. hlavní podskupiny:

- při $25\text{ }^\circ\text{C}$ 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



-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:



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).

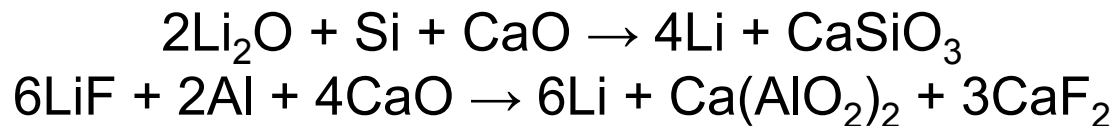
Lithium se výrazně liší svými vlastnostmi od vlastností ostatních alkalických kovů, ale v mnohém se **podobá vlastnostem kovů alkalických zemin**.

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

Výroba kovového lithia

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

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



Zpracování rudného koncentrátu

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

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

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

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

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

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

Hořčíko-lithiová slitina **LA 141** (85 % Mg, 9 % Li, 3 %Zn, 3 %Al+Ba) má hustotu pouhých 1,4 g/cm³. 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 ^3H - 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. Též jako profylaktický lék ke kupírování manické fáze bipolární deprese (maniodepresivní psychózy). 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 **chlореčnan lithný** LiClO_3 se využívají v pyrotechnice - barví plamen intenzivně karmínově.

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[AlH₄] a Li[BH₄], 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** LiAlH₄ a **organolithná činidla** se používají v organické chemii jako velmi známá redukční činidla.

Křemičitan lithný Li₂SiO₃ je základní složkou prostředků pro vytvrzování betonových ploch.

Molybdenan lithný Li₂MoO₄ je inhibitorem koroze.

Titaničitan lithný Li₂TiO₃ slouží k přípravě bílých glazur a smaltů.

Wolframan lithný Li₂WO₄ slouží k přípravě hustých vyplachovacích roztoků pro ropné vrty.

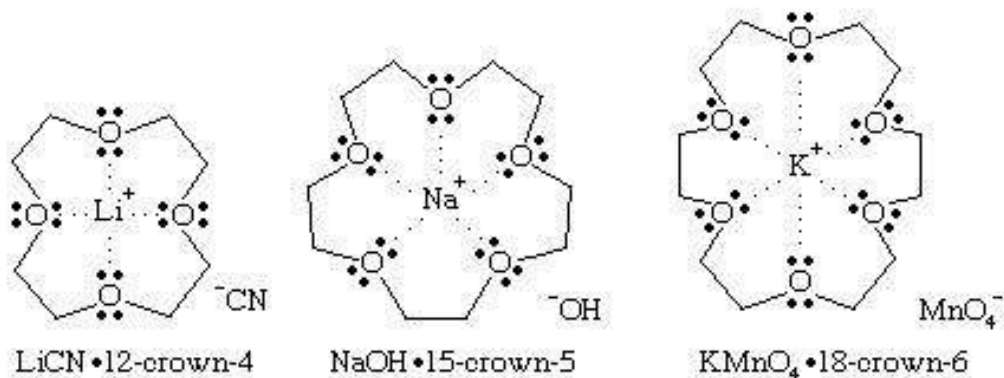
Tantaličnan lithný LiTaO₃ a **niobičnan lithný** LiNbO₃ mají piezoelektrické vlastnosti a využívají se v výrobě detektorů pohybu.

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

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

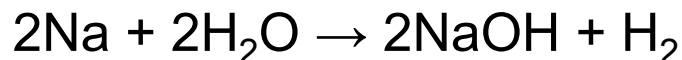
Organické soli lithia (citrát a orotát) se používají ve farmaceutickém průmyslu jako součásti uklidňujících léků tlumících afekt.

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

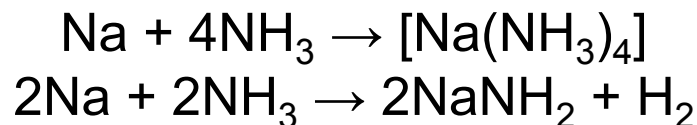


Sodík

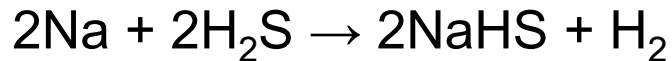
je stříbrobílý, lesklý, velmi měkký, neušlechtilý kov. Na vzduchu je sodík nestálý a rychle se pokrývá vrstvou hydroxidu NaOH. S kyslíkem sodík při zahřátí na teplotu 250 C hoří za vzniku žlutého peroxidu Na₂O₂, v atmosféře ozonu shoří za vzniku explozivního červeného ozonidu sodného NaO₃. Páry sodíku mají sytě fialovou barvu. Prudce reaguje s vodou za vzniku hydroxidu sodného a vývoje vodíku:



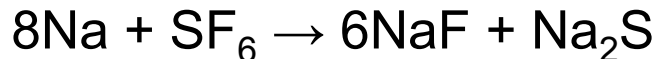
Podobně jako ostatní alkalické kovy je také sodík vysoce reaktivní chemický prvek, který se přímo slučuje s řadou dalších prvků. S fluorem a chlorem reaguje již za laboratorní teploty, s ostatními halogeny se slučuje při teplotě nad 150 C, se sírou, selenem a tellurem se slučuje při teplotě okolo 130 C. S červeným fosforem reaguje při teplotě 200 C za vzniku zeleného fosfidu sodného Na₃P. Při teplotě 150 C reaguje s uhlíkem za tvorby acetylidu Na₂C₂. Již při teplotě 100 C reaguje s dusíkem za vzniku nitridu Na₃N, v kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku tetraamminsodného komplexu [Na(NH₃)₄], s plynným amoniakem reaguje za vzniku amidu sodného NaNH₂:



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



Při teplotě okolo 300 C reaguje dokonce i s téměř netečným hexafluoridem síry SF₆ za vzniku sulfidu sodného a fluoridu sodného:



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

Ve sloučeninách vystupuje sodík v oxidačním stavu I, existují i unikátní sloučeniny ve kterých se vyskytuje **v oxidačním stavu -I**. Typickým příkladem je inverzní hydrid sodíku H⁺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 NaNO₂. Ve vodě nejhůře rozpustné sloučeniny sodíku jsou hexahydroxoantimoničnan sodný Na[Sb(OH)₆] a xenoničelan sodný Na₄XeO₆, zcela nerozpustné jsou uranan sodný Na₂UO₄ a diuranan sodný Na₂U₂O₇.

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

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

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

Roztavený kovový sodík slouží jako **chladio v reaktorech** ve kterých se vyrábí plutonium. V určitých typech reaktoru vzniká teplo jaderným rozpadem uranu v primárním okruhu jaderného reaktoru. Důvodem využití je jednak poměrně nízká teplota tání sodíku a především fakt, že sodík při styku s vysoce energetickými neutrony nebo 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.

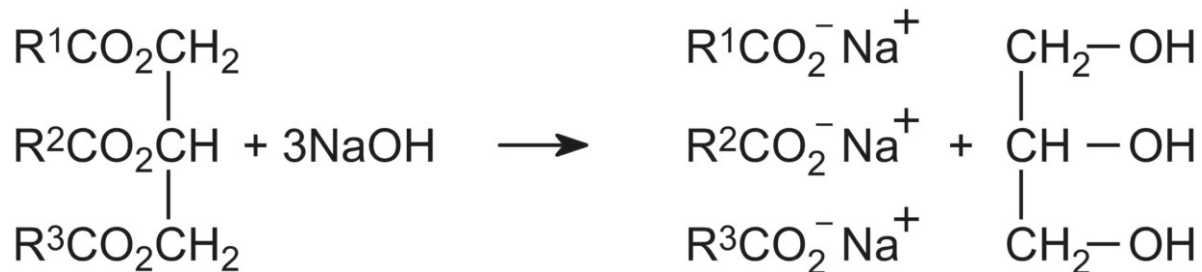
Roztavený kovový sodík se také často uplatňuje **v leteckých motorech** jako látka odvádějící teplo.

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

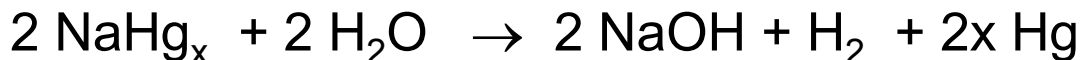


Sodná mýdla jsou většinou pevná na rozdíl od draselných, která jsou většinou tekutá. Dále se využívá se např. při výrobě léčiv, hedvábí a celulózy a při čištění olejů a uplatňuje se samozřejmě i v laboratoři (jedná se o základní průmyslovou i laboratorní chemikálii).

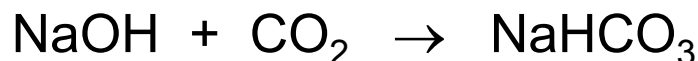
Vyrábí se elektrolýzou vodného roztoku NaCl; dva výrobní postupy:

diafragmový - katodový a anodový prostor odděleny; diafragmou na katodě vzniká NaOH na anodě Cl₂

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

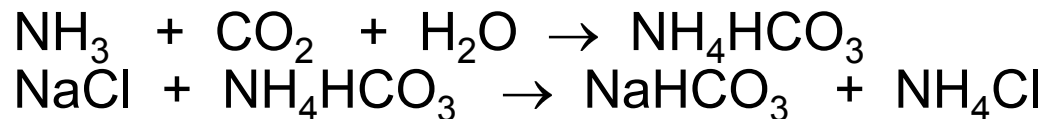


NaOH je hygroskopický (pohlčuje vzduš. vlhkost), se vzdušným CO₂ reaguje:



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

Výroba sody Solvayovou metodou:



odfiltrovaný NaHCO_3 se rozloží žíháním:



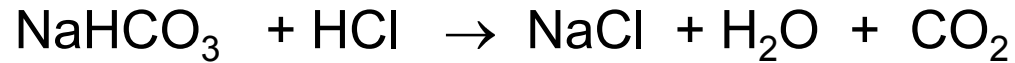
Hydrogenuhličitan sodný se používá jako součást kypřících prášků do pečiva, k neutralizaci poleptání kyselinou či k neutralizaci žaludečních šťáv při překyselení žaludku. Může se také používat jako náplň do hasicích přístrojů.

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

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

NaHCO₃

uživací (jedlá) soda, k potlačení nadměrné kyselosti žaludečních šťáv:



Octan sodný

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



Azid sodný NaN_3 při explozi uvolňuje azid sodný v krátkém okamžiku velké množství dusíku, díky této vlastnosti se používá jako hlavní složka iniciačních náloží do airbagů v automobilech.

Peroxid sodný Na_2O_2 a dusičnan sodný NaNO_3 se využívají v pyrotechnice - barví plamen sytě žlutě.

Oxid sodný Na_2O se používá jako tavivo při přípravě keramických glazur.

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

Sulfid sodný Na_2S se používá v koželužství k odchlupování kůží a sloužil jako jedna z výchozích surovin po výrobu bojové látky yperit.

Dusitan sodný NaNO_2 je hlavní součástí detekčních průkazníkových trubiček PT-381/1 a PT-27 k důkazu bojových chemických látek DM (*adamsit*) a CR.

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.

Chlorid sodný NaCl, známý též jako sůl kamenná nebo kuchyňská sůl patří od dávných dob k běžně využívaným chemikáliím. Jako nezbytná součást lidské potravy byla již ve starověku mimořádně cennou surovinou a obchod s ní patřil k velmi výnosným, avšak i značně riskantním oborům podnikání. V současné době nalézá NaCl řadu průmyslových uplatnění. V běžném životě se s kuchyňskou solí setkáme nejčastěji v kuchyni. Získává se dolováním kamenné soli nebo odpařováním vody z mořské vody.

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

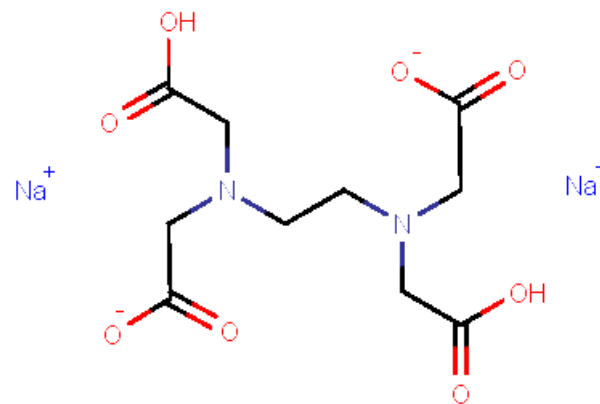
Cyklohexylsulfan sodný je pod názvem cyklamat sodný používaný jako umělé sladidlo,

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

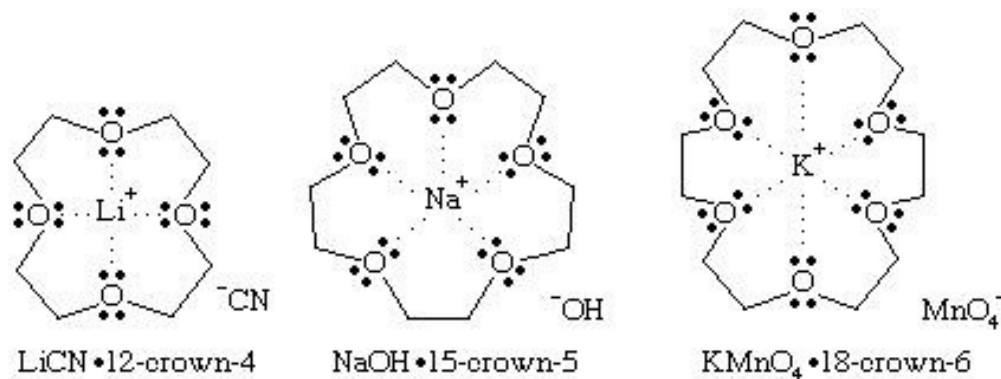
Benzoan sodný se přidává do hořčice jako konzervační prostředek.

