

C, Si

1 I A	2 II A
Vodík 1 H 1,00794(7)	
Lithium 3 Li 6,941(2)	Beryllium 4 Be 9,012182(3)
Sodík 11 Na 22,989770(2)	Hořčík 12 Mg 24,3050(6)
Draslík 19 K 39,0983(1)	Vápník 20 Ca 40,078(4)
Rubidium 37 Rb 85,4678(3)	Stroncium 38 Sr 87,62(1)
Cesium 55 Cs 132,90545(2)	Baryum 56 Ba 137,327(7)
Francium 87 Fr (223,0197)	Radium 88 Ra (226,0254)

3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 I B	12 II B
------------	-----------	----------	-----------	------------	-----------	-----------	------------	-----------	------------

Skandium 21 Sc 44,955910(8)	Titan 22 Ti 47,867(1)	Vaned 23 V 50,9415(1)	Chrom 24 Cr 51,9961(6)	Mangan 25 Mn 54,938049(9)	Železo 26 Fe 55,845(2)	Kobalt 27 Co 58,933200(9)	Nikl 28 Ni 58,6934(2)	Měď 29 Cu 63,546(3)	Zinek 30 Zn 65,39(2)
Yttrium 39 Y 88,90585(2)	Zirkonium 40 Zr 91,224(2)	Niob 41 Nb 92,90638(2)	Molybden 42 Mo 95,94(1)	Technecium 43 Tc (98,9063)	Ruthenium 44 Ru 101,07(2)	Rhodium 45 Rh 102,90550(2)	Palladium 46 Pd 106,42(1)	Stříbro 47 Ag 107,8682(2)	Kadmium 48 Cd 112,411(8)
57-70 Lantha- noidy	Hafnium 72 Hf 178,49(2)	Tantal 73 Ta 180,9479(1)	Wolfram 74 W 183,84(1)	Rhenium 75 Re 186,207(1)	Osmium 76 Os 190,23(3)	Iridium 77 Ir 192,217(3)	Platina 78 Pt 195,078(2)	Zlato 79 Au 196,96655(2)	Rtuť 80 Hg 200,59(2)
89-102 Akti- noidy	Rutherfordium 104 Rf (261,110)	Dubnium 105 Db (262,1144)	Seaborgium 106 Sg (263,1186)	Bohrium 107 Bh (264,12)	Hassium 108 Hs (265,1306)	Melitnerium 109 Mt (268)	Ununnilium 110 Uun (269)	Ununium 111 Uuu (272)	Ununbium 112 Uub (277)

13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 0
					Helium 2 He 4,002602(2)
Bor 5 B 10,811(7)	Uhlík 6 C 12,0107(8)	Dusík 7 N 14,00674(7)	Kyslík 8 O 15,9994(3)	Fluor 9 F 18,9984032(5)	Neon 10 Ne 20,1797(6)
Hliník 13 Al 26,981538(2)	Křemík 14 Si 28,0855(3)	Fosfor 15 P 30,973761(2)	Síra 16 S 32,066(6)	Chlor 17 Cl 35,4527(9)	Argon 18 Ar 39,948(1)
Gallium 31 Ga 69,723(1)	Germanium 32 Ge 72,61(2)	Arsen 33 As 74,92160(2)	Selen 34 Se 78,96(3)	Brom 35 Br 79,904(1)	Krypton 36 Kr 83,80(1)
Indium 49 In 114,818(3)	Cín 50 Sn 118,710(7)	Antimon 51 Sb 121,760(1)	Tellur 52 Te 127,60(3)	Jod 53 I 126,90447(3)	Xenon 54 Xe 131,29(2)
Thallium 81 Tl 204,3833(2)	Olovo 82 Pb 207,2(1)	Bismut 83 Bi 208,98038(2)	Polonium 84 Po (208,9824)	Astat 85 At (209,9871)	Radon 86 Rn (222,0176)

14. skupina – 4 valenční elektrony

konfigurace $ns^2 np^2$

Prvek	X	I^1 [kJ mol ⁻¹]	ρ [g cm ⁻³]	$b. t.$ [°C]	$b. v.$ [°C]	r [pm]
C	2,5	1090	2,2 – 3,5	3820	5100	77
Si	1,7	786	2,3	1690	2970	111

