

# C2062 – Anorganická chemie II

(Uhlík, křemík,) germanium, cín, olovo a flerovium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

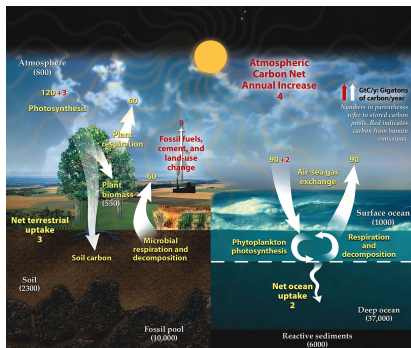
**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key:																							
atomic number																							
Symbol																							
name																							
standard atomic weight																							
relative atomic weight																							
1 H hydrogen 1.008 (1.007, 1.009)																	2 He helium 4.002 4.0026						
3 Li lithium 6.941 (6.938, 6.944)	4 Be beryllium 9.012																	5 B boron 10.81 (10.806, 10.811)	6 C carbon 12.011 (12.010, 12.011)	7 N nitrogen 14.007 (14.006, 14.007)	8 O oxygen 15.999 (15.999, 16.003)	9 F fluorine 18.998 18.9984	10 Ne neon 20.180 20.180
11 Na sodium 22.990 (22.989, 22.991)	12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.307)																	13 Al aluminum 26.982 (26.981, 26.983)	14 Si silicon 28.086 (28.085, 28.087)	15 P phosphorus 30.974 (30.973, 30.976)	16 S sulfur 32.06 (32.059, 32.07)	17 Cl chlorine 35.45 (35.446, 35.453)	18 Ar argon 39.948 39.948
19 K potassium 39.098 39.0983	20 Ca calcium 40.078 40.0784	21 Sc scandium 44.956 44.9559	22 Ti titanium 47.867 47.8671	23 V vanadium 50.942 50.9415	24 Cr chromium 51.996 51.9961	25 Mn manganese 54.938 54.9380	26 Fe iron 55.845 55.8453	27 Co cobalt 58.933 58.9332	28 Ni nickel 58.693 58.6934	29 Cu copper 63.546 63.5463	30 Zn zinc 65.38 65.380	31 Ga gallium 69.723 69.7231	32 Ge germanium 72.630 72.6305	33 As arsenic 74.922 74.9216	34 Se selenium 78.96 78.9718	35 Br bromine 79.904 79.9041	36 Kr krypton 83.798 83.7982						
37 Rb rubidium 85.468 85.4684	38 Sr strontium 87.62 87.62	39 Y yttrium 88.906 88.9062	40 Zr zirconium 91.224 91.2242	41 Nb niobium 92.906 92.9063	42 Mo molybdenum 95.94 95.94	43 Tc technetium 98.906 98.9062	44 Ru ruthenium 101.07 101.072	45 Rh rhodium 102.91 102.91	46 Pd palladium 106.42 106.42	47 Ag silver 107.87 107.8682	48 Cd cadmium 112.41 112.411	49 In indium 114.82 114.818	50 Sn tin 118.71 118.710	51 Sb antimony 121.76 121.757	52 Te tellurium 127.603 127.603	53 I iodine 126.905 126.9055	54 Xe xenon 131.29 131.294						
55 Cs cesium 132.91 132.914	56 Ba barium 137.33 137.327	57-71 lanthanides	72 Hf hafnium 178.49 178.492	73 Ta tantalum 180.95 180.9479	74 W tungsten 183.84 183.84	75 Re rhenium 186.21 186.207	76 Os osmium 190.23 190.233	77 Ir iridium 192.22 192.222	78 Pt platinum 195.08 195.084	79 Au gold 196.97 196.9665	80 Hg mercury 200.59 200.59	81 Tl thallium 204.38 204.38	82 Pb lead 207.2 207.2	83 Bi bismuth 208.98 208.9804	84 Po polonium 209 209	85 At astatine 210 210	86 Rn radon 222 222						
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinides	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson						



57 La lanthanum 138.91 138.905	58 Ce cerium 140.12 140.12	59 Pr praseodymium 140.91 140.907	60 Nd neodymium 144.24 144.242	61 Pm promethium 144.91 144.913	62 Sm samarium 150.36 150.363	63 Eu europium 151.96 151.964	64 Gd gadolinium 157.25 157.253	65 Tb terbium 158.93 158.93	66 Dy dysprosium 162.50 162.503	67 Ho holmium 164.93 164.930	68 Er erbium 167.26 167.262	69 Tm thulium 168.93 168.935	70 Yb ytterbium 173.05 173.054	71 Lu lutetium 174.96 174.967
89 Ac actinium 227.03 227.033	90 Th thorium 232.04 232.04	91 Pa protactinium 231.04 231.04	92 U uranium 238.03 238.03	93 Np neptunium 237.05 237.05	94 Pu plutonium 244.06 244.063	95 Am americium 243.06 243.061	96 Cm curium 247.07 247.07	97 Bk berkelium 247.08 247.08	98 Dy californium 251.08 251.083	99 Es einsteinium 252.08 252.083	100 Fm fermium 257.10 257.103	101 Md mendelevium 258.11 258.113	102 No nobelium 259.10 259.103	103 Lr lawrencium 260.11 260.113

- ▶ **Uhlík**
- ▶ Prvek, se kterým se setkáváme v organické i anorganické chemii.
- ▶ Ve vesmíru se jedná o čtvrtý nejběžnější prvek, v lidském těle ho najdeme 18,5 %.<sup>1</sup>
- ▶ Základ organických sloučenin.
- ▶ V elementární formě se vyskytuje jako grafit a diamant.
- ▶ Mimo tyto běžné formy známe další allotropní modifikace, některé z nich mají velký potenciál do budoucna, některé se využívají už v dnešní době.



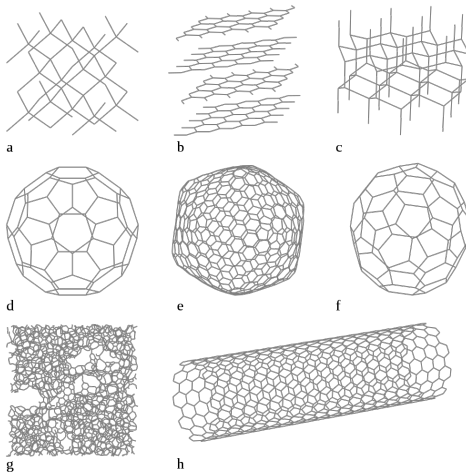
Uhlíkový cyklus.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>What Chemical Elements are Found in the Human Body?

<sup>2</sup>Zdroj: U.S. DOE/Commons

# Uhlík

## Allotropické modifikace uhlíku



Allotropické modifikace uhlíku.<sup>3</sup>

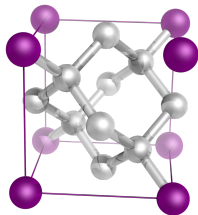
<sup>3</sup>Zdroj: mstroeck/Commons

### Diamant

- ▶ Jeden z nejtvrdších přírodních minerálů.
- ▶ Struktura se skládá z tetraedricky koordinovaných atomů  $sp^3$  uhlíku.
- ▶ Vzniká v hloubkách 150–200 km za tlaku 4,5–6 GPa a teplot 900–1300 °C.
- ▶ Chemicky je poměrně inertní.
- ▶ Diamanty se využívají ve šperkařství i v průmyslu.
- ▶ Některé diamanty mají polovodivé vlastnosti.
- ▶ Pro průmyslové aplikace se využívají přírodní diamanty nevhodné pro šperky nebo umělé diamanty.



Diamanty z Angoly.<sup>4</sup>

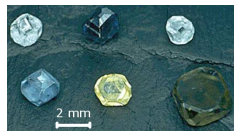


Krystalová struktura diamantu.<sup>5</sup>

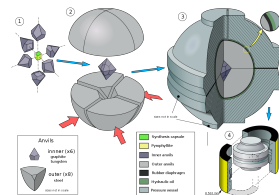
<sup>4</sup>Zdroj: Helgi/Commons

<sup>5</sup>Zdroj: YassineMrabet/Commons

- ▶ HPHT – High Pressure, High Temperature – uhlík je v přítomnosti kovového katalyzátoru zahříván na vysoké teploty. Proces probíhá za vysokého tlaku.
- ▶ CVD – jako zdroj uhlíku se využívají plynné uhlovodíky. Tato metoda se využívá hlavně pro laboratorní přípravu diamantů.
- ▶ Ultrazvuková kavitace (sonochemie) – proces probíhá za laboratorní teploty a tlaku. Do suspenze grafitu v organickém rozpouštědle je zaváděn ultrazvuk. Vznikají diamanty o velikosti mikrometrů.



HPHT diamanty.<sup>6</sup>



BARS systém pro přípravu diamantů.<sup>7</sup>

<sup>6</sup>Zdroj: MaterialsScientist/Commons

<sup>7</sup>Zdroj: Heribero Arribas Abato/Commons

- ▶ Velmi malé syntetické diamanty, jejich velikost se pohybuje mezi 4 a 100 nm.<sup>8</sup>
- ▶ Díky malým rozměrům mají poměrně unikátní vlastnosti, které lze ovlivňovat.<sup>9</sup>
- ▶ *Detonační nanodiamanty* – vznikají explozí vhodné výbušniny (TNT, hexogen) v uzavřeném reaktoru.
- ▶ Jejich dopováním borem lze získat slibné polovodivé materiály, které by mohly umožnit další miniaturizaci elektroniky.
- ▶ Dopováním dusíkem získáme nanodiamanty s fluorescenčními vlastnostmi.
- ▶ Díky jejich biokompatibilitě je možné je využít i pro medicínské účely, např. k transportu léčiva, jako fluorescenční sondy.

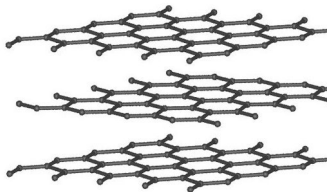
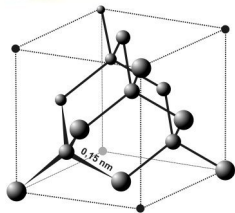
---

<sup>8</sup>K čemu všemu se můžou hodit nanodiamanty?

<sup>9</sup>Monodispersed Nanodiamonds and their Applications

# Uhlík

## Grafit

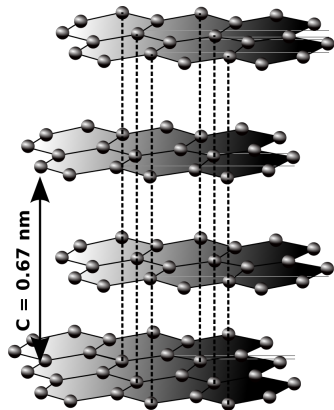


Srovnání diamantu a grafitu.<sup>10</sup>

<sup>10</sup>Zdroj: Itub/Commons

### Grafit

- ▶ Měkký, na omak mastný, dobře štěpný, vede dobře teplo i elektrický proud.
- ▶ Struktura se skládá z vrstev atomů  $sp^2$  uhlíku. Atomy ve vrstvách jsou vázány kovalentně, vrstvy jsou drženy van der Waalsovými vazbami.
- ▶ Využívá se jako mazivo, k psaní, jako materiál elektrod i do vyzdívek pecí.
- ▶ Reaguje s  $HNO_3$  za vyšší teploty. Lze připravit interkaláty grafitu.

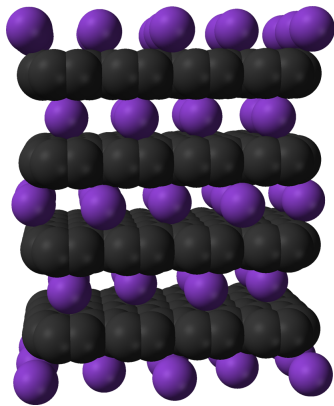


Struktura grafitu.<sup>11</sup>

<sup>11</sup>Zdroj: Anton/Commons



- ▶ Sloučeniny s obecným vzorcem  $CX_m$ , vznikají zavedením iontů  $X^{n+}$  nebo  $X^{n-}$  mezi vrstvy grafitu.
- ▶ Interkaláty grafitu se liší zbarvením i elektrickými vlastnostmi. Přípravují se reakcí grafitu se silnými oxidačními nebo redukčními činidly, např.  $K$ ,  $O_2 + H_2SO_4$ .
- ▶ Mezi nejlépe prozkoumané systémy patří interkaláty s draslíkem, např.  $KC_8$ ,  $KC_{24}$ ,  $KC_{36}$ ,  $KC_{48}$  a  $KC_{60}$ .



Krystalová struktura  $KC_8$ , fialové kuličky představují ionty  $K^+$ .<sup>12</sup>

<sup>12</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶  $\text{CaC}_6$  je supravodivý s hodnotou kritické teploty  $T_C = 11,5 \text{ K}$  ( $15,1 \text{ K}$  při  $8 \text{ GPa}$ ).<sup>13</sup>
- ▶ Nejprve se v suchém boxu s čistým argonem smísí vápník s lithiem v poměru 3-4:1. Tato směs taje v rozmezí teplot  $400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je dostatečně nízká teplota, aby se předešlo vzniku karbidu vápníku.
- ▶ Směs je uzavřena do trubkové pece a roztavena.
- ▶ K tavenině se přidá grafit a zahřívání probíhá v atmosféře argonu při teplotě  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 10 dní.



Suchý box.<sup>14</sup>

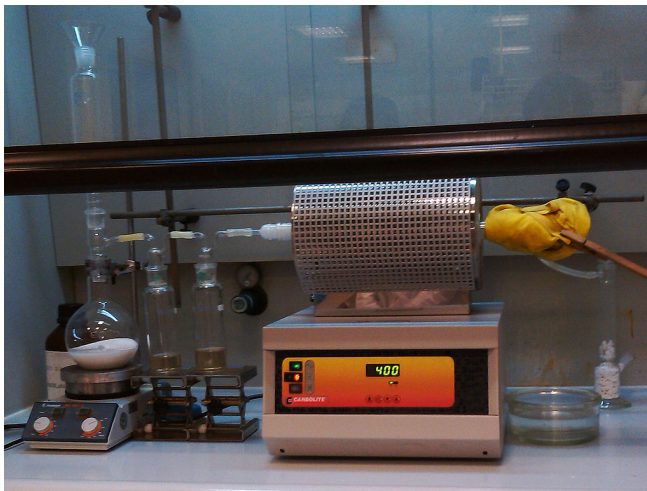
---

<sup>13</sup>Synthesis and superconducting properties of  $\text{CaC}_6$

<sup>14</sup>Zdroj: Rune.welsh/Commons

# Uhlík

## Interkaláty grafitu



Příprava  $KC_8$  probíhá v trubkové peci.<sup>15</sup>

<sup>15</sup>Zdroj: Manuel Almagro Rivas/Commons

### Oxid grafitu

- ▶ Někdy se označuje jako kyselina grafitová. Skládá se z uhlíku, kyslíku a vodíku, jejich poměr je proměnný.
- ▶ Poprvé byl připraven roku 1859 reakcí grafitu s chlorečnanem draselným a dýmavou kyselinou dusičnou.<sup>16</sup>
- ▶ V roce 1957 byla vyvinuta bezpečnější a účinnější metoda oxidace označovaná jako *Hummerova metoda*. Jako oxidační činidlo je využívána směs koncentrované kyseliny sírové, dusičnanu sodného a manganistanu draselného.<sup>17</sup>
- ▶ Struktura oxidu grafitu je závislá na metodě přípravy a stupni oxidace. Zachovává si vrstevnatý charakter grafitu, ale vzdálenost mezi rovinami je zhruba dvakrát vyšší než u grafitu.
- ▶ Je hydrofilní a snadno se hydratuje stykem s vodou nebo vodní parou.