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

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**.



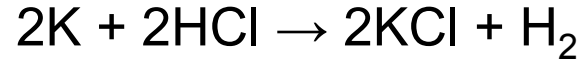
Draslík

je stříbřitě bílý, lesklý, velmi měkký neušlechtilý kov. Jako ostatní alkalické kovy, je také draslík značně reaktivní chemický prvek, s fluorem, chlórem, 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.

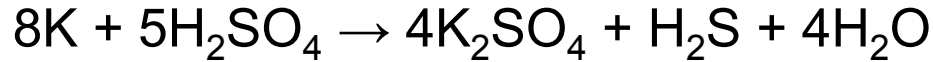
Reakce draslíku s vodou probíhá prudce za vzniku vodíku a hydroxidu. Zapálen shoří na oranžový superperoxid KO_2 , v atmosféře ozonu shoří za vzniku nestabilního tmavě červeného ozonidu draselného KO_3 .

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:



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



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



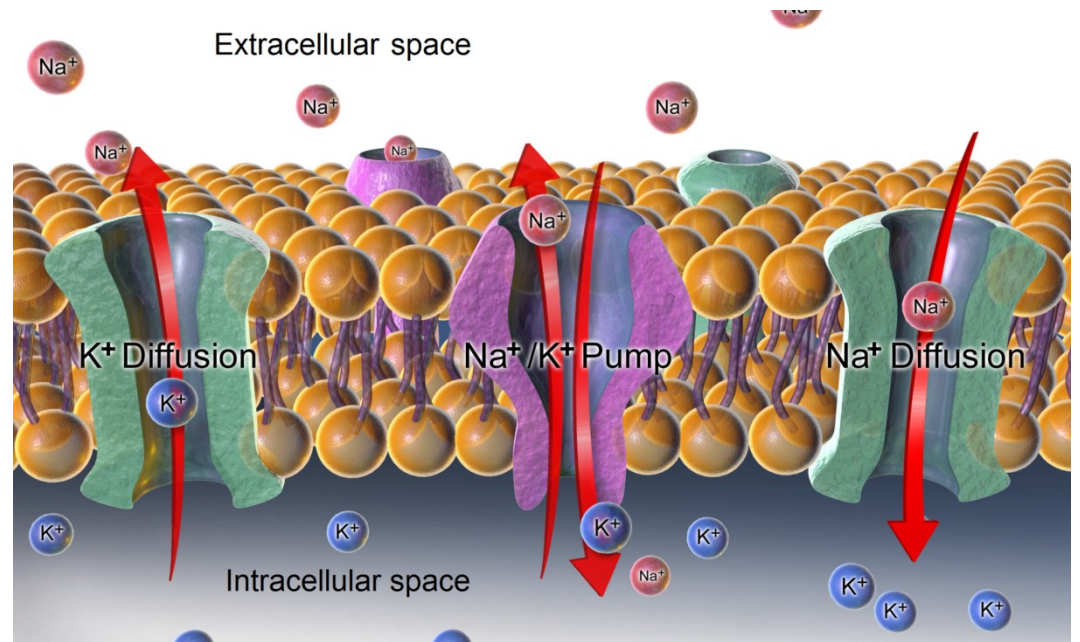
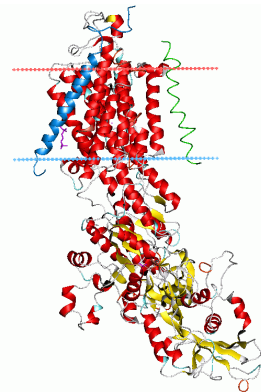
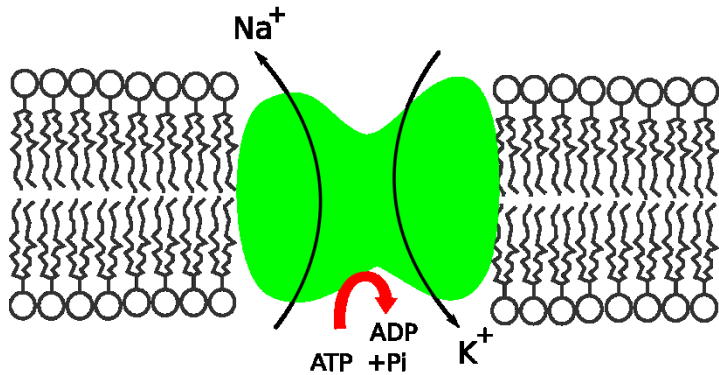
V laboratoři lze však také připravit sloučeniny (tzv. [superbáze](#)), ve kterých může mít draslík draslidový anion K^- . K tomu může dojít, protože draslík tak zaplní s-orbital a vytvoří stabilní elektronovou konfiguraci. Takovéto sloučeniny jsou však velmi nestabilní, protože draslík má nízkou ionizační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

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

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

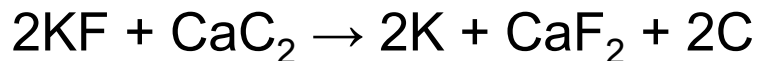
Draslík spolu se sodíkem patří mezi biogenní prvky a poměr jejich koncentrací v buněčných tekutinách je významným faktorem pro zdravý vývoj organismu. Obvykle je zdůrazňována významná role draslíku, naopak vysoká konzumace sodných solí je pokládána za zdraví ohrožující. Vyšší koncentrace draslíku je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

Sodno-draselná pumpa (též 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** $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$, **karnalit** $\text{MgCl}_2\cdot\text{KCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **orthoklas** KAlSi_3O_8 a **kainit** $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kromě významného podílu draslíku v mořské soli jej nalézáme také téměř ve všech podzemních minerálních vodách.

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



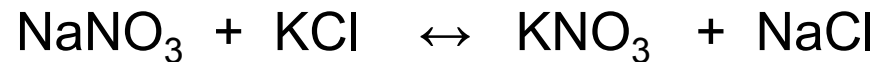
Do roku 1950 se draslík vyráběl podle původní Davyho metody **tavnou elektrolýzou KCl nebo KOH**, v omezené míře se draslík připravoval **termickým rozkladem vinného kamene** (*draselná sůl kyseliny vinné*) $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOK}$.

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

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

KClO₃ podporuje hoření (silné ox. činidlo), ve směsi s org. látkami probíhá prudká (explosivní) reakce, která může být iniciována zahřátím nebo nárazem

KNO₃ draselný ledek (hnojivo), připravuje se konverzí levnějšího ledku chilského:



KNO₃ byl v minulosti důležitou surovinou pro přípravu černého střelného prachu.

K₂CO₃ (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 používá se jako hnojivo.

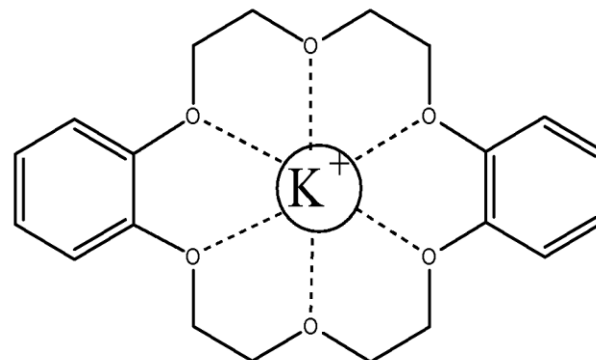
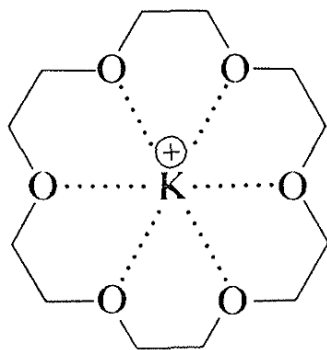
Manganistan draselný a dichroman draselný = oxidační činidla.

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

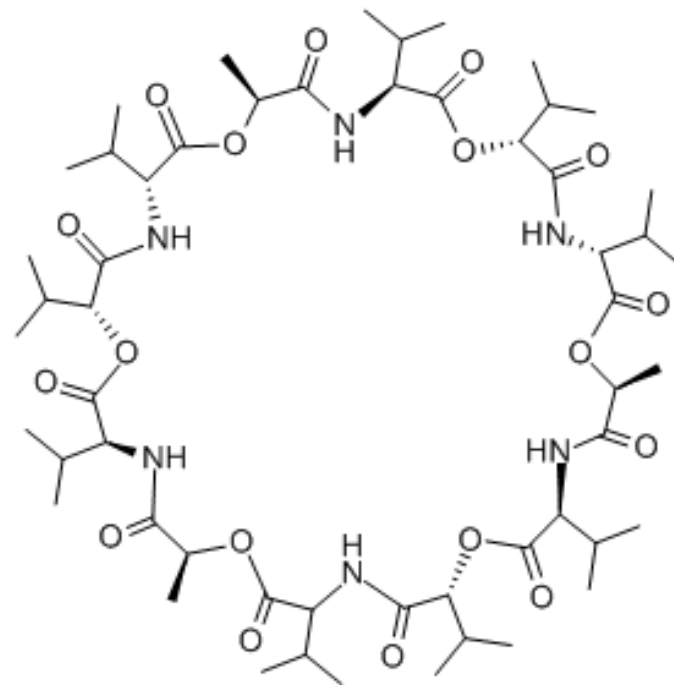
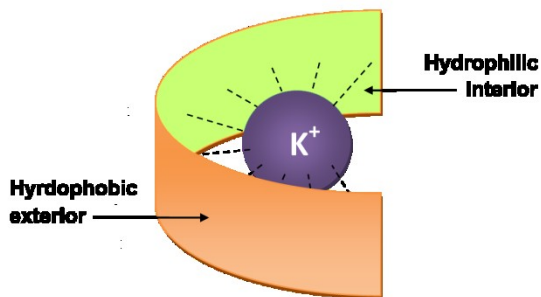
Vinan sodno-draselný $KOOCCH(OH)CH(OH)COONa$ (*Seignettova sůl*) je složkou Fehlingova činidla, které slouží k analytickému důkazu ketonů a aldehydů.

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

K dalším draselným sloučeninám patří organické komplexy draselných sloučenin tzv. [crowny](#) a [kryptáty](#).

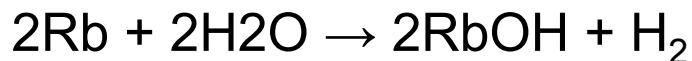


Valinomycin = peptid používaný k přenosu iontů K (iontově selektivní elektrody) a jako antibiotikum.

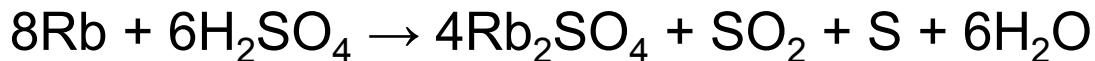
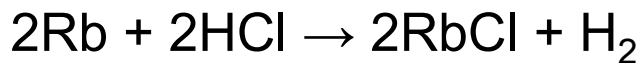


Rubidium

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 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:

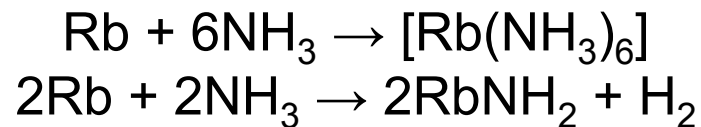


Prudce reaguje s kyselinami za vzniku rubidné soli:

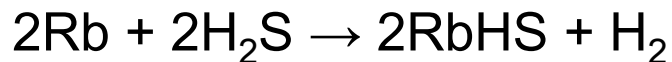


S vodíkem se při teplotě nad 300 C slučuje za vzniku reaktivního hydridu RbH , který je i na suchém vzduchu samozápalný. Za laboratorní teploty se explozivně slučuje s halogeny na halogenidy RbX . Se selenem a tellurem reaguje za vzniku selenidu rubidného Rb_2Se a telluridu rubidného Rb_2Te již při teplotě -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 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tvorby tmavě modrého hexaaminrubidného komplexu, při vyšších teplotách tvoří s plynným amoniakem amid rubidný:



Se sirovodíkem rubidium reaguje za vzniku hydrogensulfidu rubidného:



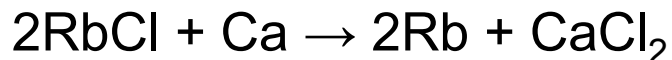
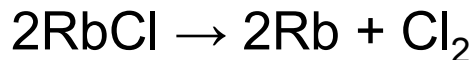
Většina sloučenin rubidia je ve vodě dobře rozpustná, téměř nerozpustný je hexafluorkřemičitan rubidný Rb_2SiF_6 .

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

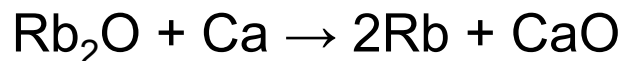
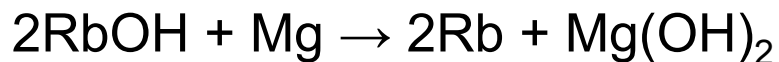
Rubidium ve stopových množstvích doprovází ostatní alkalické kovy, např. cesium v polucitu nebo draslík v karnalitu.

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**:



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



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

Kovové rubidium se používá při výrobě fotočlánků (*termoiontové konvertory*) díky nízkému ionizačnímu potenciálu. Zároveň je proto perspektivním médiem pro iontové motory jako pohonné jednotky kosmických plavidel. Důležité využití nachází rubidium při odstraňování zbytků plynů z vakuových 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 $4,92 \cdot 10^{10}$ roku za vzniku izotopu ^{87}Sr a uvolnění β -záření. Toho se v geologii využívá k datování stáří hornin.