C $2 \cdot 10^{-2} \%$; **Si** 25,7 %

Oxidační číslo

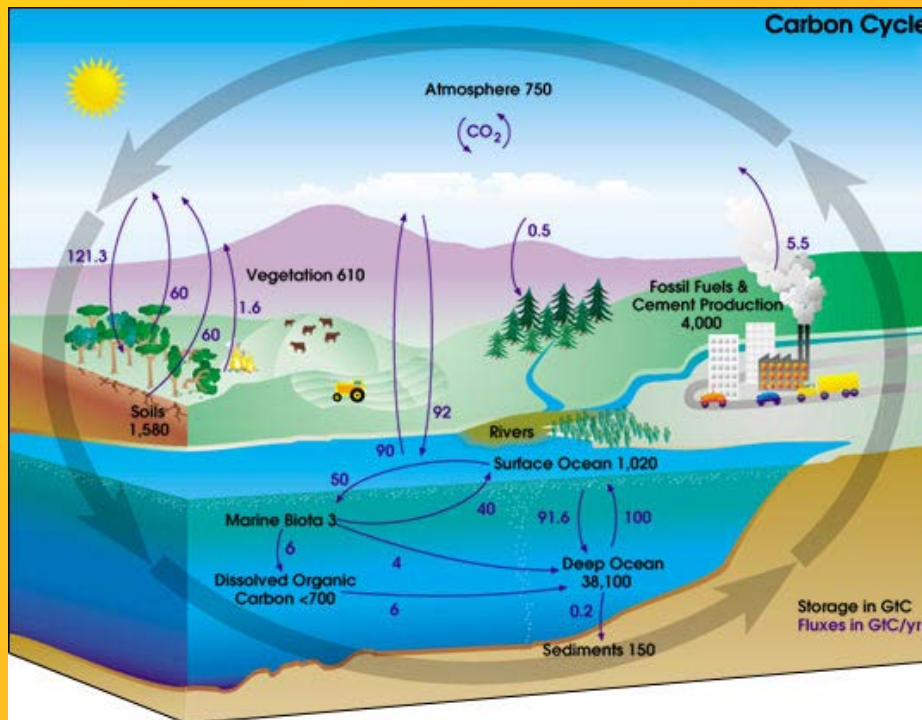
C: -4, +2, +4

Si: -4, +4

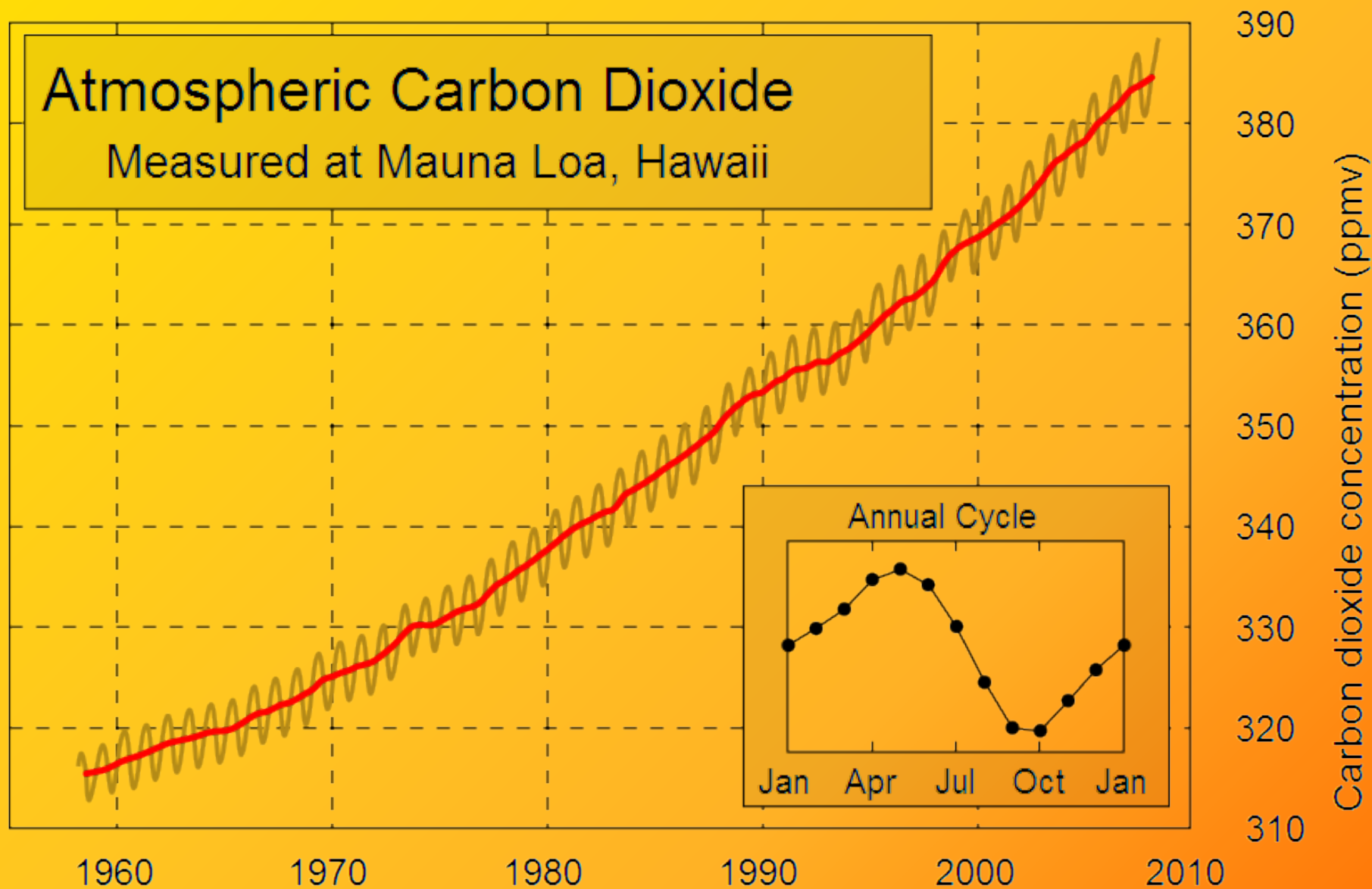
Obecné informace

- 98,9 % ^{12}C a 1,1 % ^{13}C , stopy ^{14}C (β -zářič)
 $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, $T_{1/2} = 5715$ let (datování – radiouhlíková met., do 50 000 let)
- obsah CO_2 v ovzduší 400 ppm (0,04 %)
- ^{28}Si (92 %), ^{29}Si (5 %), ^{30}Si (3 %)

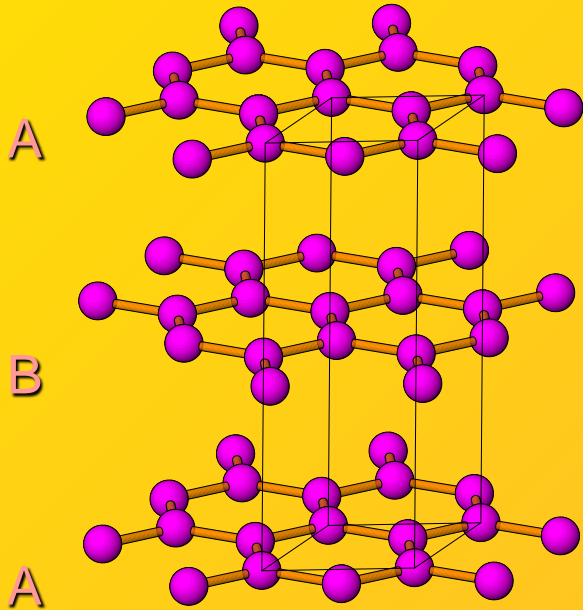
Přírodní zdroje: MgCO_3 – magnesit, CaCO_3 – vápenec, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – dolomit, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – trona



- několik krystalových modifikací
- nejznámější **grafit** a **diamant**, v poslední době i **fullereny** a **grafen**



grafit (α - ABA a β - ABC)



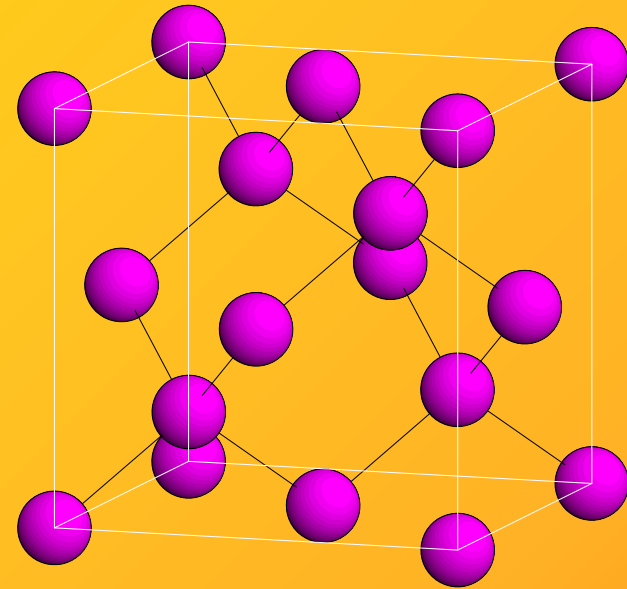
$$L(\text{C}-\text{C})_{\text{intra}} = 1,415 \text{ \AA}$$

$$L(\text{C}-\text{C})_{\text{inter}} = 3,354 \text{ \AA}$$



- dobrý **vodič tepla a elektřiny**
- anizotropie fyzikálních vlastností
- **reaktivnější, měkký (0,5-1)**
- i delokalizované π -vazby

diamant



$$L(\text{C}-\text{C}) = 1,545 \text{ \AA}$$

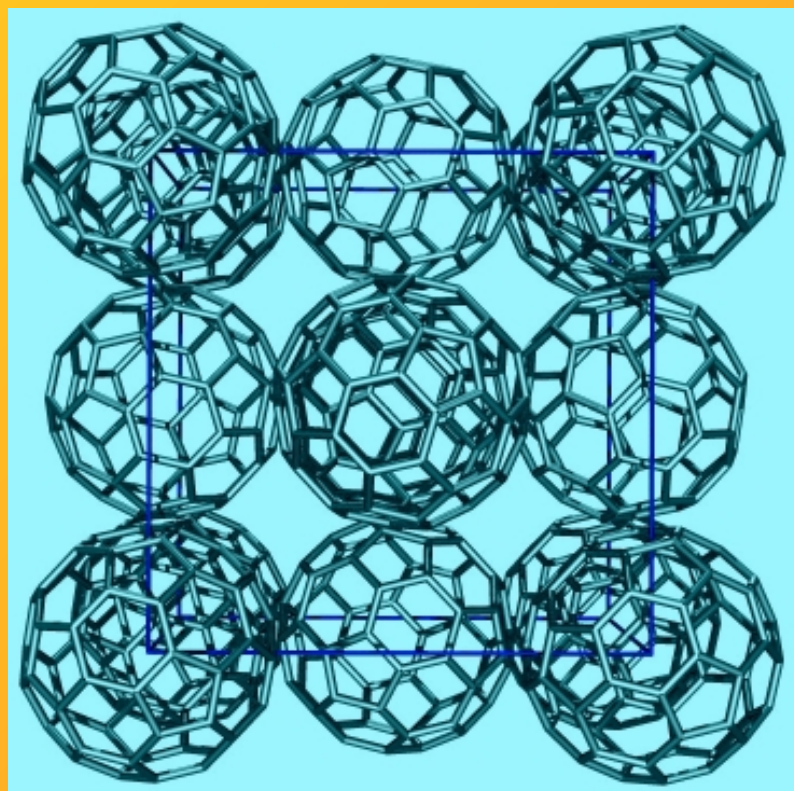
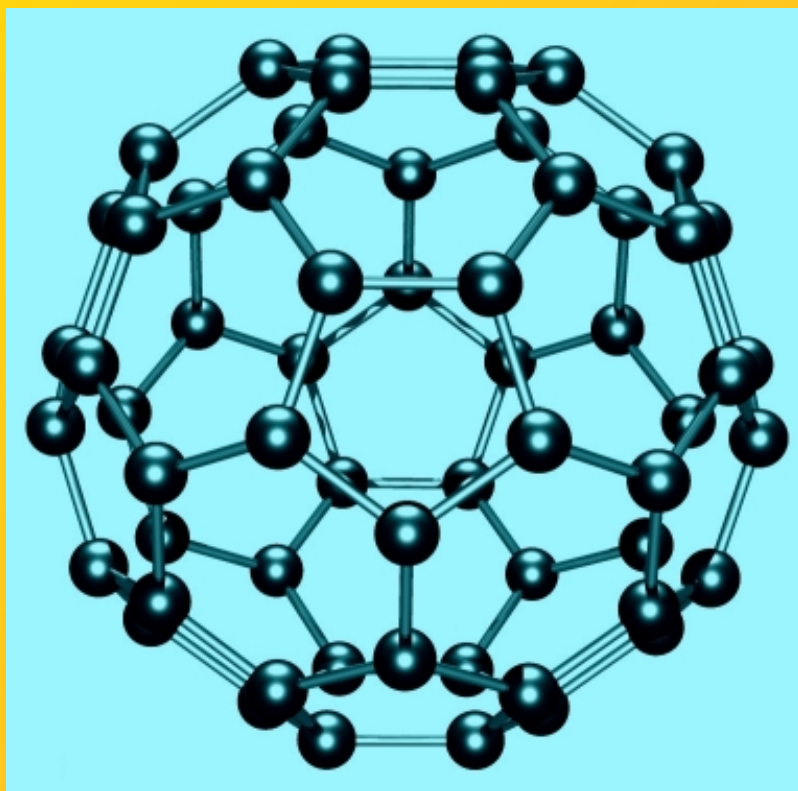
$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$$