---

<sup>16</sup>On the atomic weight of graphite

<sup>17</sup>Preparation of Graphitic Oxide

- ▶ **Grafen** – monovrstva tvořená  $sp^2$  uhlíky.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 2004 exfoliací grafitu pomocí lepící pásky.<sup>18</sup> V roce 2010 byla za tento objev udělena Nobelova cena za fyziku.<sup>19</sup>
- ▶ V roce 2008 byl grafen nejdražším materiálem světa, 1  $cm^2$  stál zhruba \$100 000 000.
- ▶ V roce 2009 klesla cena na \$100/ $cm^2$ . Příčinou poklesu ceny byla optimalizace exfoliačních metod pro velkoobjemovou syntézu a k vývoji CVD metody výroby grafenu.
- ▶ Grafen je 200× pevnější než ocel, zároveň je ale i tvrdší a lehčí.
- ▶ Pohyblivost elektronů v grafenu je řádově vyšší než v křemíku, proto by mohl být výhodný pro konstrukci čipů.
- ▶ V závislosti na struktuře může vystupovat jako izolant, polovodič, vodič i supravodič.

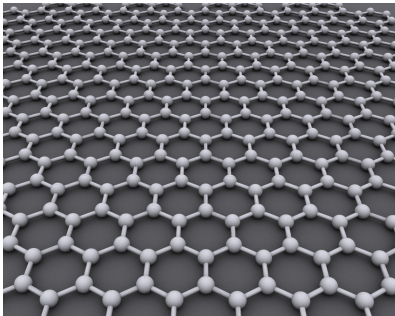
---

<sup>18</sup>Nobelovu cenu za fyziku dostali vědci za výzkum supertenkého uhlíku

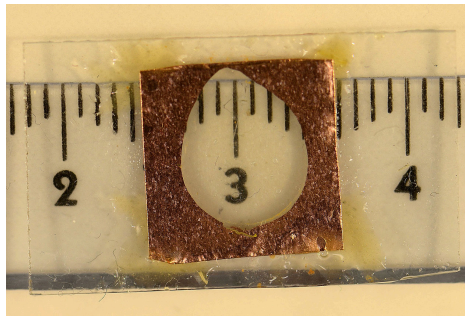
<sup>19</sup>The Nobel Prize in Physics 2010

# Uhlík

## Grafen



Grafenová vrstva.<sup>20</sup>



Grafen připravený CVD na měděném substrátu.<sup>21</sup>

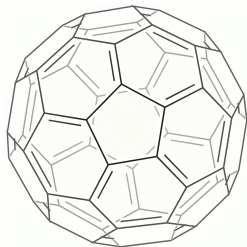
<sup>20</sup>Zdroj: AlexanderAIUS/Commons

<sup>21</sup>Zdroj: Tavo Romann/Commons

- ▶ **Fullereny**
- ▶ Uzavřené, prostorové molekuly skládající se z atomů uhlíku.
- ▶ V jejich dutině (kavitě) je možno uzavřít atomy nebo molekuly.
- ▶ Jejich existence byla předpovězena v roce 1970, první syntéza byla publikována až v roce 1980.
- ▶ Roku 1985 byly připraveny a identifikovány fullereny  $C_{60}$  a  $C_{70}$ , roku 1996 byla udělena Nobelova cena za výzkum v této oblasti.
- ▶ Nejznámější a nejstabilnější je tzv. *Buckminsterfulleren*  $C_{60}$ .<sup>22</sup>

<sup>22</sup>Nejkulatější molekula

<sup>23</sup>Zdroj: Alpha Six/Commons

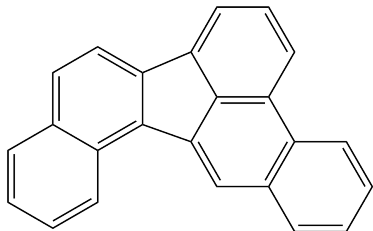


Roztok fullerenu  $C_{60}$  v benzenu.<sup>23</sup>

# Uhlík

## Fullereny

- ▶ Standardně se fullereny připravují působením elektrického oblouku na grafit v atmosféře helia.
- ▶ Lze je získat i ozařováním polycyklických aromatických uhlovodíků laserem.
- ▶ Všechny metody syntézy poskytují směs fullerenů, kterou je nutné následně separovat pomocí chromatografických metod.

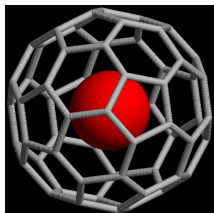


Obloukový výboj.<sup>24</sup>

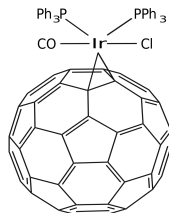
<sup>24</sup>Zdroj: Achgro/Commons



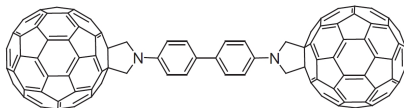
- ▶ Skládají se z pěti a šestičlenných kruhů tvořených  $sp^2$  uhlíkem.
- ▶ Jejich základní vlastnosti jsou:
  - ▶ Vysoká elektronová afinita.
  - ▶ Strukturní stabilita.
  - ▶ Vysoký měrný povrch.
- ▶ Těchto vlastností se využívá např. při konstrukci chemických a biologických senzorů.
- ▶ Známe dva druhy derivátů fullerenů:
  - ▶ *Exohedrální* – připojení funkční skupiny na povrch fullerenové klece.
  - ▶ *Endohedrální* – vložení atomu nebo malé molekuly ( $H_2$ ,  $H_2O$ ) dovnitř fullerenové klece, např.  $H_2@C_{60}$ .



Endohedrání derivát fullerenu.<sup>25</sup>



Exohedrání derivát fullerenu.<sup>26</sup>

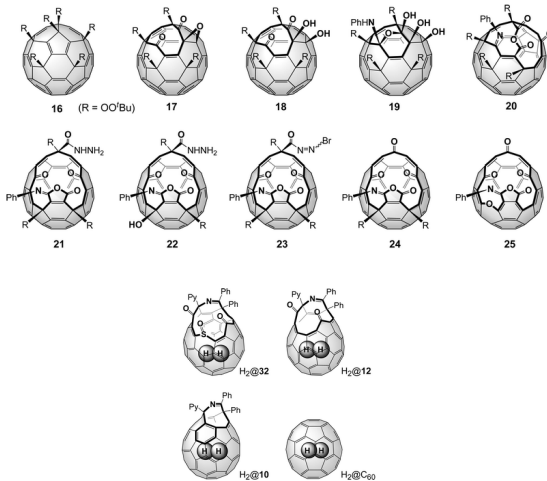


Exohedrání derivát fullerenu.<sup>27</sup>

<sup>25</sup>Zdroj: Hajv01/Commons

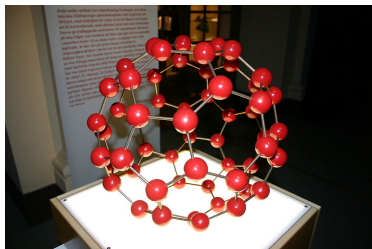
<sup>26</sup>Zdroj: Xhmikos/Commons

<sup>27</sup>Zdroj: 123 nano/Commons



### Molekulární chirurgie.<sup>28</sup>

- ▶ Využití v lékařství:
  - ▶ Antioxidanty
  - ▶ Doprava léčiv na místo působení
  - ▶ Diagnostika
  - ▶ Antivirové látky
- ▶ V kosmetice se využívají např. jako látky zpomalující stárnutí, díky jejich antioxidačním vlastnostem.
- ▶ Suchá maziva pro ložiska, převodovky, pumpy, atd.



Model fullerenu v Muzeu Nobelových cen.<sup>29</sup>

<sup>29</sup>Zdroj: Wing-Chi Poon/Commons

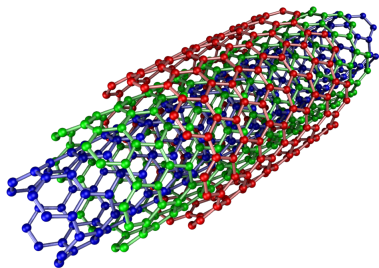
- ▶ Válcovité molekuly tvořené uhlíkem. Jejich průměr se pohybuje v nm.
- ▶ Podle počtu stěn rozlišujeme:
  - ▶ Jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT - Single-Walled Carbon NanoTubes)
  - ▶ Dvoustěnné uhlíkové nanotrubičky (DWCNT - Double-Walled Carbon NanoTubes)
  - ▶ Vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT - Multi-Walled Carbon NanoTubes)
- ▶ První uhlíková vlákna o průměru 50 nm byla připravena v roce 1952.
- ▶ SWCNT byly připraveny až v roce 1993.
- ▶ V obloukovém výboji vznikají hlavně MWCNT, větší množství SWCNT lze připravit laserovým odpařováním (ablací) uhlíku.<sup>30</sup>

---

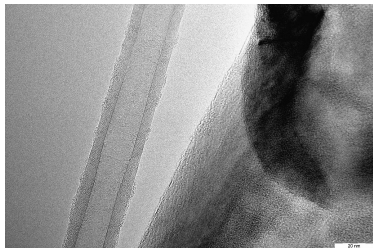
<sup>30</sup>Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications ▶ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀

# Uhlík

## Uhlíkové nanotrubičky



Model vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky.<sup>31</sup>



TEM snímek vícevrstevné uhlíkové nanotrubičky.<sup>32</sup>

<sup>31</sup>Zdroj: Eric Wieser/Commons

<sup>32</sup>Zdroj: Anna-Versh/Commons

- ▶ Youngův modul CNT je okolo 270–950 GPa (pro ocel se pohybuje okolo 200 GPa).
- ▶ V roce 1979 byla vydána kniha *Rajské fontány* A. C. Clarka, kde popisuje kosmický výtah, jehož tažné lano je tvořeno uhlíkem, resp. jednorozměrným diamantem.<sup>33</sup>
- ▶ Chemicky jsou stabilní, mají vysoký měrný povrch, což umožňuje jejich dopování jinými prvky.
- ▶ Jsou dobrými vodiči tepla a mají vysokou teplotní stabilitu, degradace nastává při teplotách vyšších než 500 °C.
- ▶ Z hlediska elektrické vodivosti se mohou chovat jako polovodiče, kovy i supravodiče, v závislosti na jejich struktuře.
- ▶ Lze je připravit působením elektrického oblouku, laserovou ablací nebo pomocí CVD.
- ▶ Byly objeveny i v historické damascénské oceli.<sup>34</sup>

<sup>33</sup>Rajské fontány

<sup>34</sup>Damascus blacksmiths had made steel blades with carbon nanotubes long before they were scientifically discovered

- ▶ **Křemík** je velmi zajímavý prvek jak z hlediska chemických vlastností, tak i z hlediska praktických aplikací.
- ▶ Chemicky je sice podobný ostatním prvkům 14. skupiny, ale v mnoha ohledech se od nich i odlišuje.<sup>35</sup>
- ▶ Minerály křemíku doprovázejí lidstvo od samého počátku.
- ▶ Čistý křemík připravil až v roce 1823 J. J. Berzelius redukcí  $K_2[SiF_6]$  taveninou draslíku:
- ▶ 
$$K_2[SiF_6] + 4 K \xrightarrow{70^\circ C} Si + 6 KF$$



Jöns Jakob Berzelius.<sup>36</sup>

---

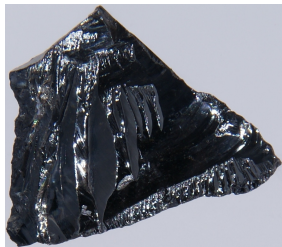
<sup>35</sup> *Je na místě plísnit chemika, který se pokouší aplikovat úspěch organické chemie na studium polysilanů, neboť se chová jako ten, jenž dojí koně, a přitom rajtuje krávu.*

Grant Urry

<sup>36</sup> Zdroj: Commons



- ▶ Surový křemík se vyrábí redukcí křemenného písku koksem:
- ▶  $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$
- ▶  $2 \text{SiC} + \text{SiO}_2 \longrightarrow 3 \text{Si} + 2 \text{CO}$
- ▶ Čistý křemík se získává z těkavých sloučenin, které je možné přechytit destilací,  $\text{SiCl}_4$  nebo  $\text{SiHCl}_3$ .
- ▶  $\text{SiCl}_4 + 2 \text{Zn} \longrightarrow \text{Si} + 2 \text{ZnCl}_2$
- ▶ Získaný houbovitý křemík se přetaví do válcového krystalu, který se čistí *zonální tavbou*.
- ▶ Alternativou je rozklad jodidu křemičitého na žhaveném wolframovém vlákně.
- ▶  $\text{SiI}_4 + 2 \text{H}_2 \xrightarrow{\text{W}} \text{Si} + 4 \text{HI}$
- ▶ Vysoce čistý křemík se využívá v polovodičovém průmyslu.



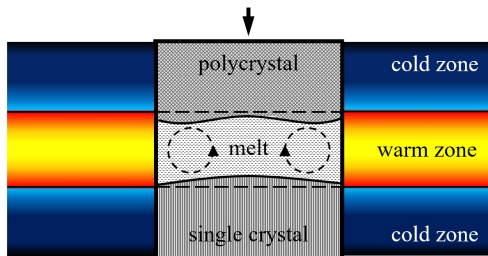
Vysoce čistý křemík.<sup>37</sup>

---

<sup>37</sup>Zdroj: Jurii/Commons

## Zonální tavba

- ▶ Tato metoda se využívá na čištění krystalických látek.<sup>38</sup>
- ▶ Je založeno na opakovaném roztavení části krystalického materiálu.
- ▶ Po roztavení dochází k pohybu příměsí směrem dolů.
- ▶ Ochlazením vzniká z taveniny polykrystalického materiálu monokrystal.
- ▶ Opakováním tohoto procesu zvyšujeme čistotu materiálu.