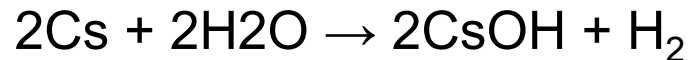
Soli rubidia se přidávají do směsí **zábavné pyrotechniky** a barví vzniklé světelné efekty do fialova.

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

Cesium

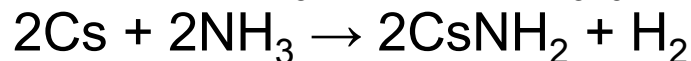
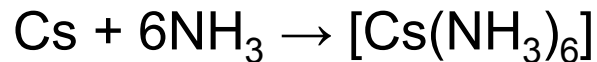
je modrobílý, lesklý, na vzduchu nestálý kov. Ze všech kovů je cesium nejměkčí. Cesium je ze všech alkalických kovů nejreaktivnější chemický prvek a má silně elektropozitivní charakter. Ve sloučeninách cesium vystupuje výhradně jako bezbarvý kation Cs^+ . Naprostá většina sloučenin cesia je ve vodě dobře rozpustná, výjimku tvoří nerozpustné podvojně halogenidy cesia s železem, mědí, kadmíem, 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:



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 hexaamincésného komplexu, s plynným amoniakem reaguje za vzniku amidu cesného:



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

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



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

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

Výroba cesia se provádí **tavnou elektrolýzou chloridu nebo hydroxidu cesného**. Chlorid cesný potřebný pro elektrolýzu se připravuje loužením polucitu kyselinou chlorovodíkovou s malým přídavkem kyselin fluorovodíkové a bromovodíkové. Produktem loužení není čistý chlorid cesný, ale směs CsSbCl_4 , $\text{Cs}_2\text{I}Cl$ a $[\text{CS}_2(\text{CeCl}_6)]$, ze kterých se čistý chlorid cesný připravuje frakční krystalizací a následnou 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 $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

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

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

Kromě minerálů je hlavním zdrojem cesia pro jeho výrobu uhličitan cesný 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 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$.

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

V současnosti se cesium ve formě intermetalické sloučeniny 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.

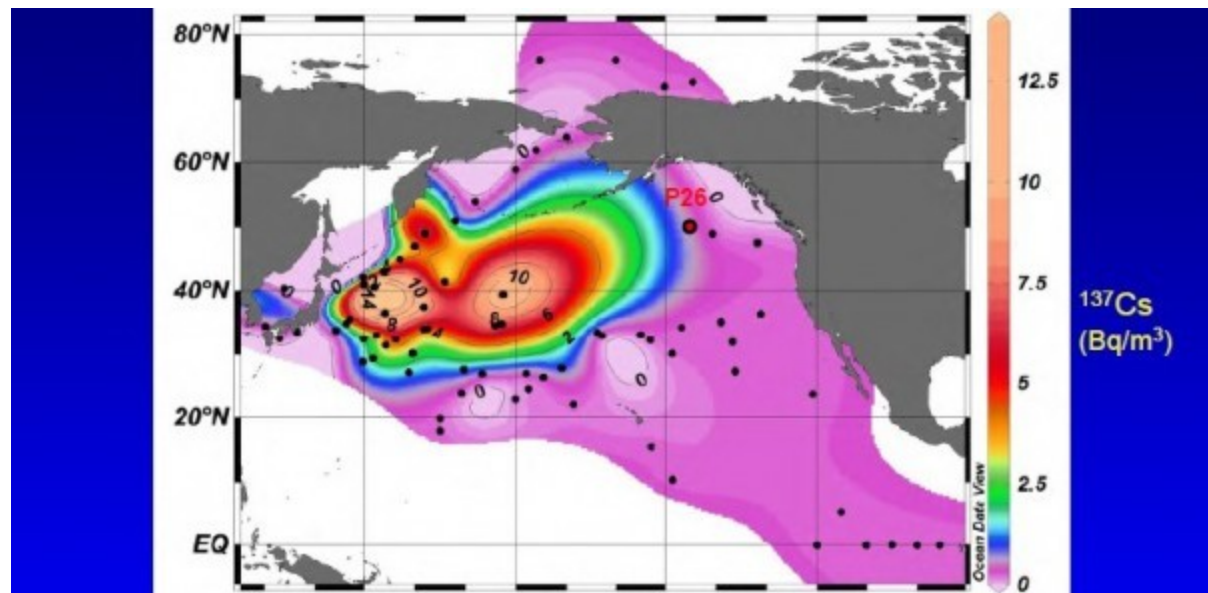
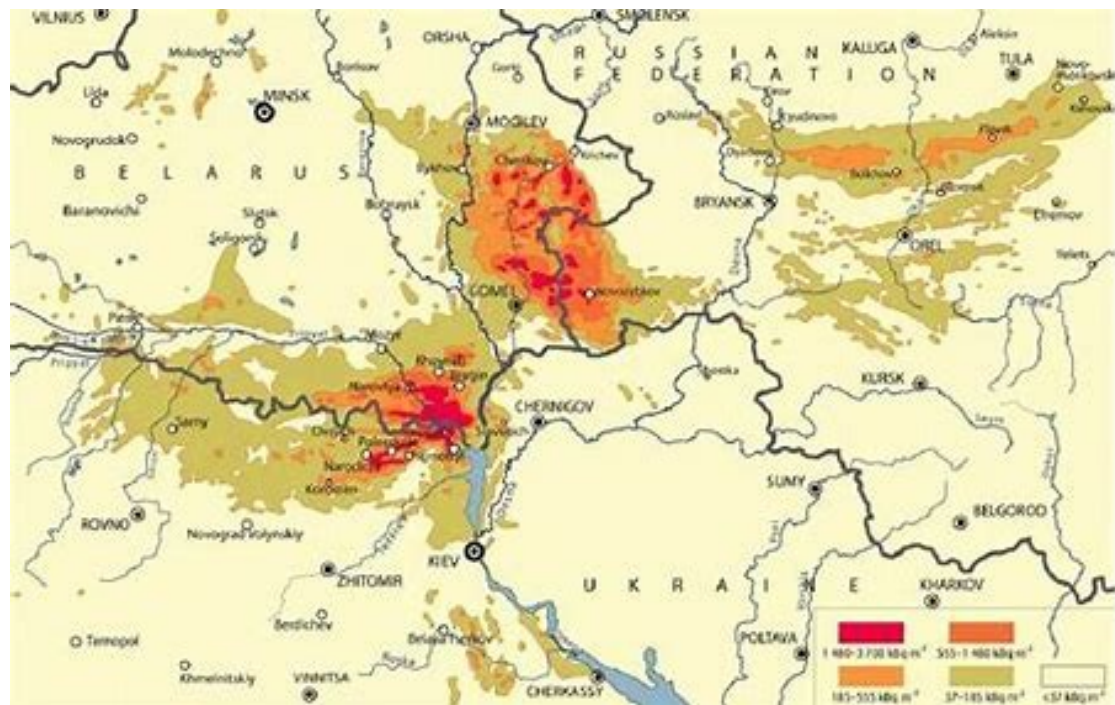
Zároveň je proto perspektivním médiem pro **iontové motory**, jako pohonné jednotky vesmírných plavidel, dále ke konstrukci elektronek a fotonek (jako jediný kov vyzařuje elektrony při osvětlení světlem všech barev)

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.

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)



Cs₂O je součástí katalyzátorů některých chemických reakcí (*výroba kyseliny akrylové, styrenu, methanolu, antrachinonu, anhydridu kyseliny ftalové apod.*). Cesium dopované katalyzátory na bázi oxidů přechodných kovů se používají při oxidaci SO₂ na SO₃ při výrobě kyseliny sírové.

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

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

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

Síran cesný Cs₂SO₄ a **trifluoracetát cesia** CF₃COOCs 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 CsNO₃ se používá v pyrotechnice - barví plamen modře.

Francium

je radioaktivní kovový prvek. Nejstabilnější izotop francie ^{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 francie (FrF) je sloučeninou s největším rozdílem elektronegativity mezi vázanými prvky. Je velmi reaktivní a jeho sloučeniny se svými vlastnostmi podobají sloučeninám cesia. Téměř všechny soli francie jsou ve vodě rozpustné.

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

Praktické využití kovové francie ani sloučeniny francie nemají.

PŘECHODNÉ PRVKY

Umístění v PS:

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

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

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

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

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

⇒ větší obdoba chemického chování ve vodorovném směru.

Přechodné kovy

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

(n-1)d

vnitřně přechodné

Lanthanoidy

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Hf Er Tm Yb

Aktinoidy

Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

Elektronová konfigurace

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

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

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

Rozdělení na 3 řady:

4.perioda (1.řada přechodných kovů)

5.perioda (2.řada přechodných kovů)

6.perioda (3.řada přechodných kovů)

Zvlášť vyčleněny z d-bloku:

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

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

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

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

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

Ti **1.45×10^{-10} m**

Zr **1.60×10^{-10} m**

Hf **1.59×10^{-10} m**

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

Základní vlastnosti

oxidační čísla

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

Oxidační stavy

Sc III	Ti II III IV	V II III IV V	Cr II III IV VI	Mn II III IV VI VII	Fe II III IV VI	Co II III	Ni II (III)	Cu I II (III)	Zn II
Y III	Zr IV	Nb (III) IV V	Mb II (III) IV V	Tc II IV VI VII	Ru II III IV VI	Rh II III IV VI	Pd II	Ag I III	Cd II
Lu III	Hf IV	Ta (IV) V	W II (III) IV V VI	Re IV VI VII	Os II III IV VI VII	Ir II III IV VI	Rt II IV	Au I III	Hg I II

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

- např. shodné chemické chování pro:

chromany - sírany

manganistany - chloristany

wolframany – tellurany

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

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

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

- se vzrůstajícím ox. číslem klesá zásadotvornost oxidů.

Např. $\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}$ je zásadotvorný a rozpouští se v kyselinách za tvorby chromnatých solí, Cr_2O_3 je amfoterní a tvoří Cr^{3+} soli v kyselém prostředí a chromitany $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ v alkalickém, CrO_3 je pouze kyselinotvorný a poskytuje chromany nebo dvojchromany.

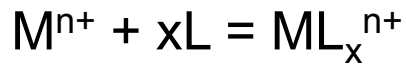
Všechny přechodné prvky jsou kovy, tvrdé, pevné, mají vysoké body tání i varu, dobré vodiče tepla i el.proudu, ve sloučeninách často paramagnetické

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

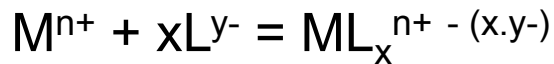
⇒ kationty přechodných prvků jsou **komplexotvorné částice**

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

KOORDINAČNÍ SLOUČENINY

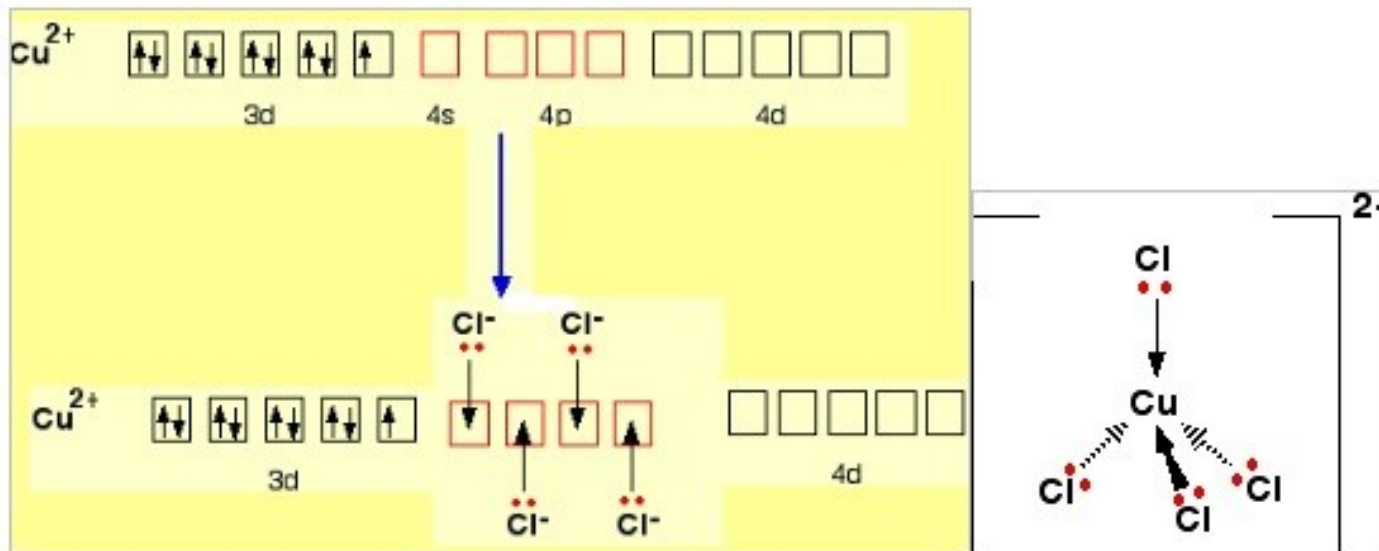


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(L= aniontový ligand)

Koordinační číslo - počet atomů ligandů přímo vázaných na centrální atom v jeho koordinační sféře prostřednictvím tzv. **donorového atomu** (většinou C, P, N, O, S nebo halogen)



Klasifikace koodinačních sloučenin:

a) podle počtu centrálních atomů: jednojaderné, dvojjaderné ...

b) podle koordinačního čísla centrálního atomu:

koord. č. 2 (zřídka) - lineární $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

koord. č. 3 (zřídka) - trojúhelník $[\text{HgI}_3]^-$

koord. č. 4 (často) - tetraedr $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$