$$H^0 = -2,9 \text{ kJ}$$

- elektrický izolant, výborný **vodič tepla**
- vysoký index lomu
- **tvrdý (Mohs 10)**
- pouze jednoduché vazby

Fullereny

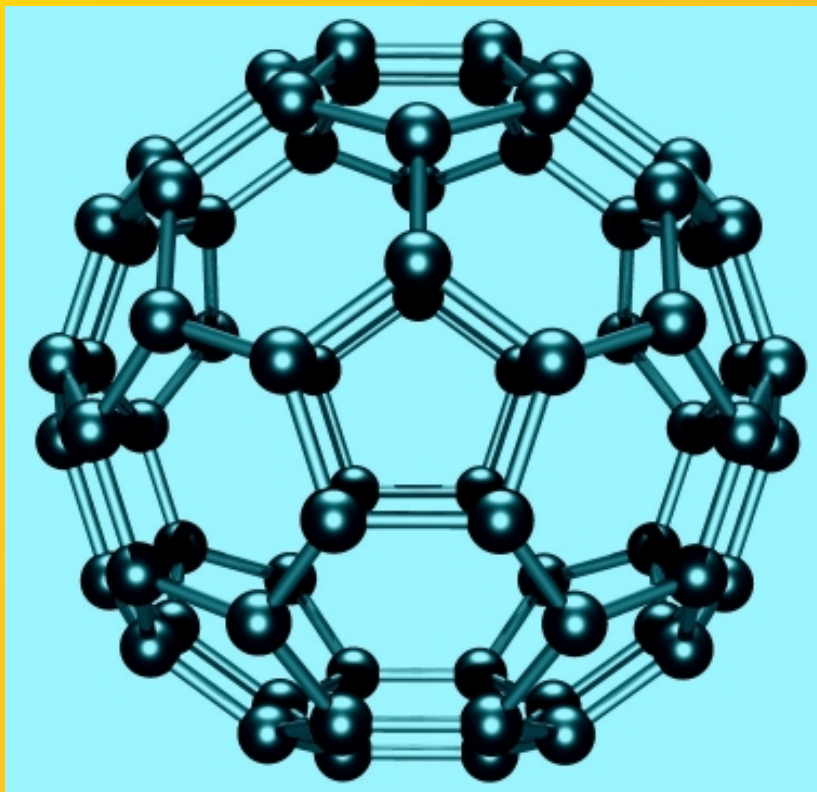
- kulovité útvary složené z **pěti- a šestičlenných cyklů** uhlíku
- spíše izolované dvojné π -vazby (nedelokalizované)
- C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{84}
- extrahovány z grafitických **sazí** – elektrický oblouk mezi grafitovými elektrodami v heliové atmosféře (extrakce C_{60} a C_{70} hexanem nebo benzenem – barevné roztoky)



Fulleren C_{60}

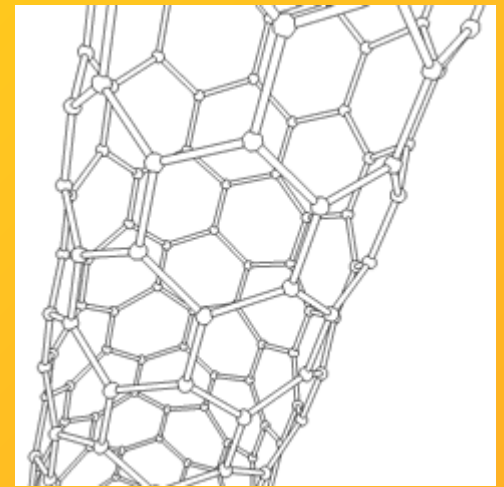
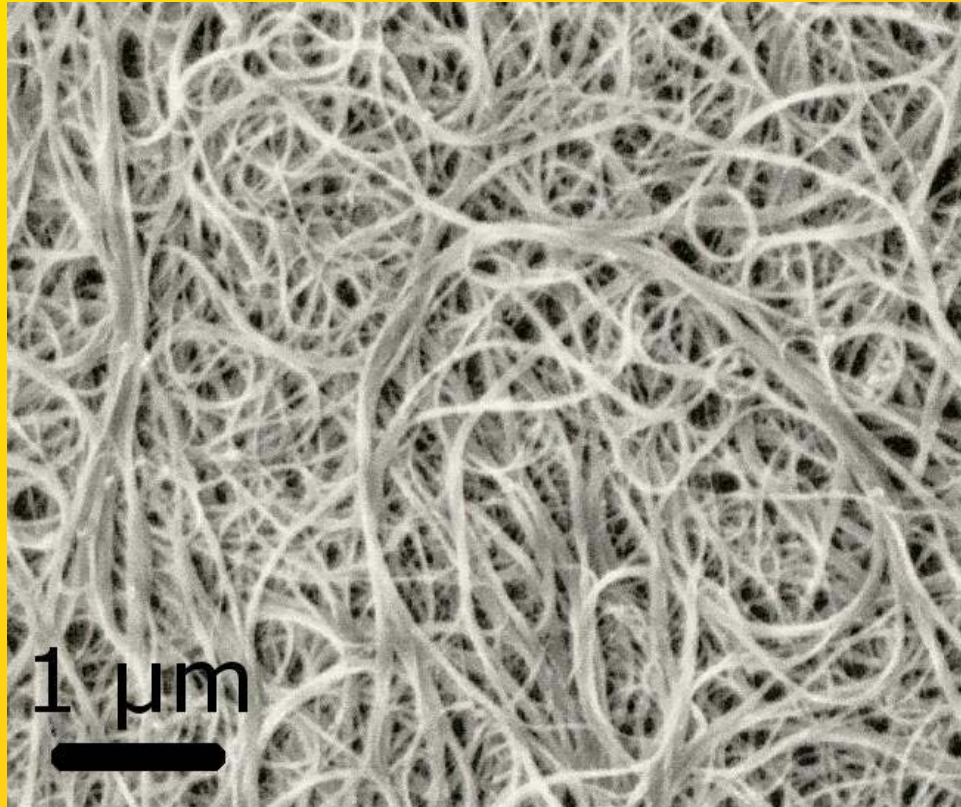
Fullereny

- **hydrogenační** reakce (vznik HC_{60}^+ nebo $\text{C}_{60}\text{H}_{32}$)
- **halogenační** reakce – produkty záleží na podmínkách (vznik např. C_{60}Cl_6 , $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$, C_{60}Br_8 apod.), často dochází k **deformaci** výchozího tvaru fullerenu
- reakce **dvojných vazb** – cykloadiční reakce, adice O_2 nebo O_3
- elektrochemická **redukce** – vznik **fulleridových** aniontů např. C_{60}^{n-} ($n = 1-6$), některé mají supravodivé vlastnosti