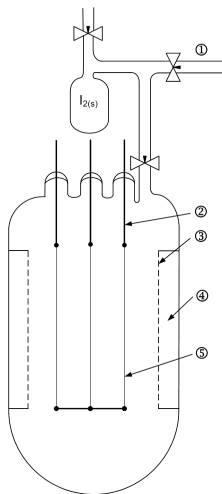
Zonální tavba.<sup>39</sup>

<sup>38</sup>Zonální tavba jako krystalizační a rafinační metoda

<sup>39</sup>Zdroj: Dbuckingham42/Commons

## **Van Arkelova-de Boerova metoda.**

- ▶ Tato metoda se používá pro přípravu nejen křemíku, ale i velmi čistého zirkonia, titanu, hafnia a vanadu.
- ▶ Jedinou podmínkou pro použití této metody je existence těkavého halogenidu daného kovu.
- ▶ Surový materiál je zahříván ve vakuu s parami halogenu.
- ▶ Vzniklý těkavý halogenid je veden na žhavené vlákno, kde se rozkládá za vzniku čistého kovu.
- ▶ Nečistoty zůstávají v pevné fázi v zásobníku.



1 - přívod vakua; 2 - molybdenová elektroda; 3 - molybdenová síť; 4 - zásobník surového materiálu; 5 - wolframové vlákno<sup>40</sup>

<sup>40</sup>Zdroj: Roland Mattern/Commons

- ▶ V roce 2019 bylo vyrobeno téměř 8,5 milónů tun křemíku.<sup>41</sup>
- ▶ Velká část je zpracovávána na ferrosilicia, což jsou slitiny železa a křemíku.
- ▶ Využívá se jako zdroj křemíku pro redukci oxidů kovů a pro přípravu deoxygenované oceli.
- ▶ Slouží i jako zdroj křemíku pro průmyslovou přípravu trichlorsilanu,  $\text{SiHCl}_3$ .
- ▶  $\text{Si} + 3 \text{HCl} \longrightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$
- ▶ Dříve se tato slitina využívala i jako bezpečný zdroj vodíku pro armádní účely:<sup>42</sup>
- ▶  $2 \text{NaOH} + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2$
- ▶ Velká část křemíku se využívá v polovodičovém průmyslu.

---

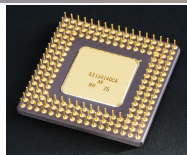
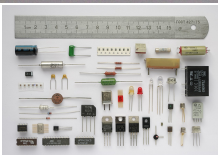
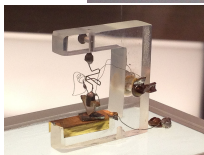
<sup>41</sup>Production of silicon worldwide from 2010 to 2020

<sup>42</sup>The ferrosilicon process for the generation of hydrogen

- 1821 první polovodič, Thomas Seebeck
- 1907 objev elektroluminiscence
- 1927 objev LED
- 1940 objev PN přechodu
- 1947 první tranzistor
- 1953 objev elektroluminiscence u organických látek
- 1959 bipolární integrovaný obvod, Texas Instruments a Fairchild Semiconductor
- 1960 objev MOS tranzistoru
- 1962 LED emitující viditelné světlo (červené)
- 1965 Moorův zákon – *počet tranzistorů, které mohou být umístěny na integrovaný obvod, se při zachování stejné ceny zhruba každých 18 měsíců zdvojnásobí*
- 1967 první stolní kalkulačka využívající IO
- 1972 první fialová a žlutá LED
- 1995 první modrá a bílá LED, začátek éry LED

# Křemík

Polovodiče

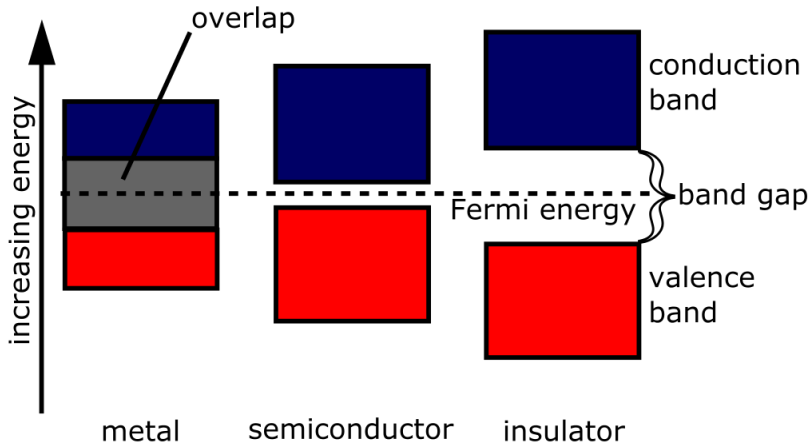


- ▶ Polovodič je látka jejíž vodivost závisí na vnějších podmínkách nebo vnitřní struktuře, a je možné ji těmito faktory ovlivňovat.
- ▶ Vodivost lze ovlivnit teplotou, elektrickým polem nebo světlem.
- ▶ Poruchy v krystalové struktuře také ovlivňují vodivost polovodiče, toho se využívá při přípravě *příměsových polovodičů*.
- ▶ Polovodiče jsou zpravidla krystalické látky, ale známe i polovodivá skla.
- ▶ Využívají se při konstrukci polovodičových součástek.
- ▶ Vodivost je způsobena pohybem nosičů náboje – elektronů a děr.



# Křemík

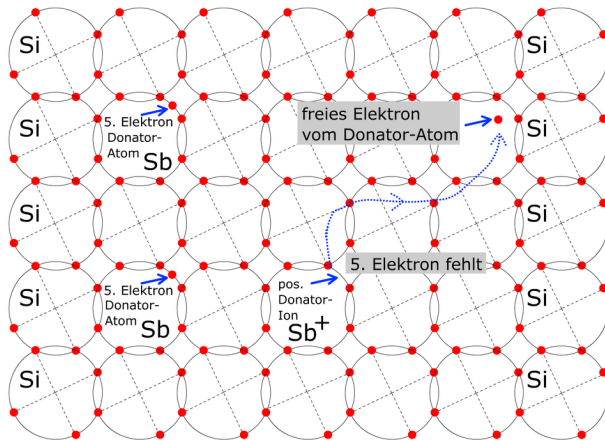
Polovodiče



Vodiče, polovodiče a izolanty.<sup>43</sup>

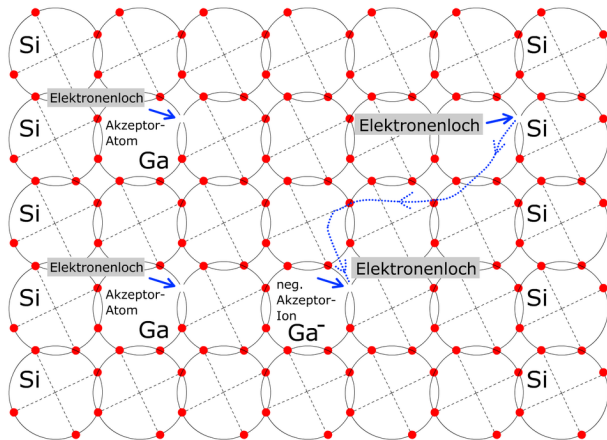
<sup>43</sup>Zdroj: inductiveload/Commons

- ▶ *Vlastní polovodič* má stejný počet elektronů a děr, ale zpravidla má nízkou vodivost, např. křemík.
- ▶ *Příměsový polovodič* vzniká dopováním vlastního polovodiče dopantem s jiným počtem elektronů. Tím se ve struktuře objeví nadbytečné elektrony nebo díry.
- ▶ Ke zvýšení vodivosti stačí velmi malé množství příměsi, řádově se dopuje jedním atomem dopantu na  $10^8$  atomů křemíku.
- ▶ *Polovodič typu N* – vzniká dopováním prvkem z vyšší skupiny, např. zavedením antimonu nebo arsenu do křemíku. Majoritními nosiči náboje jsou elektrony, díry jsou minoritními.
- ▶ *Polovodič typu P* – vzniká dopováním prvkem z nižší skupiny, např. zavedením india nebo galia do křemíku. Majoritními nosiči náboje jsou díry, elektrony jsou minoritními.



Polovodič typu N.<sup>44</sup>

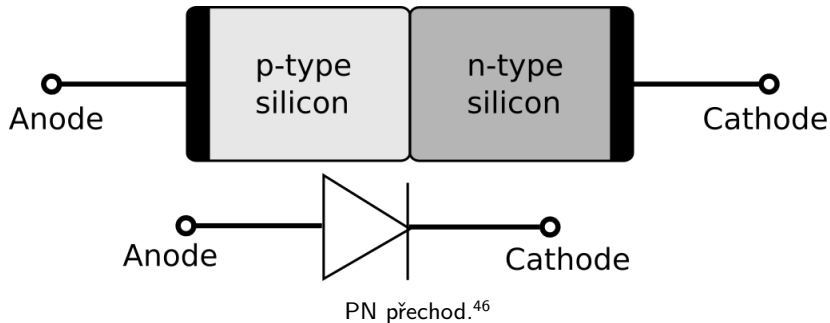
<sup>44</sup>Zdroj: Stefan/Commons



Polovodič typu P.<sup>45</sup>

<sup>45</sup>Zdroj: Stefan/Commons

- ▶ PN přechod je rozhraní mezi polovodičem typu P a N.
- ▶ Je to základní stavební kámen polovodičových součástek.
- ▶ Propouští elektrický proud pouze v jednom směru.



<sup>46</sup>Zdroj: Raffamaiden/Commons

# Křemík

## Výroba křemíku pro polovodiče

- ▶ *Czochralského metoda* – umožňuje vyrobit monokrystal s přesně definovanou orientací.<sup>47</sup>
- ▶ Do taveniny křemíku se vloží monokrystal o přesné krystalografické orientaci a narůstající krystal je pomalu tažen nahoru.
- ▶ Vyrobený monokrystal je pak rozřezán na wafery, které se využívají pro přípravu čipů.

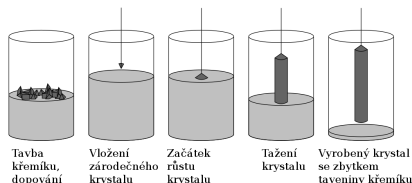
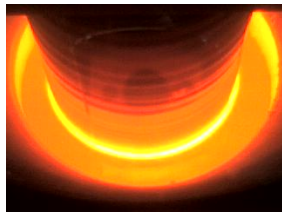


Schéma Czochralskiho procesu.<sup>48</sup>



Rostoucí krystal.<sup>49</sup>

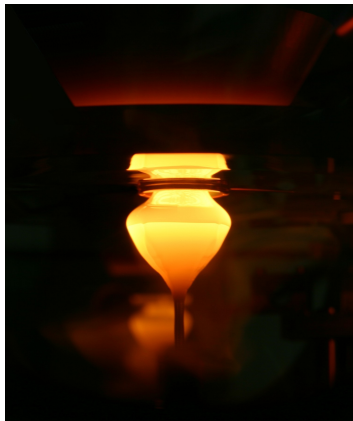
<sup>47</sup>Czochralski process of silicon wafers

<sup>48</sup>Zdroj: Twisp/Commons

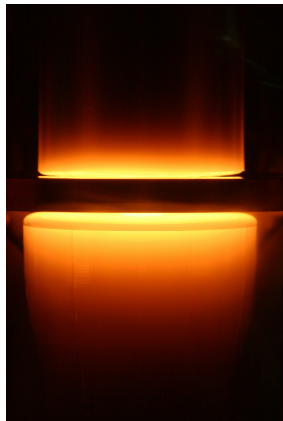
<sup>49</sup>Zdroj: Commons

# Křemík

Výroba křemíku pro polovodiče



Začátek čištění Si zonální tavbou.<sup>50</sup>

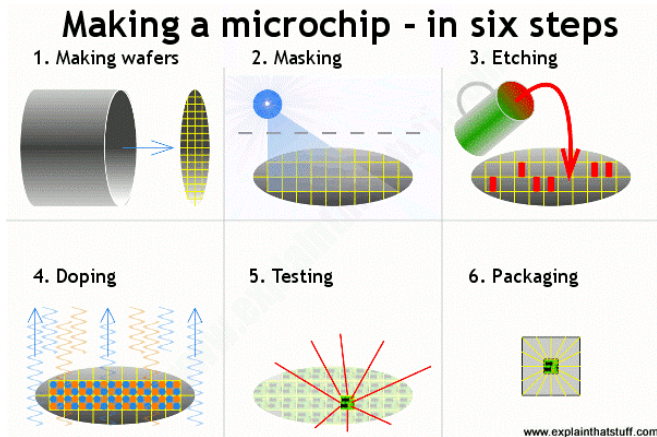


Rostoucí monokrystal Si.<sup>51</sup>

<sup>50</sup>Zdroj: Matthias Renner/Commons

<sup>51</sup>Zdroj: Matthias Renner/Commons

### Výroba polovodičových čipů<sup>52</sup>

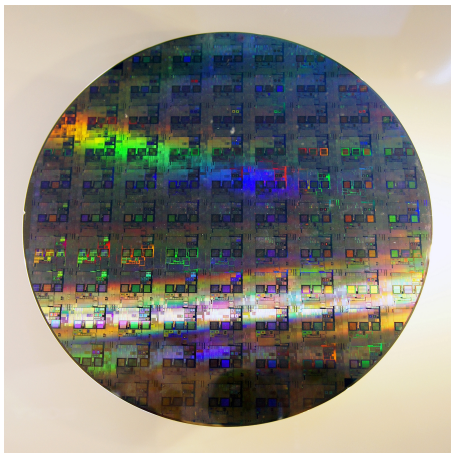


<sup>52</sup> Jak se vyrábí procesory: Od písku po čip



# Křemík

Výroba křemíku pro polovodiče



Křemíkový wafer.<sup>53</sup>

---

<sup>53</sup>Zdroj: Peeldien/Commons

### ► *Metody dopování*

- Epitaxe z plynné fáze – MOCVD.
- Fotolitografie – přenos motivů z fotomasky do chemického fotorezistu a následné zpracování.
- Implantace iontů – substrát je ostřelován vhodnými ionty. Využívá se pro dopování borem, fosforem a arsenem.