- čtverec $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

koord. č. 5 (zřídka) - trojboká pyramida nebo

čtvercová pyramida $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

koord. č. 6 (nejčastější) - oktaedr $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

koord. č. 7 (zřídka) - pentagonál. bipyramida $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

Chelátové komplexy:

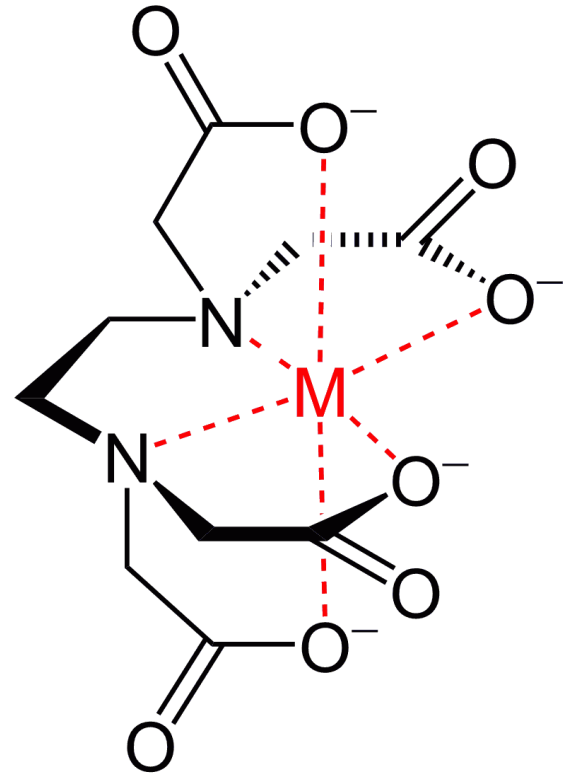
- cheláty, vznikají při koordinaci tzv. vícevazebných ligandů (tj. ligandů obsahujících více donorových atomů) za vzniku cyklů, nejčastěji čtyř-, pěti- či šestičlenných

Např.: koordinace $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (ethyldiaminu = en)



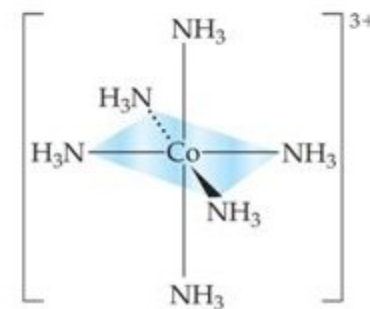
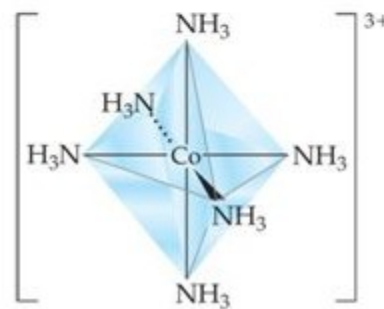
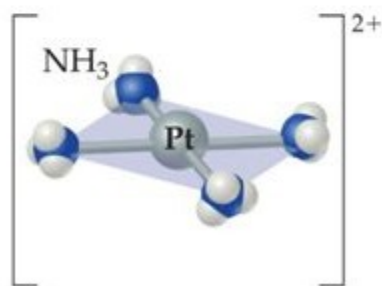
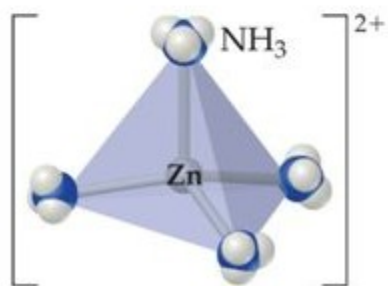
na Cu^{2+} za vzniku komplexu $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ = bis(ethyldiamin) měďnatý komplex

- typické ligandy tvořící chelátové
- komplexy- chelatační činidla –
- sloučeniny mající v uhlíkovém
- řetězci zabudovány dva či
- více dusíkových atomů
- (popřípadě atomů kyslíku či
- síry- obvyklých donorových atomů)

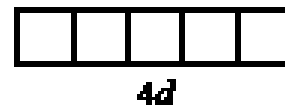
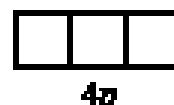


Teorie hybridizace

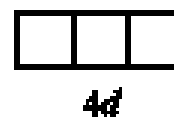
Coordination number	Shape	Hybridization	Examples
2	Linear	sp	$[\text{CuCl}_2]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{CuCl}_4]^-$
4	Square planar	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	Octahedral	sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



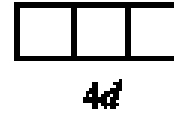
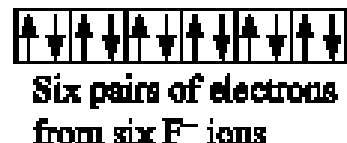
Orbitals of Co^{3+} ion



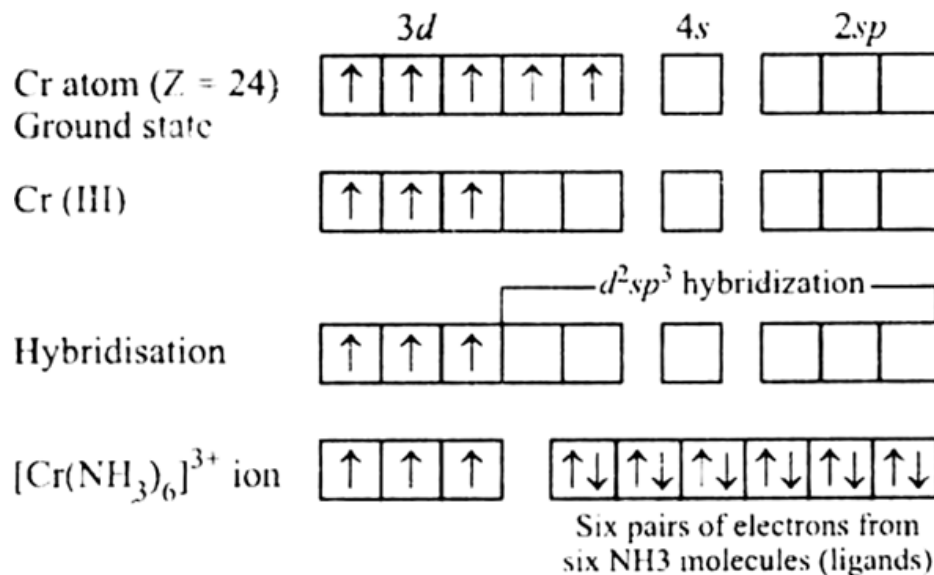
sp^2d^2 hybridised orbitals of Co^{3+}



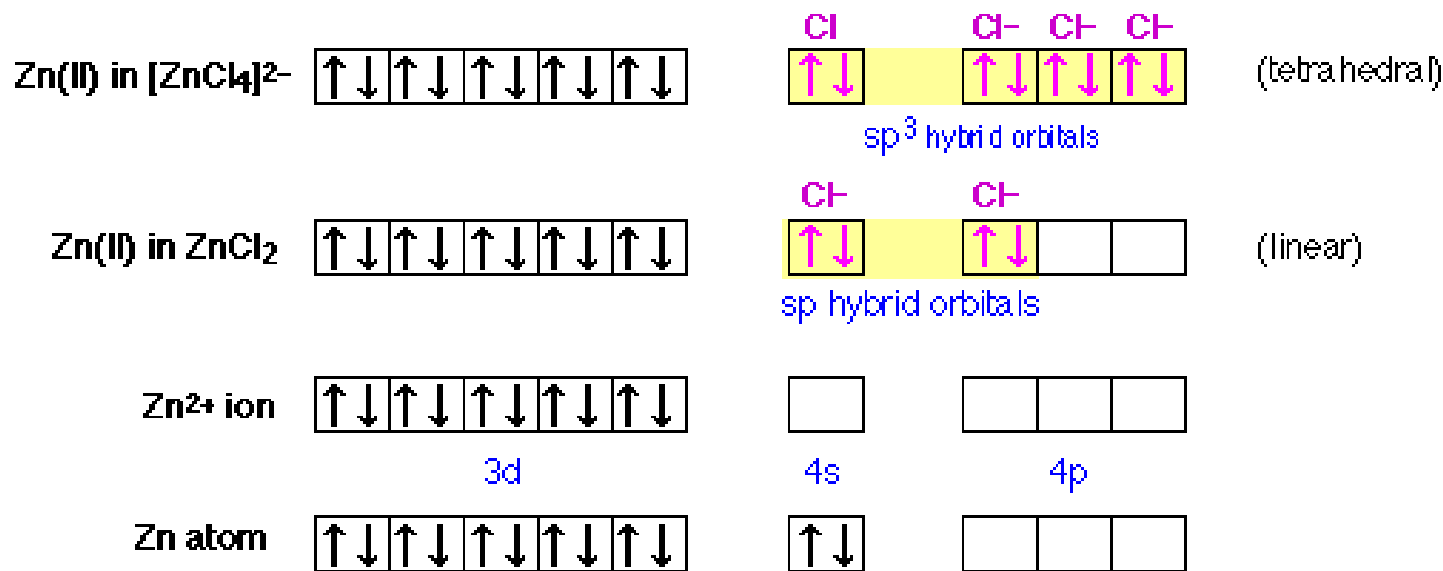
$[\text{CoF}_6]^{3-}$
(outer-orbital or high-spin complex)



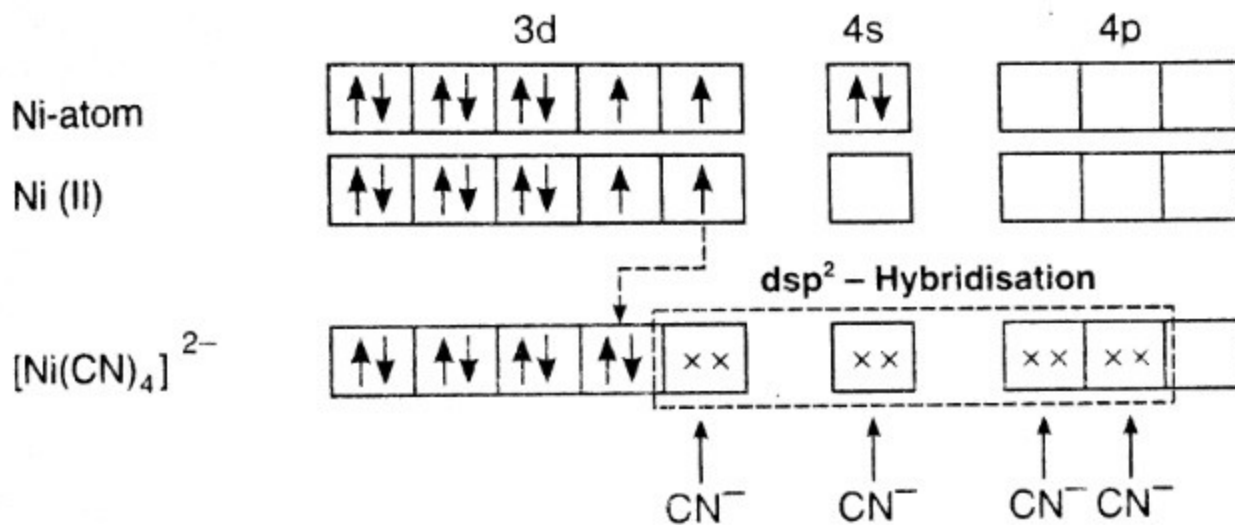
d^2sp^3



sp^3



dsp^2



TEORIE LIGANDOVÉHO POLE

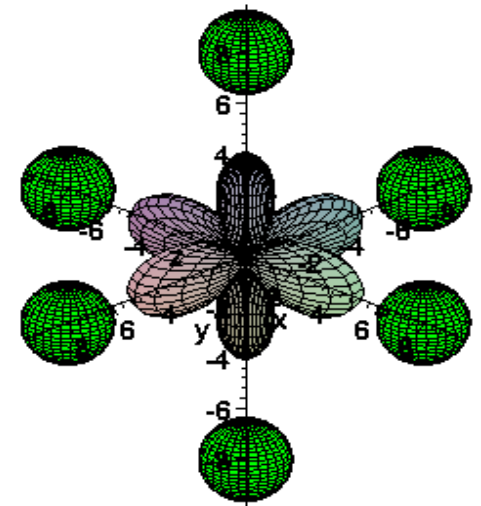
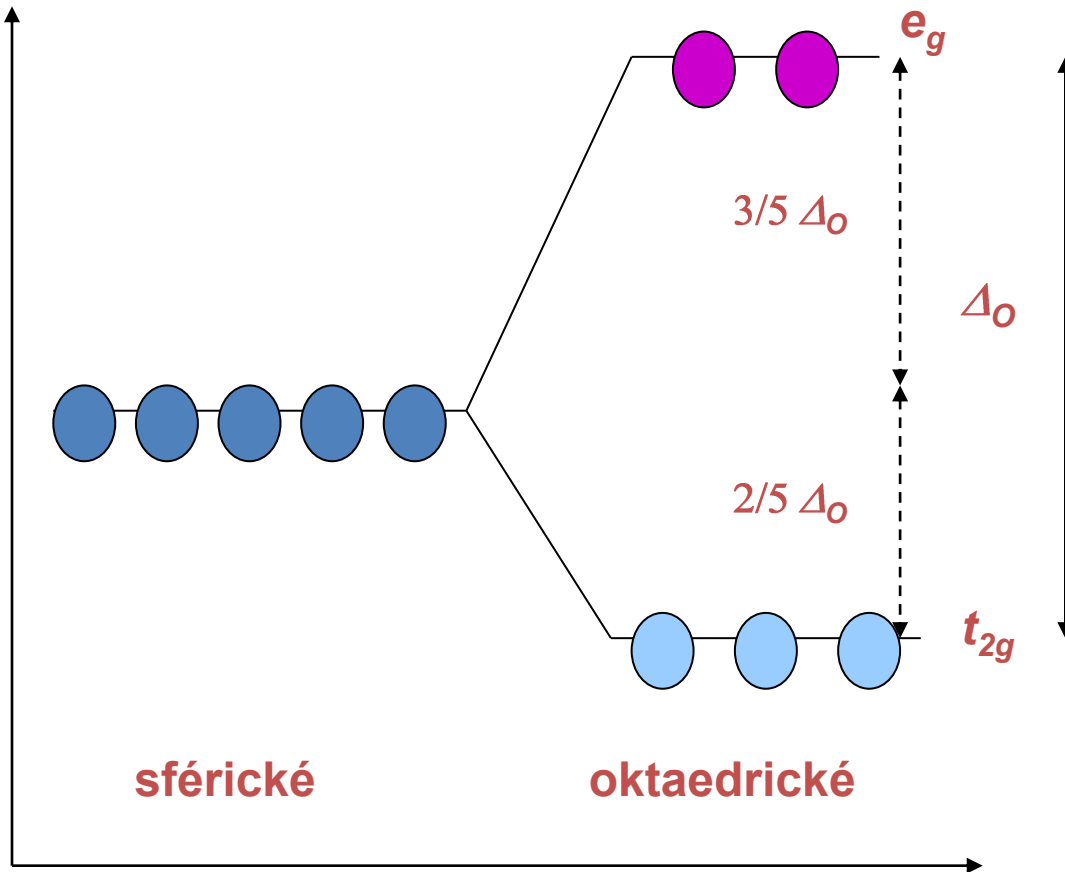
- vysvětluje elektronovou konfiguraci (a s tím související vlastnosti komplexu) centrálního atomu o dané symetrii obklopujících ligandů