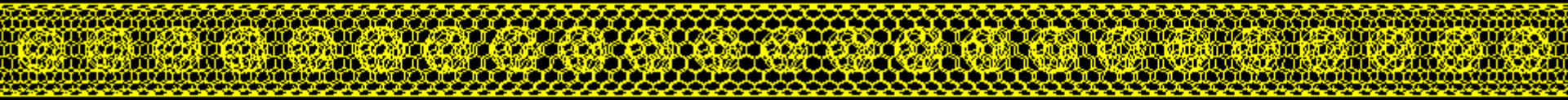


Fulleren C₇₀

uhlíkové nanotrubičky



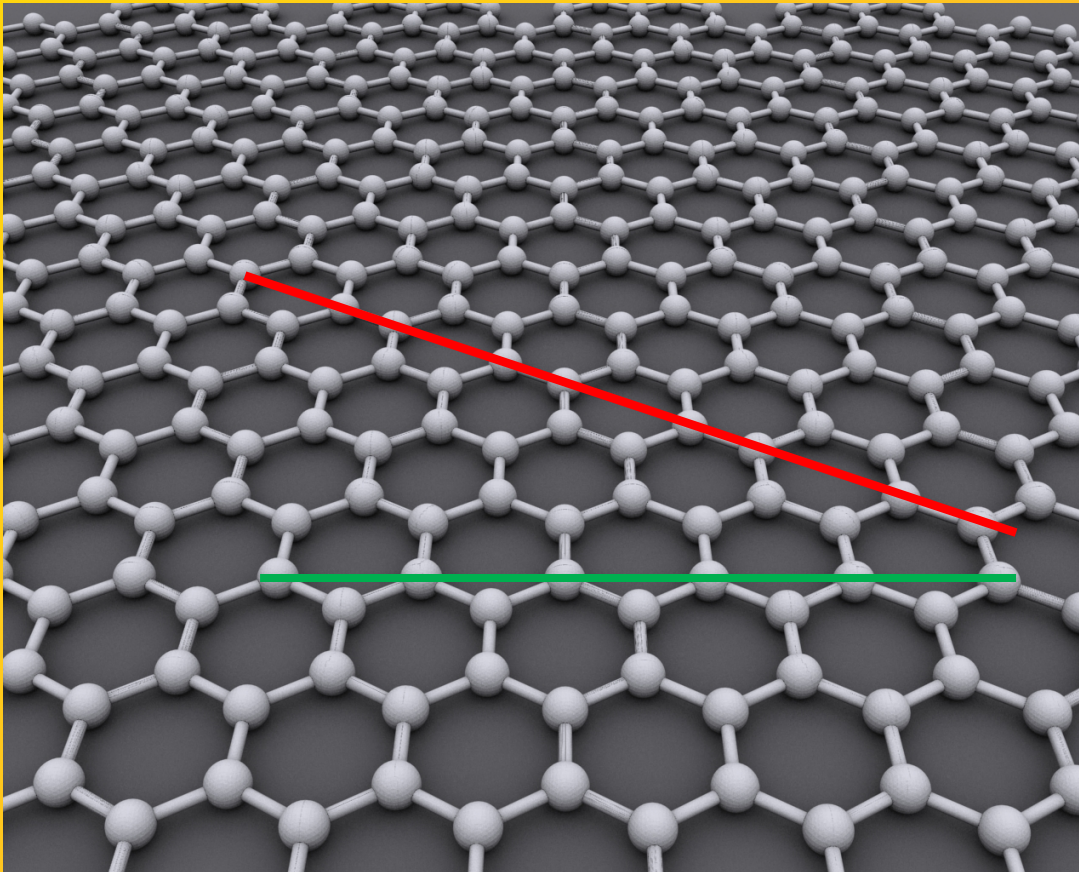
- složené pouze z 6-členných kruhů



Grafen

nanomateriál - **jednotlivá vrstva** (tloušťka jednoho atomu) separovaná z grafitu
fyzikální vlastnosti – odlišné od grafitu – **průhledný, polovodič** s nulovým zakázaným pásem, elektrony se při průchodu vrstvami chovají jako nehmotné částice

- elektrické a mechanické vlastnosti záleží na způsobu **zakončení okraje**



- chemie ještě v počátcích
(hydrogenace, oxidace)

- **Si** – polokov, polovodič, **tvrdost 7**
- vcelku nereaktivní, s vodou reaguje až za žáru (jako C)



- **C** – nekov, redukční činidlo jako Si ale lepší



Uhlík vs. Křemík

- křemík – dostupné **d-orbitaly** (6 vazeb) vs. uhlík (4 vazby)
- **řetězení uhlíku** – jednoduché i **násobné vazby** (slabé vazby Si-Si, podobně i vazby Si-H (slabé, reaktivní) vs. C-H (stabilní uhlovodíky))
- **delokalizace** π -elektronů pouze u uhlíku
- velmi stabilní vazby **Si-O** (křemičitany, SiO_2), i když pevná je i vazba C-O
- křemičitany vs. karboxylové kyseliny (u druhého prvku neexistují)
- analogické sloučeniny často silně odlišné, např. CO_2 a SiO_2

Výroba a použití

- **uhlík** se vyrábí z přírodních zdrojů (surový – grafit i diamanty, uhlí, ropa, fullereny extrakcí ze sazí, grafen např. exfoliací z grafitu)
- **křemík** pak např. redukcí uhlíkem



- superčistý **Si** se priprav. redukcí $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ a následnou zonální tavbou
- využití má pak především v elektronice
- **grafit** se používá jako tuha, elektrody, mazadla, pigmenty, moderátor v JE, **diamanty** jako drahokamy a průmyslové jako brusivo, **fullereny** – hudba budoucnosti (transport léčiv, vlákna)



C



Si

Sloučeniny

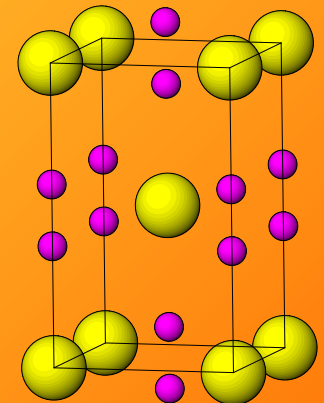
C

Sloučeniny grafitu

- **interkalátové sloučeniny** (např. MC_8 , MC_{16} , C_8Br) – vmezeření atomů (alkalické kovy) nebo molekul (halogenidy, např. $FeCl_3$, BCl_3 , a jiné sloučeniny) mezi vrstvy uhlíku - zpravidla **zvýšení vodivosti** oproti grafitu
- **fluoridy grafitu** (C_xF_y)
- „**oxidy grafitu**“ (C_xO_y) - působením oxidačních činidel ($KClO_3$, $KMnO_4$), **nevodivý** s vrstevnatou strukturou
- reakce s **oxidačními činidly** (např. horká konc. HNO_3 – kyselina mellitová)

Karbidy

- binární sloučeniny uhlíku s elektropozitivnějšími prvky
- acetylenová lampa aneb „**Kape ti na karbid?**“



Iontové – nejčastěji acetylidy (soli acetyleny) $|\text{C} \equiv \text{C}|^{2-}$

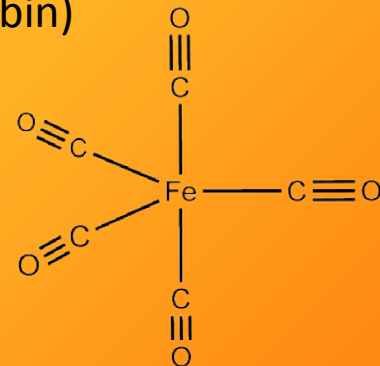
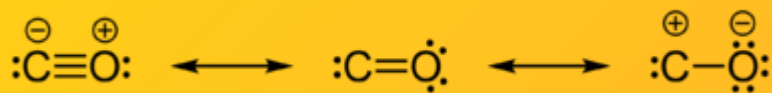


Kovalentní – SiC , struktura diamantu, Be_2C , Al_4C_3 , B_4C

Intersticiální karbidy – často struktura kovu a uhlík je v mezerách mezi atomy kovu- TiC , MoC , VC , V_3C

Oxidy a sulfidy

CO – bezbarvý, bez zápachu, **toxický**, výborný **ligand** (hemoglobin)



- **nereaguje** s H_2O (velmi málo rozpustný), není anhydridem HCOOH ani jiné



CO₂ – bezbarvý, štiplavý, snadno se zkapalní, sublimuje (-78,5 °C)



- **nejstálejší oxid uhlíku, rozpustný ve vodě**, velmi slabé oxidační činidlo
- je anhydridem kyseliny uhličitě