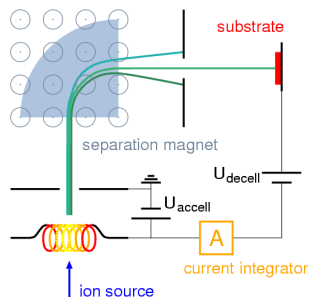
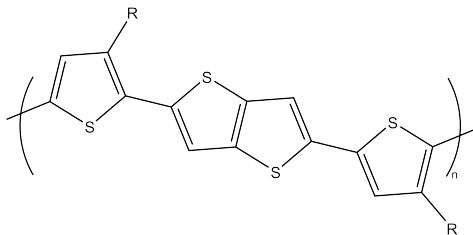
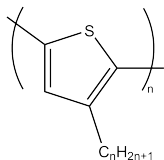


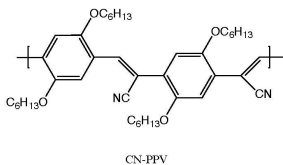
Schéma implantace iontů.<sup>54</sup>

- ▶ Prvky 4. a 6. skupiny (C, Si, Ge, Sn, S, Se, Te)
- ▶ III-V polovodiče – BN, AlN, BP, AlP, AlAs, BBi
- ▶ II-VI polovodiče – ZnO, CdO, MgO
- ▶ I-VII polovodiče – CuCl, CuBr, CuI, AgCl, AgBr, AgI
- ▶ IV-VI polovodiče – CSe<sub>2</sub>, PbSe, PbTe, SnTe, SnS, SnS<sub>2</sub>
- ▶ V-VI polovodiče – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>
- ▶ II-V polovodiče – Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>
- ▶ I-III-VI<sub>2</sub> polovodiče – CuGaO<sub>2</sub>, AgGaO<sub>2</sub>, AgAlO<sub>2</sub>, LiGaTe<sub>2</sub>
- ▶ Organické polovodiče

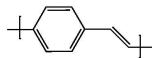


# Křemík

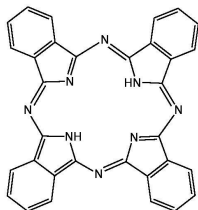
## Výroba příměsových polovodičů



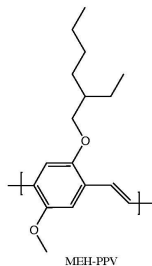
Polyacetylene



Poly(phenylene vinylene) PPV



Phthalocyanine



Organické molekuly využívané ve fotovoltaických materiálech.<sup>55</sup>

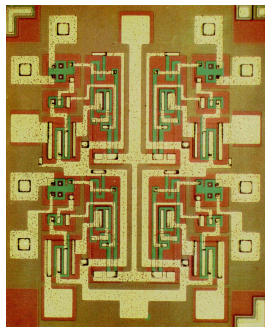
- ▶ GaAs
  - ▶ Typ N: Te, S, Sn, Si, Ge
  - ▶ Typ P: Be, Zn, Cr, Si, Ge
- ▶ GaP
  - ▶ Typ N: Te, Se, S
  - ▶ Typ P: Zn, Mg, Sn
- ▶ GaN,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 
  - ▶ Typ N: Si, Ge, C
  - ▶ Typ P: Mg
- ▶ CdTe
  - ▶ Typ N: In, Al, Cl
  - ▶ Typ P: P, Li, Na
- ▶ CdS
  - ▶ Typ N: Ga, I, F
  - ▶ Typ P: Li, Na

# Křemík

## Výroba příměsových polovodičů

V letech 1960–2018 bylo odhadem vyrobeno  $1,3 \times 10^{22}$  MOSFET tranzistorů.

Vývoj velikosti tranzistorů v čípech		
Rok	Velikost [nm]	Tranz. na mm <sup>2</sup>
1971	10 000	
1974	6 000	
1984	1 000	7 280
1990	600	
1993	350	
2001	130	
2005	65	
2012	22	15 300 000
2014	14	37 500 000
2018	7	96 500 000
2020	5	171 300 000
2024	2	



Hradla NAND.<sup>56</sup>

<sup>56</sup>Zdroj: Dgarte/ Commons

### Moore's Law: The number of transistors on microchips doubles every two years

Moore's law describes the empirical regularity that the number of transistors on integrated circuits doubles approximately every two years. This advancement is important for other aspects of technological progress in computing – such as processing speed or the price of computers.

Our World  
in Data

#### Transistor count

50,000,000,000

10,000,000,000

5,000,000,000

1,000,000,000

500,000,000

100,000,000

50,000,000

10,000,000

5,000,000

1,000,000

500,000

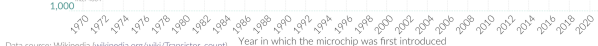
100,000

50,000

10,000

5,000

1,000



Data source: Wikipedia (wikipedia.org/wiki/Transistor\_count)  
OurWorldInData.org – Research and data to make progress against the world's largest problems.

Licensed under CC-BY by the authors Hannah Ritchie and Max Roser.

### Vývoj počtu tranzistorů na čipech v letech 1970–2020.<sup>57</sup>

<sup>57</sup>Zdroj: Max Roser, Hannah Ritchie/Commons

### ▶ Celkové tržby

- ▶ 1987: \$33 000 000 000
- ▶ 1995: \$144 000 000 000
- ▶ 2000: \$204 000 000 000
- ▶ 2005: \$227 000 000 000
- ▶ 2010: \$298 320 000 000
- ▶ 2015: \$335 170 000 000
- ▶ 2018: \$481 090 000 000

### ▶ Počet vyrobených integrovaných obvodů

- ▶ 1960–1996: 350 000 000 000
- ▶ 1997: 60 100 000 000
- ▶ 2005: 116 649 000 000
- ▶ 2010: 189 800 000 000
- ▶ 2015: 235 600 000 000
- ▶ 2018: 634 700 000 000



### Silicon Valley

- ▶ Jižní část San Francisco Bay v Severní Kalifornii.<sup>58</sup>
- ▶ Dříve zde byly ovocné sady.
- ▶ V současnosti jde o světové centrum počítačového a technologického průmyslu, jsou zde převážně firmy vyvíjející křemíkové čipy a počítačovou techniku.
- ▶ Sídlí zde firmy Google, HP, Cisco, Intel, AMD, Adobe, Facebook, a další.
- ▶ Na téměř 5000 km<sup>2</sup> žije více než tři milióny lidí, z toho polovina je zde zaměstnána.<sup>59</sup>

---

<sup>58</sup>Mapa Silicon Valley: kde vlastně leží legendární údolí?

<sup>59</sup>Snapshot of the Region

# Křemík


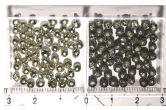

Polovodičový průmysl v číslech



Letecký pohled na areál Silicon Valley.<sup>60</sup>

<sup>60</sup>Zdroj: Patrick Nouhailer/Commons

# Úvod – germanium, cín, olovo a flerovium

	<i>Germanium</i>	<i>Cín</i>	<i>Olovo</i>
El. konfigurace	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Teplota tání [°C]	945	232	328
Teplota varu [°C]	2850	2623	1749
Objeven	1886	cca 3500 př.n.l.	v 7. tis. př.n.l.
Vzhled	bílostříbrný <sup>61</sup> 	bílostříbrný <sup>62</sup> 	šedé <sup>63</sup> 

<sup>61</sup>Zdroj: Jurii/ Commons

<sup>62</sup>Zdroj: Alchemist-hp/ Commons

<sup>63</sup>Zdroj: Alchemist-hp/ Commons

# Úvod – germanium, cín, olovo a flerovium

## Flerovium

- ▶ Umělý prvek, protonové číslo 114, Fl.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 1998:
- ▶  ${}_{94}^{244}\text{Pu} + {}_{20}^{48}\text{Ca} \longrightarrow {}_{114}^{292}\text{Fl}^* \longrightarrow {}_{114}^{290}\text{Fl} + 2 {}_0^1\text{n}$
- ▶ Nejstabilnějším izotopem je  ${}^{289}\text{Fl}$ ,  $T_{\frac{1}{2}} = 1,9 \text{ s}$ .
- ▶  ${}_{114}^{289}\text{Fl} \longrightarrow {}_{112}^{285}\text{Cn} + \alpha$
- ▶ Prvek byl v roce 2011 pojmenován Flerovium na počest ruského fyzika Georgije Fljorova.<sup>64</sup>



Georgij Fljorov.<sup>65</sup>

<sup>64</sup>Flerovium and Livermorium Join the Periodic Table

<sup>65</sup>Zdroj: Rusmarka.net

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ *Germanium* je polokov s podobným měrným odporem jako křemík, ale s menší šířkou zakázaného pásu.
- ▶ Je elektropozitivnější a reaktivnější než křemík, rozpouští se v koncentrované kyselině sírové a dusičné.
- ▶ *Cín* reaguje ochotně s chlorem a bromem i za nižší teploty.
- ▶ *Olovo* v jemně práškovém stavu je pyroforické<sup>66</sup>, ale v bulkovém stavu je poměrně málo reaktivní.
- ▶ Pasivuje se vrstvou nerozpustného produktu, např.  $\text{PbSO}_4$ .
- ▶ Prvky vytvářejí sloučeniny v oxidačních stavech II a IV. Stabilita stavu II roste v řadě Ge, Sn a Pb.
- ▶ Olovičité sloučeniny (např.  $\text{PbO}_2$ ) jsou silná oxidační činidla.
- ▶ Podobně jako uhlík a křemík vytvářejí tyto prvky řetězce, ale s menší délkou.

---

<sup>66</sup>Samozápalné

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ *Germanium* existuje ve dvou modifikacích,  $\alpha$ -Ge má kubickou krystalovou strukturu.
- ▶ Zvýšením tlaku (nad 12 GPa) dojde k přechodu na tetragonální formu  $\beta$ -Ge.<sup>67</sup>
- ▶ *Cín* existuje také ve dvou hlavních alotropních modifikacích.
- ▶ Za laboratorní teploty je stabilní tetragonální modifikace  $\beta$ -Sn.
- ▶ Při nízkých teplotách dochází k přechodu na kubickou modifikaci  $\alpha$ -Sn, která má diamantovou strukturu.
- ▶ K přechodu dochází pod teplotou 13,2 °C.
- ▶ Změna modifikace ( $\beta \longrightarrow \alpha$ ) se označuje jako *cínový mor*.<sup>68</sup>
- ▶ Cínový mor je autokatalytický proces<sup>69</sup>, který způsobuje nevratné poškození cínových předmětů při nízkých teplotách.<sup>70</sup>
- ▶ Za vysokých tlaků vznikají další dvě modifikace cínu  $\delta$  a  $\sigma$ -Sn.

<sup>67</sup>Pressure-induced transformations in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: in situ studies by synchrotron X-ray diffraction

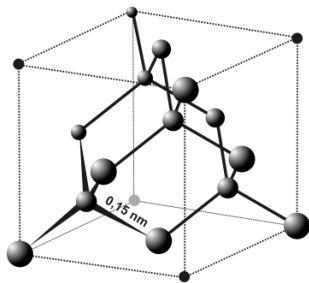
<sup>68</sup>Transformation of beta tin into alpha modification

<sup>69</sup>Produkt urychluje reakci

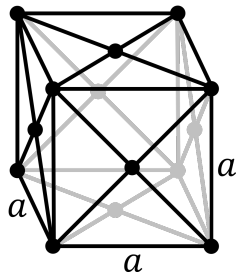
<sup>70</sup>A Tin Pest Failure

# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Olovo má díky vlivu inertního elektronové páru větší energetický rozdíl mezi valenčními s a p orbitaly.
- ▶ Proto netvoří kubickou (diamantovou) strukturu jako germanium a cín.
- ▶ Krystaluje v plošně centrované kubické struktuře tvořené ionty  $\text{Pb}^{2+}$  spojenými kovovou vazbou.<sup>71</sup>



Struktura diamantu.<sup>72</sup>



Plošně centrované kubická buňka.<sup>73</sup>

<sup>71</sup>Structures of Metals

<sup>72</sup>Zdroj: Anton/Commons

<sup>73</sup>Zdroj: Daniel Mayer, DrBob/Commons

## Toxicita olova

- ▶ Olovo je těžký kov, je toxický i v malých koncentracích a má jak akutní, tak i chronické účinky.<sup>74</sup>
- ▶ Toxické účinky lze vysvětlit vazbou olova na SH-skupiny enzymů, čímž dochází k jejich deaktivaci.<sup>75</sup>
- ▶ Toxicita olova je velkým problémem u dětí, u nichž může zpomalit duševní vývoj.<sup>76</sup>
- ▶ Typickými příznaky otravy olovem jsou bledost obličeje a rtů, nechutenství, anémie.
- ▶ Koncentrace olova v životním prostředí se stanovuje pomocí AAS, MS nebo diferenční pulzní voltametrie.
- ▶ Průmyslová spotřeba olova je průběžně snižována, využívají se bezolovnaté pájky, hledají se bezolovnaté náhrady stříbriva.

---

<sup>74</sup>Lead toxicity: a review

<sup>75</sup>Působení olova na živé organismy

<sup>76</sup>Lead exposure in last century shrank IQ scores of half of Americans, study finds



# Výskyt a získávání prvků

## Germanium

- ▶ Koncentrace germania v zemské kůře je okolo 1,6 ppm.<sup>77</sup>
- ▶ Minerály germania jsou vzácné, jako hlavní zdroj slouží rudy zinku, mědi a olova.<sup>78</sup>

Minerál	Složení
Argutit	$\text{GeO}_2$
Argyrodit	$\text{Ag}_8\text{GeS}_6$
Bartelkeit	$\text{PbFeGe}(\text{Ge}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Briartit	$\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe})\text{GeS}_4$
Germanit	$\text{Cu}_{26}\text{Ge}_4\text{Fe}_4\text{S}_{32}$
Krieselit	$\text{Al}_2\text{GeO}_4(\text{OH})_2$
Renierit	$(\text{Cu, Zn})_{11}(\text{Ge, As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$

<sup>77</sup>Metallogenesis of germanium—A review

<sup>78</sup>The mineralogy of Germanium

# Výskyt a získávání prvků

## Germanium

- ▶ Germanium se primárně vyrábí z oxidu, ale v minerálech se nachází převážně ve formě sulfidu. Proto je prvním krokem pražení na vzduchu.
- ▶  $\text{GeS}_2 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow \text{GeO}_2 + 2 \text{SO}_2$
- ▶ Pokud oxid obsahuje nečistoty, je možné ho vyčistit převedením na těkavý chlorid, který lze destilovat. Jde zvláště o zinek, který se chová velmi podobně jako germanium.<sup>79</sup>
- ▶  $\text{GeO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{GeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶  $\text{GeO}_2 + 2 \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{GeCl}_4 + \text{O}_2$
- ▶ Pro ocelářský průmysl se oxid redukuje uhlíkem.<sup>80</sup>
- ▶  $\text{GeO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{Ge} + \text{CO}_2$
- ▶ Pro aplikace vyžadující vyšší čistotu, např. v polovodičovém průmyslu se redukuje vodíkem:
- ▶  $\text{GeO}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ge} + 2 \text{H}_2\text{O}$

<sup>79</sup>World market of germanium and its prospects

<sup>80</sup>Review of germanium processing worldwide

# Výskyt a získávání prvků

## Cín

- ▶ Koncentrace cínu v zemské kůře je okolo 2,1 ppm.
- ▶ Hlavním minerálem cínu je *cínovec* (*kassiterit*,  $\text{SnO}_2$ ).<sup>81</sup>
- ▶ Bronz, slitina mědi a cínu, byl znám a využíván už v pravěku a starověku, doba bronzová je datována do období 2300–800 let př. n. l. (v Evropě).
- ▶ Oblíbenost bronzu je dána třemi důvody:
  1. Pro zpracování bronzu stačí nižší teploty než v případě železa (oceli).
  2. Jedná se o snadno dostupný kov.
  3. Dobré mechanické vlastnosti.