Nejčastější je **oktaedrická symetrie** \Rightarrow

centrální atom je obklopen 6 ligandy, elektrony na orbitech $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} jsou lokalizovány v bezprostřední blízkosti záporných nábojů ligandů, zatímco elektrony na zbývajících d-orbitalech jsou ovlivněny ligandy méně. Soubor 5 původně degenerovaných d-orbitalů se elektronovou repulzí energeticky štěpí na 2 podhladiny:

$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} a d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}

Energetický rozdíl mezi těmito podhladinami se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost D závisí:

I) na centrálním atomu

- a) s oxidačním číslem stoupá D
- b) s hlavním kvantovým číslem stoupá D

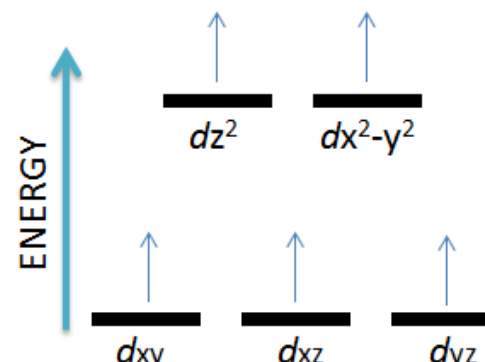
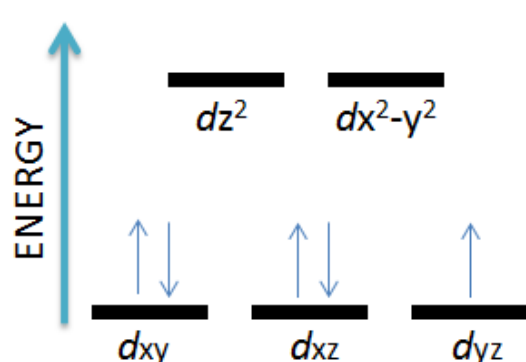
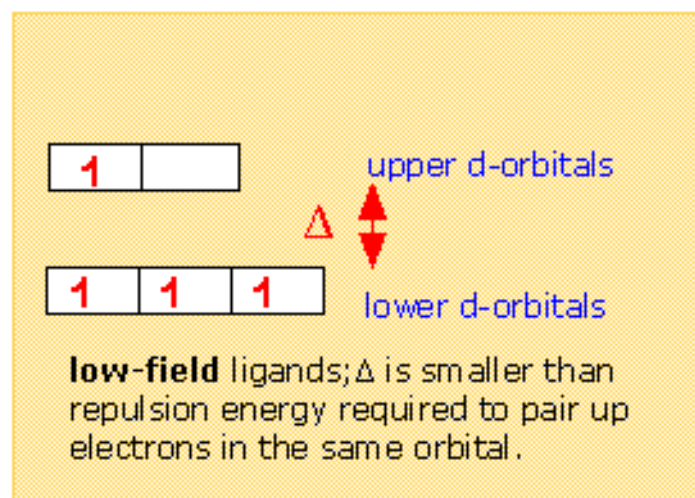
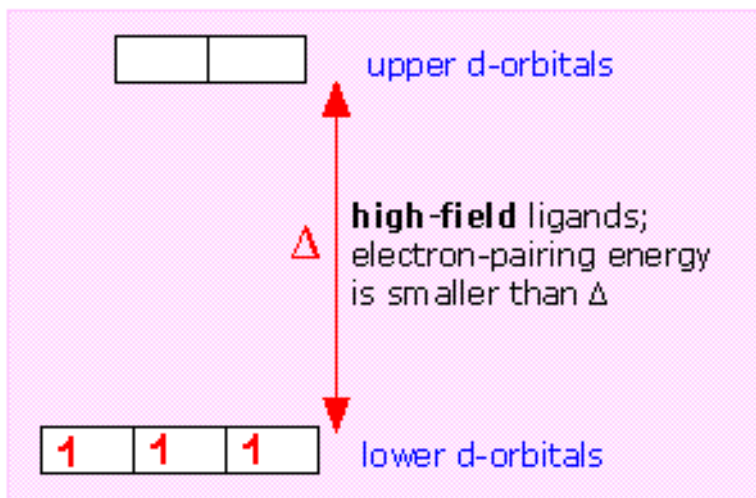
II) na povaze ligandu

ligandy lze sestavit podle schopnosti štěpit d-orbitaly centrálního kovu do tzv. **spektrochemické řady ligandů**:

I^- , Br^- , Cl^- , SCN^- , F^- , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NH_3 , C_5H_5N , en , H^- , $C_5H_5^-$, CO , CN^-

- zhruba platí pořadí:

halogenkomplexy < aquakomplexy < amminkomplexy < kyanokomplexy

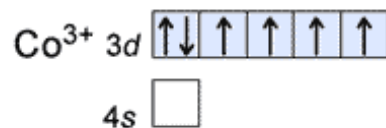
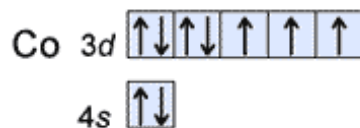


← strong weak →

CN^- , CO NO_2^- en NH_3 H_2O ox OH^- F^- SCN^- , Cl^- Br^- I^-

Relative ligand field strengths

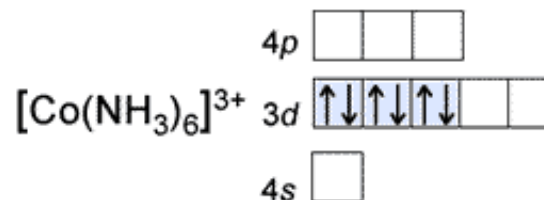
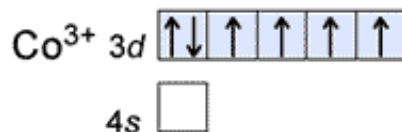
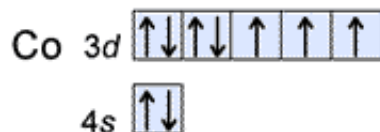
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

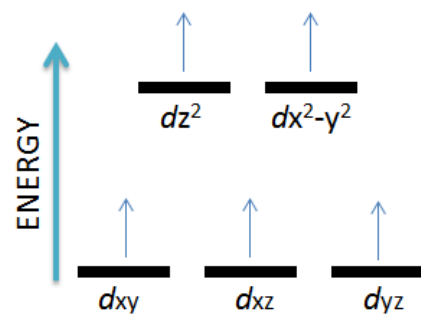
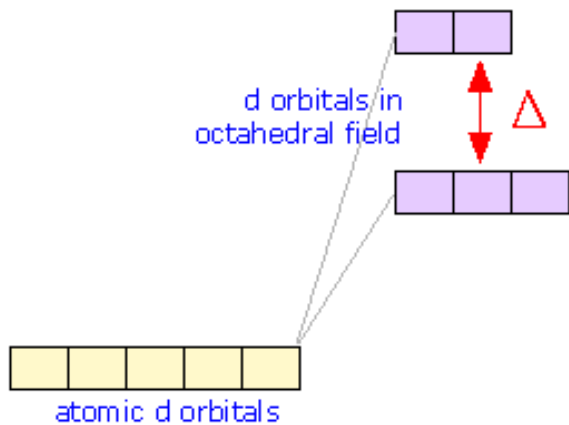
©NCSSM 2003

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Octahedral complex sp^3d^2

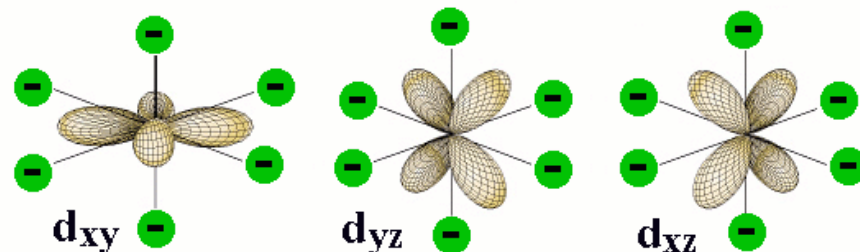


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

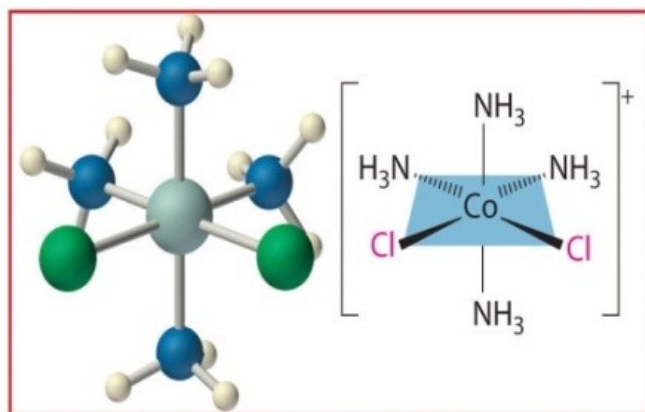
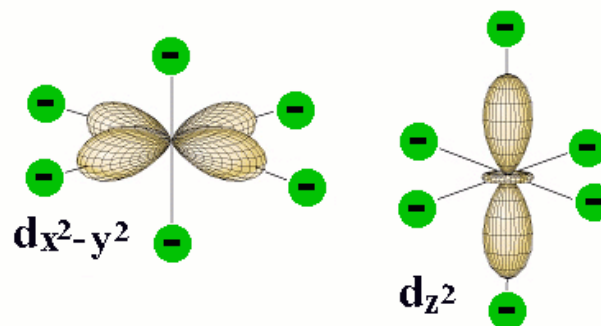
©NCSSM 2003



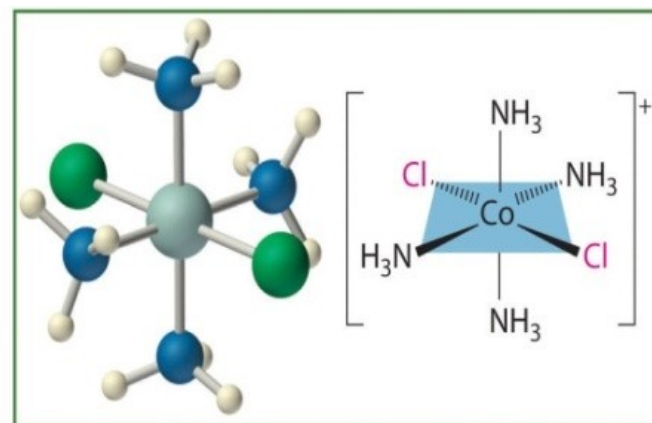
Lower Energy Levels



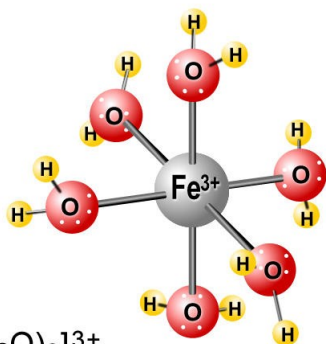
Higher Energy Levels



(a) Red form

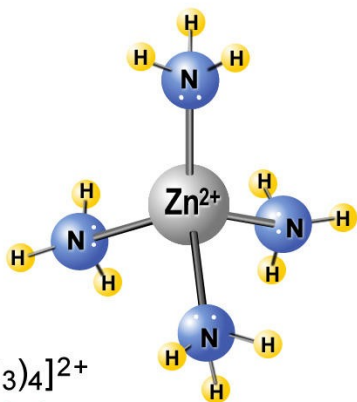
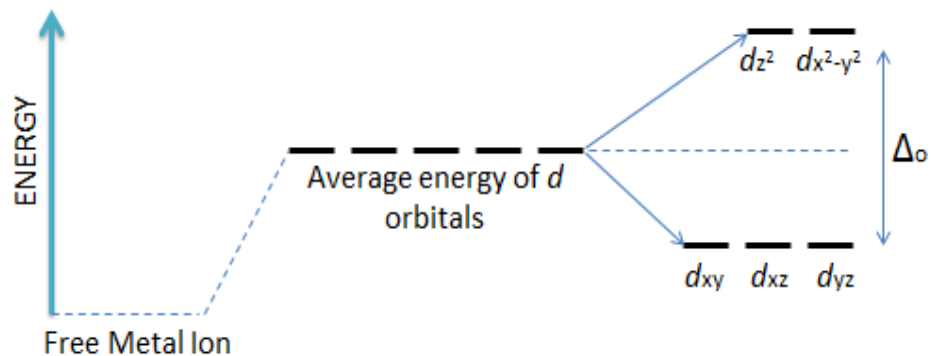