H₂CO₃ - v rovnováze s **CO₂·xH₂O** – nelze izolovat, celkově slabá kyselina



- uhličitany tvoří většina kovů v oxid. stavech +I a +II
- uhličitany (kromě uhl. alkalických kovů) se před bodem tání **rozkládají**
- uhličitany ve vodě reagují silně alkalicky, hydrogenuhličitany slabě zásaditě – oboje se rozkládají účinkem silnějších kyselin (uvolnění CO₂)

HCO₃⁻ - ve vodě většinou rozpustné, méně NaHCO₃ a Ca(HCO₃)₂

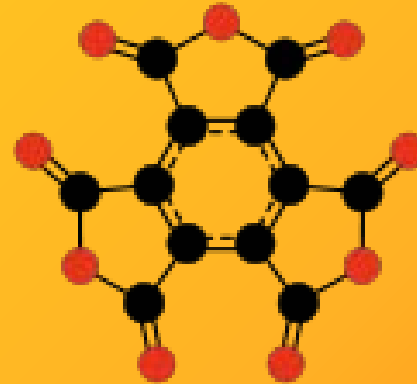
CO₃⁻ - jen alkal. kovů dobře rozpustné, mimo Li₂CO₃ (málo), nerozp. CaCO₃

Další oxidy

C₃O₂ – suboxid uhlíku („anhydrid“ kyseliny malonové – (HOOC – CH₂ – COOH))



C₁₂O₉ – anhydrid kyseliny mellitové



CS₂

- bezbarvá toxická aromatická kapalina, mísí se s org. rozpouštědly, ale ne s vodou
- na vzduchu hoří na CO₂ a SO₂



Sloučeniny s halogeny



- bezbarvý, inertní a těžký plyn



- bezbarvá, těžká kapalina s vysokým indexem lomu



- dále existují i CBr_4 , CI_4 a i směsné halogenderiváty $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$ (CHCl_3 – chloroform, CH_2Cl_2 – dichlormethan) také vyšší halogenované uhlovodíky př. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (symetrický či nesymetrický dichlorethan)



- polymerací vzniká **teflon**



- nejedovaté, nereaktivní, vysoká výparná tepla (chladící médium v ledničkách, hnací plyny), ničí ozon



- bezbarvý, dusivý, silně jedovatý plyn, vzniká reakcí CO a Cl₂
- vodou se pomalu rozkládá (v tom spočívá jeho toxicita)
- používá se v organické syntéze



Organické látky

- s vodíkem tvoří uhlík velké množství sloučenin – **organická chemie**

CO(NH₂)₂ - močovina



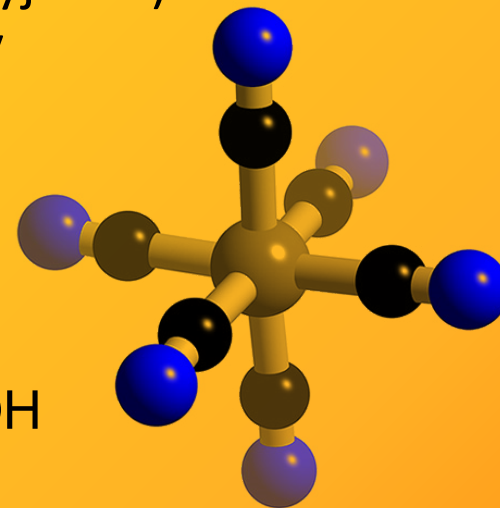
- první uměle připravená organická látka (1773)
- tvoří bezbarvé krystalky (existuje i **CS(NH₂)₂**)

HCN

- bezbarvá kapalina (b. v. = 26 °C), silně jedovatá, je výrazně cítit po hořkých mandlích
- výborné rozpouštědlo (vysoká permitivita)
- ve vodném roztoku (dobře rozpustný) je to slabá kyselina, polymeruje (nutné stabilizovat):



- používá se v organické syntéze vyrábí se z něj methylmetakrylát ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$), acetonitril (CH_3CN) a NaCN
- alkalické kyanidy jsou rozpustné, jiné ne ($\text{Hg}(\text{CN})_2$ – výjimka)
- v nadbytku CN^- ale často vznikají rozpustné komplexy
- CN^- důležitý ligand, váže se **vždy přes uhlík**
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- Kyanidová metoda získávání zlata



$(\text{CN})_2$ - dikyan

- bezbarvý toxický plyn, termicky stabilní
- v kyslíku hoří plamenem o teplotě **4550 °C** (2. nejteplejší po dikyanoacetylenu $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 4990 °C)
- využívá se v organické syntéze (a např. jako stabilizátor nitrocelulosy)



HOCN

kys. kyanatá

HNCO

izokyanatá

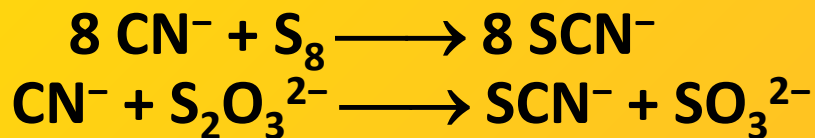
HCNO

fulminová

- fulmináty především s d-prvky jsou nestálé a explozivní

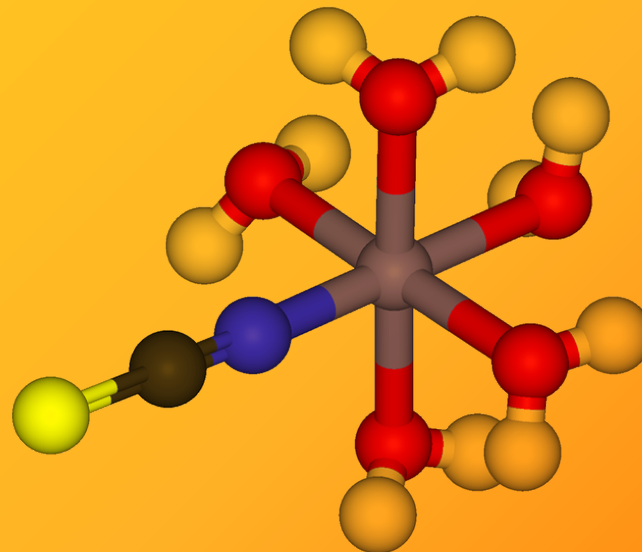
SCN⁻ (thiokyanáty, rhodanidy)

- ligand (váže se přes síru i dusík)



Důkaz Fe³⁺ reakcí s SCN⁻:

anion pentaqua-(thiokyanato-N)železitanový
(červený)



Pseudohalogenidy

- podobné chování jako halogenidy (stabilní anionty, sloučeniny s podobným chováním, tvorba částic X₂)
- kyanidy, kyanatany, thiokyanatany, azidy...

Sloučeniny křemíku

- možnost využití **d-orbitalů** (křemen, křemičitany)
- velká afinita ke **kyslíku**, vysoká pevnost vazby Si-O

Silicidy

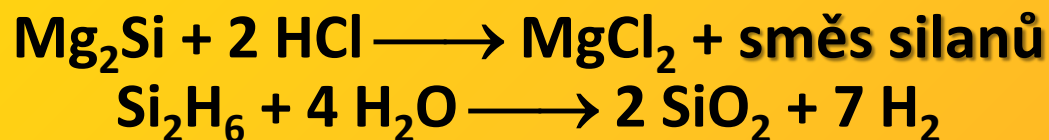
- podobají se spíše boridům, než karbidům
- stechiometrie **M_6Si** až **MSi_6**
- vznikají buď přímou reakcí prvků, či reakcí kovu s **SiO_2**

SiC

- karborundum, brusný materiál, tvrdost 9,5
- vyrábí se reakcí **C** s **SiO_2**

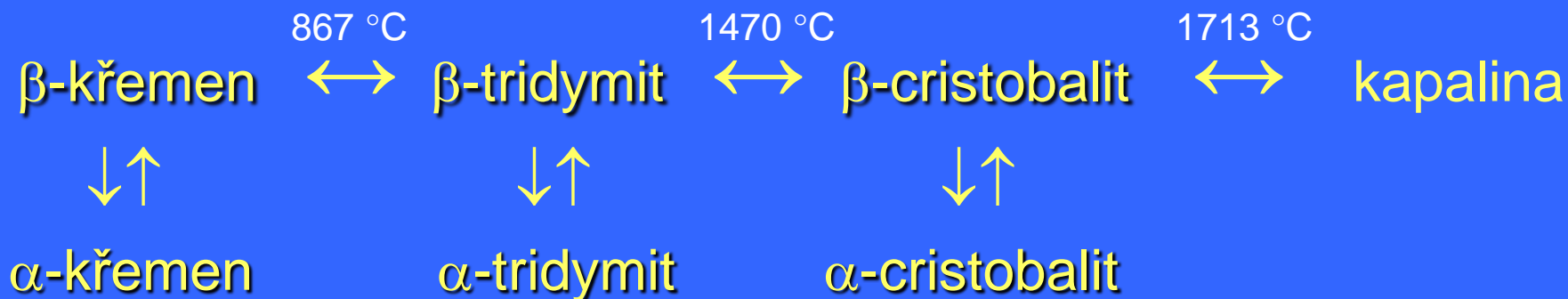
Silany - $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1 - 8$)