Bronzová nádoba.<sup>82</sup>

<sup>81</sup>The mineralogy of Tin

<sup>82</sup>Zdroj: Mountain/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Cín

- ▶ **Kasiterit** (cínovec) je hlavním minerálem cínu. Je pojmenován po obci Cínovec v Krušných horách, v jejímž okolí byl těžen.
- ▶ Vzniká krystalizací z hydrotermálních vysokoteplotních roztoků, které jsou doprovodným jevem magmatické činnosti.
- ▶ Tvrdost 6-7, křehký.<sup>83</sup>



Cínovec z Bolívie.<sup>84</sup>



Cínovec z Číny.<sup>85</sup>



Obec Cínovec.<sup>86</sup>

<sup>83</sup>Atlas minerálů - kasiterit

<sup>84</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>85</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>86</sup>Zdroj: Jens Jäpel/Commons

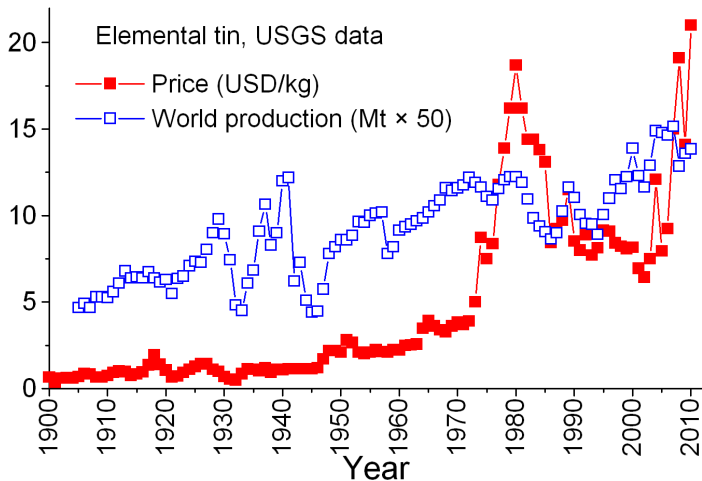
# Výskyt a získávání prvků

## Cín

- ▶ Kasiterit lze snadno redukovat uhlíkem za vysoké teploty.
- ▶ Využívají se plamenné pece temperované na 1200–1300 °C.
- ▶ Problém způsobuje železo přítomné v kasiteritu.
- ▶ Proto se redukce provádí postupně, nejprve se kasiterit praží na vzduchu, tím se zbaví síry, antimonu a arsenu.
- ▶ Potom se vylouhuje v kyselině za vysoké teploty a následně se redukuje uhlím v peci.
- ▶  $\text{SnO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{SnO} + \text{CO}_2$
- ▶  $\text{SnO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$
- ▶ Během redukce vzniká velké množství strusky, která obsahuje křemičitan cínatý, proto se i struska dále redukuje buď koksem nebo železným odpadem.
- ▶  $\text{SnSiO}_3 + \text{CaO} + \text{C} \longrightarrow \text{Sn} + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}$
- ▶  $\text{SnSiO}_3 + \text{Fe} \longrightarrow \text{Sn} + \text{FeSiO}_3$

# Výskyt a získávání prvků

Cín



Vývoj ceny a produkce cínu.<sup>87</sup>

<sup>87</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Olovo

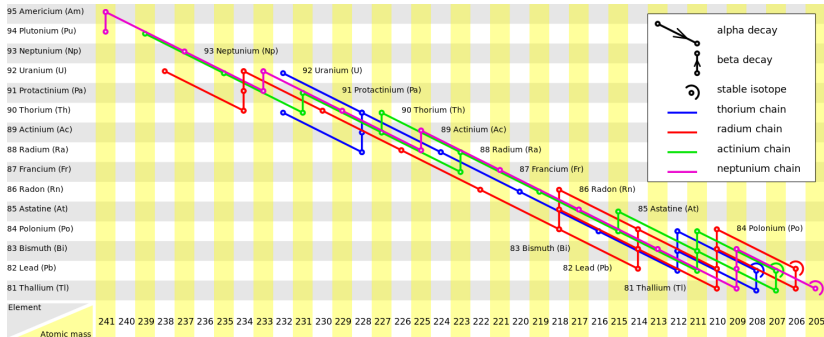
- ▶ Koncentrace olova v zemské kůře je okolo 16 ppm.
- ▶ V mořské vodě je jeho obsah jen  $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ .
- ▶ Tři ze čtyř přirozených izotopů olova ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}$ ) jsou posledním, stabilním produktem rozpadových řad uranu a thoria.
- ▶ Nevyskytuje se v čisté stavu, ale je součástí mnoha minerálů.<sup>88</sup> Nej důležitější je *galenit* (PbS), který slouží jako zdroj pro průmyslovou výrobu.

galenit	PbS
anglesit	PbSO <sub>4</sub>
cerussit	PbCO <sub>3</sub>
pyromorfit	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl
cerussit	Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl

<sup>88</sup>The mineralogy of Lead

# Výskyt a získávání prvků

Olovo



Rozpadové řady.<sup>89</sup>

<sup>89</sup>Zdroj: Johantheghost/Commons



## Galenit

- ▶ Sulfid olovnatý,  $\text{PbS}$ , dříve byl označován jako *olověné blejno*.<sup>90</sup>
- ▶ Krystalová struktura odpovídá typu  $\text{NaCl}$ .<sup>91,92</sup>
- ▶ Je to jeden z nejrozšířenějších sulfidových minerálů.
- ▶ Ve struktuře pravidla obsahuje další prvky, např. Bi, Cd, As a Te.
- ▶ V Česku ho nacházíme ve Stříbře a Příbrami, těžba probíhala v Harrachově.
- ▶ Ve Starověkém Egyptě galenit nahradil malachitový prášek ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) který sloužil k výrobě zeleného líčidla na oči (tehdy nezbytnou součástí každodenního života egyptských žen i mužů). S galenitem se stalo módní líčení černých linek.

---

<sup>90</sup>Galenit (leštěnec olověný, blejno olověné) -  $\text{PbS}$

<sup>91</sup>Atlas minerálů - galenit

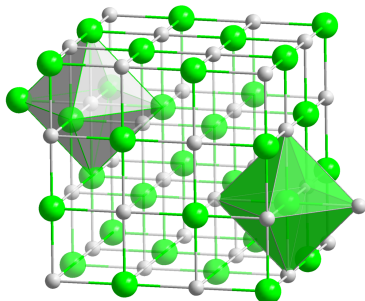
<sup>92</sup>Systematická mineralogie - galenit

# Výskyt a získávání prvků

Olovo



Galenit,  $\text{PbS}$ .<sup>93</sup>



Struktura  $\text{NaCl}$ .<sup>94</sup>

<sup>93</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>94</sup>Zdroj: Goran tek-en/Commons

## Cerusit

- ▶ Uhlíčan olovnatý,  $\text{PbCO}_3$ .<sup>95</sup>
- ▶ Krystaluje v orthorombické soustavě.<sup>96</sup>
- ▶ Často vzniká oxidací galenitu a dalších nerostů olova.
- ▶ V Česku ho nacházíme ve Stříbře, velké krystaly pocházejí z Namíbie.



Cerusit z Namíbie.<sup>97</sup>



Cerusite, malachit a mimetit.<sup>98</sup>

<sup>95</sup>Cerussite

<sup>96</sup>Atlas minerálů - cerusit

<sup>97</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>98</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Olovo

- ▶ Olovo se připravuje nejčastěji oxidací galenitu a následnou redukcí vzniklého oxidu.
- ▶  $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$
- ▶  $\text{PbO} + \text{C} \longrightarrow \text{Pb} + \text{CO}$
- ▶  $\text{PbO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2$
- ▶ Redukci uhlíkem lze nahradit redukcí galenitem.
- ▶  $2\text{PbO} + \text{PbS} \longrightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$

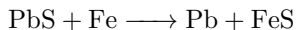
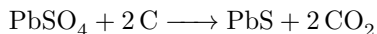
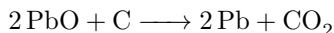
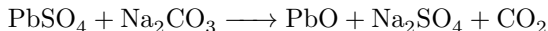


Pec na výrobu olova.<sup>99</sup>

<sup>99</sup>Zdroj: Dr Peter Tzeferis/Commons

### Recyklace olova

- ▶ Důležitým zdrojem olova (ale i jiných kovů) je recyklace.<sup>100</sup>
- ▶ Většina současné produkce olova je využita pro konstrukci olověných akumulátorů, proto se hledají cesty k jejich recyklaci.<sup>101</sup>
- ▶ Recyklují se nejen olověné elektrody, ale i plastový obal a elektrolyt.
- ▶ V roce 2014 byly v užívání akumulátory o celkové kapacitě 429 GWh.
- ▶ Recyklaci lze popsat rovnicemi:



---

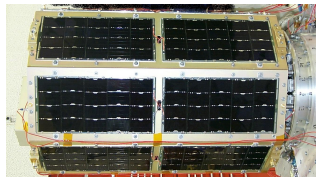
<sup>100</sup>Lead Battery Recycling Process

<sup>101</sup>Sustainability evaluation of secondary lead production from spent lead acid batteries recycling

# Využití prvků

## Germanium – polovodičová technika

- ▶ Germanium je polovodič s menší šířkou zakázaného pásu než má křemík.
- ▶ Hlavní využití v polovodičovém průmyslu nachází ve *fotovoltaických panelech*.<sup>102</sup>
- ▶ Díky podobným mřížkovým parametrům je možné germanium využít jako substrát pro depozici vrstev GaAs.
- ▶ Slitina křemíku s germaniem se používá jako polovodič v integrovaných obvodech pro vysoké frekvence a má také termoelektrické vlastnosti.



Satelit MidSTAR-1.<sup>103</sup>

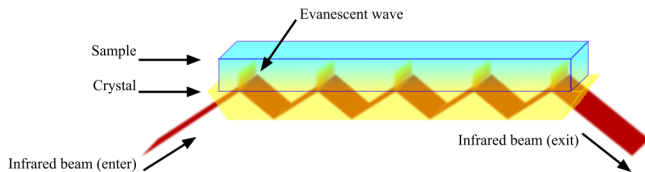
<sup>102</sup>Germanium-based solar cell tech for agrivoltaics

<sup>103</sup>Zdroj: United States Naval Academy/Commons

# Využití prvků

## Germanium – optika

- ▶ Germanium má vysoký index lomu (4,0) a velmi dobrou prostupnost v infračervené oblasti spektra, proto se využívá např. při konstrukci krystalů pro FTIR-ATR spektrometry,<sup>104</sup> infračervené senzory a přístroje na noční vidění.
- ▶ Oxid germaničitý ( $\text{GeO}_2$ ) se využívá v optických vláknech a čočkách širokoúhlých kamer.
- ▶ GST ( $\text{GeSbTe}$ ) - ternární slitina, využívá se v přepisovatelných DVD médiích a také ve speciálních typech pamětí využívajících přechod mezi nevodivou amorfni a polovodivou krystalickou formou.



Princip FTIR-ATR.<sup>105</sup>

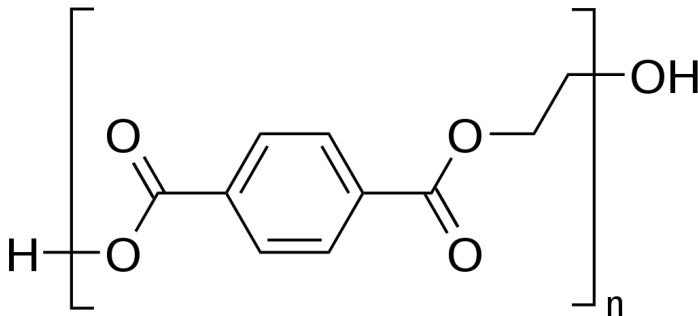
<sup>104</sup>Choosing the right ATR crystal

<sup>105</sup>Zdroj: Fulvio314/Commons

# Využití prvků

## Germanium – katalyzátor

- ▶ Oxid germaničitý se využívá (převážně v Japonsku) jako katalyzátor při výrobě polyesterů, např. PET, polykondenzačními reakcemi.<sup>106</sup>
- ▶ Alternativou jsou katalyzátory na bázi antimonu nebo titanu.



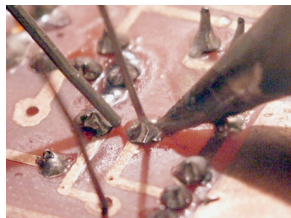
<sup>106</sup>The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly(ethylene terephthalate) Polycondensation



# Využití prvků

## Cín – slitiny

- ▶ Kovový cín nemá příliš dobré mechanické vlastnosti, proto se setkáváme zpravidla s jeho slitinami.
- ▶ Velmi důležité jsou **pájky**, slitiny cínu s olovem. Obsah cínu je v rozmezí 2–63 %, typicky 33 %. Často se přidává další kov pro lepší tavitelnost (Cd, Ga, In nebo Bi).
- ▶ *Tvrdé pájky* – tají nad teplotou 450 °C, obvykle slitina cínu s mědí, zinkem a stříbrem nebo slitiny hliníku.
- ▶ *Měkké pájky* – tají pod teplotou 450 °C, slitiny cínu s olovem.
- ▶ *Bezolovnaté pájky* – prosazovány z ekologických důvodů, ale jejich vlastnosti jsou zatím horší, než vlastnosti klasických pájek.



Deska s plošnými spoji.<sup>107</sup>

- ▶ SAC – slitiny cínu, stříbra a/nebo mědi (Sn/Ag/Cu).
- ▶ Teploty tání okolo 220 °C.

<sup>107</sup>Zdroj: Tlapicka/Commons

### Nízkotající slitiny

<b>Slitina</b>	<b>Obchodní název</b>	<b>Teplota tání [°C]</b>
<b>Bi45Pb23Sn8In19Cd5</b>	Slitina 47	47
<b>Bi49Pb18Sn12In21</b>	Slitina 58	58
<b>Bi50Pb27Sn13Cd</b>	Woodův kov 1	68-72
<b>Bi50Pb25Sn12Cd</b>	Woodův kov 2	60-64
<b>Bi50Sn25Pb</b>	Roseův kov	92-96
<b>Bi55Pb32Sn</b>	Molotův kov	96-98
<b>Bi74Pb7Sn</b>	Biola 1	104-463
<b>Bi50Pb43Cd</b>	Biola 3	80-84
<b>Bi8Sn57Pb</b>	Stabia 1	139-178
<b>Pb45Bi10Sn</b>	Stabia 4	97-169
<b>Pb25Bi25Sn</b>	Stabia 6	97-161
<b>Pb73Bi23Sn3Zn</b>	Plumbia 3	183-224
<b>Pb57Bi8Sn</b>	Plumbia 5	174-214

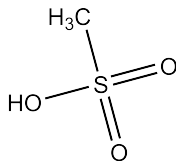
# Využití prvků

## Pocínované plechy

- ▶ Téměř polovina produkce cínu se používá pro povrchovou úpravu kovů – *pocínování*.
- ▶ Vrstva cínu je netoxická a chrání kov před korozí.
- ▶ Její tloušťka je od 0,4 do 25  $\mu\text{m}$ .
- ▶ Cínování se provádí buď galvanickým pokovováním (roztoky solí cínu v methansulfonové kyselině,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) nebo ponořením předmětu do taveniny cínu.
- ▶ Pocínované plechy se využívají v potravinářství. Plechovky na potraviny jsou z běžných ocelových materiálů, vnitřní strana je pocínovaná, aby nedocházelo ke kontaminaci potravin.<sup>108</sup>



Pocínované plechy.<sup>109</sup>



Kyselina methansulfonová.