(b) Green form



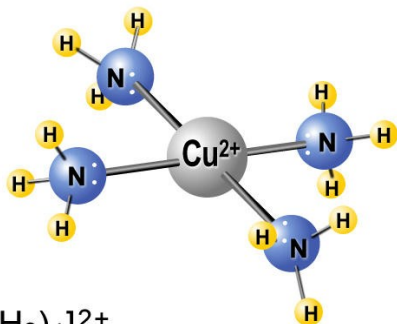
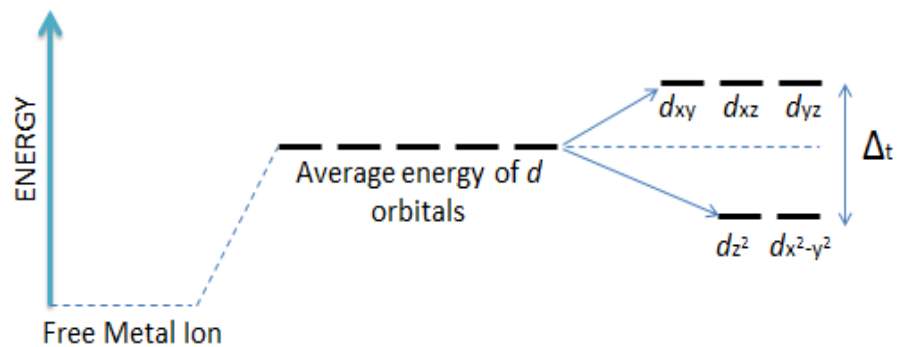
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Octahedral

©NCSSM 2003



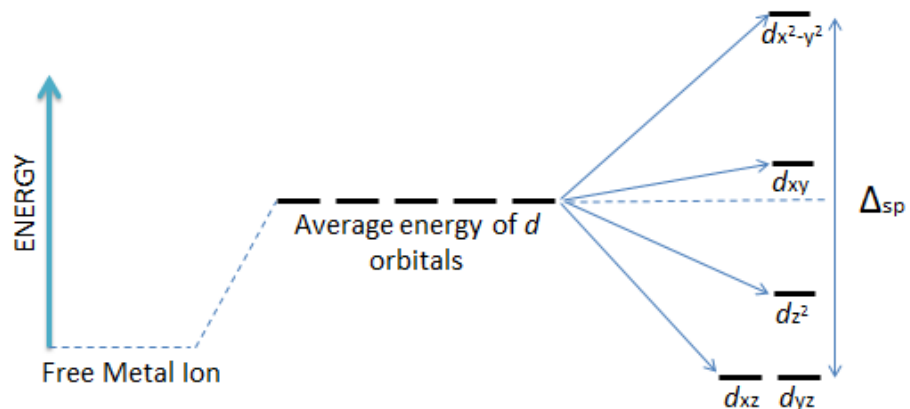
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Tetrahedral

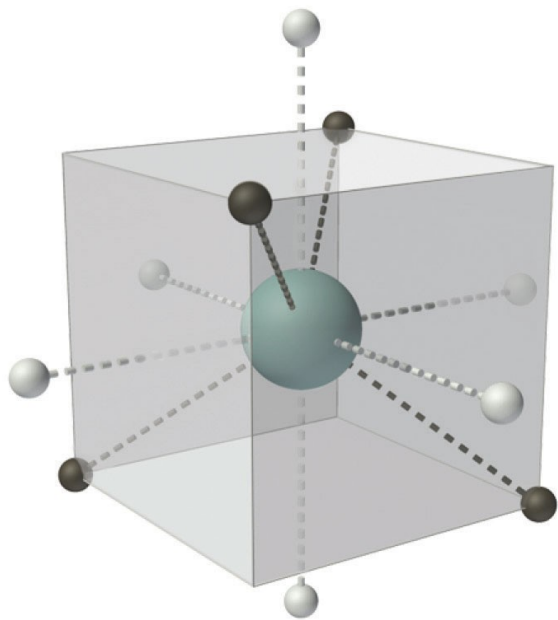
©NCSSM 2003



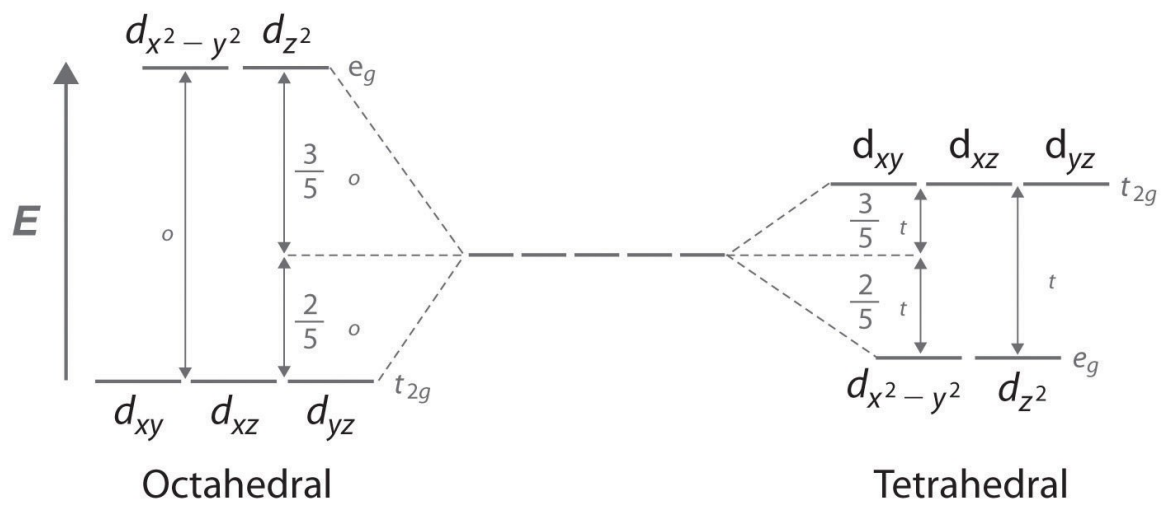
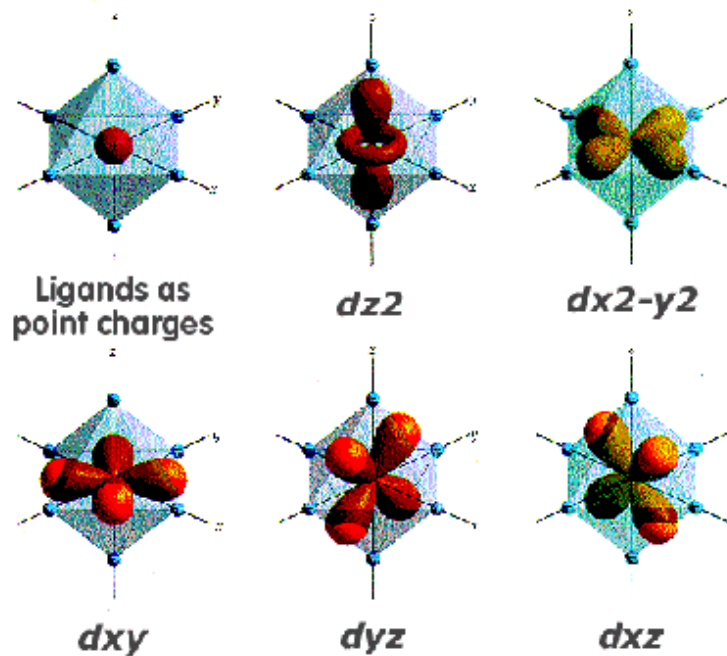
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Square planar

©NCSSM 2003





(a)



(b)

Aplikace teorie ligandového pole

Magnetické vlastnosti

- přibližně určeny počtem nepárových elektronů
- podle multiplicity dělíme komplexy na nízkospinové a vysokospinové (diamagnetické a paramagnetické)

Např. pro oktaedrické komplexy Fe^{2+} (d^6) platí:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex ($D < p$ = energie párování)

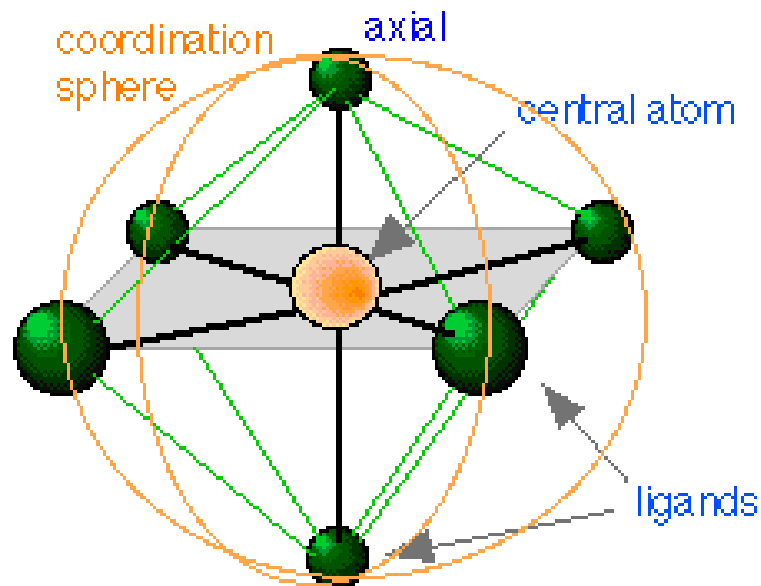
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, postavení ve spektr. řadě)

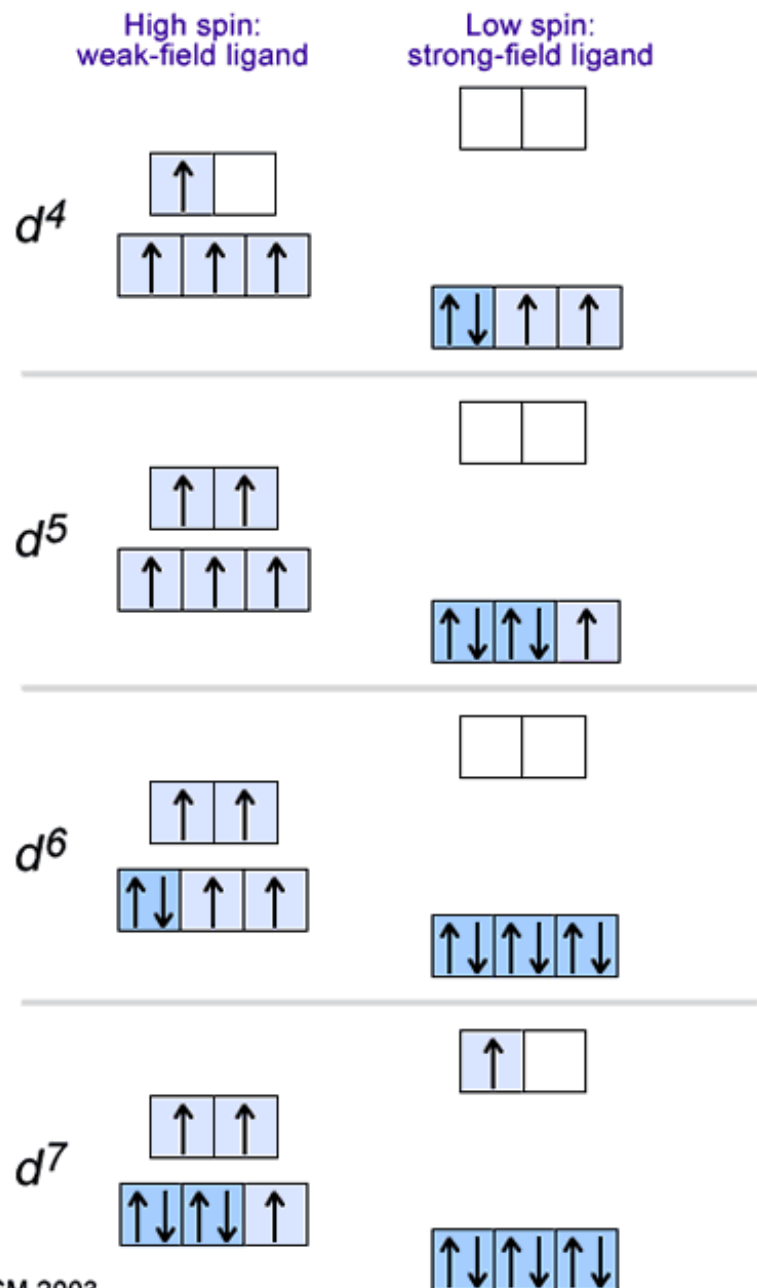
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ = nízkospinový komplex

(vliv ox.čísla centrálního atomu)



	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12



Elektronová spektra a zbarvení komplexů

- síla ligandového pole často odpovídá energii viditelného záření 13000 - 25000 cm^{-1} což vede k barevnosti většiny sloučenin přechodných kovů (v absorpčních spektrech absorpční pásy tzv. d-d přechodů)

Barva sloučeniny je dána selektivní absorpcí světelného záření různých vlnočtů. Pokud látka absorbuje v celém rozsahu tj. 13000 - 25000 cm^{-1} jeví se jako **černá**. Zbarvení je totožné s barvou propuštěného nebo odraženého světla.