- analogy alkanů, termicky méně stabilní, **reaktivnější**
- vodou se snadno hydrolyzují

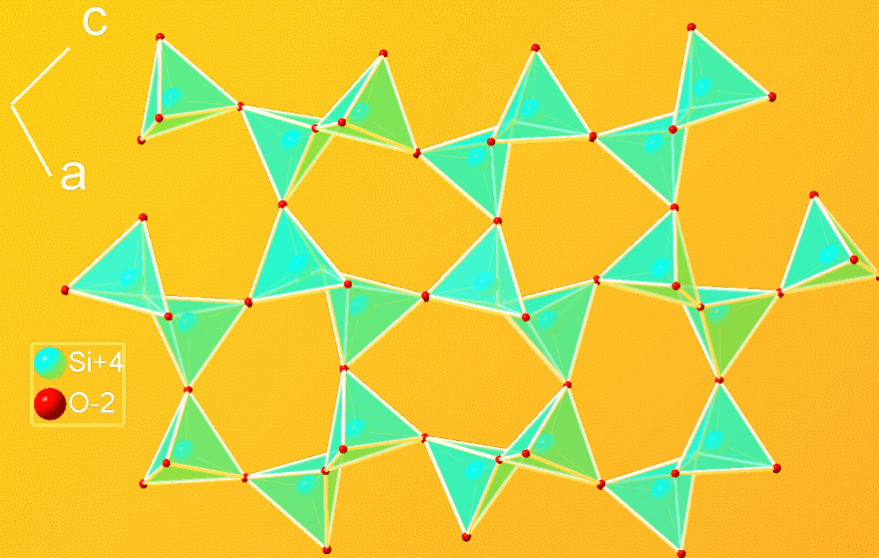


SiO_2

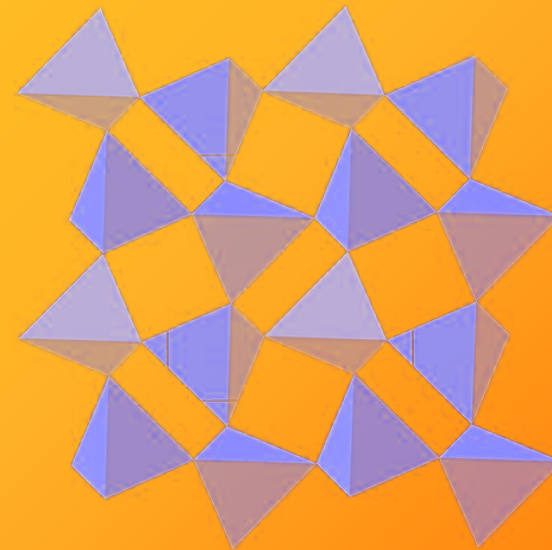
- pevná, těžkotavitelná látka, prostorová struktura (srovnej CO_2)
- **tetraedr SiO_4** - základní stavební jednotka SiO_2 i (hlinito)křemičitanů
- jednotlivé modifikace se liší způsobem spojení **tetraedrů SiO_4**
- nejznámější krystalové modifikace: **křemen, tridymit, cristobalit**



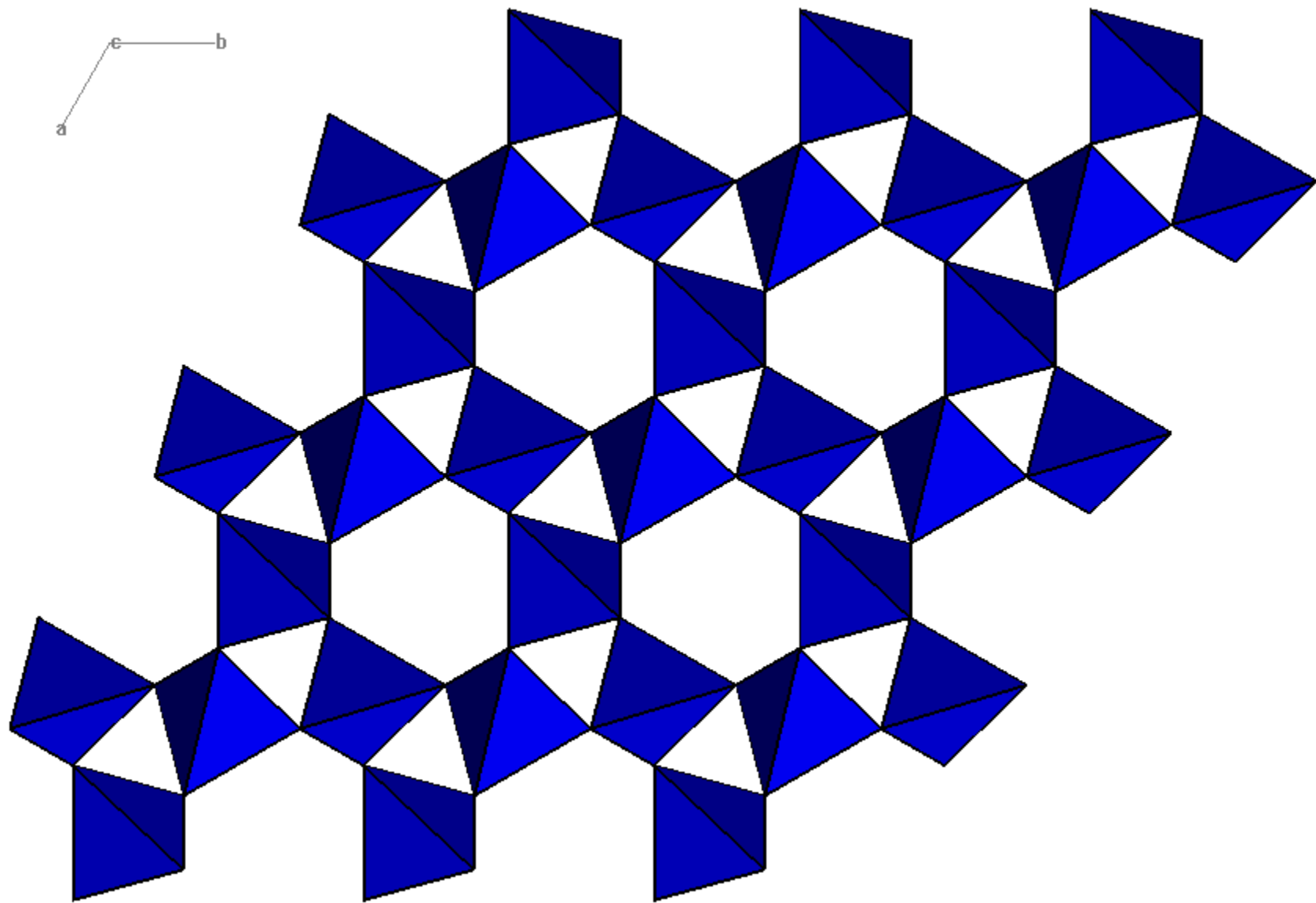
- křemen je opticky aktivní, piezoelektrický materiál, nereaktivní (mimo **HF**)
- tavením a následným ztuhnutím vzniká vysoce odolné sklo (malá teplotní roztažnost a chemická netečnost)
- v přírodě se nachází mírně znečištěný (**písek**), čirý jako **křišťál**, či různě zbarvený (záhněda, ametyst, citrín), částečně hydratovaný (opál, chalcedon, achát...)



tridymit



cristobalit



křemen

SiS₂

- vodou se rozkládá na **SiO₂** a sulfan
- vzniká přímou reakcí prvků
- *struktura*: hranou spojené tetraedry **SiS₄**

Halogenidy

- formálně deriváty silanů (buď se silany zcela halogenují či jen částečně)

SiF₄

- vyrábí se s **SiO₂** fluorací **HF** v přítomnosti **H₂SO₄** (odstraňuje vznikající vodu)
- s vodou pak dává kyselinu hexafluorokřemičitou