<sup>108</sup>Cínování matné / lesklé

<sup>109</sup>Zdroj: ThyssenKrupp Rasselstein GmbH/Commons

- ▶ Směs oxidů inditého a cíničitého, přibližný vzorec je  $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0.1}$
- ▶ Je to nejrozšířenější transparentní a vodivý oxid.
- ▶ Lze z něj snadno připravit tenký, vodivý film.<sup>110</sup>
- ▶ Poměr transparentnosti a vodivosti filmu lze řídit tloušťkou filmu.
  - ▶ Tenký film je vysoce průhledný, ale má vyšší odpor.
  - ▶ Silnější vrstvy jsou méně průhledné, ale mají nižší elektrický odpor.
- ▶ Lze vyrobit vysoce průhledný film s dostatečným elektrickým odporem, např. pro odledování oken letadel.<sup>111</sup>

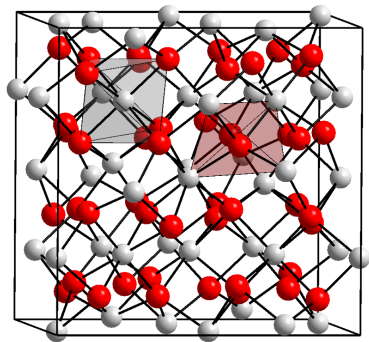
---

<sup>110</sup>Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films

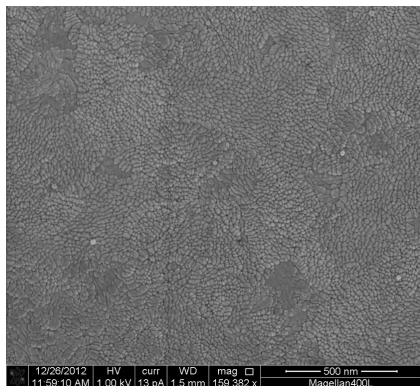
<sup>111</sup>Defrosting surfaces in seconds

# Využití prvků

Cín – ITO



Krystalová struktura ITO.<sup>112</sup>

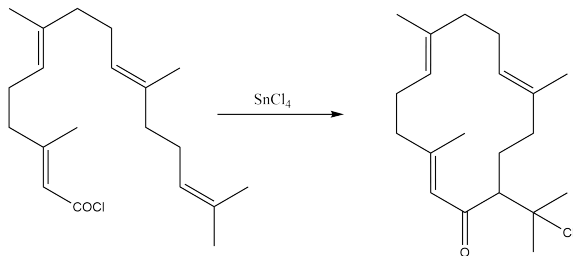


Snímek filmu z ITO.<sup>113</sup>

<sup>112</sup>Zdroj: Orci/Commons

<sup>113</sup>Zdroj: Topliuchao/Commons

- ▶ Oxidy cínu se využívají jako *heterogenní katalyzátory*, např. směsné oxidy Sn-V se používají pro oxidaci benzenu a toluenu.
- ▶ Chlorid cíničitý lze použít ke katalýze Friedel-Craftsových alkylací, acylací a cyklizací.<sup>114</sup>



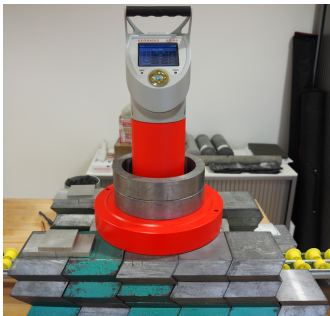
- ▶ Chlorid cíničitý se také používá na tvrzení skleněných lahví.
- ▶ Na povrchu skla se vytvoří tenká, transparentní vrstva SnO<sub>2</sub>, která zvyšuje mechanickou odolnost skla.

<sup>114</sup>The Formation of Cyclic Ketones

# Využití prvků

## Olovo – Stínění radioaktivity

- ▶ Díky vysoké atomové hmotnosti (velkému počtu elektronů) a malému atomovému poloměru dokáže olovo účinně stínit ionizující a RTG záření.<sup>115</sup>
- ▶ Toho se využívá v RTG technice, jaderných elektrárnách, radiochemických laboratořích, armádě, atd.



<sup>115</sup>Structural shielding design for medical X-ray imaging facilities)

# Využití prvků

## Olověné akumulátory

- ▶ Vynalezeny roku 1859 francouzským fyzikem Gastonem Planté.<sup>116,117</sup>
- ▶ Jsou tvořeny olověnými elektrodami, jako elektrolyt slouží kyselina sírová.
- ▶ Oproti jiným typům baterií dokáží krátkodobě dodávat i velmi vysoký proud ( $>100$  A).
- ▶ Vyrábějí se v kapacitách od 1 Ah do 10 kAh.<sup>118</sup>
- ▶ Využívají se pro startování automobilů, jako záložní zdroje, atd.



Autobaterie.<sup>119</sup>



Řez autobaterií.<sup>120</sup>

---

<sup>116</sup>Lead Acid Battery history

<sup>117</sup>Gaston Planté (1834-1889)

<sup>118</sup>Battery Capacity

<sup>119</sup>Zdroj: Shaddack/Commons

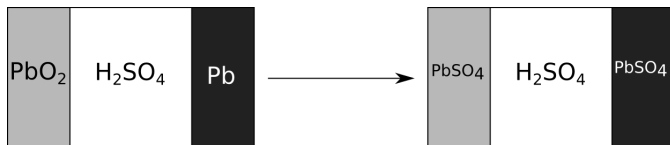
<sup>120</sup>Zdroj: Ben Cossalter/Commons



# Využití prvků

## Olověné akumulátory

- ▶ Nabitá baterie má kladnou elektrodu z oxidu olovičitého a zápornou z olova.
- ▶ Vybitá baterie má obě elektrody tvořené síranem olovnatým.
- ▶ Vybíjení:  
$$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- ▶ Nabíjení:  
$$2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$



- ▶ Olovo je součástí několika pigmentů, vzhledem k toxicitě olova se ale už dnes nepoužívají.
- ▶ Chromová žluť,  $\text{PbCrO}_4$ , v přírodě se nachází jako minerál *krokoit*.<sup>121</sup> Má silné oxidační účinky.<sup>122</sup>
- ▶ Minium neboli olověná červeň,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , dnes se v menší míře používá při barvení skla. Dříve byl základní barvou nátěrových hmot pro železné konstrukce.
- ▶ Olověná běloba,  $\text{PbCO}_3$ , dříve se používala jako základová barva v nátěrech na dřevo, dnes se už používá minimálně.
  - ▶ Reakcí se sulfanem ve vzduchu dochází k černání, vzniká sulfid olovnatý.
  - ▶  $\text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{PbS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

---

<sup>121</sup>Krokoit

<sup>122</sup>Lead chromate – PubChem

# Využití prvků

## Olovo – pigmenty



Chromová žluť,  $\text{PbCrO}_4$ .<sup>123</sup>



Minium,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .<sup>124</sup>



Olověná běloba,  $\text{PbCO}_3$

---

<sup>123</sup>Zdroj: FK1954/Commons

<sup>124</sup>Zdroj: BXXXD/Commons

<sup>125</sup>Zdroj: Concord/Commons

- ▶ **Germany** jsou skupinou hydridů s obecným vzorcem  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  pro  $n = 1-5$ .
- ▶ Jsou to plyny nebo těkavé kapaliny, vlastnosti mají podobné jako silany.

	$\text{GeH}_4$	$\text{Ge}_2\text{H}_6$	$\text{Ge}_3\text{H}_8$	$\text{Ge}_4\text{H}_{10}$	$\text{Ge}_5\text{H}_{12}$
Teplota tání [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-164,8	-109	-105,6	-	-
Teplota varu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-88,1	29	110,5	176,9	234

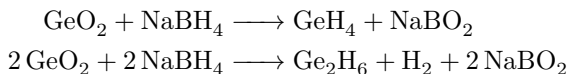
- ▶ **Halogengermány**,  $\text{GeH}_x\text{X}_{4-x}$ , jsou bezbarvé, těkavé, reaktivní kapaliny
- ▶ Připravují se reakcí  $\text{Ge}$ ,  $\text{GeX}_2$ ,  $\text{GeH}_2\text{X}_2$  nebo  $\text{GeH}_4$  s halogenvodíky.<sup>126</sup>
- ▶  $\text{GeH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HI} \longrightarrow \text{GeH}_2\text{I}_2 + 2\text{HCl}$

<sup>126</sup>Mixed halogenomonogermánes

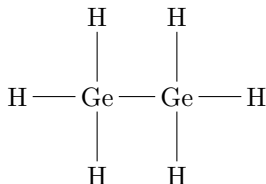
- ▶ **German** ( $\text{GeH}_4$ ) byl detekován i v atmosféře Jupiteru.<sup>127</sup>
- ▶ Lze jej připravit rozkladem germanidů kovů, např.  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ , kyselinou chlorovodíkovou.
- ▶  $\text{Mg}_2\text{Ge} + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{GeH}_4 + 2 \text{MgCl}_2$
- ▶ Nereaguje s vodnými roztoky kyselin.
- ▶ V kapalném amoniaku se chová jako kyselina:
- ▶  $\text{GeH}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{GeH}_3^- + \text{NH}_4^+$
- ▶ Při reakci s alkalickými kovy v kapalném amoniaku dochází k redukci a uvolnění vodíku.
- ▶  $2 \text{K} + 2 \text{GeH}_4 \xrightarrow{\text{NH}_3(l)} 2 \text{KGeH}_3 + \text{H}_2$

<sup>127</sup>The tropospheric gas composition of Jupiter's north equatorial belt / $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ / and the Jovian D/H isotopic ratio

- ▶ **Digerman**,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$ , je bezbarvá kapalina ( $T_v = 29\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_t = -109\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- ▶ Strukturně je podobný ethanu.
- ▶ Vzniká redukcí oxidu germaničitého tetrahydridoboritanem sodným.

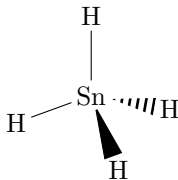


- ▶ Využívá se jako prekurzor pro přípravu germaniových polovodičů pomocí CVD.<sup>128</sup>

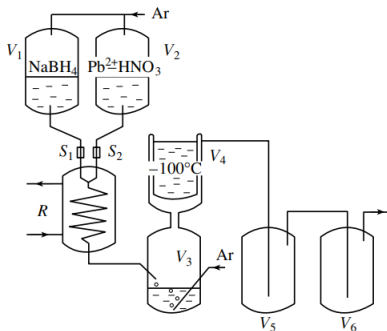


<sup>128</sup>Low-temperature Ge and GeSn chemical vapor deposition using  $\text{Ge}_2\text{H}_6$

- ▶ **Stannan**,  $\text{SnH}_4$ , je bezbarvý plyn.
- ▶ Za laboratorní teploty se pomalu rozkládá za vzniku cínu a vodíku. Při styku se vzduchem je samozápalný.
- ▶ Vzniká reakcí chloridu cíničitého s tetrahydridohlinitanem lithným.
- ▶  $\text{SnCl}_4 + \text{LiAlH}_4 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{SnH}_4 + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3$
- ▶ **Distannan**,  $\text{Sn}_2\text{H}_6$ , je méně stálý než stannan.
- ▶ Alkylstannany, např.  $\text{Ph}_2\text{SnH}_2$ , jsou naopak stabilnější.



- ▶ **Plumban**,  $\text{PbH}_4$ , je silně nestabilní, bezbarvý plyn.
- ▶ Připravuje se reakcí dusičnanu olovnatého s tetrahydridoboritanem sodným.
- ▶ Byl připraven i laserovou ablací kovového olova a následnou reakcí s pevným vodíkem při teplotě 3,5 K.<sup>129</sup>



<sup>129</sup>Infrared Spectra of Group 14 Hydrides in Solid Hydrogen: Experimental Observation of  $\text{PbH}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{H}_2$ , and  $\text{Pb}_2\text{H}_4$



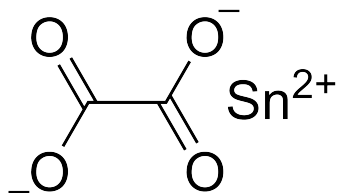
- ▶ **Oxid germanatý**,  $\text{GeO}$ , žlutý prášek, můžeme připravit redukcí oxidu germaničitého pomocí kovového germania.
- ▶  $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} 2 \text{GeO}$
- ▶ Při teplotách nad  $700^\circ\text{C}$  disproportionuje na  $\text{Ge}$  a  $\text{GeO}_2$ .
- ▶ Oxid germaničitý,  $\text{GeO}_2$ , bílý prášek, je komerční zdroj germania.
- ▶ Krystaluje ve dvou formách – hexagonální a tetragonální.
- ▶ Amorfni modifikace je tvořena polymerní sítí tetraedrů  $\text{GeO}_4$ . Má podobné vlastnosti jako křemenné sklo.
- ▶ Používá se pro výrobu optických čoček a jader optických kabelů.
- ▶ Je také výchozí látkou pro syntézu dalších sloučenin germania.

- ▶ **Oxid germaničitý**,  $\text{GeO}_2$ , bílý prášek. Vlastnostmi je podobný oxidu křemičitému
- ▶ Hexagonální modifikace má strukturu  $\beta$ -křemene, germanium má koordinační číslo 4.
- ▶ Tetragonální  $\text{GeO}_2$  má strukturu rutilu, germanium má koordinační číslo 6.
- ▶ Reakcí s halogenovodíkovými kyselinami vznikají halogenidy germaničité.
- ▶ Rozpouštěním v alkalických hydroxidech vznikají tetraedrické germaničitany,  $\text{GeO}_4^{4-}$ .