V případě, že látka absorbuje přibližně monochromatické světlo, je zbarvení látky v komplementární barvě



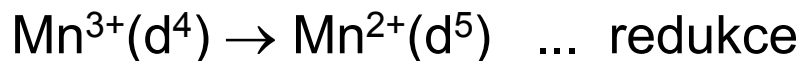
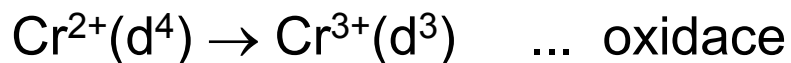
Spektrální barva	indigová	modrá	modro-zelená	zelená	žlutá	červená
Vlnočet /10^3 cm^{-1}	25	23	21	19	17.5	13
Komplementární barva	citronová	žlutá	červená	fialová	modrá	modro-zelená

Např. zbarvení derivátů kationtu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ve kterých je molekula NH_3 substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH_3 . S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	žlutý
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	červený
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	fialový
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	modrý

Oxidoredukční stálost komplexů

Z možných el. konfigurací má univerzální stabilizační vliv konfigurace d^0 a d^{10} . Ostatní závisí na symetrii a síle ligand. pole. Např. pro oktaedr. komplexy se slabým ligand. polem je velmi stálá konfigurace d^5 s vysokospinovým uspořádáním (Mn^{2+} , Fe^{3+}), nebo d^3 (Cr^{3+}). Při silném ligandovém poli je stálá konfigurace d^6 , která odpovídá obsazení všech orbitalů t_{2g} . V případě, že el. konfigurace leží mezi uvedenými, je nestálá např.:



II. B prvky

Zn



Cd

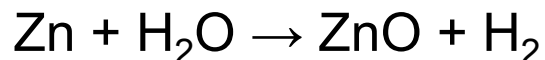


Hg

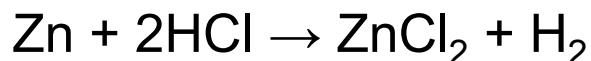


Zinek

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



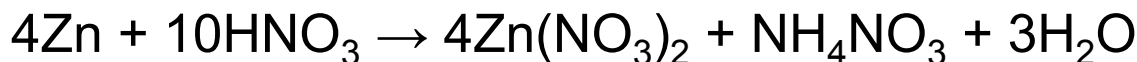
Zinek se dobře rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku:



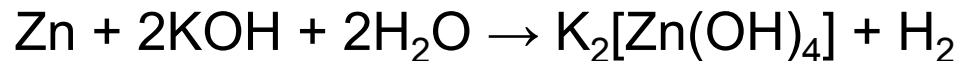
Reakce zinku s koncentrovanými oxidujícími kyselinami probíhají bez vývoje vodíku:



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



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



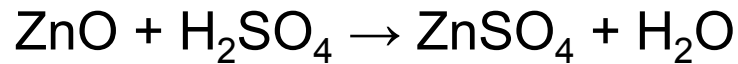
Zinek tvoří celou řadu sloučenin, ve kterých je znám pouze v oxidačním stupni II. Vodné roztoky solí zinku jsou bezbarvé s výjimkou lehce nažloutlého jodidu zinečnatého ZnI_2 , nerozpustné sloučeniny zinku jsou bílé látky, mezi barevné výjimky patří nerozpustný světležlutý chroman zinečnatý $ZnCrO_4$.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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chlorid zinečnatý ZnCl_2 je bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě i v organických rozpouštědlech, je značně hygroskopický. Slouží jako impregnační prostředek pro ochranu dřeva před plísněmi a hnilobou. Používá se také při výrobě deodorantů, v lékařství, v tisku tkanin, při výrobě organických barviv a například při naleptávání kovů při pájení. V roztoku vytváří podvojně adiční i komplexní sloučeniny.

Bromid zinečnatý ZnBr_2 se používá jako laboratorní činidlo v organické chemii, slouží jako elektrolyt v zinkobromidových bateriích a používá se k přípravě velmi hustých roztoků k vyplachům ropných vrtů.

Jodid zinečnatý ZnI_2 se používá jako stínící prostředek v průmyslové radiografii.

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

Peroxid zinku ZnO_2 se v minulosti používal jako desinfekční prostředek, v současnosti se využívá v pyrotechnice.

Hydroxid zinečnatý Zn(OH)_2 slouží k přípravě chirurgických obvazů.

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

Síran zinečnatý ZnSO_4 je bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě, známá také jako *bílá skalice* v podobě svého heptahydrátu síranu zinečnatého $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. V přírodě se vyskytuje jako nerost *goslarit*. Síran zinečnatý slouží jako součást barviv pro potisk tkanin i přípravků pro impregnaci dřeva, k přípravě lithopon, v galvanostegii, v lékařství a je základní látkou pro přípravu dalších zinečnatých sloučenin. Zředěné vodné roztoky této soli mají dezinfekční účinky. V roztoku vytváří síran zinečnatý adiční a podvojně sloučeniny. Připravuje se rozpouštěním hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého, oxidu zinečnatého nebo zinkových odpadů v kyselině sírové.

Fosfid zinečnatý ZnP_2 je perspektivním materiálem pro výrobu pokročilých fotovoltaických článků, dříve se používal jako rodenticid.

Antimonidy zinku ZnSb , Zn_3Sb_2 a Zn_4Sb_3 mají polovodivé vlastnosti a používají se v infračervených detektorech a termokamerách.

Molybdenan zinečnatý ZnMoO_4 , **chroman zinečnatý** ZnCrO_4 a **fosforečnan zinečnatý** $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ jsou jako inhibitory koroze součástí antikoročních přípravků.

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

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

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

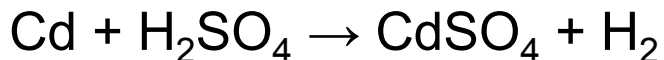
Octan zinečnatý $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ se používá se jako ochranný prostředek proti ohni, v lékařství jako kloktadlo a k omývání při kožních onemocněních.

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

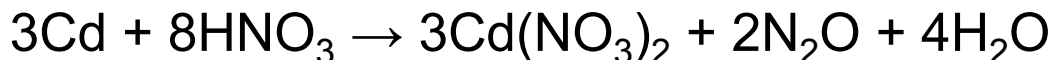
Dimethylzinek $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ je první známá organokovová sloučenina, sehrál důležitou úlohu při přípravě řady dalších organokovových sloučenin a dodnes se využívá při výrobě polovodičů.

Kadmium

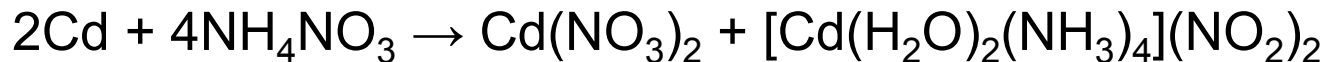
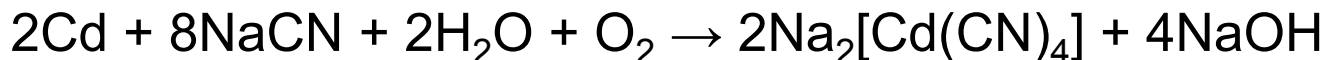
je bílý, lesklý, měkký a velmi tažný kov. Na vzduchu se kadmium pokrývá vrstvou oxidu, za vyšších teplot reaguje s halogeny. Zapáleno v atmosféře kyslíku shoří jasným červeným plamenem za vzniku hnědého oxidu kademnatého CdO. Za normálních podmínek se neslučuje s dusíkem ani s vodíkem. Snadno se rozpouští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



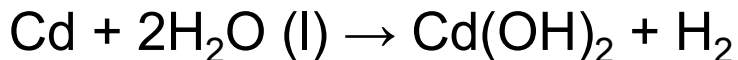
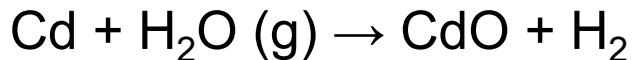
Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vývoje oxidu dusného:



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



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



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

Jedna z mála barevných sloučenin kadmia je sulfid kademnatý CdS , lehce nažloutlý je ještě bromid kademnatý CdBr_2 , většina ostatních rozpustných i nerozpustných sloučenin kadmia je bílá či bezbarvá, dokonce i rozpustný chroman kademnatý CdCrO_4 je bezbarvý s nepatrným nažloutlým nádechem - jedná se tak o jeden z mála známých prakticky bezbarvých chromanů.

Zajímavé je chování kadmia v roztocích sloučenin zlata, jako jediný neušlechtilý kov totiž kadmium **neredukuje zlato v elementární formě**, ale ve formě intermetalické sloučeniny Cd_3Au .

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

V přírodě se kadmium nachází nejčastěji jako příměs v zinkových a olověných rudách. V oxidační zóně ložisek Zn-rud vznikají také samostatné minerály kadmia (např. **kadmoselit** CdSe, **monteponit** CdO, **otavit** CdCO₃ nebo **hawleyit** CdS).

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

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

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

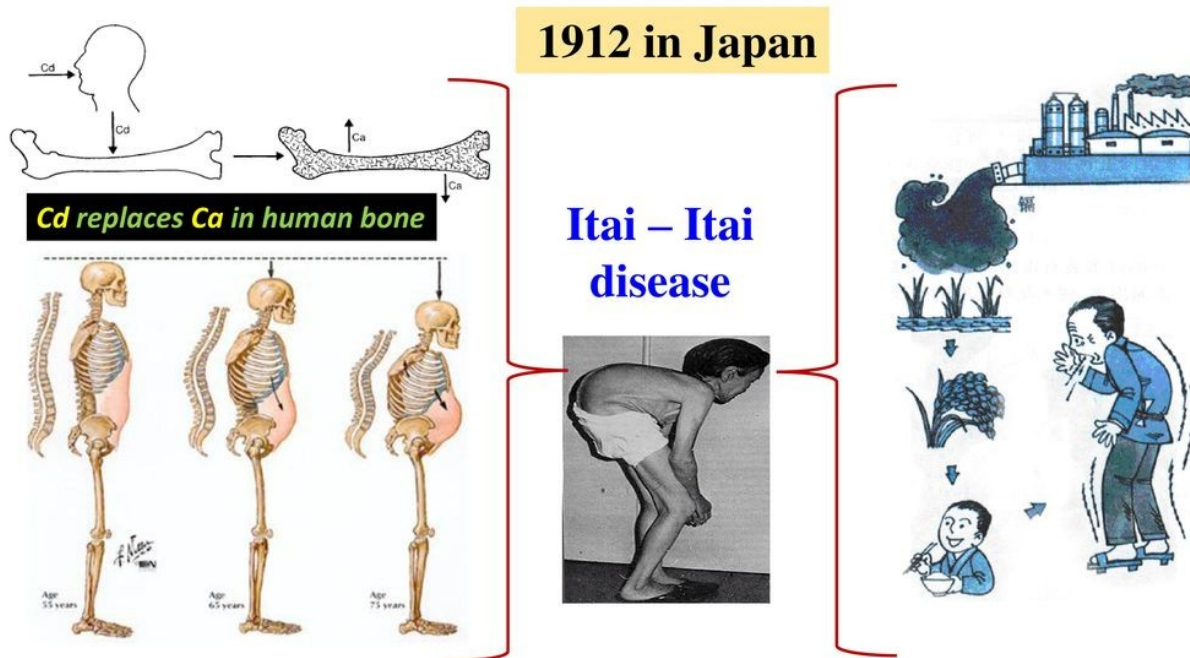
Kadmium se používá k **povrchovému pokovování** jiných kovů (především pro železo a jeho slitiny) proti korozi, k výrobě lehkotavitelných slitin, ložiskových kovů s velmi nízkým koeficientem tření a pájek. Slitina kadmia se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem **zelené zlato**.



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

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

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



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

Sulfoselenid kademnatý CdSSe slouží jako oranžový pigment.

Fluorid kademnatý CdF_2 slouží jako bezkyslíkatý zdroj kadmia ve slitinách a používá se jako činidlo v organické chemii.

Chlorid kademnatý CdCl_2 je výchozí látkou pro přípravu organokovových sloučenin kadmia.

Oxid kademnatý CdO je jako červený pigment součástí keramických glazur.

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

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

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

Síran kademnatý CdSO_4 se používal k výrobě luminoforů v zářivkách a je součástí elektrolytu Westonova normálového článku.

Chroman kademnatý CdCrO_4 se používá jako inhibitor koroze.

Wolframan kademnatý CdWO_4 slouží k výrobě detektorů gama záření.

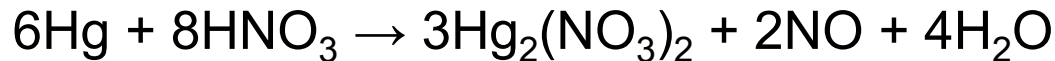
Tellurid kademnatý CdTe slouží k výrobě solárních článků.

Arsenid kademnatý CdAs se používá jako detektor infračerveného záření.

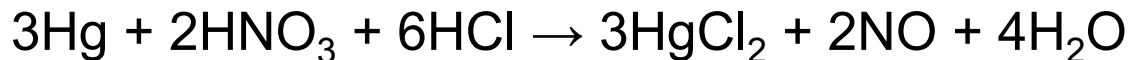
Rtuť

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

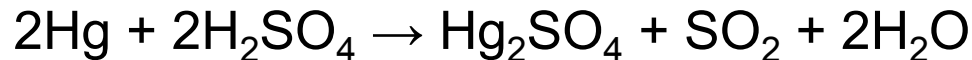
Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vzniku dusičnanu rtuťného, s koncentrovanou kyselinou reaguje za vzniku dusičnanu rtuťnatého:



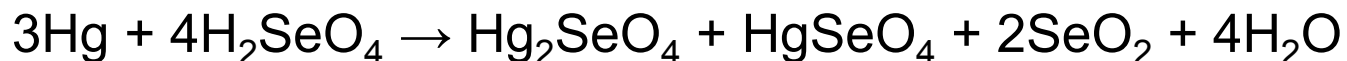
Reakce rtuti s lučavkou královskou poskytuje chlorid rtuťnatý:



Rtuť reaguje také s chladnou i horkou koncentrovanou kyselinou sírovou:



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



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



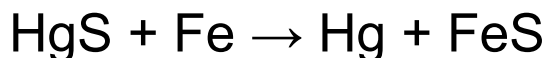
Se sírou se přímo slučuje již při teplotě 130 C, se selenem a tellurem reaguje při teplotě 600 C, s poloniem reaguje od teploty 325 C.