- s hydroxidy vznikají soli této kyseliny
- zahříváním vzniká **SiF₄** a **MF**



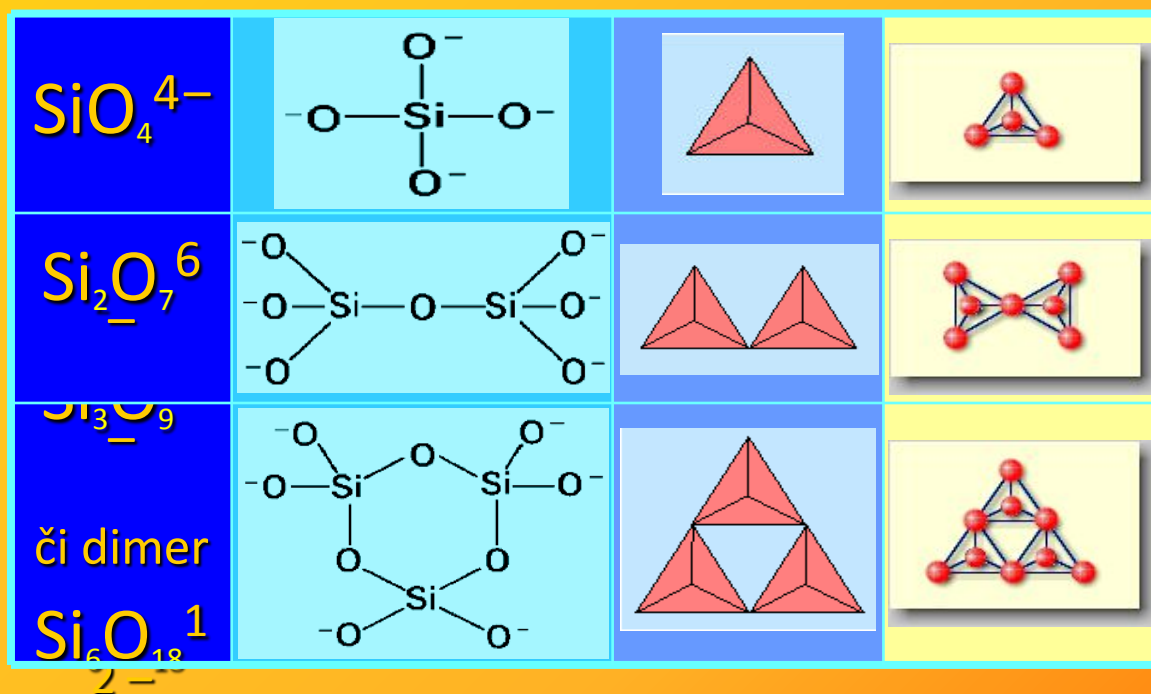
využívá se pro přípravu polovodičově čistého Si

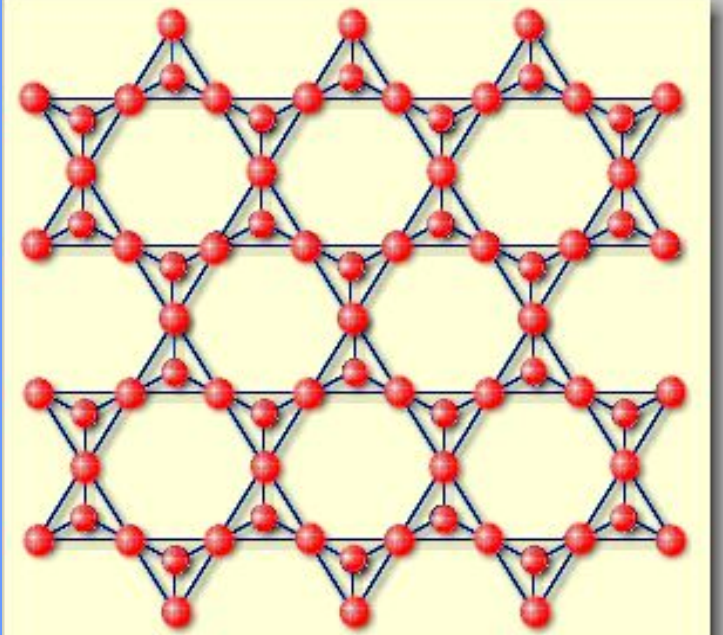
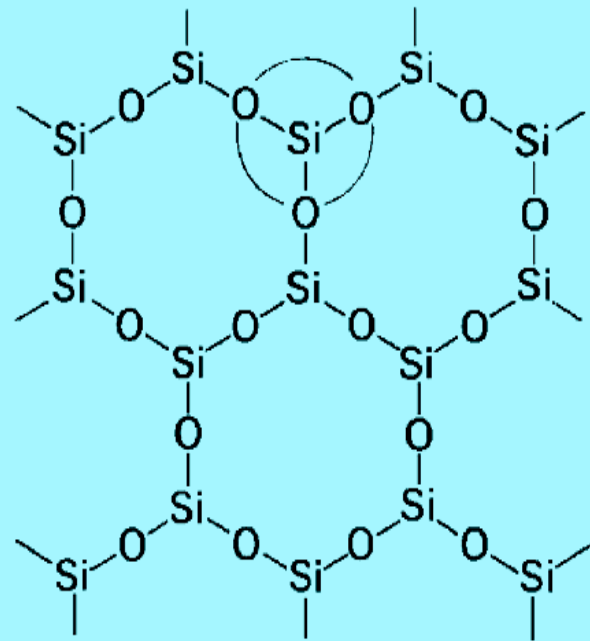
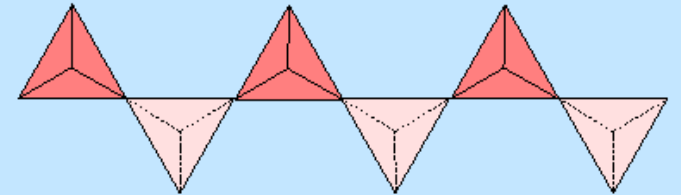
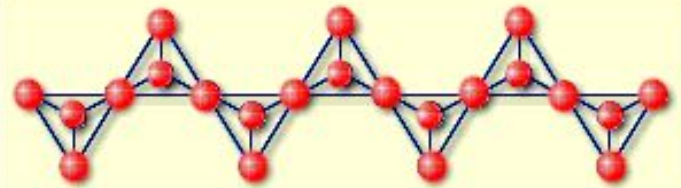
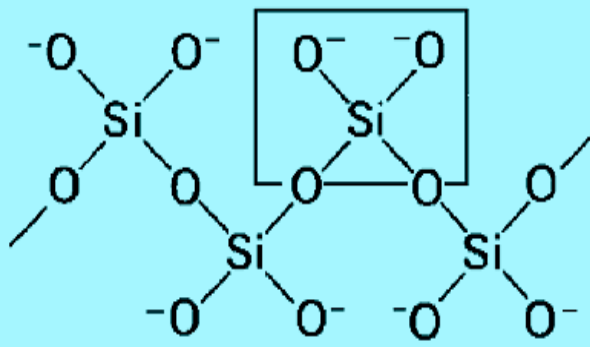


- vzniká hydrolýzou halogenidů či okyselením křemičitanů
- v roztoku rychle polymeruje – hydrogel, vysušením – aerogel
silikagel – velmi porézní amorfnní forma SiO_2 - adsorpční vlastnosti, sušení (lze i z rozpustných křemičitanů)