# Sloučeniny

## Oxidy a hydroxidy

- ▶ **Oxid cínatý**,  $\text{SnO}$ , bezvodý je modročerný (tetragonální) nebo červený (metastabilní modifikace), hydratací přechází na bílou barvu.
- ▶ Struktura tetragonální modifikace sestává z čtvercových pyramid  $\text{SnO}_4$  uspořádaných do vrstev. Vrstvy jsou k sobě orientovány nevažebnými elektronovými páry na cínu.
- ▶ Vzniká zahříváním štavelanu cínatého v inertní atmosféře.
- ▶  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SnO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Spalováním na vzduchu vzniká oxid cíničitý.
- ▶  $2\text{SnO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SnO}_2$



Štavelan cínatý

# Sloučeniny

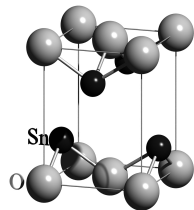
Oxidy a hydroxidy



Bezvodý SnO.<sup>130</sup>



Hydratovaný SnO.<sup>131</sup>



Struktura SnO.<sup>132</sup>

<sup>130</sup>Zdroj: Chemicalinterest/Commons

<sup>131</sup>Zdroj: Chemicalinterest/Commons

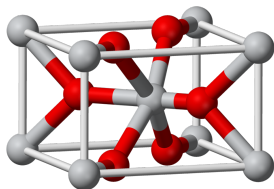
<sup>132</sup>Zdroj: Selbst erstellt/Commons

- ▶ **Hydroxid cínatý**,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , je bílá látka, nerozpustná ve vodě.
- ▶ Lze jej připravit reakcí chloridu cíničitého s  $\text{Me}_3\text{SnOH}$ :
- ▶  $2 \text{Me}_3\text{SnOH} + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2 \text{Me}_3\text{SnCl}$
- ▶ Struktura se skládá z oktaedrických cínových center, kde nad každou stěnou oktaedru je oxidový nebo hydroxidový anion.<sup>133</sup>
- ▶ Strukturu lze popsat vzorcem  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ .

---

<sup>133</sup>Structure of Tin(II) "Hydroxide" and Lead(II) "Hydroxide" <img alt="Navigation icons" data-bbox="700 935 913 964"/>

- ▶ **Oxid cíničitý**,  $\text{SnO}_2$ , je bílý prášek, v přírodě se vyskytuje jako minerál kasiterit.
- ▶ Má strukturu rutilu, atomy cínu mají koor-dinační číslo šest a kyslíky tři.
- ▶ Syntetický oxid cíničitý se připravuje spalováním kovového cínu na vzduchu.
- ▶ Hydrolýzou cíničitých solí vzniká hydrato-vaný  $\text{SnO}_2$ , ten je amfoterní a rozpouští se v kyselinách i hydroxidech.
  - ▶  $\text{SnO}_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  - ▶  $\text{SnO}_2 + 6 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2\text{SnI}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ **Hydroxid cíničitý**,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , není znám.



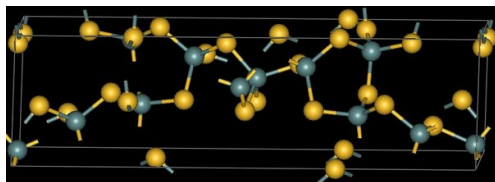
Struktura rutilu.<sup>134</sup>

<sup>134</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

- ▶ **Oxid olovnatý**, PbO, je v závislosti na způsobu přípravy červený, oranžový nebo žlutý. Má amfoterní vlastnosti.
- ▶ Můžeme jej připravit zahříváním olova na vzduchu na teplotu přibližně 600 °C nebo tepelným rozkladem oxidu olovičitého:
- ▶ 
$$\text{PbO}_2 \xrightarrow{293^\circ\text{C}} \text{Pb}_{12}\text{O}_{19} \xrightarrow{351^\circ\text{C}} \text{Pb}_{12}\text{O}_{17} \xrightarrow{374^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{O}_4 \xrightarrow{605^\circ\text{C}} \text{PbO}$$
- ▶ Ve větším měřítku se připravuje zahříváním sulfidu na teplotu 1000 °C.
- ▶ 
$$2 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$$
- ▶ Vytváří dvě polymorfní modifikace, tetragonální a orthorombickou, obě se skládají ze čtvercových pyramid  $\text{PbO}_4$ .<sup>135</sup>

<sup>135</sup>On the crystal structure of tetragonal (red) PbO

- ▶ **Sulfid germaničitý**,  $\text{GeS}_2$ , je bílá krystalická látka.
- ▶ Vytváří 3D polymerní síť.
- ▶ Poprvé byl nalezen při analýze minerálu argyroditu ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ).<sup>136</sup>
- ▶ Připravuje se reakcí sulfanu s chloridem germaničitým v koncentrované kyselině chlorovodíkové.
- ▶  $\text{GeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{GeS}_2 + 4 \text{HCl}$



Struktura  $\text{GeS}_2$ .<sup>137</sup>

<sup>136</sup>Mitteilungen über das Germanium

<sup>137</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons



- ▶ **Sulfid germanatý**,  $\text{GeS}$ , je černá krystalická látka.
- ▶ Na vlhkém vzduchu pomalu hydrolyzuje, ale s vodou reaguje prudce za vzniku hydroxidu ( $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ).
- ▶ Připravuje se redukcí  $\text{GeS}_2$  kovovým germaniem:
- ▶  $\text{Ge} + \text{GeS}_2 \longrightarrow 2 \text{GeS}$
- ▶ Další možností je redukce  $\text{GeS}_2$  pomocí  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .
- ▶  $\text{GeS}_2 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{GeS} + \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{S}$
- ▶ Má podobnou strukturu jako izoelektronový černý fosfor, vrstvy jsou složené z šestičlenných cyklů.
- ▶ **Selenid germanatý**,  $\text{GeSe}$ , je černá krystalická látka.
- ▶ **Tellurid germanatý**,  $\text{GeTe}$ , se využívá při konstrukci CD, DVD a Blue-ray médií.

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ Všechny tři prvky vytváří dvě řady halogenidů:  $\text{MX}_2$  a  $\text{MX}_4$ .
- ▶ Halogenidy germaničité jsou stálejší než germanaté, u olova je tomu naopak.
- ▶ Jediným stabilním tetrahalogenidem olova je  $\text{PbF}_4$ .
- ▶ Také známe koordinační sloučeniny těchto halogenidů.

<b><math>\text{GeX}_2</math></b>	<b>Barva</b>	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]	<b><math>\text{GeX}_4</math></b>	<b>Barva</b>	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
$\text{GeF}_2$	bílá	110	130	$\text{GeF}_4$	bb.	-15	-36,5
$\text{GeCl}_2$	žlutá	-	-	$\text{GeCl}_4$	bb.	-49,5	86,5
$\text{GeBr}_2$	bílá	122	-	$\text{GeBr}_4$	bb.	26	186
$\text{GeI}_2$	žlutá	rozkl.		$\text{GeI}_4$	červ.	146	440

# Sloučeniny

## Halogenidy

<b>SnX<sub>2</sub></b>	<b>Barva</b>	<b>T<sub>t</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>v</sub> [°C]</b>	<b>SnX<sub>4</sub></b>	<b>Barva</b>	<b>T<sub>t</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>v</sub> [°C]</b>
SnF <sub>2</sub>	bílá	213	850	SnF <sub>4</sub>	bílý	>700	
SnCl <sub>2</sub>	bílá	247	623	SnCl <sub>4</sub>	bb.	-34	114
SnBr <sub>2</sub>	žlutá	215	639	SnBr <sub>4</sub>	bb.	31	205
SnI <sub>2</sub>	červená	320	714	SnI <sub>4</sub>	hnědý	143	348

<b>PbX<sub>2</sub></b>	<b>Barva</b>	<b>T<sub>t</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>v</sub> [°C]</b>	<b>PbX<sub>4</sub></b>	<b>Barva</b>	<b>T<sub>t</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>v</sub> [°C]</b>
PbF <sub>2</sub>	bílá	824	1293	PbF <sub>4</sub>	žlutá	600	
PbCl <sub>2</sub>	bílá	501	950	PbCl <sub>4</sub>	žlutá	-15	50
PbBr <sub>2</sub>	bílá	371	916				
PbI <sub>2</sub>	žlutá	402	953				

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶  $\text{GeF}_2$  je bílá pevná látka.
- ▶ Vzniká redukcí fluoridu germaničitého kovovým germaniem při teplotách 150–300 °C.
- ▶ Podobně lze připravit i chlorid germanatý,  $\text{GeCl}_2$ , jen při vyšší teplotě.
- ▶ V plynné fázi má lomený tvar, v souladu s teorií VSEPR.
- ▶  $\text{GeCl}_4 + \text{Ge} \xrightarrow{650^\circ\text{C}} 2 \text{GeCl}_2$
- ▶ Příp. jej lze vyrobit i rozkladem monochlorgermanu:
- ▶  $2 \text{GeH}_3\text{Cl} \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{GeCl}_2 + \text{GeH}_4 + \text{H}_2$
- ▶ Jeho hydrolyzou získáme hydroxid germanatý a reakcí s chlorem získáme  $\text{GeCl}_4$ , který lze zpět redukovat vodíkem.
- ▶  $\text{GeCl}_2 \xrightleftharpoons[\text{H}_2, 800^\circ\text{C}]{\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C}} \text{GeCl}_4$
- ▶ Oxidací bromem vzniká dibromid-dichlorid germaničitý.
- ▶  $\text{GeCl}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{GeBr}_2\text{Cl}_2$
- ▶  $\text{GeI}_2$  je žlutá, krystalická látka. Rozkládá se při teplotě tání (240 °C, vakuum).

- ▶  $\text{GeF}_4$  je bezbarvý plyn.
- ▶ Vzniká fluorací kovového germania nebo reakcí oxidu germaničitého s kyselinou fluorovodíkovou (podobně jako ostatní tetrahalogenidy germania).
- ▶  $\text{Ge} + 2 \text{F}_2 \longrightarrow \text{GeF}_4$
- ▶  $\text{GeO}_2 + 4 \text{HF} \longrightarrow \text{GeF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ S vodou hydrolyzuje za vzniku kyseliny fluorovodíkové a oxidu germaničitého.
- ▶ S fluoračními činidly poskytuje komplexní ion pentafluorogermaničitan,  $\text{GeF}_5^-$ .
- ▶ CVD reakcí s disilanem lze připravit krystalické filmy SiGe na skle a  $\text{SiO}_2$  substrátu. SiGe se využívá pro výrobu polovodičových součástek a má také termoelektrické vlastnosti.<sup>138</sup>

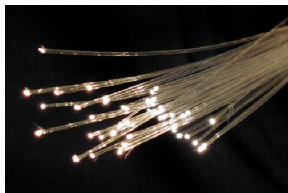
---

<sup>138</sup>Direct fabrication of SiGe crystallites on glass substrate: from nanocrystals to microcrystals

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶  $\text{GeCl}_4$  je bezbarvá kapalina.
- ▶ Je mezikrokem při přípravě čistého germania, oxidu germaničitého a dalších sloučenin germaničitých.
- ▶  $\text{GeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{GeO}_2 + 4 \text{HCl}$
- ▶  $\text{GeCl}_4 + 6 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Ge}(\text{NH})_2 + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$
- ▶  $\text{GeCl}_4 + 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} \longrightarrow \text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4 + 4 \text{NaCl}$
- ▶ Snadné konverze na oxid germaničitý se využívá při výrobě optických vláken, kdy se směs chloridu křemičitého a germaničitého oxiduje kyslíkem.



Optická vlákna.<sup>139</sup>

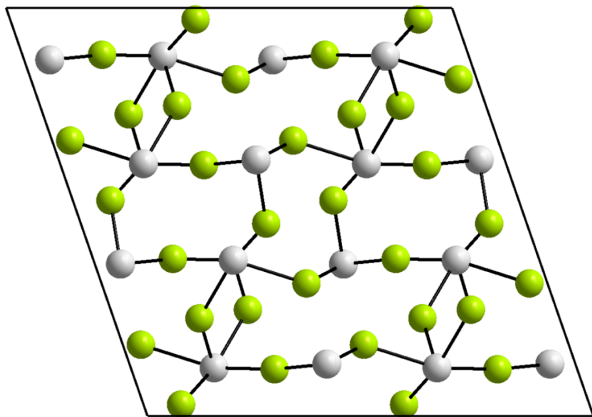
# Sloučeniny

## Halogenidy

Halogenid	Vzhled	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
GeF <sub>4</sub>	Bezbarvý (g)	-15,0	-36,5
GeCl <sub>4</sub>	Bezbarvá (l)	-49,5	86,5
GeBr <sub>4</sub>	Nažloutlá (s)	26,0	186,0
GeI <sub>4</sub>	Oranžovo-červená (s)	146,0	440,0
GeF <sub>2</sub>	Bílá (s)	110,0	130,0
GeCl <sub>2</sub>	Nažloutlá (s)	-	-
GeBr <sub>2</sub>	(s)	120-125	-
GeI <sub>2</sub>	Žlutá (s)	-	-

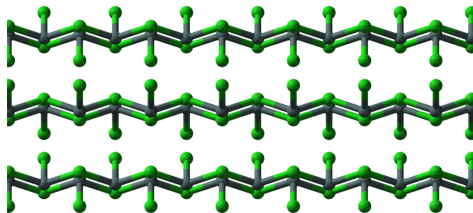
- ▶ U halogenidů cínatých ( $\text{SnX}_2$ ) pozorujeme stereochemickou pasivitu nevazebného elektronového páru. Tyto sloučeniny mají také sklon zvyšovat si koordinační číslo a tím tvořit větší cyklické nebo řetězovité molekuly.
- ▶ Mohou vytvářet dvojitě adukty, kdy jeden z ligandů vystupuje jako Lewisova báze a druhý jako Lewisova kyselina. Ten přijímá nevazebný elektronový pár cínu. Jde např. o  $\text{BF}_3 \leftarrow \text{SnCl}_2 \leftarrow \text{NMe}_3$ .
- ▶ **Fluorid cínatý**,  $\text{SnF}_2$ , získáme odpařením roztoku  $\text{SnO}$  v  $\text{HF}$ .
- ▶ Struktura je tvořena tetramery  $\text{Sn}_4\text{F}_8$ , které vytváří osmičlenné cykly.
- ▶ V roztocích s fluoridovými ionty vytváří komplex  $[\text{SnF}_3]^-$ .
- ▶  $\text{SnF}_2 + \text{NaF} \longrightarrow \text{Na}[\text{SnF}_3]$
- ▶ Krystalizací dochází k další kondenzaci aniontů za vzniku  $\text{Na}[\text{Sn}_2\text{F}_5]$  nebo  $\text{Na}_4[\text{Sn}_3\text{F}_{10}]$ .





Krystalová struktura  $\text{SnF}_2$ .<sup>140</sup>

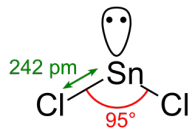
- ▶ **Chlorid cínatý**,  $\text{SnCl}_2$ , je bílá pevná látka.
- ▶ Také vytváří složitější struktury, v plynném stavu je molekula lomená, v krystalickém stavu jde o lineární polymer tvořený pyramidami  $\text{SnCl}_3$ , které sdílejí jeden vrchol. Struktura krystalu je vrstevnatá.
- ▶ Hydrát vytváří dvojité vrstvy, kdy druhá vrstva je tvořena molekulami vody, které jsou vodíkovými můstky vázány na vodu koordinovanou k cínu.
- ▶ Vodu lze nahradit chloridem za vzniku komplexního iontu  $[\text{SnCl}_3]^-$ .