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

Páry rtuti jsou i v malých dávkách prudce jedovaté.

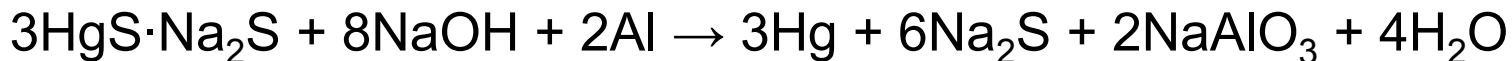
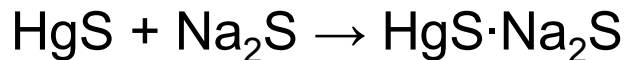
V přírodě se rtuť vyskytuje např. v minerálech **cinabarit** (*rumělka*) HgS , **livingstonit** HgSb_4S_8 , **laffittit** AgHgAsS_3 , **coloradoit** HgTe , **montroydit** HgO , **tiemanit** HgSe , **grumiplucit** HgBi_2S_4 .

Výroba rtuti se v minulosti nejčastěji prováděla **oxidačním pražením cinabaritu** v různých typech šachtových, stříškových nebo rotačních pecí, kdy při teplotách nad 450 C dochází k tepelnému rozkladu HgS na rtuť a SO₂ s následnou kondenzací kovové rtuti. V současnosti jsou tyto pece nahrazovány fluidními pecemi. Bohaté rudy se mohou pražit také bez přístupu vzduchu v retortách, rtuť se z cinabaritu vyredukuje pomocí přídatku železa nebo vápna:



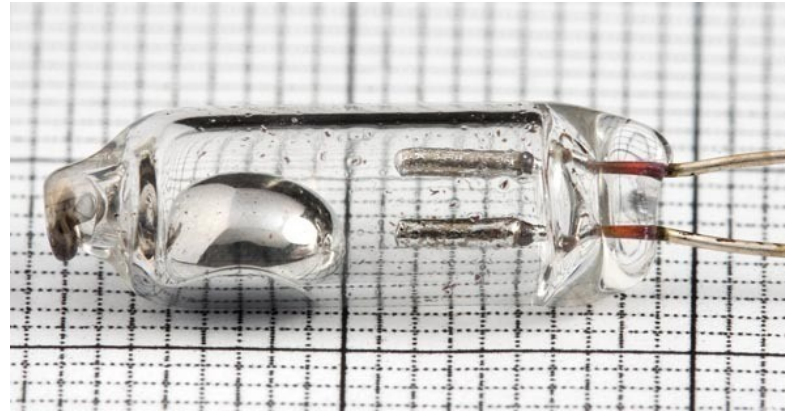
Rtuť vyrobená ve všech typech pecí obsahuje malý podíl olova a zinku a musí se **rafinovat** promýváním zředěnou kyselinou dusičnou nebo opakovanou destilací.

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



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

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



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

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



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

Technicky významné je využití rtuti ve formě amalgámů.

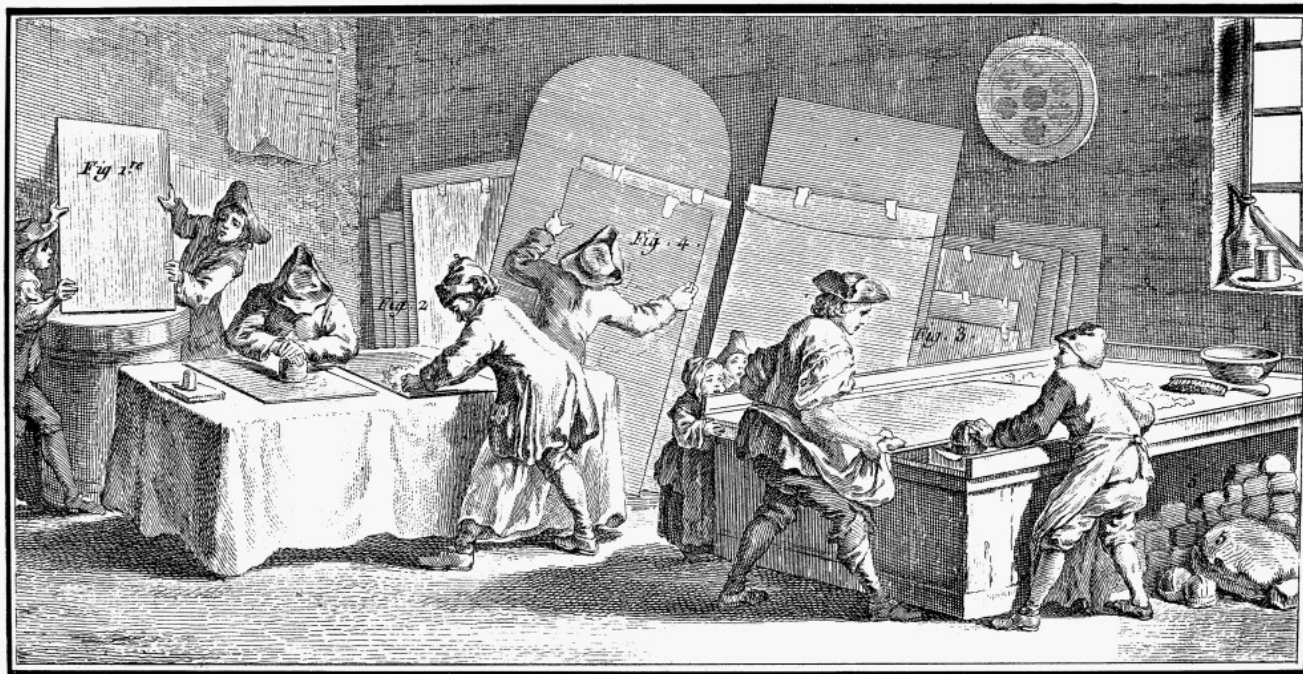
Amalgámy dentální jsou používány v *zubním lékařství* jako velmi odolná výplň zubu po odstranění zubního kazu. V současné době se používají amalgámy, které vzniknou smísením rtuti se slitinou stříbra, mědi a cínu.



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

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

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



Léčebné přípravky na bázi rtuti, především rtuťová mast (šedá mast), byly popsány již v arabském světě Avicennou v díle Kánon medicíny.

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

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



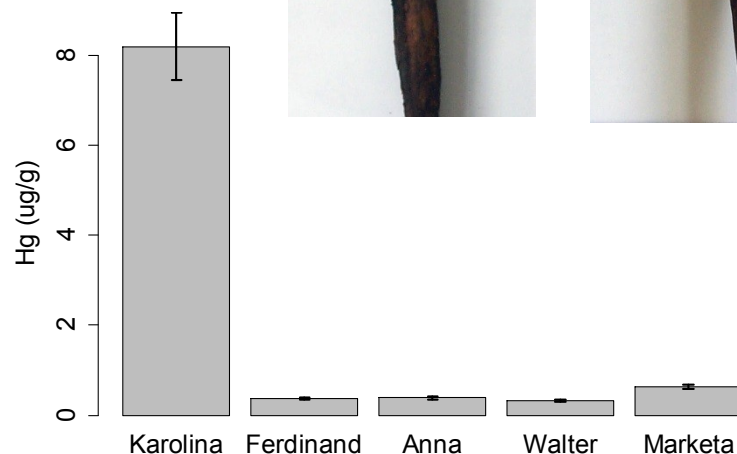
Paracelsus (1493-1541)

Doklad léčby rtutí

Kněžna Karolina Maxmiliána Dietrichsteinová trpěla nějakou blížie neurčenou, a na kosterních pozůstatcích nezjistitelnou, chorobou (uvažuje se o tzv. „rychlých souchotinách“).



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



Chlorid rtuťný, *kalomel*, Hg_2Cl_2 je bílá krystalická látka velmi málo rozpustná ve vodě. Je sice toxický jako všechny soli rtuti, ale vzhledem k nízké rozpustnosti se jen velmi obtížně může dostat z trávicího traktu do krevního řečiště. V dřívějších dobách byl dokonce medicínsky využíván jako projímadlo. Značný význam má však kalomel v analytické chemii (kalomelová referenční elektroda).

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

Chlorid rtuťnatý, *sublimát*, HgCl_2 je ve vodě velmi dobře rozpustná a současně *mimořádně toxická*. HgCl_2 v roztoku prakticky vůbec nedisociuje jako běžné iontové soli, ale v roztoku se nacházejí pouze solvátované molekuly HgCl_2 . Sublimát byl dříve používán jako součást jedů na hlodavce a k moření obilí, kdy byla ta část obilí, která byla určena pro setí na příští rok, napuštěna roztokem sublimátu a tak chráněna před hlodavci. Občas však docházelo k tragickým omylům, kdy se takto ošetřené obilí dostalo do mlýna a pak sloužilo ke konzumaci v pečivu. Také se dříve používal pro povrchovou dezinfekci papíru včetně tapet.

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

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

Azid rtuťný HgN_3 má silně explozivní vlastnosti a používá se k výrobě rozbušek.

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

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

Síran rtuťnatý HgSO_4 jako žlutý pigment a katalyzátor některých organických reakcí (*výroba acetaldehydu hydratací acetyleny*),

Jodid rtuťnatý HgI_2 a **chlorid-amid rtuťnatý** $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ (*bílý precipitát*) se používají v kožním lékařství.

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

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

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

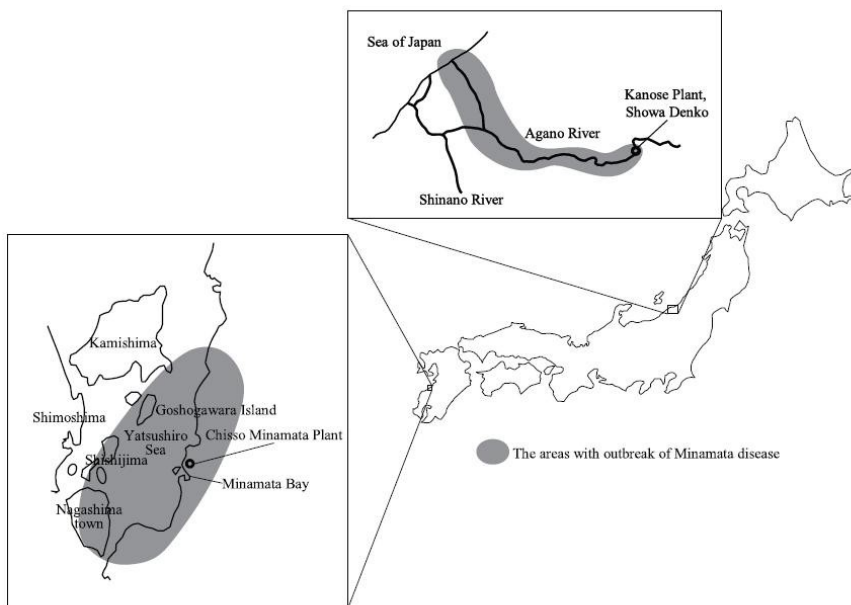
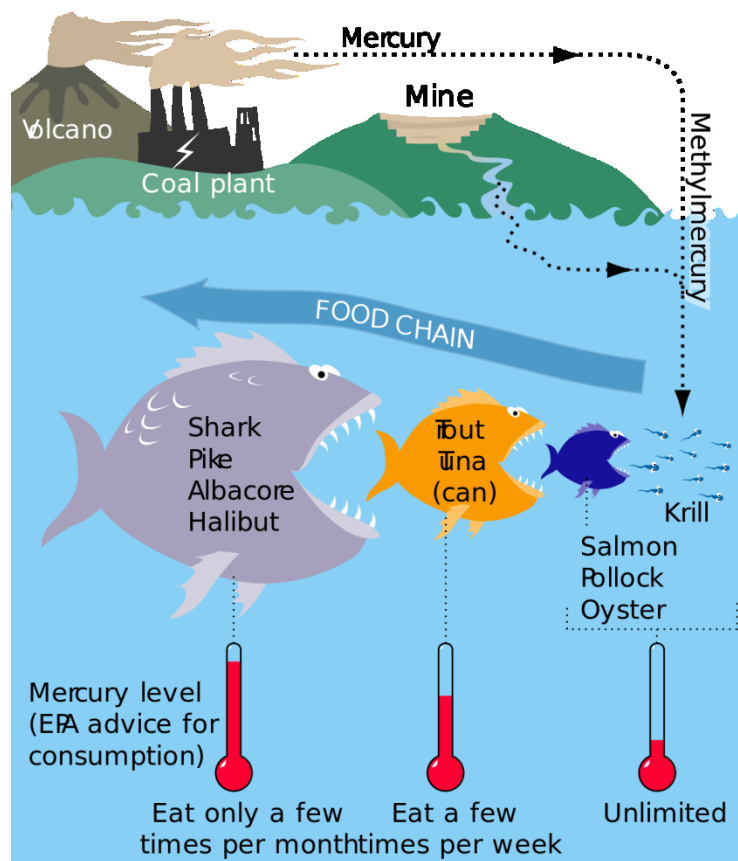


Fig. 1 Map of areas with outbreak of Minamata disease in Japan.



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

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