Křemičitany

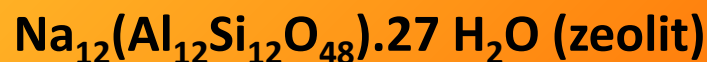
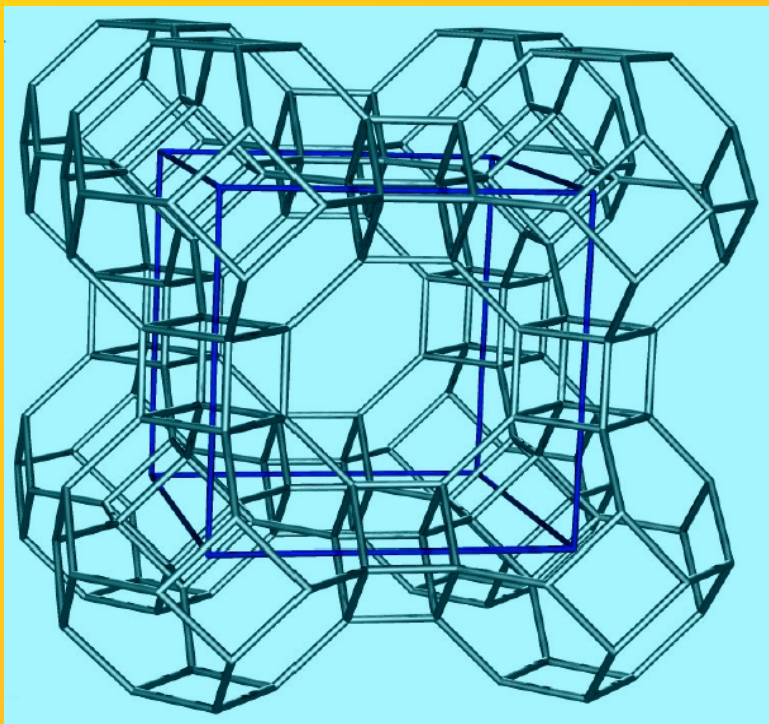
- **rozmanité struktury** – řetězovité - **azbesty** (pyroxeny – řetězce a amfiboly – dvojité řetězce), vrstevnaté (jíly), ostrůvkovité...
- jsou přítomny v přírodě (nerozpustné), všechny **reagují s HF** (s jinými jen některé)
- rozrušovány roztoky **alkal. hydroxidů** (i v tavenině včetně uhličitanů)
- připravit se dají například tavením SiO_2 s oxidem alkalického kovu (uhličitanem) – vzniká **rozpustné vodní sklo**
- tavením SiO_2 s uhličitanem alkalických kovů (kovů alkal. zemin) vzniká běžné **nerozpustné sklo** (molární poměr $6 \text{SiO}_2 + 1 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{CaCO}_3$)





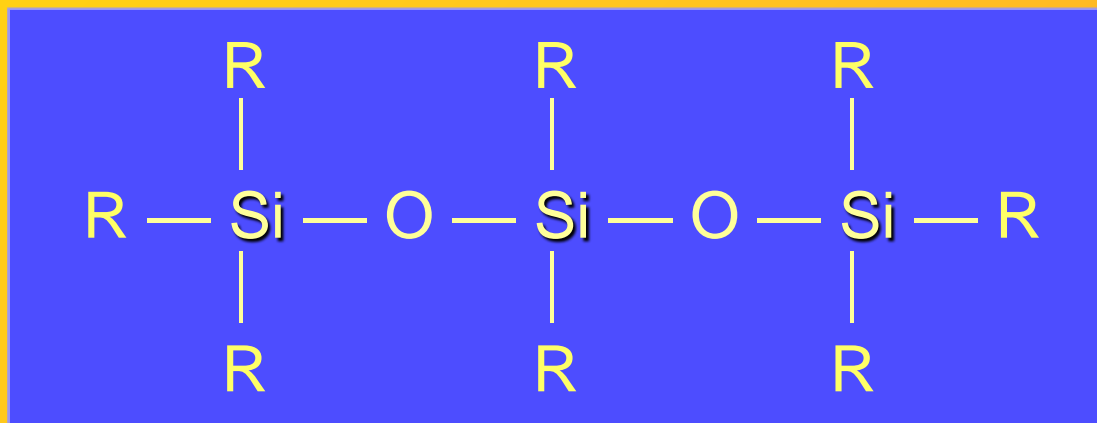
Hlinitokřemičitany - část atomů křemíku je nahrazena hliníkem (max. 50 %)

- vrstevnatá nebo **trojrozměrná** struktura
- **živce** – neobsahují vodu, odolné, vulkanické horniny (2/3 jsou živce)
- **zeolity** – obsahují reverzibilně vázanou vodu
 - spojené kulovité jednotky, obsahují dutiny spojené kanálky
 - využití – iontoměniče, molekulová síta (syntetické)
- **ultramaríny** – strukturně podobné zeolitům, zbarvené, neobsahují vodu, obsahují kationy i anionty



Organokřemičité sloučeniny

- nejznámější jsou **siloxany**
- pokud nahradíme můstkové O v siloxanech za NH dostaneme **silazany**
- připravují se reakcí **R_2SiCl_2** (lineární), **$RSiCl_3$** (větvení) a **R_3SiCl** (terminace) s vodou



- hexamethyldisiloxan $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$
- hexamethyldisilazan $(CH_3)_3Si-N(H)-Si(CH_3)_3$
- existuje velké množství sloučeniny typu **$Si(\text{alkyl či aryl})_4$** které jsou poměrně vysoce stabilní a nereaktivní

Toxicita

C

- grafitový nebo uhelný prach může při vdechování způsobit pneumokoniosu - dechové problémy, doprovázené bolestmi hlavy a kašlem
- nemoc z povolání horníků v uhelných dolech

CO

- vzniká nedokonalým spalováním (výfukové plyny, cigarety, špatné topidla)
- na hemoglobin se váže 220x silněji než O_2
- otrava se projeví pokud množství karboxyhemoglobinu v krvi překročí 10%
- otrava se projeví zejména na srdci a na mozku
- lehčí otravy se projevují bolestmi hlavy, bušením krve v hlavě, tlakem na prsou, závratěmi

- dostavuje se celková nevolnost, zvracení
- často se dostavuje jistý druh opilosti, v tomto stavu se může zvyšovat agresivita a postižený se může dopustit trestného činu
- barva kůže se mění na třešňově červenou, což je způsobeno přítomností krve s karboxyhemoglobinem v kapilárách
- pokud je dotyčný přenesen na čerstvý vzduch, dojde k rychlému zotavení

CO₂

- toxické účinky oxidu uhličitého se objevují již při obsahu 2% ve vzduchu, při obsahu nad 5% tělo nestačí oxid uhličitý ventilovat ven a dochází tedy k jeho hromadění v těle
- tlumí centrální nervovou soustavu a dýchací centrum, objevují se bolesti hlavy
- při vdechování vzduchu o koncentracích větších než 20 % nastává smrt zástavou dechu v průběhu několika sekund (Psí jeskyně, burčák)

COCl₂

- kašel, bolesti břicha, pocit žízně, modrání koncových částí těla (cyanosa), vědomí však zůstává neporušené
- vážnější otravy vedou k edému plic a k smrti

CS₂

- působí narkoticky a poškozuje nervovou soustavu
- poškozuje paměť a vyvolává známky schizofrenie, melancholie a parkinsonismu
- oslabuje sexuální potenci, vyvolává chudokrevnost a poruchy srdečního svalu

HCN

- toxický je i CN⁻ - uvolňování ze sloučenin (z komplexních méně)

- po průniku do buňky velmi rychle reaguje s trojmocným železem cytochromoxidasy dýchacího řetězce v mitochondriích
- je tak zablokován přenos elektronu na molekulární kyslík, který tak nemůže být využit pro oxidační pochody
- vzhledem k tomu, že tkáně nemohou zpracovávat kyslík, obsahuje i žilní krev mnoho oxyhemoglobinu a je tudíž světle červená
- po inhalaci par HCN nastává smrt za několik sekund
- $LD_{50}(\text{HCN}) = 50 \text{ mg}$; $LD_{50}(\text{NaCN}) = 200 \text{ mg}$
- příznaky při otravě kyanidy jsou únava, bolesti hlavy, hučení v uších a nevolnost, barva kůže je růžová
- smrt nastává jako důsledek nedostatku kyslíku v životně důležitých centrech v prodloužené míše
- jako protijed se podává – amylnitrit (vazodilatátor) a thiosíran sodný (přeměna kyanidů na thiokyanáty), případně je nutno dodat **dostatečné množství železitých iontů**, aby se zrušila vazba kyanidů na cytochromoxidasu, či jiné způsoby oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} přímo v těle

Si

SiO₂

- vytrvalé vdechování prachu oxidu křemičitého, případně křemičitanů, vede k onemocnění plic, zvanému silikosa
- jde o vazivovou přestavbu plic, jejíž důsledkem je méně efektivní dýchání
- jde o chorobu z povolání u horníků v dolech a kamenolomech, dělníků v sklářství, stavebnictví atp.

Azbest

- vláknitými křemičitany, především vápenatými
- vdechování jeho drobných vláken vede k onemocnění plic, zvanému azbestosa (horší než silikosa)
- může vyvolávat nádory na plicích, ale též rakovinu jiných orgánů
- používání azbestu se proto dnes omezuje.