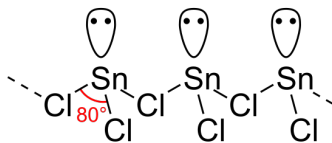
Krystalová struktura  $\text{SnCl}_2$ .<sup>141</sup>

# Sloučeniny

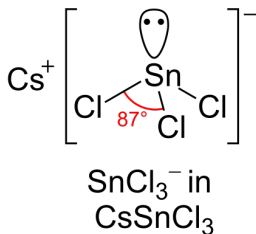
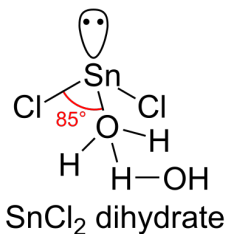
## Halogenidy



gas phase



crystalline SnCl<sub>2</sub>

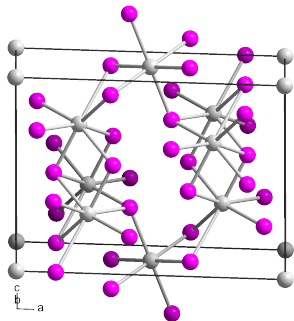


Struktury SnCl<sub>2</sub> a jeho derivátů.<sup>142</sup>

- ▶ **Bromid cínatý**,  $\text{SnBr}_2$ , je bílá pevná látka s vrstevnatou strukturou.
- ▶ Vytváří řadu hydrátů, které obsahují cín koordinovaný šesti bromidy ve tvaru deformovaného trigonálního prizmatu, které je doplněno jedním nebo dvěma vrcholy obsazenými dalším bromidem a molekulou vody.
- ▶ Připravuje se přímou reakcí cínu s kyselinou bromovodíkovou, v přítomnosti kyslíku dochází k oxidaci na  $\text{SnBr}_4$ :
- ▶  $\text{Sn} + 2 \text{HBr} \longrightarrow \text{SnBr}_2 + \text{H}_2$
- ▶ Je rozpustný v rozpouštědlech s donorovým atomem, s kterým vytváří adukty, např. aceton, DMSO nebo pyridin.
- ▶ S alkyhalogenidy dochází k oxidativní adici za vzniku alkytribromidového komplexu:<sup>143</sup>
- ▶  $\text{SnBr}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br} \xrightarrow{\text{Et}_3\text{Sb}} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SnBr}_3$

<sup>143</sup>A convenient synthesis of ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ ) alkytlin trihalides

- ▶ **Jodid cínatý**,  $\text{SnI}_2$ , je červenooranžová pevná látka.
- ▶ Lze jej připravit reakcí cínu s jodem v kyselině chlorovodíkové.
- ▶  $\text{Sn} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{SnI}_2$
- ▶ Struktura je tvořena kombinací oktaedricky koordinovaných cíů s cíny s koordinačním číslem 7.



Struktury  $\text{SnI}_2$  a jeho derivátů.<sup>144</sup>

- ▶ **Fluorid cíničitý**,  $\text{SnF}_4$ , je bílá pevná látka, velmi silně hygroskopická.
- ▶ Lze jej připravit reakcí cínu s fluorem nebo chloridu cíničitého s bezvodým fluorovodíkem.
- ▶  $\text{Sn} + 2 \text{F}_2 \longrightarrow \text{SnF}_4$
- ▶  $\text{SnCl}_4 + 4 \text{HF} \longrightarrow \text{SnF}_4 + 4 \text{HCl}$
- ▶ Sublimuje při teplotách nad  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Má polymerní strukturu, atomy cínu mají oktaedrickou koordinaci a vytvářejí planární vrstvy sdílením čtyř vrcholů v ekvatoriální rovině.
- ▶ S fluoridy alkalických kovů vytváří hexafluorocíničitany.
- ▶  $\text{SnF}_4 + 2 \text{KF} \longrightarrow \text{K}_2\text{SnF}_6$

- ▶ **Chlorid cíničitý**,  $\text{SnCl}_4$ , je bílá bezbarvá, hygroskopická kapalina.
- ▶ Pentahydrát je pevný, má teplotu tání  $56\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Lze jej, stejně jako bromid a jodid cíničitý, připravit reakcí cínu s halogenem.<sup>145</sup>
- ▶  $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{115\text{ }^\circ\text{C}} \text{SnCl}_4$
- ▶  $\text{Sn} + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{SnBr}_4$
- ▶  $\text{Sn} + 2\text{I}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \text{SnI}_4$
- ▶ Chlorid cíničitý slouží jako výchozí látka pro syntézu dalších sloučenin cínu.
- ▶ Bromid i jodid jsou také silně hygroskopické.
- ▶ Bromid vytváří bezbarvé krystaly, jodid je červenooranžový.

# Sloučeniny

## Halogenidy

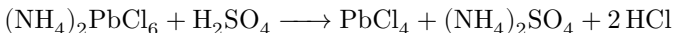
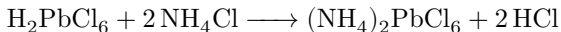
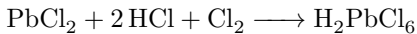
Halogenid	Vzhled	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
$\text{SnF}_4$	Bílá (s)	$>700,0$	-
$\text{SnCl}_4$	Bezbarvá (l)	$-34,07$	114,15
$\text{SnBr}_4$	Bezbarvá (s)	31,0	205,0
$\text{SnI}_4$	Oranžová (s)	143,0	348,5
$\text{SnF}_2$	Bezbarvá (s)	213,0	850,0
$\text{SnCl}_2$	Bílá (s)	247,0	623,0
$\text{SnBr}_2$	Žlutá (s)	215,0	639,0
$\text{SnI}_2$	Červená (s)	320,0	714,0



- ▶ Halogenidy olovnaté jsou stabilní, z olovičitých je stabilní pouze fluorid.
- ▶  $PbX_2$  jsou nerozpustné ve vodě, lze je snadno připravit srážením olovnatých solí halogenidy nebo roztokem halogenovodíku.
- ▶  $Pb^{2+} + 2X^- \longrightarrow PbX_2 \downarrow$

Halogenid	Vzhled	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
$PbF_4$	Žlutá (s)	600,0	-
$PbCl_4$	Žlutá (l)	-15,0	50,0
$PbF_2$	Bílá (s)	824,0	1293,0
$PbCl_2$	Bílá (s)	501,0	950,0
$PbBr_2$	Bílá (s)	370,6	916,0
$PbI_2$	Žlutá (s)	402,0	953,0

- ▶ **Fluorid olovičitý**,  $\text{PbF}_4$ , je žlutá pevná látka s teplotou tání  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , má podobnou strukturu jako  $\text{SnF}_4$ .
- ▶ **Chlorid olovičitý**,  $\text{PbCl}_4$ , je žlutá kapalina, stabilní pouze pod teplotou  $0\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ▶ Zahřátím nad  $50\text{ }^\circ\text{C}$  se rozkládá:
- ▶  $\text{PbCl}_4 \xrightarrow{50\text{ }^\circ\text{C}} \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$
- ▶ Lze jej připravit reakcí chloridu olovnatého s chlorem a chlorovodíkem:



- ▶ Ve vodě hydrolyzuje na oxid olovičitý:
- ▶  $\text{PbCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{HCl}$
- ▶ Stabilita bromidu a jodidu olovičitého je ještě nižší.

- ▶ **Fluorid olovnatý**,  $\text{PbF}_2$ , je bílá pevná látka, která krystaluje v kubické a orthorombické soustavě.
- ▶ Krystaluje v orthorombické formě se stejnou strukturou jako  $\text{PbF}_2$ .
- ▶ V plynném stavu jde o lomenou molekulu.
- ▶ Využívá se v nízkotavitelných sklech a jako luminiscenční materiál v televizních obrazovkách.
- ▶ Připravuje se srážením olovnatých solí nebo rozpouštěním hydroxidu olovnatého v HF:
- ▶  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KF} \longrightarrow \text{PbF}_2 + 2 \text{KNO}_3$
- ▶  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{HF} \longrightarrow \text{PbF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ V přírodě se nachází jako minerál fluorokronit.<sup>146</sup>

---

<sup>146</sup>Fluorocronite – mindat

- ▶ **Chlorid olovnatý**,  $\text{PbCl}_2$ , je bílá pevná látka.
- ▶ Krystaluje v orthorombické soustavě, struktura je podobná  $\text{PbF}_2$ .
- ▶ Můžeme jej připravit srážením olovnatých solí:
- ▶  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{PbCl}_2 + 2 \text{NaNO}_3$
- ▶  $\text{Pb}(\text{ac})_2 + 2 \text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{PbCl}_2 + 2 \text{CH}_3\text{COOH}$
- ▶ Lze jej připravit i redukcí chloridu měďnatého kovovým olovem nebo přímou chlorací olova:
- ▶  $\text{Pb} + \text{CuCl}_2 \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cu}$
- ▶  $\text{Pb} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{PbCl}_2$
- ▶ Využívá se jako výchozí látka pro syntézu dalších sloučenin olova.
- ▶ V přírodě se nachází jako minerál kotunit.<sup>147</sup>

---

<sup>147</sup>Kotunit – webmineral

# Sloučeniny

## Halogenidy

- ▶ **Bromid olovnatý**,  $\text{PbBr}_2$ , je bílá pevná látka.
- ▶ Vzniká při spalování olovnatého benzínu.
- ▶ **Jodid olovnatý**,  $\text{PbI}_2$ , je žlutá pevná látka.
- ▶ Bromid i jodid můžeme připravit srážením olovnatých solí, u jodidu jde o oblíbený pokus - *Zlatý déšť*.<sup>148</sup>
- ▶  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KI} \longrightarrow \text{PbI}_2 + 2 \text{KNO}_3$
- ▶  $\text{PbI}_2$  je prekurzorem pro výrobu solárních článků založených na perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , které mají vysokou účinnost.



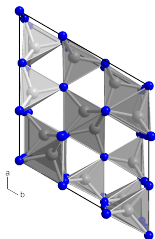
Jodid olovnatý.<sup>149</sup>

---

<sup>148</sup>Zlatý déšť

<sup>149</sup>Zdroj: Stefano sct/Commons

- ▶ **Nitrid germaničitý**,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , je světle hnědá pevná látka.
- ▶ Připravuje se zahříváním kovového germania s amoniakem na teplotu  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>150</sup>
- ▶  $3\text{Ge} + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{750\text{ }^\circ\text{C}} \text{Ge}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2$
- ▶ Struktura je tvořena atomy germania s tetraedrickou koordinací a atomy dusíku s trigonální koordinací.



Krystalová struktura  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ .<sup>151</sup>

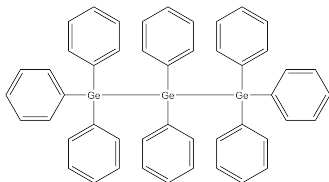
<sup>150</sup>On the crystal structure of the nitrides of silicon and germanium

<sup>151</sup>Zdroj: Andif1/Commons

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ Organokovové sloučeniny germania jsou podobné sloučeninám křemíku, ale jsou reaktivnější.
- ▶ Organogermany jsou velkou skupinou sloučenin odvozených od germanu ( $\text{GeH}_4$ ).
- ▶ Známe jak monomerní, tak i dimerní a polymerní formy.<sup>152</sup>
- ▶  $2 \text{Me}_3\text{GeBr} + 2 \text{K} \longrightarrow \text{Ge}_2\text{Me}_6 + 2 \text{KBr}$
- ▶  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2 + 2 \text{NaGePh}_3 \longrightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Ge}_3\text{Ph}_8$
- ▶ Vazba Ge–Ge se snadno štěpí bromem.

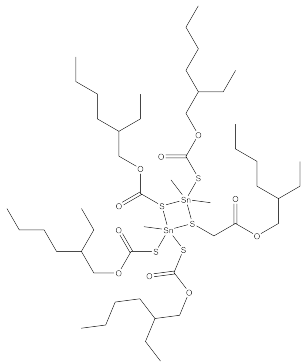


<sup>152</sup>Tin- and germanium-based polymers: polystannanes and polygermanes ▶ ◀ ≡ ▶ ≡ ▶

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ Organokovové sloučeniny cínu mají poměrně velký význam.
- ▶ Zpravidla je možné je popsat obecným vzorcem  $R_nSnX_{4-n}$ . Mají tetraedrickou symetrii.
- ▶ Velká část těchto sloučenin se využívá jako stabilizátory pro PVC.





- ▶ **Tetraethylolovo**, tetraethylplumban,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ , bezbarvá kapalina dříve využívaná jako činidlo zvyšující *oktanové číslo* benzínu.<sup>153</sup>
- ▶ Je to těkavá, toxická látka.
- ▶ Vyrábí se reakcí slitiny sodíku a olova s ethylchloridem:
- ▶  $4 \text{NaPb} + 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb} + 4 \text{NaCl} + 3 \text{Pb}$
- ▶ Při jeho spalování dochází k uvolňování olova a oxidu olovnatého.
- ▶  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 13 \text{O}_2 \longrightarrow 8 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + \text{Pb}$
- ▶  $2 \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 27 \text{O}_2 \longrightarrow 16 \text{CO}_2 + 20 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{PbO}$

---

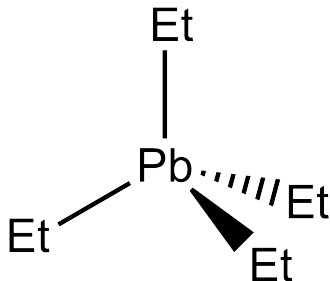
<sup>153</sup>Před 100 lety skončilo „klepání“ motorů. Američané objevili tetraethylolovo ▶

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny



Olovnatý benzín.<sup>154</sup>



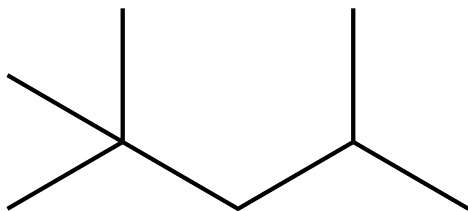
Struktura tetraethylolova

<sup>154</sup>Zdroj: Ramon FVelasquez/Commons

# Sloučeniny

## Organokovové sloučeniny

- ▶ **Oktanové číslo** je charakteristika paliv pro zážehové motory. Vyjadřuje odolnost paliva proti samozapálení ve směsi se vzduchem.<sup>155</sup>
- ▶ Oktanové číslo 0 má *n*-heptan, oktanové číslo 100 má 2,2,4-trimethylpentan.
- ▶ Dnes se jako antidetonační přísady používají organokovové sloučeniny manganu a železa.
- ▶ Nafta je charakterizována *cetanovým číslem*.



2,2,4-trimethylpentan

<sup>155</sup> Už 90 let jsou na světě oktanová čísla. Co nám o benzínu prozrazují?

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`